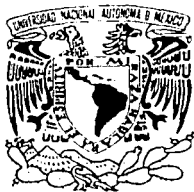


01187

1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

**DEGRADACIÓN DE COLORANTES
DISPERSOS TIPO MONOAZO A TRAVÉS
DE UN PROCESO
ANAEROBIO/AEROBIO**

T E S I S

Q U E P R E S E N T A:

M. I. ARTURO CRUZ OJEDA

PARA OBTENER EL GRADO DE:
**DOCTOR EN INGENIERÍA
(A M B I E N T A L)**

DIRIGIDA POR:

DR. GERMÁN BUITRÓN MENDÉZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MÉXICO, D. F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACION

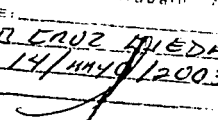
DISCONTINUA

JURADO ASIGNADO

Presidente:	DR. ADALBERTO NOYOLA ROBLES
Primer Vocal:	DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
Segundo Vocal:	DRA GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
Tercer Vocal:	DR. ELÍAS RAZO FLORES
Secretario:	DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ
Primer Suplente:	DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
Segundo Suplente:	DR. MANUEL JIMÉNEZ ESTRADA

Lugar donde se desarrolló la investigación:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, U. N. A. M.
Coordinación de Bioprocesos Ambientales

... a la Dirección General de Bibliotecas
... UNAM a difundir en formato electrónico e imp-
... contenido de mi trabajo recepc.
NOMBRE: ARTURO CRUZ OJEDA
FECHA: 14/04/2003
FIRMA: 

DIRECTOR DE TESIS:

Vo. Bo.

DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ



SUSTENTANTE:

M. en I. ARTURO CRUZ OJEDA

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Por la beca otorgada para la realización de esta investigación.

Al Instituto de Ingeniería (II) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Particularmente mi agradecimiento al área de Bioprocesos Ambientales donde encontré el medio adecuado para desarrollar mi trabajo doctoral.

Al Dr. Germán Buitrón Méndez, Coordinador del Área de Bioprocesos Ambientales del II.

A quien expreso mi gratitud por su valioso apoyo y acertada dirección.

Al Dr. Adalberto Noyola Robles, del II, UNAM.

Por sus constantes comentarios, observaciones y sugerencias que ayudaron a reforzar y mejorar el desarrollo y culminación de esta tesis.

A la Dra. Georgina Fernández Villagómez, de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, UNAM.

Por su apoyo, asesoría y comentarios a mi tesis y por brindarme su fina amistad.

Al Dr. Elías Razo Flores, del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Por sus comentarios y sugerencias que enriquecieron contenido del trabajo final.

Al Dr. Manuel Jiménez Estrada, del Instituto de Química de la UNAM.

Por brindarme su asesoría y proporcionarme equipo e instalaciones para realizar parte de la actividad experimental que requirió la investigación.

A la Dra. Petia Mijaylova Nacheva, del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

Por su asesoría y valiosos comentarios que contribuyeron a mejorar la investigación.

A la Dra. Gabriela Moeller Chávez, del IMTA.

Por su apoyo, sugerencias y comentarios a este trabajo.

A los Ingenieros Humberto Romero Álvarez y Jesús García Ollervides, del Consultivo Técnico de la Comisión Nacional del Agua (CNA),

Por su amistad, confianza y apoyo para terminar felizmente este trabajo.

MI ESPECIAL AGRADECIMIENTO A:

A la M. en C. Gloria Moreno Rodríguez

Quien me brindo su amistad, colaboración y apoyo técnico durante mi estancia en el Instituto de Ingeniería.

Al I. Q. Emilio Zúñiga e I. Q. Fabián Adán Gómez Martínez.

Por su amistad y apoyo en una parte del trabajo experimental.

A la Biol. Lucina Mendoza

Por su amistad y ayuda en la aplicación de la técnica analítica para identificación de grupos fisiológicos de poblaciones anaerobias.

A la Biol. Alicia Lerdo De Tejada

Por su amistad y apoyo técnico en la técnica de "Microtox".

TAMBIÉN HAGO MANIFIESTO MI AGRADECIMIENTO A MIS COMPAÑEROS:

Maribel Quezada, Gabriela Soto, Erick Barragán, Margarita Cisneros, Alma Guadalupe Guzmán, Guadalupe Urquiza, Irma Ruiz, Raúl Snell, Rosa María Melgoza, Isabel Comett y Alberto Valdivia.

Por su amistad y compañerismo.

Sin olvidar al personal administrativo del II.

Soledad Lucario, Yolanda Rivera, Rosa María Gutiérrez, Rosevelia Ruenes, Rosa Dávila y Pedro Trinidad.

Que muy amablemente me apoyaron y me brindaron su amistad.

Y finalmente a todas las personas que me ayudaron indirectamente a alcanzar esta meta.

DEDICATORIAS

A MIS SERES QUERIDOS: MI FAMILIA

Especialmente:

A mi mamá, por su bondad, ejemplo, cariño y amor

A mis hermanos: Luis y Soledad, por su apoyo y comprensión.

A mis sobrinas: Patricia, Leticia y Gabriela, gracias por su apoyo.

A mi cuñado: Epifanio, por su apoyo y confianza

A las que ya se fueron y dejaron una huella en mi corazón:

Juana: Por brindarme tu cariño, apoyo y espíritu de lucha

Toña: Por tu apoyo y ejemplo de esfuerzo

A MIS AMIGOS DE SIEMPRE

Blanca Gómez, Lilia Portillo, Mario Fuentes, Filis Moreno, Jaime Díaz de Sandi, Gloria Moreno e Isabel Comett y Alberto Valdivia .

Que me han dado su amistad, ayuda y motivación para seguir adelante.

RESUMEN

Los colorantes azo son compuestos orgánicos sintéticos. Se caracterizan por la presencia de una o más ligaduras azo ($-N=N-$). La industria textil es la más grande consumidora. El colorante azul disperso 79 (AD79) es de particular interés debido a su alta producción y consumo. Los procesos aerobios no son eficientes para tratar las aguas residuales textiles conteniendo colorantes azo, los cuales generalmente o son adsorbidos en los lodos o flóculos o pasan por el proceso sin transformación. Investigaciones recientes indican que en medio anaerobio se logra eliminar color, pero los subproductos que se forman (aminas aromáticas) son mutagénicos o cancerígenos, y comúnmente no se degradan con este proceso, pero son susceptibles a mineralizarse en ambientes aerobios.

En este trabajo, se evaluó la aplicación de un proceso discontinuo (SBR) consistente en dos reactores uno anaerobio y otro aerobio para biodegradar el colorante azul disperso 79 (AD79). La investigación se realizó en tres partes. En la primera, mediante pruebas de actividad y biodegradabilidad anaerobias, se estudió la transformación del colorante AD79, utilizado como modelo de un efluente textil. En la segunda parte, se investigó el efecto un cosustrato en la etapa anaerobia y se determinaron las condiciones óptimas de operación del sistema integrado anaerobio/aerobio. Para ello se diseñó, arrancó y operó un biofiltro anaerobio (BAN) para biotransformar el colorante modelo. Luego, el efluente anaerobio se alimentó a un biofiltro aerobio (BA) para biodegradar los productos intermediarios formados en el biofiltro anaerobio. En la tercera etapa se estudió la respuesta del sistema acoplado alimentándolo con un efluente textil real.

La metodología seguida en la operación del sistema anaerobio/aerobio fue adecuada para degradar el colorante AD79 y el efluente textil real. La presencia del colorantes azo en el medio de reacción inhibió el proceso metanogénico y fue necesario adicionar un cosustrato a baja concentración para reducir substancialmente los tiempos de biodegradación.

El sistema integrado logró mineralizar el colorante AD79 en un 75% (base DQO) y un 65 % (base nitrógeno), para concentraciones hasta 120 mg/l en 96 horas de reacción. El BAN operó mejor con acetato de sodio (114 mg/l) alcanzando más del 95 % de decoloración en 72 horas. Se detectó la formación de aminas aromáticas por cromatografía en capa fina e infrarrojo, y éstas fueron cinco veces más tóxicas que el colorante. Prácticamente no hubo mineralización del colorante en la fase anaerobia, pues la producción de CH_4 fue insignificante. La tasa máxima de decoloración fue de 34.8 mg AD79/l-d. En el BA las aminas se degradaron en un 65% en 24 horas, pero se tuvo que controlar la concentración de colorante residual del efluente del BAN (< 2 mg/l) para evitar inhibición del BA. La tasa máxima de biodegradación fue de 15.6 mg de aminas totales/l-d. El sistema acoplado pudo degradar fácilmente el efluente textil real, sin problema de inhibición, en un 80% con 48 horas de reacción. Las aminas resultantes se biodegradaron en un 68% con un tiempo a 24 horas de reacción, con lo se demuestra el éxito de la estrategia empleada y se confirma la hipótesis planteada.

ABSTRACT

Azo dyes are synthetic organic compounds characterized by the presence of one or more azo bonds (-N=N-). Textile industry is the biggest user dye disperse blue 79 (DB79), it is particular interest due to its high production and consumption. In general, aerobic processes are not efficient enough to treat residual waste of the textile industry containing azo dyes, because either they are adsorbed in the activated sludge or they pass through without any transformation. Recent investigations indicate that it is possible to eliminate color with an anaerobic process, but the by-products formed (aromatic amines) are mutagenic or carcinogenic, and commonly they are not degraded in this process, nevertheless, they are easily mineralized in aerobic environments.

In this work, the application of a sequencing batch reactor (SBR) was studied. Two reactors were coupled: anaerobic and aerobic to biodegrade the azo dye DB79. The study was done in three stages. In the first one, methanogenic activity tests and anaerobic biodegradability test were conducted. In the second part, the effect of a co-substrate in the anaerobic stage was studied, and the best conditions of operation of sequential anaerobic/aerobic treatment process were determined to biodegrade the azo dye. An anaerobic biofilter (AB) biotransformed the DB79, then the anaerobic effluent was fed to an aerobic biofilter (OXB) to biodegrade the aromatic amines produced during the anaerobic biotransformation of the dye. Finally, in the third stage, the performance of the process was evaluated to biodegrade a real textile effluent.

The methodology of operation of the sequential anaerobic/aerobic treatment process was successfully tested to biodegradation of DB79 dye and the real textile effluent containing a mixture of azo dyes was efficiently biodegraded. The presence of dye in the reaction liquid inhibited the methanogenic process and it was necessary to add a co-substrate in low concentration to reduce the biodegradation times.

The integrated system was able to mineralize the azo dye DB79 in 75% (COD base) and 65% (organic nitrogen base) for concentrations up to 120 mg/l in 96 hours of reaction time. It was detected the formation of aromatic amines by thin layer chromatography and Infra-red analysis. These compounds were five fold more toxic than the synthetic wastewater. Practically, it was no mineralization of dye in the anaerobic phase, since the production of methane was insignificant. A maximal decoloration rate of 34.8 mg DB79/l-d was achieved. In the OXB the amines were degraded in 65% in 24 hours. It was necessary to control the concentration of the residual dye from AB (<2 mg/l) to avoid inhibition of the aerobic process. A maximal reaction rate of 15.6 mg total amines/l-d was obtained. The integrated system could degrade easily the real textile effluent in an 80% with 48 hours of reaction without problems of inhibition. The formed amines reached 68% of degradation at 24 hours of reaction time. The results obtained demonstrated the effectiveness of the strategy used and then was confirmed the hypothesis established.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
ABREVIATURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
INTRODUCCIÓN.....	XVI
OBJETIVO.....	XIX
HIPÓTESIS.....	XX
JUSTIFICACIÓN.....	XX
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1. Generalidades sobre la industria textil.....	1
1.2. Los colorantes en la industria textil.....	5
1.2.1. Producción y consumo de colorantes en México.....	5
1.2.2. Producción y consumo de colorantes en el mundo.....	7
1.3. Colorantes tipo azo.....	8
1.3.1. Tipos de colorantes azo.....	9
1.3.1.1. Ácidos.....	9
1.3.1.2. Básicos.....	10
1.3.1.3. Reactivos.....	11
1.3.1.4. Directos.....	12
1.3.1.5. Mordentes.....	12
1.3.1.6. Dispersos.....	13
1.3.2. Toxicidad de los colorantes azo y de sus productos de biotransformación anaerobia.....	15
1.4. Degradación de colorantes azo.....	16
1.4.1. Métodos físico/químicos.....	16
1.4.1.1. Reducción química de colorantes azo.....	19
1.4.2. Métodos biológicos.....	20
1.4.2.1. Degradación por hongos.....	20
1.4.2.1.1. Adsorción y biodegradación en células vivas y muertas de hongos.....	21
1.4.2.1.2. Factores que influyen en la decoloración por hongos.....	22
1.4.2.2. Decoloración aerobia por bacterias.....	25
1.4.2.2.1. Mecanismo de eliminación aerobia.....	25
1.4.2.2.2. Estudios de biodegradación aerobia por bacterias.....	28
1.4.2.3. Decoloración anaerobia.....	32
1.4.2.3.1. Mecanismo de decoloración anaerobia.....	32
1.4.2.3.2. Decoloración anaerobia de efluentes contaminados con colorantes azo.....	34
1.4.2.3.3. Reducción de cofactores biológicos y mediadores redox.....	40
1.4.2.3.4. Biodegradación cometabólica.....	41

1.5. Importancia de la aclimatación a compuestos xenobióticos como los colorantes azo	42
1.6. Biodegradación anaerobia y aerobia de aminas aromáticas	45
1.6.1. Biodegradación anaerobia de aminas aromáticas	45
1.6.2. Biodegradación aerobia de aminas aromáticas	48
1.6.2.1. Acoplamiento oxidativo de aminas aromáticas	48
1.7. Procesos secuenciales anaerobios/aerobios	51
1.8. Sistemas de biomasa fija usados en la biodegradabilidad de colorantes azo	55
1.9. Biofiltros operados en SBR para tratar aguas residuales industriales	57
1.10. Legislación ambiental para colorantes azo y sus intermediarios	61
1.10.1. Normatividad mexicana	61
1.10.2. Normatividad en otros países	62
2. METODOLOGÍA	65
2.1. Pruebas de actividad y biodegradabilidad anaerobia al colorante AD79	65
2.1.1. Prueba de actividad metanogénica específica (AME) al lodo inóculo y al colorante modelo	65
2.1.1.1. Diseño y descripción del procedimiento para determinar la AME del lodo inóculo con glucosa	65
2.1.1.1.1. Inóculo	66
2.1.1.1.2. Preparación de soluciones patrón de ácidos y glucosa para las pruebas de AME	66
2.1.1.1.3. Medio mineral (MM) o basal	67
2.1.1.1.4. Prueba de AME al lodo inóculo	68
2.1.1.2. Determinación de la AME del lodo inóculo con AD79 en ausencia y presencia de cosustrato	72
2.1.1.2.1. Inóculo, medio mineral y preparación de solución de glucosa	72
2.1.1.2.2. Colorante	72
2.1.2. Prueba de biodegradabilidad	74
2.1.2.1. Inóculo	74
2.1.2.2. Colorante	75
2.1.2.3. Cosustrato	75
2.1.2.4. Medio nutritivo o basal	75
2.1.2.5. Procedimiento	76
2.2. Sistema integrado anaerobio-aerobio para la degradación completa del colorante modelo	78
2.2.1. Descripción del biofiltro anaerobio	78
2.2.1.1. Agua residual sintética	79
2.2.1.2. Arranque del reactor anaerobio	79
2.2.1.3. Operación del reactor anaerobio	80
2.2.1.4. Parámetros de control	81
2.2.2. Descripción del biofiltro aerobio	82
2.2.2.1. Influyente aerobio	82
2.2.2.2. Arranque del reactor	83

2.2.2.3. Operación del reactor	83
2.2.2.4. Parámetros de control.....	84
2.2.3. Sistema de tratamiento anaerobio-aerobio integrado	84
2.2.3.1. Operación del sistema acoplado anaerobio-aerobio	85
2.3. Pruebas en el sistema acoplado anaerobio-aerobio con un efluente textil real	86
2.3.1. Experimentos previos	87
2.3.1.1. Pruebas de decoloración	87
2.3.1.2. Decoloración o degradación del efluente textil real	88
2.3.2. Degradación de aminas aromáticas formadas de la decoloración anaerobia del efluente textil real.....	88
2.4. Técnicas analíticas	88
2.4.1. Determinación de la concentración de colorante AD79	88
2.4.2. Determinación de aminas totales.....	89
2.4.3. Determinación de DQO.....	90
2.4.4. Análisis cromatográficos.....	90
2.4.4.1. Cromatografía en capa fina	90
2.4.4.2. Análisis de HPLC.....	91
2.4.5. Análisis de Infrarrojo	91
2.4.6. Toxicidad por Microtox.....	92
2.4.7. Identificación de grupos bacterianos en el biofiltro anaerobio	93
2.4.8. Pruebas de adsorción	94
2.4.9. Peso específico de la piedra y porosidad	95
3. RESULTADO Y DISCUSIÓN	97
3.1. Actividad metanogénica (AME) del lodo inóculo: floculento y granular.....	97
3.1.1. Actividad metanogénica específica de lodo granular con glucosa.....	97
3.1.2. Actividad metanogénica específica del lodo floculento con glucosa.....	98
3.1.3. Pruebas de inhibición de la actividad metanogénica específica del lodo granular y floculento por el colorante	99
3.1.3.1. Lodo granular.....	99
3.1.3.2. Lodo floculento	101
3.1.4. Biodegradabilidad del colorante Azul Disperso 79 (AD79)	102
3.1.4.1. Cinética de decoloración y efecto del cosustrato.....	102
3.1.4.2. Influencia de la razón sustrato/microorganismo (So/Xo) sobre la eliminación de color e identificación de efectos inhibitorios.....	106
3.1.4.3. Producción de aminas durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del colorante AD79 en ausencia y presencia de cosustratos y tres relaciones So/Xo.....	107
3.2. Biofiltro anaerobio.....	110
3.2.1. Arranque del reactor	110
3.2.2. Operación del reactor	112
3.2.2.1. Operación a tiempos variables de reacción.....	112
3.2.2.1.1. Comportamiento del pH y la alcalinidad total.....	112
3.2.2.1.2. Comportamiento de los SST y SSV	115

3.2.2.1.3. Potencial de Óxido-Reducción (ORP).....	115
3.2.2.1.4. Biotransformación del AD79	117
3.2.2.1.4.1. Influencia de la presencia de cosustrato sobre la eficiencia de eliminación del colorante	119
3.2.2.1.4.2. Efecto del cosustrato sobre los tiempos de reacción.....	120
3.2.2.1.4.3. Efecto de la temperatura sobre los tiempos de reacción	123
3.2.2.1.4.4. Detección de intermediarios	124
3.2.2.1.4.5. Espectro infrarrojo (IR).....	125
3.2.2.1.4.6. Toxicidad del influente y efluente del biofiltro anaerobio.....	126
3.2.2.1.4.7. Producción de aminas del AD79 a diferentes condiciones de operación del biofiltro anaerobio.....	128
3.2.2.1.4.8. Cinética de decoloración del AD79.....	132
3.2.2.1.4.9. Producción de biogás	135
3.2.2.1.4.10. Eficiencias de decoloración	137
3.2.2.1.4.11. Remoción de materia orgánica medida como DQO.....	138
3.2.2.1.4.12. Tasa de decoloración.....	140
3.2.2.1.4.13. Comportamiento del nitrógeno amoniacal	142
3.2.2.1.4.14. Grupos bacterianos en el biofiltro anaerobio	143
3.2.2.2. Operación a tiempos fijos de reacción.....	145
3.2.3. Biofiltro anaerobio.....	147
3.2.3.1. Arranque y operación del biofiltro anaerobio	147
3.2.3.2. Biodegradación de las aminas aromáticas formadas de la biotransformación del colorante AD79:.....	148
3.2.3.2.1. Tasa de degradación de aminas totales	149
3.2.3.2.2. Degradación de materia orgánica medida como DQO	151
3.2.4. Proceso integrado anaerobio/aerobio.....	153
3.3. Aplicación del proceso para la eliminación de color de un efluente textil real	159
3.3.1. Características de calidad del efluente textil.....	159
3.3.2. Pruebas de biodegradabilidad anaerobia	161
3.3.3. Cinética de decoloración.....	165
3.3.4. Calidad del efluente anaerobio y aerobio y eliminación aerobia de aminas aromáticas.....	166
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	168
4.1. Conclusiones generales	168
4.2. Conclusiones particulares.....	168
4.2.1. Pruebas de actividad metanogénica	168
4.2.2. Biodegradación completa del colorante modelo	169
4.2.3. Efluente textil	170
4.3. Recomendaciones.....	171
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

ANEXO 1

Datos de la operación del biofiltro anaerobio, aerobio y del efluente textil

ANEXO 2

Tabla de Mc. Grady

ANEXO 3

Espectros de infrarrojo

ANEXO 4

Curva de calibración de gas metano

ANEXO 5

Publicaciones internacionales y nacionales

ABREVIATURAS

AANA	Alimentación biofiltro anaerobio
AATCC	Asociación Americana de Coloristas y Químicos textiles
Acet	Acetato
Autoc.	Abiótico
AATCC	Asociación Americana de Químicos Textiles y del Color
AD79	Azul disperso 79
AME	Actividad metanogénica específica
ANIQ	Asociación Nacional de Ingenieros Químicos
APEO	Alquil fenol etoxilado
AQDS	Disulfonato 2,6-antraquinona
BA	Biofiltro aerobio
BAN	Bifiltro anaerobio
BDNA	2-bromo-4,6-dinitroanilina
CE ₅₀	Concentración media efectiva
CI	Índice de color
CNA	Comisión Nacional del Agua
CSTR	Reactor de agitación completa
DANA	Descarga biofiltro anaerobio
DPA	Difenilamina
DQO	Demanda Química de Oxígeno
ETAD	Asociación Ecológica y Toxicológica de la Industria de Colorantes en EUA.
EA	Agencia Ambiental
EPA	Agencia de Protección Ambiental
EUA	Estados Unidos de América
Floc	Floculento
FAD	Dinucleótido de adenina-flavina
FMN	Mononucleótido de flavina
IF	Infrarrojo
HPLC	Cromatografo de líquidos
Lip	Peroxidasa de lignina
MnP	Peroxidasa de manganeso
NADH	Dinucleótido de adenina-nicotinamina
NADPH	Dinucleótidofosfato de adenina -Nicotinamida
NNDB	N, N-disustituida 1,4-diaminobenceno
OD	Oxígeno disuelto
ORP	Potencial de oxido reducción
pH	Potencial de hidrógeno
R _f	Relación de la distancia que recorre la sustancia con el recorrido desde el punto de aplicación de muestra hasta donde se movió el solvente y sus valores son particulares para cada componente.
SBR	Reactor discontinuo secuencial
SEPTA	Agencia de Protección Ambiental de Escocia
So/Xo	Relación Substrato/Microorganismo
SST	Sólidos suspendidos totales

SSV	Sólidos suspendidos volátiles
TAC	Ácido tricarboxílico
Tex	Textil
TLC	Cromatografía en capa fina
TRC	Tiempo de retención celular
TRH	Tiempo de retención hidráulico
UV	Untravioleta
UASB	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente
UT	Unidades de toxicidad
VFA	Ácidos grasos volátiles

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Principales contaminantes en las aguas residuales textiles, su origen y persistencia e impacto en el tratamiento biológico.....	2
Tabla 1.2.	Consumo de fibras en 1989 en México.....	3
Tabla 1.3.	Grado de fijación estimado para diferentes combinaciones de fibra-colorante y pérdida al efluente textil	4
Tabla 1.4.	Aplicación de clases de colorantes y su tipo químico	6
Tabla 1.5.	Empresas fabricantes de colorantes en México	7
Tabla 1.6.	Consumo de varias clases de colorantes producidos en México en 1997	7
Tabla 1.7.	Producción mundial de colorantes	8
Tabla 1.8.	Producción de colorantes dispersos en EUA.....	14
Tabla 1.9.	Ventajas y desventajas de los métodos físico/químicos que se usan para eliminar colorantes de las aguas residuales textiles	19
Tabla 1.10.	Degradación aerobia de colorantes azo	30
Tabla 1.11.	Decoloración anaerobia de colorantes azo por <i>Pseudomonas luteola</i>	31
Tabla 1.12.	Degradación anaerobia de colorantes azo	37
Tabla 1.13.	Decoloración anaerobia de colorantes azo.....	38
Tabla 1.14.	Biotransformación de colorantes azo usando cofactores biológicos y mediadores redox	40
Tabla 1.15.	Sistema acoplado anaerobio-aerobio para la biodegradación completa de colorantes azo en reactores separados	53
Tabla 1.16.	Sistema acoplado anaerobio-aerobio para la biodegradación completa de colorantes azo en un solo reactor	54
Tabla 1.17.	Sistema acoplado anaerobio-aerobio operado en SBR, para la remoción de un colorante reactivo	60
Tabla 1.18.	Parámetros y límites permisibles para las descargas de agua residual de la industria textil mexicana	62
Tabla 1.19.	Aminas carcinogénicas prohibidas en Alemania a partir del 30 de septiembre de 1996	63
Tabla 1.20.	Parámetros y valores permisibles para las descargas de aguas residuales de la industria textil alemana	64
Tabla 2.1.	Diseño experimental para determinar la AME en lodo inóculo	66
Tabla 2.2.	Diseño experimental para determinar la AME en lodo inóculo en presencia de colorante AD79.....	73
Tabla 2.3.	Condiciones de operación del biofiltro anaerobio con colorante AD79	81
Tabla 2.8.	Resumen de las condiciones de operación del sistema acoplado anaerobio-aerobio para la degradación completa del colorante AD79	86
Tabla 3.1.	Coefficientes de reducción del color del colorante Azo disperso 79 en la prueba de decoloración, sin y con substratos para tres relaciones So/Xo.....	105

Tabla 3.2.	Porcentaje de eliminación del colorante AD79 para tres relaciones en ausencia y presencia de cosustrato	106
Tabla 3.3.	Tiempo de reacción requerido para la decoloración del AD79 en biofiltro anaerobio operado en SBR en ausencia y presencia de cosustrato	121
Tabla 3.4.	Cromatografía en capa fina para el efluente e influente del biofiltro anaerobio	125
Tabla 3.5.	Grupos funcionales para el influente y efluente del biofiltro anaerobio que biotransformó el colorante AD79.....	126
Tabla 3.6.	Escala de clasificación de toxicidad con equipo Microtox y valores de UT para alimentación y descarga del biofiltro anaerobio.....	128
Tabla 3.7.	Producción de aminas y porcentaje de aminas producidas en el biofiltro anaerobio respecto al teórico	130
Tabla 3.8.	Constantes cinéticas obtenidas de la biotransformación anaerobia del colorante azo Azul Disperso 79 en presencia y ausencia de cosustrato	135
Tabla 3.9.	Tasa de eliminación para el AD79	141
Tabla 3.10.	Grupo bacterianos identificados en el soporte del biofiltro anaerobio.....	144
Tabla 3.11.	Remoción de aminas totales y eficiencia de remoción de DQO Materia orgánica medida como DQO en el biofiltro aerobio, que recibió el efluente del biofiltro anaerobio (concentración del colorante AD79 hasta 124 mg/l).....	153
Tabla 3.12.	Proceso acoplado anaerobio/aerobio para la degradación completa del colorante AD79 para una concentración de 100 a 150 mg/l en reactor	157
Tabla 3.13.	Características de calidad del efluente textil usado para probar el sistema integrado anaerobio-aerobio	160
Tabla 3.14.	Características de calidad del efluente textil en el reactor anaerobio y aerobio	167

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Estructura del colorante diazo Rojo Ácido 151 (C.I., 269000).....	10
Figura 1.2.	Estructura del colorante Azo Naranja Básico 1 (C.I., 11320).....	10
Figura 1.3.	Estructura del colorante Azo Negro Reactivo 5 (C.I., 20505).....	11
Figura 1.4.	Estructura del colorante Azo Naranja Directo 102 (C.I., 29000).....	12
Figura 1.5.	Estructura del colorante Azo Amarillo Mordante 1 (C.I., 14025) metalizado. B es cualquier grupo -NH ₂ , -NH-, o -OH.....	13
Figura 1.6.	Estructura del colorante Azo Azul Disperso 79 (C.I., 11345).....	14
Figura 1.7.	Porcentajes de decoloración de colorantes monoazo.....	25
Figura 1.8.	Mecanismos de la reacción de reducción aerobia del colorante naranja I catalizada por la enzima azoreductasa.....	27
Figura 1.9.	Reducción anaerobia de colorantes azo por medio de dos electrones (Tautomerismo).....	33
Figura 1.10.	Reducción anaerobia de colorantes azo por medio de cuatro electrones.....	33
Figura 1.11.	Ruta metabólica propuesta para la reducción del colorante Azodisalicilato.....	36
Figura 1.12.	Ruta metabólica propuesta para la degradación del colorante azo Naranja Mordante 1.....	46
Figura 2.1.	Volúmenes de lodos y sustratos necesarios para realizar las pruebas de AME, en frascos de 60 ml.....	69
Figura 2.2.	Producción de metano en el tiempo durante las pruebas de AME... ..	70
Figura 2.3.	Colorante azo azul disperso 79.....	72
Figura 2.4.	Volúmenes de lodos y sustratos necesarios para realizar las pruebas de AME del lodo inóculo con colorante.....	74
Figura 2.5.	Diseño experimental para la prueba de biodegradabilidad del colorante AD79, bajo tres condiciones de (S ₀ /X ₀). MM: Medio mineral, GLU: glucosa, AC: ácido acético.....	77
Figura 2.6.	Esquema del biofiltro anaerobio (BAN) operado en SBR.....	78
Figura 2.7.	Biofiltro aerobio (BA) para la biodegradación de intermediarios aromáticos (aminas aromáticas) formados de la biotransformación anaerobia del colorante AD79.....	83
Figura 2.8.	Sistema acoplado anaerobio-aerobio operado en SBR para la biodegradación completa del colorante AD79.....	85
Figura 2.9.	Espectro de absorbancia del colorante AD79 en agua.....	89
Figura 3.1.	Milimoles netos de metano producidos durante la prueba de AME del lodo granular con glucosa.....	97
Figura 3.2.	Milimoles netos de metano producidos durante la prueba de AME del lodo floculento con glucosa.....	98
Figura 3.3.	Producción neta de metano durante la prueba de AME al colorante AD79 en lodo granular en ausencia y presencia del cosustrato (glucosa).....	100
Figura 3.4.	Producción neta de metano durante la prueba de AME al colorante AD79 en lodo floculento en ausencia y presencia de cosustrato (glucosa).....	101

Figura 3.5.	Cinética de eliminación del colorante AD79 con y sin cosubstrato para tres relaciones sustrato/microorganismo (So/Xo). a) sin cosubstrato b) glucosa c) acetato de sodio	104
Figura 3.6.	Producción de aminas totales de la eliminación del colorante AD79 sin y con cosubstrato (glucosa y acetato de sodio) para tres relaciones de So/Xo. a) de 25/50=0.5 b) 50/100=0.5 y c) 50/200=0.25	108
Figura 3.7.	Producción de biogás, % de metano y % CO ₂ en el biogás durante la fase de aclimatación anaerobia del colorante AD79 a 25 mg/l	111
Figura 3.8.	Eficiencias de eliminación del colorante AD79, durante el periodo de arranque del biofiltro anaerobio	112
Figura 3.9.	Comportamiento del pH en el biofiltro anaerobio durante la eliminación del colorante AD79, a diferentes condiciones de operación	113
Figura 3.10.	Comportamiento de la alcalinidad total en el biofiltro anaerobio durante la eliminación del colorante AD79, a diferentes condiciones de operación	114
Figura 3.11.	Comportamiento de los SST y SSV en el biofiltro anaerobio durante la eliminación del colorante AD79.....	115
Figura 3.12.	Potencial de óxido-reducción (OPR) y colorante residual (AD79) durante un ciclo representativo en el biofiltro anaerobio para la eliminación del colorante AD79 (95.60 mg/l).....	116
Figura 3.13.	Espectro de absorción del colorante AD79 antes (a) y después (b) de su biotransformación en el biofiltro anaerobio operado en SBR. Ciclo 92, día de operación 341, fase 8	117
Figura 3.14.	Cromatograma del estándar correspondiente a la amina identificada durante la reducción anaerobia del colorante AD79: la BDNA	118
Figura 3.15.	Eficiencias de decoloración en ausencia y presencia de cosubstrato para el colorante AD79.....	120
Figura 3.16.	Eliminación del colorante AD79 sin y con acetato de sodio como cosubstrato. Ciclos 94 y 95 sin acetato y ciclos 97 y 98 con acetato de sodio	122
Figura 3.17.	Efecto de la temperatura sobre la eliminación anaerobia del colorante AD79 en presencias de acetato de sodio en concentración de 114-120 mg/l, en varios ciclos de operación.....	123
Figura 3.18.	Concentración Media Efectiva (CE50) y Toxicidad (UT) en la alimentación y descarga del Biofiltro anaerobio operado en SBR .	127
Figura 3.19.	Producción de aminas totales de la biotransformación anaerobia del colorante AD79, en ausencia (fase 1, 6 y 7) y presencia de cosubstrato (fase 2, 3, 4, 5 y 8)	129
Figura 3.20.	Cinéticas de coloración del AD79 para diferentes concentraciones en el reactor sin y con cosubstrato	133

Figura 3.21. Comportamiento de la producción de biogás y su composición durante la operación del biofiltro anaerobio	136
Figura 3.22 Concentración inicial del colorante AD79 en el biofiltro anaerobio en SBR y eficiencia de decoloración (%E).....	138
Figura 3.23. Concentración de materia orgánica medida como DQO en el reactor y la descarga y porcentaje de remoción, durante la operación del biofiltro anaerobio para la eliminación del colorante AD79	139
Figura 3.24. Tasa de decoloración del colorante AD79 en el biofiltro anaerobio operado en SBR	140
Figura 3.25. Tasa de eliminación del colorante AD79 en el biofiltro anaerobio como una función de la concentración inicial.....	142
Figura 3.26. Concentración de nitrógeno amoniacal en el biofiltro anaerobio y en la descarga.....	143
Figura 3.27. Concentración de colorante AD79 en el reactor y eficiencias de color para tiempos de reacción fijos.....	145
Figura 3.28. Biodegradación aeróbica de aminos totales procedentes del biofiltro anaerobio.....	149
Figura 3.29. Tasa de biodegradación de aminos como una función de la concentración inicial.....	150
Figura 3.30. Concentración de materia orgánica medida como DQO en el influente (efluente del biofiltro anaerobio) y eficiencia de remoción de materia orgánica medida como DQO en el biofiltro aerobio.....	151
Figura 3.31. Espectro de absorción del influente y efluente de los biofiltros anaerobio y aerobio . AANA: Alimentación biofiltro; DANA: descarga biofiltro anaerobio (o alimentación aerobio); DAERO: Descarga biofiltro aerobio	154
Figura 3.32. Ruta metabólica propuesta para la biodegradación completa del colorante azo Azul Disperso 79 (AD79)	156
Figura 3.33. Color residual durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del agua residual (Tex) sin dilución, con lodo floculento (Floc) sin y con esterilización, en presencia y ausencia de 114 mg/l de acetato de sodio (Acet) y prueba con lodo esterilizado (Autoc.: abiótico)	162
Figura 3.34. Color residual durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del agua residual (Tex) con dilución: 2/3 de muestra y 1/3 de agua destilada, con lodo floculento (Floc) sin y con esterilizado, en presencia y ausencia de 114 mg/l de acetato de sodio (Acet) y prueba con lodo esterilizado (Autoc.: Abiótico).....	163
Figura 3.35. Color residual durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del agua residual (Tex) con dilución: 1/3 de muestra y 2/3 de agua destilada, con lodo floculento (Floc), en presencia y ausencia de 114 mg/l de acetato de sodio (Acet)	163

Figura 3.36. Color residual durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del agua residual (Tex) con dilución: 1/3 de muestra y 2/3 de agua destilada, y 2/3 de muestra y 1/3 de agua destilada con lodo combinado (1:1) (Comb.) en ausencia de acetato de sodio.....	164
Figura 3.37. Evolución del color residual de un efluente textil, como una función del tiempo para tres ciclos de un biofiltro anaerobio operado de manera discontinua secuencial (SBR).....	166

INTRODUCCIÓN

En México el problema del agua es cada día más preocupante. La creciente población y el desarrollo industrial, comercial y agrícola están demandando cada día mayores volúmenes de agua, lo que ha provocado por un lado la sobre explotación de los acuíferos y por el otro, la generación de aguas residuales que se descargan a los cuerpos superficiales sin ningún tratamiento, lo que agrava más el problema. Además, el desperdicio del agua por los usuarios por falta de cultura del agua, el inadecuado manejo en la agricultura y las fugas tuberías de conducción y distribución de agua potable son factores que están contribuyendo a incrementar la escasez del recurso en el país.

Existen en el territorio mexicano 245 acuíferos prioritarios (130,000 pozos), de estos 96 se encuentran sobreexplotados (258 pozos), tal es el caso de los acuíferos de Tijuana, área metropolitana de la ciudad de México, Monclova, Pastor Ortiz-La Piedad, Ascensión, el Barril, Sonoyta-Puerto Peñasco, Valle de Querétaro, Cuahutémoc, Chupaderos, San Luis Potosí y Ciudad Hidalgo-Tuxpan, que son los que presentan mayor sobreexplotación (CNA, 2002) y por tanto mayor deterioro de la calidad del agua y mayores costos de bombeo al tener que extraer el agua a mayores profundidades (entre 70 y 140 m o más de nivel dinámico). Además, del total de pozos, más de 80,000 se usan para riego y 15,000 para suministro urbano-industrial, de donde se desprende que aproximadamente el 70 % del agua extraída se consume en riego y por tanto se requiere un mejor manejo del agua.

El 73 % del agua en el país se encuentra contaminada. De las 1018 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, solamente 793 se encuentran en operación con un caudal de 45.9 m³/s. Así mismo, de las 1479 plantas de tratamiento de aguas residuales industriales, únicamente 1399 se encuentran operando con un caudal de 25.3 m³/s. De ellas el 34 % (504 plantas con un gasto de 8.8 m³/s) satisfacen el criterio de calidad de agua para ser descargado a cuerpos de receptores. La causa, es principalmente la insuficiente infraestructura, el uso de una inapropiada tecnología y la carencia de personal capacitado (CNA, 2002).

De acuerdo con CNA (2001) para el tratamiento de aguas residuales municipales, el proceso más utilizado es el de lagunas de estabilización con 491 plantas, todos activados con 121 plantas, tanques Imhoff con 58 plantas, reactores anaerobios con 43 plantas y el resto con otros procesos. Para el caso de aguas residuales industriales, el tratamiento más usado es el secundario con el 70 %, le sigue el tratamiento primario con 25 % y solamente en un 5 % se realiza tratamiento terciario.

De lo anterior se desprende que es prioritario el tratamiento y el uso eficiente del agua, tanto en el sector municipal como en el industrial, para lo cual es necesario contar con tecnologías apropiadas al tipo de contaminantes y difundir

conocimientos especializados que permitan resolver problemas específicos de contaminación del recurso hidráulico.

A este respecto, actualmente existe un creciente interés por desarrollar procesos para la biodegradación completa de efluentes textiles contaminados con colorantes azo, debido a que algunos de los colorantes y sus productos de reducción anaerobia son considerados potencialmente carcinogénicos o mutagénicos para los humanos y tóxicos para los organismos acuáticos (Lynn *et al.*, 1980; Chung, 1983; Chung *et al.*, 1997).

La industria textil es la más grande consumidora de colorantes azo. Desde el punto de vista ambiental, los colorantes azo son compuestos orgánicos sintéticos difíciles de biodegradar debido a su alta estabilidad a las condiciones ambientales (Kirt-Othmer, 1993; Banat *et al.*, 1996). Entre la gran variedad que existen de esta clase se destacan los de tipo disperso, los cuales son muy usados para el teñido de fibras e hilos de poliéster, nylon, acrílico y acetato. Solamente en México el consumo de estos colorantes creció de 1,946 toneladas en 1992 a 3,501 en 1997 (ANIQ, 1998). El colorante monoazo Azul disperso 79, es de particular importancia, porque es uno de los que más consume la industria de teñido (He y Bishop, 1994; Weber y Adams, 1995).

La degradación de colorantes azo en procesos aerobios convencionales es difícil y muchos de ellos sólo son adsorbidos en los lodos o floculos, y otros pasan sin ser alterados (Churchley, 1994). Sin embargo, numerosas investigaciones han mostrado que la mayoría de los colorantes azo son reducidos por bacterias anaerobias estrictas y algunos otros, dependiendo de su complejidad, pueden ser metabolizados por bacterias facultativas. En ambos casos la presencia en el anillo aromático de grupos sulfonato, nitro, halógeno o su solubilidad dificulta el ataque microbiano, requiriéndose largos periodos de reacción para su reducción y/o biodegradación (Pasti-Grigsby *et al.*, 1996; Tan *et al.*, 1999; Hu, 2000).

Alternativas para optimizar el uso eficiente del agua en la industria textil

A causa del agotamiento y continua degradación de los recursos hidráulicos, la tendencia es adoptar enfoques integrales para su administración y manejo, así como la aplicación de mecanismos económicos para incidir en su aprovechamiento racional.

El sector industrial, particularmente la industria textil, tiene que buscar la reducción del consumo de agua fresca y la disminución de sus aguas residuales, esto sólo puede conseguirse, mediante la optimización de los procesos de vía húmeda y mediante el desarrollo de tecnología de remoción de contaminantes de difícil degradación como es el caso de los colorantes y otros contaminantes orgánicos (INE, 1994).

Para reducir el consumo de agua de suministro, es aceptable buscar procesos productivos alternos, entre ellos se encuentran el uso de equipos ahorradores de agua durante el proceso. Se requiere investigar procesos de acabado de mayor eficiencia (cambio de proceso de fabricación u optimización del proceso actual) que proporcionen menor volumen de agua residual con reducida concentración de contaminantes. Es decir nuevos equipos que usen menos agua con un mayor volumen de tela o hilo para teñir (Groff y Kim, 1989). También se debe estimular el reúso de agua tratada en los procesos de fabricación de hilo y tela y en las líneas de sanitarios y en el regado de jardines. Lo anterior implicará hacer una separación de corrientes.

Otras alternativas pueden ser un posible cambio o sustitución de materia prima o productos químicos, mejoramientos del proceso de mantenimiento que puede reducir la producción de desperdicios y el empleo de controladores de tiempo de flujo en baños y lavabos, y lo más importante será el llevar a cabo programas de concientización y capacitación de todo el personal que labore en la fabrica.

Avances y perspectivas sobre la biodegradación de contaminantes de las aguas residuales textiles.

Existe en la actualidad un creciente interés por alcanzar la completa degradación de muchos colorantes y sus productos de reducción, a causa de su toxicidad y carácter carcinogénico. Para esto, se están llevando a cabo investigaciones tendientes a desarrollar procesos por vía biológica, ya que estas han mostrado que son más eficientes y económicos que los procesos fisicoquímicos como la coagulación-floculación o el combinado fisicoquímico-biológico, donde los lodos producidos durante el pretratamiento son un verdadero problema y no todos los colorantes pueden ser removidos, lo que origina todavía efluentes con color que limitan el reúso del agua tratada.

Para facilitar la biodegradación del colorante y otros compuestos recalcitrantes, se ha usado el ozono como un poderoso agente oxidante, que reduce el color y otros compuestos orgánicos e inorgánicos lo que favorece la biodegradación aerobia; una limitante a este tratamiento previo es aún el costo de la producción de ozono (Krull *et al.*, 1998).

Los procesos biológicos acoplados con biomasa fija y operados de manera discontinua secuencial o en SBR (Secuencing Batch Reactor) están siendo utilizados para degradar compuestos de difícil biodegradación, como es el caso de los colorantes azo (Zhang *et al.*, 1995; Quezada y Buitrón, 1996; Lourenço *et al.*, 1999; Panswad *et al.*, 2000). En este campo la susceptibilidad a la biodegradación anaerobia de muchos colorantes aún se encuentra en etapa de investigación, siendo una buena alternativa el estudio de sistemas acoplados en dos y una etapa para alcanzar su completa biodegradación (Seshadri y Bishop, 1994; Berchtold *et al.*, 1995; O'Neill *et al.*, 2000).

Las aminas aromáticas que resultan de la biotransformación anaerobia de colorantes generalmente no son biodegradadas en la etapa anaerobia (Razo-Flores *et al.*, 1997; Terzis y Yuan, 1997; Kalyuzhnyi *et al.*, 1999), pero en la fase aerobia comúnmente son mineralizadas, con lo que se elimina su carácter carcinogénico y mutagénico (Tan *et al.*, 1999; O'Neill *et al.*, 2000).

Aunque en la última década gran número de estudios se han realizado sobre la reducción de colorantes, estos trabajos se han hecho usando colorantes puros en medios artificiales y poco se ha investigado sobre la biodegradación de efluentes textiles (Knapp y Newby, 1995a; Ilangovan y Briones, 1997; Krull *et al.*, 1998), en este sentido existe un amplio campo de investigación que es necesario abordar para controlar el riesgo ambiental que generan las descargas de agua residual de la industria textil.

OBJETIVO

Objetivo principal

Evaluar la degradación del colorante monoazo azul disperso 79 a través de un proceso discontinuo SBR anaerobio/aerobio de biomasa fija, presente en las aguas residuales de la industria textil.

Objetivos específicos

- Conocer la capacidad del lodo inóculo para la transformación o biodegradación del colorante modelo azul disperso 79 (AD79) y la influencia de la relación S_0/X_0 , mediante pruebas de actividad y biodegradabilidad anaerobia.
- Determinar la eficiencia de biotransformación del AD79 en el biofiltro anaerobio bajo condiciones diferentes de operación: temperatura, tiempo de reacción y ausencia o presencia de cosustrato.
- Obtener el modelo cinético de decoloración durante la etapa anaerobia mediante el manejo y ajuste de los datos experimentales de la reducción de color.
- Identificar los productos de la biotransformación anaerobia, utilizando análisis cromatográfico e infrarrojo.
- Determinar los grupos bacterianos presentes en el biofiltro anaerobio, siguiendo la técnica del Número más Probable (NMP).

- Evaluar la eficiencia de mineralización de los productos formados en la etapa anaerobia por un biofiltro aerobio.
- Determinar la cinética de mineralización aerobia de los subproductos formados en la etapa anaerobia por monitoreo de la eliminación de aminas totales y análisis de materia orgánica.
- Obtener las condiciones óptimas de operación del sistema acoplado anaerobio/aerobio operado en forma discontinua secuencial (SBR, por sus siglas en inglés).
- Evaluar la respuesta del sistema acoplado anaerobio-aerobio, alimentado con un efluente textil real.

HIPÓTESIS

- El colorante azul disperso 79 será biotransformado en el biofiltro anaerobio a aminas aromáticas que resultarán de la ruptura del enlace azo.
- Las aminas contenidas en el efluente del biofiltro anaerobio serán mineralizadas por los microorganismos presentes en el biofiltro aerobio.

JUSTIFICACIÓN

Las investigaciones que existen en la literatura para procesos biológicos combinados anaerobio/aerobio es muy limitada, particularmente para contaminantes xenobióticos como los colorantes azo. El estudio de este proceso para reducir anaeróbicamente los colorantes azo a sus correspondientes compuestos aromáticos y la degradación aerobia de éstos, hasta su completa mineralización, representa una buena alternativa para evitar su permanencia en el ambiente y así reducir su posible efecto tóxico.

Los colorantes no son usualmente mutagénicos o carcinogénicos pero si sus productos formados de su biotransformación anaerobia (aminas aromáticas), de ahí que exista un creciente interés por alcanzar su mineralización (Chung *et al.*, 1997).

El potencial del proceso acoplado para degradar colorantes azo dispersos, con el uso de reactores SBR empacados con soporte natural, está en etapa de desarrollo. Fu *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1995 y Quezada y Buitrón, 1996, realizaron estudios sobre la degradación de colorantes azo ácidos en reactores de biomasa fija, encontrando que éstos se adaptan muy bien a los cambios de calidad y volumen del agua a tratar, por lo que se puede lograr la degradación completa del colorante. No obstante, indican la importancia de la aclimatación y de mantener condiciones controladas del proceso, para una eficiente decoloración.

Adicionalmente, se ha observado que utilizando consorcios microbianos aclimatados, es posible alcanzar mejores eficiencias de degradación, ya que las poblaciones bacterianas que se desarrollan presentan gran diversidad de microorganismos capaces de biodegradar una gran variedad de compuestos orgánicos, de manera que el contaminante puede degradarse rápidamente y el efecto tóxico o inhibitorio puede ser tolerado a más altas concentraciones (Kulla, 1981; Davies y Cottingham, 1994; Buitrón *et al.*, 1994).

1. ANTECEDENTES

1.1. Generalidades sobre la industria textil

El sector textil es uno de los principales generadores de contaminantes del agua y de desechos peligrosos. Esto es debido a que está formado por cuatro grandes subsectores tales como: producción de fibras, hilado, tejido y terminado de telas (University of Texas, Austin, 1993). Este trabajo se enfoca a los desechos contenidos en las aguas residuales.

Durante sus procesos de fabricación, la industria textil utiliza una gran variedad de sustancias químicas que contaminan el agua de proceso, generando agua residual, donde los contaminantes son extremadamente diversos y variados de acuerdo con el tipo fibra, hilo y/o tela, proceso y uso de productos químicos. Los procesos húmedos como limpieza de materias primas y productos, llenado, carbonizado, desmenuzado, blanqueado, mercerizado y teñido son los que mayor potencial tienen para producir los efluentes con compuestos químicos resistentes a la degradación biológica. La Tabla 1.1, muestra las principales substancias contaminantes que contienen las aguas residuales textiles (Delée *et al.*, 1998).

La industria textil mexicana se caracteriza por usar grandes cantidades de agua, la cual es contaminada durante la producción de hilo o tela. Para 1999, en los cerca de 2000 establecimientos textiles existentes se generaron 2.9 m³/s de aguas residuales produciendo 196 mil toneladas de DBO₅ (CNA, 2001).

Independientemente del problema de contaminación del agua, la industria textil mexicana debe eficientar sus procesos de producción para hacer un mejor uso del recurso. Por ejemplo, en México dentro de los procesos de fabricación de telas el consumo agua ha alcanzado un volumen de 119 l/m² de tela, que es equivalente a 257 l/kg de tela (Subsecretaría de Ecología, 1991), mientras que en Italia (Rozzi *et al.*, 1999) se utilizan 100 l de agua/kg de tela, es decir, la mitad de agua usada en nuestro país.

Para el aprovechamiento y uso racional del agua en la industria textil, se requiere, sustituir o cambiar materias primas, uso de equipo de proceso más eficiente, y reúso de agua tratada en servicios y en procesos donde la calidad del agua sea menos estricta, para inducir así el ahorro del agua (Bahorsky y Bryant, 1995).

Según datos de la Secretaría de Ecología (1989) de las cerca de 2000 industrias textiles que generan descargas en nuestro país, solamente el 5 % cuenta con algún tipo de tratamiento. Sin embargo, la mayoría de éstas opera de manera deficiente a causa de la difícil remoción de los colorantes presentes.

Tabla 1.1. Principales contaminantes en las aguas residuales textiles, su origen y persistencia e impacto en el tratamiento biológico.

Contaminantes	Principales sustancias químicas	Proceso principal	Principal relevancia e impacto sobre el tratamiento biológico
Carga orgánica	Almidones, enzimas, grasas, lubricantes, ceras, detergentes ácido acético	Desmenuzado Restregado Lavado Teñido	Alta demanda en los sistemas de aireación. Problemas en lodos activados por desfloculación de los mismos.
Color	Colorantes impurezas del restregado de la lana	Teñido Restregado	Biodegradación difícil
Nutrientes (nitrógeno y fósforo)	Sales de amonio, urea Soluciones buffer de fosfatos y agentes secuestrantes	Teñido	Ninguna remoción en proceso anaerobio. Incremento en la complejidad y sensibilidad de procesos aerobios (se requiere un mayor aporte de oxígeno).
pH y efectos de sales	NaOH, ácidos minerales y orgánicos, NaCl, silicatos, sulfatos, carbonatos	Desmenuzado Restregado Blanqueado Mercerizado Teñido Neutralización	Inhibición y fallas en bioreactores.
Azufre	Sulfatos, sulfuros y sales de hidrosulfitos, ácido sulfúrico	Teñido	Reducción de sulfatos en reactores anaerobios. Problemas de olor y corrosión.
Tóxicos	Metales pesados, agentes reductores (como sulfuros), agentes oxidantes (como cloro, peróxido, dicromato, persulfato), biocidas, sales de amonio cuaternario	Desmenuzado Blanqueado Teñido Terminado	Inhibición de grupos bacterianos sensitivos (nitrificantes, metanogénicos) en bioreactores
Orgánicos recalcitrantes	Detergentes, resinas, pastas sintéticas (como alcohol polivinílico), compuestos orgánicos clorados, solventes orgánicos transportadores	Desmenuzado Restregado Blanqueado Teñido Lavado Terminado	Insuficiente remoción en bioreactores Posible acumulación en biomasa, agregados o biopelículas. Inhibición

Fuente: Delée *et al.*, 1998.

De estudios realizados por la Subsecretaría de Ecología (1991), se estimó que para el año 2040, se tendrá un consumo de agua en esta industria de cerca de 154 millones de m³ (4.95 m³/s) y el agua residual que se generará alcanzará un volumen de 123 millones de m³ (3.95 m³/s), esto representa un grave problema para este sector debido a la disminución y constante deterioro de los recursos hidráulicos del país.

En la Tabla 1.2 se presenta el consumo de fibras en México. Se puede observar que el 50% corresponde al algodón, el 21% para el poliéster, y el porcentaje restante, en orden decreciente, fue para las fibras de poliamida, viscosa, poliacrilonitrilo, lana y acetato-triacetato. A causa del acelerado crecimiento de la población, se tiene proyectado que para el año de 2020, se incrementará el uso de fibras para la fabricación de diversos productos y esto requerirá el consumo de cerca de 1.4 millones de toneladas/año de colorantes azo (Ciba-Geigy, 1997).

Tabla 1.2 Consumo de fibras en 1989 en México.

Tipo de fibra	Consumo en %
Algodón	50
Poliéster	21
Poliamida	10
Viscosa	7
Poliacrilonitrilo	6
Lana	5
Acetato, Triacetato	1

Fuente: Ciba-Geigy, 1997.

En 1990, la producción mundial de fibras textiles, se estimó en 35 millones de toneladas, siendo las fibras de algodón y poliéster las de mayor importancia (Kirk-Othmer, 1993)

La industria de los colorantes, está muy relacionada con la industria textil, de manera que un incremento en la producción de fibras, requerirá mayor producción de colorantes, claro que no en la misma proporción. Collishaw *et al.* (1992) estimó que en el 2000, el consumo mundial de algodón alcanzaría 23 millones de toneladas, con lo que pronosticó un incremento en el consumo de colorantes, lo que se reflejaría en mayor concentración de estos compuestos en las descargas de agua residual.

La moda tiene un importante papel en la naturaleza del efluente textil ya que afecta el tipo de tela y el tipo de color que debe ser usado. Recientemente en Bélgica, la moda del teñido de pantalones en color negro, resultó en efluentes con alta concentración de color que fue muy difícil de tratar (Collishaw *et al.*, 1992).

La principal fuente de contaminación en los efluentes textiles, está constituida por la presencia de colorantes azo que son difíciles de degradar por los sistemas de tratamiento de tipo convencional (Meyer, 1981; Pagga y Brown, 1986; Abo Elena *et al.*, 1988; Groff y Kim, 1989; Shaul *et al.*, 1991; Prakash *et al.*, 1994, Weber y Adams, 1995; Seshadri y Bishop, 1994; Kalyuzhnyi y Sklyar, 2000).

Cada tipo de colorante presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen propiedades recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente (Willmontt *et al.*, 1998). Su presencia en el agua residual textil en bajas concentraciones es muy visible e indeseable (Nigam *et al.*, 2000).

La concentración de colorantes en el agua residual de la industria textil se debe a que durante el proceso de acabado de telas e hilos, particularmente durante el teñido, el colorante no es fijado completamente quedando un residual que varía usualmente del 12 al 30% dependiendo del tipo de colorante y del proceso usado para su fijación. Este residual es el que es incorporado a las aguas superficiales (Churchley, 1994; Zhang *et al.*, 1995; Weber y Adams, 1995; Rajaguru *et al.*, 2000). En la Tabla 1. 3, se muestra el grado de fijación del colorante al tipo de fibra y los residuales que son incorporados al agua residual textil.

Tabla 1.3. Grado de fijación estimado para diferentes combinaciones de fibra-colorante y pérdida al efluente textil.

Colorante aplicado	Fibra	Grado de fijación (%)	% de residual en efluente textil
Ácido	Poliamida	89-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Directo	Celulosa	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Complejo-Metálico (Mordente)	Lana	90-98	2-10
Reactivo	Celulosa	50-90	10-50
De Azufre	Celulosa	60-90	10-40
De Tina	Celulosa	80-95	5-20

Fuente: O'Neill *et al.* (1999).

De acuerdo con esta tabla, se observa que los colorantes reactivos tienen el más bajo porcentaje de fijación, mientras que los que mayor se fijan son los colorantes básicos. Esto es importante debido a que los colorantes reactivos son los que mayor contaminación provocan en las aguas residuales textiles al incorporarse a la corriente más del 50 % de colorante residual.

1.2. Los colorantes en la industria textil

Los colorantes son compuestos orgánicos que pueden ser naturales o sintéticos. Estos últimos, son los más usados para dar color a una gran variedad de productos domésticos e industriales. Se emplean también para aplicaciones de alta tecnología, especialmente para la industria electrónica, de reproducción de color, como fotografía, televisión, películas y artes gráficas, y en iluminación y señalización (Kirk-Othmer, 1993).

Existe una gran variedad de colorantes sintéticos, todos ellos pueden ser clasificados de acuerdo a su estructura química o a su uso o método de aplicación. Por su estructura, tenemos a los colorantes: azo, antraquinonas, thalocianinas, xanteños y trifenilmetano, entre otros (Kirk-Othmer, 1993). De todas estas clases, se destacan los colorantes azo que es el grupo que tiene mayor importancia comercial, ya que el 50 % de los colorantes corresponden a este tipo (Baughman y Weber, 1994).

De acuerdo con Seshadri y Bishop (1994) actualmente existen 100,000 colorantes. Solamente en EUA se emplean 3,000 colorantes azo en sectores como el textil, papelería, de alimentos, cosméticos y farmacéutico (Zhang *et al.*, 1995).

El Sistema de Clasificación Internacional usado para los colorantes, es el Color Index (C.I.), propuesto por la AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists). Con este sistema los colorantes pueden ser clasificados por su estructura química o método de aplicación. Las clases de colorantes, el sustrato, referido al tipo de fibra, método de aplicación y tipos de químicos se muestran en la Tabla 1.4 (O'Neill *et al.*, 1999).

1.2.1. Producción y consumo de colorantes en México

Las empresas que fabrican colorantes en México, se muestran en la Tabla 1.5. La producción total para el año de 1997 fue de 9,490 toneladas y el consumo para el mismo año alcanzó las 20,406 toneladas. La diferencia es cubierta por las importaciones, por lo que se importa más de lo que se produce. La Tabla 1.6 muestra el consumo de varias clases de colorantes producidos en México, de donde se puede observar que los colorantes dispersos son los que tienen mayor consumo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.4. Aplicación de clases de colorantes y su tipo químico.

Clase	Sustrato	Método de aplicación	Tipos químicos
Ácido	Nylón, lana, seda, papel, tinta y piel	Usualmente con baños de colorante de neutro a ácido	Azo, incluyendo antraquinona premetalizada, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro y nitroso
Componentes Azoicos y composiciones	Algodón, rayón(a), acetato de celulosa (b) y poliéster	Fibra impregnada con componente acoplante y tratada con una sal de diazonio estabilizada	Azo
Básico	Papel poliacrilonitrilo-nylón modificado (c), poliéster y tintas	Aplicado con baños ácidos	Diazocarbocianina, cianina, hemicianina, diazahemicianina, difenilmetano, azo, azina, xanteno, acridina, oxazina y antraquinona
Directo	Algodón, rayón (a) papel, piel y nylon	Aplicación en baños de neutro a ligeramente alcalino, conteniendo electrolito adicional	Azo, antroquinona, estéril, nitro y benzodifuranona
Disperso	Poliéster, poliámidas, acetato, acrílico y plásticos	Dispersiones acuosas finas a menudo aplicadas con altas temperaturas y presiones o métodos transportadores a bajas temperaturas; el colorante puede colocarse sobre la tela y hornearse o termofijarse	Azo, antroquinona, estéril, nitro y benzodifuranona
Abrillantadores fluorescentes	Jabones y detergentes, todas las fibras, aceites, pinturas y plásticos	De solución, dispersión o suspensión en masa	Estilbenceno, pirazoles, coumarina y naftalimidias
Alimento, medicamento y cosmético	Alimentos, medicamento y cosméticos		Azo, antroquinona, carotenoide y triarilmetano
Mordente	Lana, piel aluminio anodizado	Aplicado en conjunto con sales de cromo quelante	Azo y antroquinona
Natural	alimento	Aplicado como colorante mordante, de cuba, solvente, directo y ácido	Antroquinona, flavonoles, flavones, indigoides y cromano
Basés de oxidación	Cabello, piel y algodón	Aminas aromáticas y fenoles oxidados sobre el sustrato	Negro de anilina y estructuras indeterminadas
Pigmentos	Pinturas, tintas, plásticos y textiles	Impresión sobre la tela con recubierta de resina o dispersión en masa	Azo, básico, ftalocianina, quinacridona e indigoide
Reactivos	Algodón, lana, seda y nylon	Sitio reactivo sobre el colorante que reacciona con grupo funcional sobre la fibra para unir covalentemente bajo la influencia de calor y pH (alcalino)	Azo, antroquinona, ftalocianina, formazan, oxazina y básico
Solvente	Plásticos, gasolina, barniz, laca, tintas, grasas, aceites y ceras	Disolución en el sustrato	Azo, trifenilmetano, antroquinona y ftalocianina
Azufre	Algodón y rayón (a)	Cuba de sustrato aromático con sulfuro de sodio y reoxidado con productos de fibra conteniendo azufre insoluble	Estructuras indeterminadas
De tina o cuba	Algodón, rayón (a) y lana	Colorantes insolubles en agua, solubilizados por reducción con hidrosulfito de sodio, entonces agotados sobre fibra y reoxidados	Antraquinona (incluyendo quinonas policíclicas) e indigoides

(a) Rayón ahora referido como viscosa, (b) Colorantes azoicos no tan complejos, usados en poliéster y acetato de celulosa y c) debe entenderse como nylon teñible-básico. Fuente: O'Neill *et al.* (1999).

Tabla 1.5. Empresas fabricantes de colorantes en México

Empresa	Tipo de colorante
Basf Mexicana, S.A. de C.V.	Disperso
Bayer de México, S.A. de C.V.	Ácido, Básico, Directo, Disperso y otros colorantes
Ciba Especialidades	Ácido, Básico, Directo y Disperso
Químicas México, S.A. de C.V.	
Clariant de México, S.A. de C.V.	Otros colorantes
Pyosa, S. A. de C. V.	Directo, disperso y para alimentos.
Warner Jenkinson, S. A. de C. V.	Para alimentos

Nota: Es importante mencionar que varias Empresas importan colorantes que no se fabrican en el país. En otros colorantes, se incluyen los colorantes de Azufre, Reactivos y a la Cuba o Tina (ANIQ, 1998).

Tabla 1.6. Consumo de varias clases de colorantes producidos en México en 1997.

TONELADAS	Colorantes Ácidos	Colorantes Básicos	Colorantes Directos	Colorantes Dispersos	Colorantes para Alimentos	Otros Colorantes
Producción	250	2,448	306	2,137	1,100	3,205
Importación	1,822	1,137	1,171	2,363	161	6,480
Exportación	155	1,160	15	999	270	27
Consumo	1,917	2,425	1,462	3,501	991	9,658

Fuente: ANIQ, 1998.

1.2.2. Producción y consumo de colorantes en el mundo

Entre los principales países productores de colorantes, se encuentran: Alemania, Inglaterra, Suiza, Japón Corea y Taiwan. También, India, Brasil y México. Al inicio del siglo pasado (XX), el 85 % de la producción mundial de colorantes fue fabricada en Alemania. Países europeos como Suiza, Reino Unido y Francia, aportaron más del 10 % de la producción.

A pesar de que la producción mundial actual de colorantes no ha sido publicada, los datos mostrados en la Tabla 1.7, para 1974, todavía son aplicables a manera ilustrativa (Kirk-Othmer, 1993).

Tabla 1.7. Producción mundial de colorantes (1974).

Países	Producción en miles de toneladas
Europa occidental (Alemania, Reino Unido, Suiza, Francia, Italia, España, Bélgica entre otros)	300
Estados Unidos Americanos	138
Euroasia (USSR y China)	200
Japón	68
Otros	44
TOTAL	750

Fuente: Kirk-Othmer, 1993

En esta tabla se observa que la producción mundial alcanzó las 750,000 toneladas, para 1974. Sin embargo, en 1990, se estimó una producción mundial de 1 millón de toneladas, valor que tenderá a aumentar por el incremento en la producción de fibras textiles (Kirk-Othmer, 1993).

Entre las principales compañías fabricantes de colorantes tenemos a Bayer, BASF y Hoechst en Alemania, ICI, en Reino Unido, Ciba-Geigy y Sandoz en Suiza. En Estados Unidos la producción de colorantes ha tenido menos crecimiento que en los países europeos. Sin embargo se reportan cambios en el uso de tipos de colorantes, siendo los colorantes Dispersos y los Indigos (Clase: tina o cuba) los que han incrementado su consumo por la popularidad de los pantalones azules.

Japón, China e Italia tienden a incrementar su producción para satisfacer su demanda interna. China y otros países Orientales, incrementan su inversión para fabricar colorantes dispersos y de piel (colorantes tipo ácido, directos y mordentes). Entre ellos se encuentran Taiwan y Corea del Sur que poseen plantas productoras de colorantes. En la India, América del Sur y México, la fabricación principal es a través de sucursales o compañías asociadas con compañías Europeas (Kirk-Othmer, 1993).

1.3. Colorantes tipo azo

Estos colorantes son los más empleados en la industria textil. Se caracterizan por su grupo funcional cromóforo que está representado por el grupo $-N=N-$. En esta clase, se destacan tres familias: monoazo, diazo y triazo; cada una de ellas existe con diferentes propiedades, así, tenemos los colorantes azo: ácidos, básicos, reactivos, directos, dispersos, y pigmentos, siendo los colorantes monoazo

dispersos los que mayor consumo tienen debido que son de uso frecuente para el teñido de fibras e hilos de poliéster, acetato, nylon y acrílico (Kirk-Othmer, 1993).

1.3.1. Tipos de colorantes azo

Las dos principales formas de clasificación de los colorantes azo son: por su estructura química y por su método de aplicación en el teñido. La constitución, propiedades, preparación, fabricación y otros datos de cada colorante están contenidos en el Color Index.

Considerando ambas clasificaciones, se tienen colorantes azo: Ácidos, Básicos, Reactivos, Directos, Mordentes y Dispersos, entre otros.

1.3.1.1. Ácidos

El término colorante ácido se aplica a los colorantes capaces de tener interacciones de carga con el sustrato (fibra de lana, seda, otras). Por tanto, por sí mismo el colorante no es propiamente un ácido (colorante-SO₃H), sino más bien, es una sal sulfonada (colorante-SO₃Na) de un ácido sulfónico. La presencia de uno o varios grupos sulfonados en su estructura, hacen que estos colorantes sean solubles en agua.

Los colorantes ácidos son compuestos orgánicos aniónicos que requieren para fijarse a la fibra que ésta esté disponible con sitios catiónicos. La ionización del colorante se logra al aplicar junto con él un ácido mineral u orgánico (Ácido acético o ácido sulfúrico), a un pH de 2 a 6 unidades de pH, con lo que se logra producir un colorante cargado negativamente.

De la gran gama de colorantes ácidos sobresale, por su producción, el colorante diazo Rojo ácido 151 (C. I., 26900).

El uso principal de estos colorantes es para el teñido de lana, una fibra natural que es un coloide anfotérico que posee propiedades ácidas y básicas a causa de la presencia de grupos carboxilo y amino en su estructura protéica.

La estructura se muestra en la Figura 1.1 (Kirk-Othmer, 1993).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

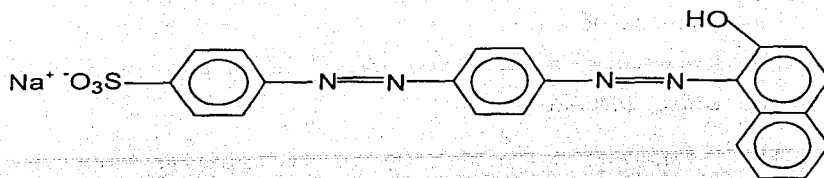


Figura 1.1. Estructura del colorante diazo Rojo Ácido 151 (C. I., 26900). (Kirk-Othmer, 1993).

1.3.1.2. Básicos

Son colorantes catiónicos que llevan una carga positiva en la porción cromófora de la molécula, aunque también la carga puede estar deslocalizada o distribuida a través de la porción catiónica del colorante. El catión es formado por protonación bajo condiciones ácidas. En condiciones neutras o alcalinas estos colorantes se comportan más como colorantes dispersos.

Son muy usados en el teñido de fibras de poliéster y nylon modificado debido a que producen alta intensidad de color y mayor brillantez en la fibra que otros colorantes. Son aplicados en solución acuosa conteniendo suficiente ácido acético para mantener el pH de 4 a 6 unidades de pH. Estos colorantes tienen gran capacidad de teñido de manera que sólo 1 mg/l de colorante produce una fuerte coloración del agua. Tiene la capacidad de ser adsorbido en muchos minerales y en la materia orgánica del agua (Kirk-Othmer, 1993).

La estructura del colorante Naranja Básico 1 (C. I., 11320) se presenta en la Figura 1.2.

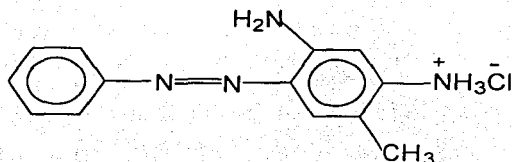


Figura 1.2. Estructura del colorante Azo Naranja Básico 1 (C. I., 11320) (Kirk-Othmer, 1993).

1.3.1.3. Reactivos

Son colorantes aniónicos con varios grupos sulfónicos, que los hacen ser muy solubles en agua. Consisten básicamente de tres componentes: un colorante o grupo cromóforo, un grupo de unión y un grupo reactivo. Durante el teñido, el colorante se hidroliza lo que causa baja fijación de la fibra, además de incrementar su solubilidad.

Estos colorantes se caracterizan por tener en su estructura uno o más grupos reactivos complejos que pueden ser sensitivos a la hidrólisis o más reactivos al sustrato. Ejemplos de grupos reactivos son: mono o diclorotriazina, tricloropirimidina, vinilsulfonato y monofluorotriazina entre muchos otros. La disminución en la reactividad de estos colorantes es causada por la presencia de grupos donadores de electrones (triazina substituida con aminas), y el incremento de ésta, se debe a grupos aceptores de electrones (presencia de cloro, flúor o bromo en la estructura de la triazina).

El uso principal de estos colorantes es para el teñido de textiles incluyendo algodón, lana y fibras sintéticas de poliamida (Nylón). En este proceso, los grupos electrofílicos (deficientes en electrones) que contiene el colorante reactivo son capaces de reaccionar con un grupo nucleofílico (un grupo reactivo de la fibra, rico en electrones) para formar un enlace covalente, ya sea por adición o desplazamiento. Los nucleófilos dentro de la fibra que típicamente reaccionan con los colorantes reactivos, son grupos hidroxilos en la celulosa, grupos amino, hidroxilo y tiol en la lana, y grupo amino en la poliamida.

En la Figura 1.3, se muestra la estructura del colorante Negro Reactivo 5 (C. I., 20505) (Kirk-Othmer, 1993).

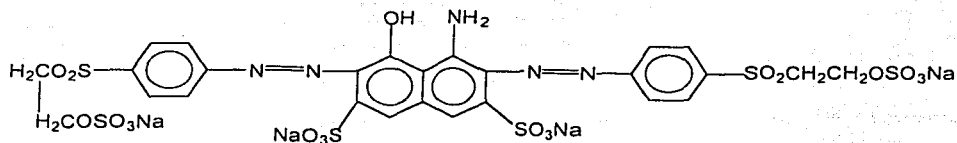


Figura 1.3. Estructura del colorante Azo Negro Reactivo 5 (C. I., 20505).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3.1.4. Directos

Son colorantes aniónicos que se aplican en solución acuosa en presencia de un electrolito (una sal) para hacer el teñido de la fibra.

Su estructura es muy compleja conteniendo usualmente más de dos ligaduras azo o grupos de la clase estilbenceno. Los hay también pero en menor número los del tipo ftalocianinas y diazos metalizados. El peso molecular es en promedio mucho más alto que los colorantes azo ácidos, los cuales son bastante más solubles que los colorantes directos. La Figura 1.4, muestra la estructura del colorante Naranja Directo 102 (C. I., 29000) un colorante directo diazo (Kirk-Othmer, 1993).

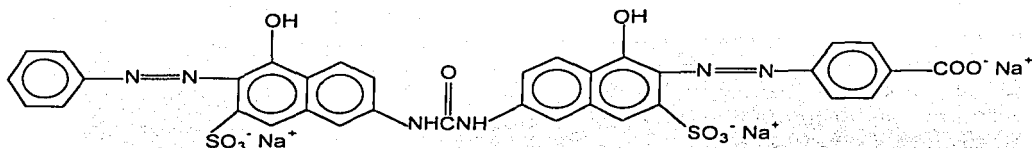


Figura 1.4. Estructura del colorante Azo Naranja Directo 102 (C. I., 29000) (Kirk-Othmer, 1993)

Su principal uso es para el teñido de fibras de celulosa como algodón y viscosa entre otras. Estos colorantes son muy estables a la luz y se absorben fácilmente en las impurezas del agua.

1.3.1.5. Mordentes

Se caracterizan porque no se fijan por sí mismos, es decir, necesitan de un metal (generalmente cromo) para formar lacas. El proceso se llama Mordentado y consiste en tratar en medio ácido (pH de 2 a 6) el colorante junto con sales metálicas, tales como cromato de sodio, dicromato de sodio y fluoruro crómico, para formar el complejo metálico en el sitio de teñido.

La mayoría de los colorantes tienen estructuras con una sola ligadura azo. Son estables, no se desmetalizan fácilmente y no son afectados al tratarlos con soluciones alcalinas o con ácidos débiles. En la Figura 1.5, se muestra el colorante Amarillo Mordente 1 (C. I., 14025) metalizado (Kirk-Othmer, 1993).

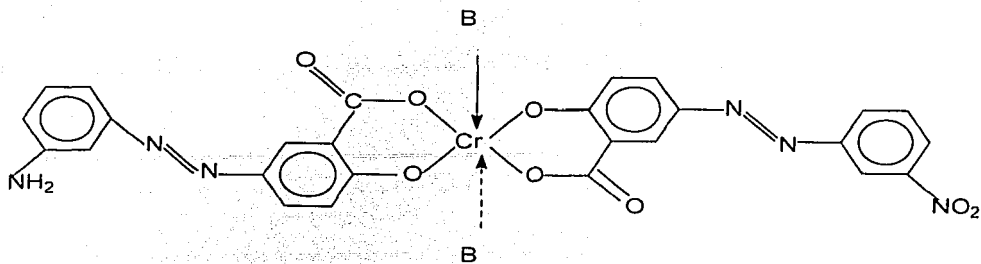


Figura 1.5. Estructura del colorante Azo Amarillo Mordante 1 (C. I., 14025) metalizado. B es cualquier grupo $-NH_2$, $-NH-$, o $-OH$ (Kirk-Othmer, 1993).

1.3.1.6. Dispersos

Los colorantes dispersos son sustancias que tienen muy baja solubilidad en agua, por lo que comercialmente se presentan junto con un agente dispersante, que sirve para estabilizar las finas dispersiones y evitar los aglomerados del colorante en el medio acuoso. Los principales dispersantes incluyen sulfatos de alquilo de cadena larga, sulfonatos de alcarilo, condensados grasos de óxido de etileno-amino, condensados grasos de óxido de etileno-alcohol, condensados naphthalenicos de ácido sulfúrico-formaldehído y ácidos ligno sulfónicos.

En el mercado son vendidos en forma líquida, como una pasta acuosa o en polvo, y su tamaño de partícula comúnmente varía de 1 a 2 micras. Los colorantes dispersos de forma líquida contienen aditivos y estabilizadores para prevenir su sedimentación, congelación, o secado y para el control de espuma. La aplicación de este tipo de colorantes es muy variada dependiendo del tipo de proceso de teñido o estampado, pero en la mayoría se requiere aplicar calor (Kirk-Othmer, 1992).

La comercialización de los colorantes dispersos comenzó en 1924, y desde entonces una gran gama de colores de esta clase han sido fabricados. De todos ellos, los amarillos, naranjas, rojos y azules son los que mayor importancia tienen. Entre todos estos, el Azul Disperso 79 (Figura 1.6), es el que hasta la fecha ocupa la más alta producción. Solamente para el periodo de 1983-1985, la producción promedio de este colorante en EUA, fue de 3,200 toneladas.

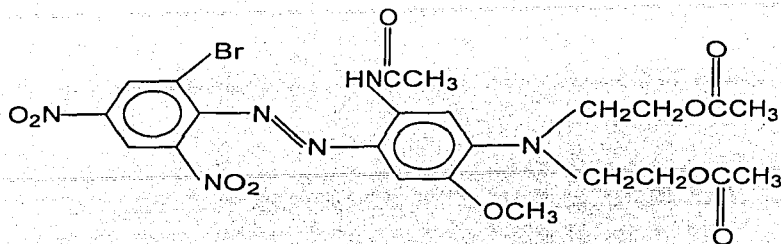


Figura 1.6. Estructura del colorante Azo Azul Disperso 79 (C. I.,11345) (Kirk-Othmer, 1993).

En la Tabla 1. 8, se presenta la producción de colorantes dispersos, donde se puede observar que la mayor producción corresponde a la gama de colores azules.

Tabla 1.8. Producción de colorantes dispersos en EUA.

Color	1980 Producción en toneladas	1988 Producción en toneladas
Amarillo	2,457	1,021
Naranja	2,342	2,541
Rojo	4,823	2,484
Violeta	421	161
Azul	9,933	6,186
Negro, Café, Verde	1,216	1,243
TOTAL	21,192	13,636

Fuente: Kirk-Othmer, 1993.

Weber y Adams (1995) señalan que en EUA, la categoría monoazo dispersante ocupa el 70% de la producción, que asciende a 124,000 toneladas.

El uso principal de estos colorantes es en el teñido de fibras de poliéster, acetato de celulosa y fibras de triacetato en aplicaciones textiles. También en el teñido de nylon, especialmente en alfombras y fabricación de calcetines, en donde los colorantes dispersos cubren en forma muy efectiva los defectos en la fibra

causados por inconsistencias en el proceso. Otro usos importantes son el teñido de fibras acrílicas, acrílicas modificadas y acetato de celulosa.

Los colorantes dispersos son particularmente problemáticos. Su alta tendencia de muchos de ellos de acumularse en sedimentos y organismos acuáticos, además al ser poco solubles en agua hacen que estos colorantes sean difíciles de degradar y causen problemas a los sistemas biológicos de tratamiento de agua residual (Groff y Kim, 1989).

1.3.2. Toxicidad de los colorantes azo y de sus productos de biotransformación anaerobia

Muchos de los colorantes presentes en las aguas residuales de la industria textil, además de ser difíciles de remover por procesos convencionales de tratamiento, a menudo se descomponen formando otras sustancias que son potencialmente más peligrosas al ambiente como son las aminas aromáticas (Chung *et al.*, 1997; Hu, 2000). En algunos casos, ciertos colorantes pueden propiciar la generación de enfermedades en el hombre, por ejemplo los colorantes de cromo, producen problemas en la piel, pulmón, enfermedades respiratorias y estomacales y son también responsables de anomalías relacionadas con el ciclo genético causando mutación (Lynn *et al.*, 1980; Gupta *et al.*, 1988; Prakash 1994).

Prakash *et al.* (1994) indican que el colorante naranja de cromo comúnmente usado en la industria textil de la lana y la de fabricación de alfombras en la India, no solamente causa que las aguas se vean estéticamente ofensivas, sino también puede conducir hacia la generación de diferentes tipos de enfermedades como náuseas, hemorragias, ulceraciones de la piel y membranas mucosas, dermatitis, perforación de fosas nasales e irritación severa del tracto respiratorio (Gupta *et al.*, 1988).

Asimismo, investigaciones realizadas por Weber y Adams (1995) sobre el colorante Azul disperso 79, de uso muy extenso en los Estados Unidos de América, mencionan que durante su decoloración, se liberan compuestos potencialmente peligrosos (aminas aromáticas). Bahorsky y Bryant (1995) señalan que la oxidación química degrada una porción significativa de algunos colorantes azo produciendo CO₂ y productos solubles en agua, pero el tratamiento del colorante fenilazo generó benceno, el cual causa leucemia en humanos y afecta el aparato reproductor de los peces.

1.4. Degradación de colorantes azo

Las aguas residuales textiles contaminadas con colorantes azo pueden ser tratadas mediante métodos físicos/químicos y biológicos. Los primeros incluyen: a) procesos oxidativos como: oxidación con agua oxigenada (H_2O_2) o con hipoclorito de sodio ($NaOCl$), ozonación y destrucción electroquímica, y b) procesos físicos tales como: adsorción en carbón activado, madera, sílica gel entre otros materiales, ultrafiltración, intercambio iónico, irradiación y coagulación electroquímica. En los segundos se aprovecha la habilidad de muchos microorganismos para biotransformar o biodegradar colorantes azo. En estos procesos se distingue la degradación por hongos, por bacterias aerobias y por bacterias anaerobias (Banat *et al.*, 1996; Robinson *et al.*, 2001).

1.4.1. Métodos físico-químicos

Muchos de estos procesos aunque generan efluentes de buena calidad su uso se ve restringido por su elevado costo, por el empleo de materiales de importación o por el impacto que generan al ambiente.

a) Oxidación con agua oxigenada (H_2O_2)

El agua oxigenada, es un fuerte agente oxidante que rompe el anillo aromático del colorante. En combinación con sales de Fe (II) (Reactivo de Fenton), es efectivo para eliminar color de colorantes solubles e insolubles, pero la principal desventaja es la generación de lodos durante el proceso. Además, con los colorantes catiónicos (colorantes básicos) la coagulación no es completa, mientras que con los colorantes ácidos, directos, de tina, mordantes y reactivos, se forma un flóculo que no sedimenta bien, produciendo un efluente de mala calidad.

b) Oxidación con cloro

La oxidación con cloro, además de producir coloración amarillenta o naranja, contribuye a la formación de compuestos clorados que son tóxicos, lo que limita su uso (Churchley, 1994). Es aplicable para colorantes dispersos y se ha encontrado que al incrementar la concentración de cloro, se incrementa la decoloración (Slokar y Le Marechal, 1997).

c) Ozonación

Aunque la ozonación produce efluentes sin color, la materia orgánica apenas alcanza una reducción del 5% al 20% de DQO en aguas residuales textiles

contaminadas con colorantes reactivos (Gähr *et al.*, 1994). La dosis de ozono es incrementada enormemente cuando el agua residual presenta elevadas concentraciones de materia orgánica. Este método muestra preferencia para colorantes con doble ligadura azo y la decoloración ocurre en un corto periodo de tiempo. El costo del proceso puede ser elevado. Bajo condiciones alcalinas, la descomposición con ozono es acelerada, por lo que es conveniente monitorear el pH del efluente a tratar (Churchley, 1994; Slokar y Le Marechal, 1997).

Estudios realizados por Huang *et al.* (1994) muestran que la materia orgánica y los colorantes directos Negro 22 y Azul 199, presentes en las aguas residuales de una industria textil, fueron reducidos hasta valores aceptables para permitir su descarga a cuerpos receptores, mediante la aplicación del proceso secuencial de ozonación-UV/H₂O₂. En este estudio se encontró que la ozonación es más eficiente para reducir color, que materia orgánica, mientras que el tratamiento del agua residual con UV/H₂O₂ en dosis menores del 1% en volumen removió más materia orgánica que color.

Durante la ozonación los autores, señalan que el color del agua cambió a amarillo y éste disminuyó muy ligeramente después de 10 minutos. Ellos observaron también, que el color del agua residual que contiene el colorante Azul 199, desapareció completamente a los 10 minutos de ozonación, mientras que el Negro 22 contenido en el agua residual, requirió 20 minutos de reacción.

El proceso secuencial estudiado mostró que se puede eliminar casi completamente el color de las aguas residuales, y también, que se puede reducir la materia orgánica hasta valores más bajos que los límites establecidos por la EPA (Environmental Protection Agency). Con este proceso, se evita la producción de lodos, por lo que no se requiere un tratamiento posterior (Huang *et al.*, 1994).

d) Método fotoquímico

El método fotoquímico degrada las moléculas de colorantes a CO₂ y H₂O por tratamiento de luz UV en presencia de H₂O₂. Este compuesto es activado por la luz UV, y la velocidad de degradación del colorante es influenciada por el pH, estructura del colorante y composición del medio de reacción.

Tsui *et al.* (2000) estudiaron la fotodescomposición del colorante diazo insoluble, Amarillo Disperso 7 (PY-5R), usando acetona tanto como solvente para incrementar la solubilidad del colorante como agente fotocatalizador. La fotodescomposición del PY-5R, se obtuvo en un reactor fotoquímico equipado con un emisor de luz UV. La reacción fotoquímica logró fragmentar la molécula del colorante, encontrándose que la reacción es función de la concentración de acetona y del ión hidroxilo del agua. La óptima relación agua-acetona de 0.5 (v:v) y un alto pH, facilitó la descomposición del colorante.

e) Método electroquímico

El método electrolítico aunque es efectivo requiere de una segunda etapa de tratamiento, además de que la vida del electrodo es restringida lo que eleva el costo del tratamiento. El consumo de reactivos es casi nulo y no hay generación de lodos (Pelegri *et al.*, 1999).

f) Adsorción

La adsorción con carbón activado no es efectiva para varios tipos de colorantes como mordantes y ácidos, los de tipo disperso, los de tinta (no iónico), directos, reactivos y los pigmentos son pobremente removidos. Cuando el efluente presenta una mezcla de colorantes normalmente se requiere de una segunda etapa para la eliminación efectiva del color. Además, los colorantes quedan adsorbidos sin ser destruidos. El proceso depende del tipo de carbón y de las características del agua residual. Una vez usado el adsorbente, este tiene que ser reactivado perdiendo del 10 al 15 % de su capacidad de adsorción. (Churchley, 1994; Raghavacharya 1997).

g) Coagulación-floculación

Aunque la coagulación es efectiva para la remoción de muchos colorantes, emplea diferentes compuestos químicos que elevan el costo de tratamiento, además de que producen grandes cantidades de lodos residuales que contienen los contaminantes removidos del agua pero en forma más concentrada, lo que los hace potencialmente peligrosos.

h) Filtración con membranas

En el caso de la ultrafiltración el uso de membranas eleva los costos de tratamiento y la adquisición de dichas membranas por ser de importación no es tan fácil, de manera que estas tecnología todavía no son aplicable en muchos países particularmente en aquellos donde se buscan procesos económicos (Churchley, 1994). Por otra parte, su uso esta restringido a aguas con baja concentración de colorantes e impurezas, ya que la membrana puede obstruirse y requerir reemplazarse con frecuencia (Xu y Lebrun, 1999).

En la Tabla 1.9, se muestran las ventajas y desventajas de los métodos físico/químicos que se usan para eliminar colorantes de las aguas residuales textiles.

Tabla 1.9. Ventajas y desventajas de los métodos físico/químicos que se usan para eliminar colorantes de las aguas residuales textiles.

Métodos físico/químicos	Ventajas	Desventajas
Reactivo de Fenton	Decoloración efectiva de colorantes solubles e insolubles	Generación de lodos Generación de subproductos
Ozonación	Aplicado en estado gaseoso: ninguna alteración del volumen del agua residual	Tiempo de vida media corto: 20 minutos. Costo elevado. Posibles subproductos
Fotoquímico	Nada de producción de lodos	Formación de subproductos
NaOCl	Inicia y acelera el rompimiento de la ligadura azo	Libera aminas aromáticas
Polímero cíclico de glicoluril y formaldehído (Cucurbituril)	Buena capacidad de sorción para varios colorantes	Alto costo
Eliminación electroquímica	Los componentes residuales de la eliminación no son peligrosos	Alto costo de electricidad
Adsorción con carbón activado	Buena remoción de una amplia gama de colorantes	Alto costo. Problemas de disposición de residuos
Turba (un tipo de carbón)	Buen adsorbente debido a su estructura celular	El área superficial específica para adsorción es más pequeña que la del carbón activado
Trozos de madera	Buena capacidad de sorción para colorantes ácidos	Requiere largos tiempos de retención
Sílica gel	Efectiva para remoción de colorantes básicos	Reacciones diferentes evitan su aplicación comercial
Filtración en membrana	Remueve todo tipo de colorantes	Producción de soluciones líquidas concentradas
Intercambio iónico	Regeneración: ninguna pérdida de absorbancia	No es efectivo para muchos colorantes
Radiación	Oxidación efectiva a escala de laboratorio	Requiere de mucho oxígeno disuelto (O ₂)
Coagulación electrocinética	Factible económicamente	Alta producción de lodos

Fuente: Robinson *et al.* (2001).

1.4.1.1. Reducción química de colorantes azo

La reducción química o abiótica de los colorantes azo puede llevarse a cabo en el medio de reacción por la presencia de compuestos tales como Hidrosulfito de sodio, Ditionito de sodio, Fe(II), Fe(0), Sulfatos, Nucleótido de adenina flavina reducida o por otros agentes químicos presentes en las descargas de aguas residuales de la industria textil.

Estudios realizados por Nam y Renganathan (2000) sobre la reducción no enzimática (a pH ácido) de colorantes azo con la adición de un cofactor como NADH (Dinucleótido de adenina-nicotinamida) mostraron que la introducción de un halógeno en la posición 2 del anillo fenólico del colorante, disminuyó su reducción, mientras que la sustitución de éste elemento en la posición 3 aceleró la reducción de los colorantes fenólicos. Resultados semejantes se obtuvieron con grupos sustituidos metil y metoxilo, pero con grupos nitro la reducción no tuvo lugar. Esto indica que la sustitución en el anillo aromático es un factor importante que determina la inhibición que causan los compuestos aromáticos.

1.4.2. Métodos biológicos

Aunque los métodos físicos y/o químicos pueden ser usados para decolorar aguas residuales de la industria textil, su uso se ve restringido debido a que varios de ellos tienen altos costos de tratamiento, debido al empleo de materiales de importación. Otro inconveniente es el impacto que generan al ambiente los subproductos formados, es decir, un posible aumento de su toxicidad, y la utilización de reactivos químicos que producen lodos residuales que requieren tratamiento posterior (Chinwetkitvanich *et al.*, 2000; Hu, 2000; Tsui *et al.*, 2000). Por esta razón, los procesos biológicos son una alternativa de menor costo para tratar eficientemente los efluentes textiles contaminados con colorantes azo y otros compuestos xenobióticos (Beydilli *et al.*, 2000).

Se han aislado varios microorganismos de diferentes fuentes, los cuales son capaces de reducir los colorantes azo, especialmente cuando las bacterias están aclimatadas al tipo de desecho. Géneros como los *Bacillus*, *Streptococcus* y *Proteus*, además de algunos hongos y levaduras son particularmente activos para degradar los colorantes azo (Meyer, 1981).

1.4.2.1. Degradación por hongos

Se ha visto que los colorantes azo pueden ser eliminados por diferentes tipos de hongos como: *Phanerochaete chrysosporium*, *Rhizopus oryzae*, *Hirschioporus larincinus*, *Inonotus hispidus*, *Phlebia tremellosa* y *Coriolus versicolor*, entre otros. De todos estos el *P. chrysosporium*, un hongo blanco de la pudrición es de los más ampliamente estudiados para la degradación de colorantes azo (Barr y Aust, 1994; Banat *et al.*, 1996).

1.4.2.1.1. Adsorción y biodegradación en células vivas y muertas de hongos

La decoloración de las aguas residuales textiles por hongos, puede llevarse a cabo en células vivas por biodegradación o por biosorción en células muertas. Mientras en las primeras la degradación se debe a la generación de enzimas como lacasa, peroxidasa de manganeso (MnP) o peroxidasa de lignina (LiP), en las segundas el mecanismo es la sorción, la cual involucra interacciones físico-químicas, tales como adsorción, deposición e intercambio iónico (Michel *et al.*, 1991; Raghukumar *et al.*, 1996).

En cultivos de hongos, el colorante primero es rápidamente adsorbido y después es gradualmente biodegradado, requiriéndose desde horas hasta semanas para alcanzar porcentajes de remoción entre 50 y 90 %, dependiendo este de la estructura del colorante (Fu y Viraraghavan, 2000). Knapp *et al.* (1995) mencionan que la remoción de color por adsorción estuvo siempre por abajo del 50 %.

La capacidad de adsorción de la biomasa de hongos, se recupera mediante regeneración usando solventes orgánicos tales como metanol y etanol, también se pueden usar algunos surfactantes como el Tween no iónico y una solución de NaOH. Para incrementar la capacidad de adsorción de estos microorganismos, es requerido un pretratamiento que incluye: a) esterilización que incrementa el área superficial para la adsorción a causa de la ruptura celular y b) mediante el contacto con compuestos orgánicos tales como formaldehído, o compuestos inorgánicos como NaOH, H₂SO₄, NaHCO₃ y CaCl₂.

Zhou and Banks (1993) pretrataron la biomasa de *Rhizopus oryzae* con 2 M de NaOH por una hora y esto resultó en un incremento en la capacidad de absorción. Estudios de absorción realizados por Fu y Viraraghavan (1999 y 2000) mostraron que la esterilización incrementó la capacidad de bioabsorción de 1.17 mg de colorante Azul básico 9 por gramo de biomasa viva a 18.54 mg/g de biomasa esterilizada, mientras que el pretratamiento con 0.1 M de H₂SO₄, aumentó la biosorción de 6.63 mg de colorante Azul básico 9 por gramo de biomasa viva a 13.83 mg/g de biomasa muerta.

Chivukula y Renganathan (1995) indican la habilidad de las enzimas del hongo *Pyricularia oryzae*, para inducir la oxidación de algunos polihidroxifenoles tales como los colorantes azo fenólicos, de manera que logran reducir la toxicidad a causa de que la reacción transforma las ligaduras a nitrógeno molecular, lo cual evita la formación de intermediarios como las aminas aromáticas que se producen durante la biotransformación.

En esta reacción el anillo fenólico es oxidado por un electrón para generar los correspondientes radicales fenólicos, los cuales o se polimerizan para producir polímeros fenólicos, o son más oxidados por la enzima oxidasa para producir una

quinona. Los electrones procedentes del sustrato son subsecuentemente transferidos al oxígeno para luego dar lugar a la formación de agua.

La especificidad del sustrato por la oxidasa del hongo fue probada encontrando que los grupos metilo y metoxilo que son donadores de electrones (sustituídos en las posiciones *orto* y *para*) fueron más oxidables que los sustituyentes cloro y nitró. Esto sugiere que el anillo bencénico de los colorantes azo, tiene que ser rico en electrones para que sea oxidado por las oxidasas del hongo. Además la oxidasa tiene una reducida especificidad por el sustrato y una preferencia por las posiciones *orto* y *para*.

Los mismos autores indican que cualquier clase de hongo blanco de la pudrición produce enzimas que pueden contribuir a la degradación de los colorantes azo. Dos peroxidasas extracelulares como la LiP y la MnP, producidas por el hongo *Phanerochaete chrysosporium* parecen iniciar la degradación de la ligadura azo.

1.4.2.1.2. Factores que influyen en la decoloración por hongos

La decoloración por hongos en células vivas y muertas esta influenciada por dos factores: por las condiciones de crecimiento y por las características del agua residual. Las células vivas tienen variados mecanismos de decoloración, pero el proceso está relacionado con las condiciones operativas, esto es, concentración de colorante en el influente, pH y temperatura. Además, los hongos requieren de nutrientes si el agua residual carece de ellos, así también de condiciones adecuadas de cultivo (Gadd, 1990). Las células muertas, son efectivos biosorbentes y pueden ser usadas o almacenadas por largos periodos, su operación es fácil y son regeneradas fácilmente (Brady *et al.*, 1994).

Influencia de las condiciones de crecimiento de hongos sobre la decoloración.

La máxima habilidad de los hongos para decolorar los colorantes es alcanzada solamente con óptimas condiciones de crecimiento. El medio de cultivo debe estar compuesto de una fuente que contenga carbono, nitrógeno y otros nutrientes.

Zhang *et al.* (1999) estableció que para la decoloración de un efluente del blanqueo del algodón por los hongos blancos de la pudrición, fue necesario agregar una fuente externa de carbono. Ellos encontraron que la glucosa, el almidón, la maltosa y la celobiosa fueron buenas fuentes de carbono, no así, la sucrosa, lactosa, xilano, xilosa y el metanol.

El nitrógeno es indispensable, pero en exceso puede inhibir la decoloración. Tatarko y Bumpus (1998) observaron que un exceso en el suministro de nitrógeno

inhibió la eliminación de color del Rojo Congo en placas de cultivo conteniendo altas cantidades de nitrógeno.

El pH, tiempo de incubación, concentración de oxígeno y temperatura son otros parámetros que influyen en la eliminación de color por hongos. Los hongos normalmente crecen a un pH bajo, usualmente en el rango de 4 a 5. Belsare y Prasad (1988) estudiaron el pH óptimo del *Schizophyllum commune* y encontraron que el pH más efectivo fue de 4 a 5. El tiempo de incubación es variable dependiendo del tipo y edad del hongo y de la concentración del colorante. Soares y Duran (1998), observaron que con el hongo *Trametes villosa* la eficiencia de decoloración no cambió hasta que la edad del cultivo fue de 15 días. Los mismos autores reportaron que, la agitación fue esencial para mantener una alta tasa de decoloración por el *Trametes villosa*, por lo tanto, la introducción de oxígeno disuelto es esencial para la decoloración. La temperatura de crecimiento de los hongos varía de 25 a 35 °C, pero la óptima va a depender del tipo de hongo.

Influencia de las características del agua residual sobre la decoloración

El tipo y la concentración de colorantes y otras sales en el agua residual textil, tienen efecto sobre la eliminación de color por hongos. Además, el pH del agua, la presencia de iones metálicos, la temperatura, la estructura del colorante, los patrones de sustitución y el tipo de sustituyente determinan que se lleve o no la biodegradación del colorante. También los agentes surfactantes son otros parámetros que afectan la decoloración.

Paszczynski, *et al.* (1992) mostraron la susceptibilidad de las especies *Phanerochaete chrysosporium* y *Streptomyces spp* (una levadura) para degradar colorantes azo a concentraciones mayores de 300 mg/l, para la primera especie, y de 50 mg/l para la segunda. La degradabilidad de estos colorantes dependió del patrón de sustitución en el anillo aromático.

Por otra parte, existe controversia si bajo condiciones aerobias los colorantes azo son susceptibles al ataque microbiano. La susceptibilidad bajo condiciones aerobias es altamente influenciada por el patrón de sustitución aromática. La sustitución del grupo hidroxilo en posición *orto* o *para*, y la presencia de grupos metilo en la posición *orto* respecto a la posición del grupo hidroxilo, influye en la biodegradabilidad de colorantes azo por la especie *Streptomyces chromofuscus* A11 (aislada de las termitas de Kenia por su facilidad de decoloración de colorantes). Esto es importante para entender mejor el mecanismo catalítico de la peroxidasa extracelular producida por los actinomicetos.

La Figura 1.7 muestra los porcentajes de decoloración de colorantes monoazo carboxilados y sulfonados por acción de la especie *Streptomyces chromofuscus*

A11. Las estructuras con grupos hidroxilo en la posición *para* respecto a la ligadura azo, y los dos grupos metilo substituidos en la posición *orto* respecto al grupo hidroxilo, fueron más susceptibles a la degradación, mientras que la forma carboxilada fue más degradable que la sulfonada. Los experimentos se realizaron la obscuridad en matraces de 250 ml, a 37 °C y con agitación. Las muestras fueron tomadas después de siete días de crecimiento (Pasti-Grigsby *et al.*, 1996).

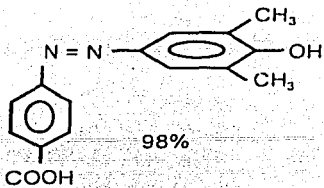
Spandaro *et al.* (1992) observaron que los colorantes que tienen anillos aromáticos con substituyentes tales como hidroxilo, amino, acetamido o nitro fueron mineralizados con mayor proporción por el *P. chrysosporium*, que los anillos no substituidos.

La concentración del colorante también afecta la eficiencia de remoción de color. Zhang *et al.* (1999) observó que la eficiencia de remoción de color disminuyó con un incremento en la concentración de color en el efluente de blanqueo del algodón. Young y Yu (1997) también reportaron que altas concentraciones de colorante disminuyen la decoloración por hongos.

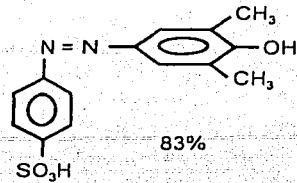
Fu y Viraraghavan (1999, 2000) encontraron que el pH del agua tiene efecto sobre la biosorción de colorantes por hongos. Ellos reportaron que a pH de 2 no hubo biosorción del colorante Azul básico 9 debido a la alta concentración de protones, mientras que a pH de 12 ninguna biosorción ocurrió para el Azul ácido 29. El pH efectivo del agua residual fue de 6.0 para el primer colorante y de 4.0 para el segundo.

Durante los procesos de teñido se consumen grandes cantidades de sales que incrementan la fuerza iónica del agua. Esto puede ser favorable para una mejor biosorción ya que a mayor fuerza iónica (mayor concentración de sales) disminuye el espesor de la doble capa eléctrica entre la biomasa del hongo y la substancia coloreada, creando un incremento en las fuerzas eléctricas de van der Waals, lo que da lugar a un incremento en la biosorción como sucedió entre el *R. arrhizus* y el ácido húmico durante la biosorción a altas concentración de NaCl (Zhou y Banks, 1991, 1993).

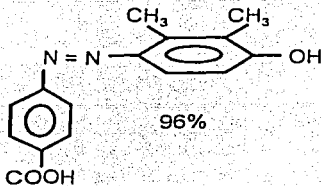
También los iones metálicos que tienen en su estructura muchos colorantes, afectan la biosorción del color por hongos. Zhou y Banks (1991, 1993) estudiaron el efecto de los iones Cu^{2+} , Cd^{2+} y Al^{3+} , sobre la adsorción del ácido húmico por *R. arrhizus*. Ellos observaron que alta concentración de estos iones incrementan la biosorción.



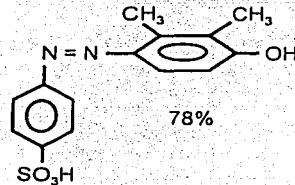
3,5 dimetil - 4 -hidroxy benceno 4' carboxilato



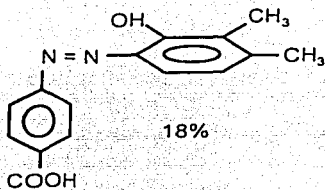
3,5 dimetil - 4 -hidroxy benceno, 4' Ácido sulfónico



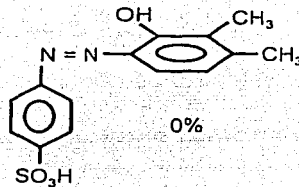
2,3 dimetil - 4 -hidroxy Azobenceno, 4' carboxilato



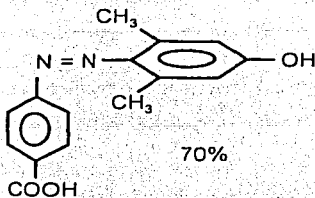
2,3 dimetil - 4 -hidroxy Azobenceno- 4' Ácido sulfónico



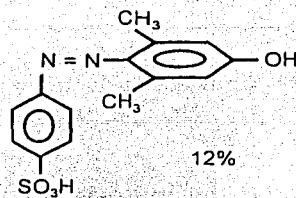
3,5 dimetil - 2 -hidroxy Azobenceno, 4' carboxilato



3,5 dimetil - 2 -hidroxy, Azobenceno- 4' Ácido sulfónico



2,6 dimetil - 4 -hidroxy benceno, 4' carboxilato



2,6 dimetil - 4 -hidroxy benceno, 4' Ácido sulfónico

Figura 1.7. Porcentajes de decoloración de colorantes monoazo por *Streptomyces chromofuscus*. Adaptado de Pasti-Grigsby, et al., 1996.

La temperatura del agua residual textil es otro factor que afecta la biosorción. Los efluentes textiles contaminados con color usualmente producen aguas con altas temperaturas que varían de 50 a 60 °C. Zhou y Banks (1993) encontraron que la adsorción de ácido húmico por *R. arrhizus*, se incrementó a bajas temperaturas, esto es a 16 °C.

La decoloración por hongos es una buena alternativa para remover color de las aguas residuales, pero requiere de mayor investigación sobre todo en aplicaciones prácticas ya que las condiciones ácidas en las que se desarrollan estos microorganismos son difíciles de alcanzar en los sistemas biológicos de tratamiento convencional.

1.4.2.2. Decoloración aerobia por bacterias

Seshadri y Bishop (1994) mencionan que el proceso de lodos activados que normalmente se usa para tratar efluentes textiles con elevada concentración de color no es efectivo para remover la mayoría de los colorantes, ya que solamente se produce una adsorción de los mismos en los lodos. Churchley (1994) menciona que el tratamiento convencional por lodos activados remueve muy poco color resultando efluentes coloreados.

1.4.2.2.1. Mecanismo de eliminación aerobia

La deficiencia de electrones que presenta el anillo aromático de los colorantes azo hace que sean resistentes al ataque electrofílico por oxigenasas, por lo que persisten al tratamiento aerobio (Razo-Flores, 1997). También la presencia de dos grupos nitro en el anillo crea impedimentos estéricos y reduce la densidad electrónica del anillo aromático impidiendo el ataque electrofílico de las enzimas dioxigenasas, en tanto que un solo grupo nitro con un activador como por ejemplo el grupo hidroxilo o carboxilo facilita la transformación en medio aerobio.

El catabolismo bacteriano aerobio de colorantes azo es iniciado por azo reductasas no sensitivas al oxígeno de alta especificidad al sustrato. Estas enzimas catalizan el rompimiento reductivo del grupo azo con NADPH (Dinucleótido fosfato de adenina-Nicotinamida) como un donador de electrones. En la Figura 1.8, se muestra la decoloración aerobia del colorante Naranja I (Zimmermann *et al.*, 1984).

La especificidad de la enzima para reducir aeróbicamente el colorante Naranja I, está relacionada con la posición del grupo hidroxilo en el grupo naftol. Moléculas con manganeso y con dos grupos hidroxilo no fueron reducidas por la enzima.

Así mismo, estudios realizados por Coughlin *et al.* (1997) mostraron que una especie seleccionada previamente expuesta a un colorante por un largo periodo de tiempo, pudo reducir aeróbicamente el grupo azo, pero cuando se cambió la estructura del anillo, o se incluyeron otros grupos funcionales, se perdió su habilidad degradativa. En el primer caso, la especie pudo utilizar el colorante como fuente de carbono, energía y nitrógeno. Los mismos autores señalaron que *Shingomonas* aisladas de una planta de tratamiento de agua que recibe descarga de colorantes de una industria textil, pudo crecer en un medio simple conteniendo los colorantes Naranja ácido 7 (AO7), Naranja ácido 8 (AO8) o el colorante Rojo ácido 88, usándolos como única fuente de carbono, energía y nitrógeno. Sin embargo, el colorante Rojo ácido 151 (RA151) sirvió sólo como fuente de nitrógeno, pero no como fuente de carbono y energía.

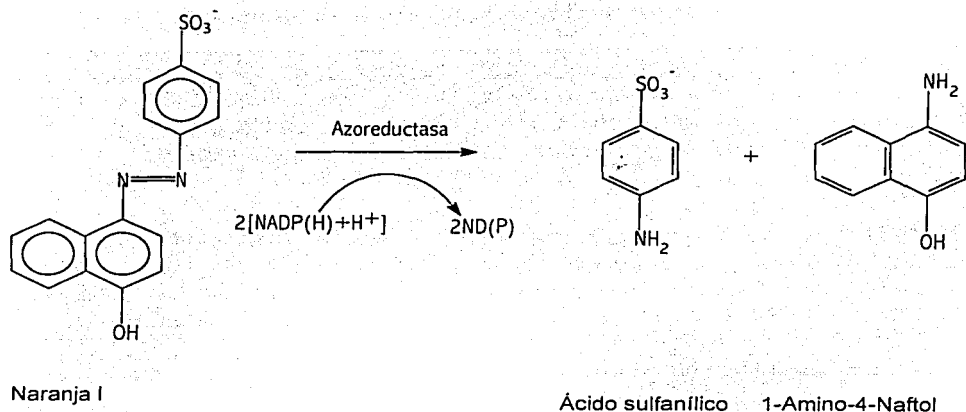


Figura 1.8. Mecanismo de la reacción de reducción aerobia del colorante Naranja I catalizada por la enzima azoreductasa (Zimmermann *et al.*, 1984).

En el metabolismo de compuestos aromáticos, las oxigenasas altamente específicas catalizan la apertura del anillo aromático de intermediarios difenólicos como el catecol. El rompimiento puede ocurrir entre dos átomos de carbono, cada uno de los cuales está ligado a un grupo hidroxilo. Esta reacción inicia en un camino que generalmente dirige a la formación de 3-oxoadipato, el cual se transforma para dar compuestos como acetil-CoA y succinato que son oxidados en el ciclo del ácido tricarbóxico (TCA).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En el ciclo del TCA el piruvato procedente del rompimiento de la glucosa es completamente oxidado por un proceso cíclico, donde al menos 10 reacciones reversibles tienen lugar y estas son catalizadas por enzimas y cofactores biológicos. Los productos finales son CO_2 , H_2O y otros productos según la estructura del compuesto original. También, el anillo puede romperse entre un átomo de carbono hidroxilado y un átomo de carbono no hidroxilado. La ruta metabólica que sigue da lugar a la formación de piruvato (Rose, 1968).

La presencia de algún halógeno como sustituyente en el anillo aromático de la amina le atribuye mayor efecto recalcitrante. No obstante, la desbromación en medio aerobio puede ocurrir por transferencia de dos electrones una vez roto el anillo bencénico.

1.4.2.2.2. Estudios de biodegradación aerobia por bacterias

La habilidad de las bacterias aerobias para crecer en un simple colorante azo carboxilado fue mostrada primero por Overney (1979) quien aisló la especie *Favobacterium* (*Sphingomonas chlorophenolicus*) que pudo crecer en medio aerobio con un simple componente utilizado como modelo, el 4,4'-dicarboxiazobenceno.

Meyer (1981) señaló que la degradación microbiana de los colorantes azo es difícil, y que su remoción en lodos activados es debida a adsorción y floculación. Jiang y Bishop (1984) encontraron que, de los colorantes ácidos estudiados (Naranja 8 y Rojo 14), sólo el Naranja 8 fue degradado por métodos aerobios. Asimismo, estudios realizados con cepas puras demuestran que la degradación aerobia es factible (Kulla, 1981).

Kulla (1981) y Kulla *et al.* (1984) demostraron que un cultivo mixto que degradó el 4,4'-dicarboxiazobenceno, pudo ser adaptado a la degradación de colorantes más complejos como el 1-(4'-carboxifenilazo)-4-naftol (Naranja carboxilado I), o el 1-(4'-carboxifenilazo)-2-naftol (Naranja carboxilado II). De este proceso de adaptación en cultivos en continuo, se obtuvieron las especies *Pseudomonas* K22 del cultivo con Naranja carboxilado I, y la KF46 de un cultivo enriquecido con Naranja carboxilado II.

El metabolismo reductivo aerobio de colorantes azo, requiere de enzimas específicas (azo reductasas aerobias) que catalizan las reacciones en presencia de oxígeno molecular. Las azo reductasas de la especie K22, requirió un grupo hidroxilo en la posición *para* respecto a la ligadura azo, mientras que la especie KF46 degradadora del colorante Naranja carboxilado II, estrictamente requirió un grupo hidroxilo en la posición *orto* respecto a la ligadura azo, lo anterior indica la alta especificidad de la especies al sustrato (Zimmermann *et al.*, 1984).

Groff y Kim (1989) estudiaron el efecto de los colorantes básicos sobre el *Bacillus subtilis* para explicar el efecto inhibitorio sobre el tratamiento biológico de aguas residuales con color.

Quezada *et al.* (2000) mostraron que las bacterias presentes en un biofiltro aerobio sumergido con lecho de piedra volcánica porosa (tezontle), operado de manera discontinua secuencial (SBR) degradaban efectivamente el colorante Rojo Ácido 151, que usaron estos autores y que fue mineralizado en su totalidad por medio aerobio. Sin embargo concluyeron que las tasas de remoción eran demasiado lentas como para llevar a la práctica el proceso.

Pocos estudios han reportado que los colorantes azo pueden ser utilizados por las bacterias aerobias como fuente de carbono y energía. Varios de estos microorganismos solamente pueden reducir aeróbicamente a los colorantes en presencia de una fuente externa de carbono. Zissi *et al.* (1997), encontró que el *Bacillus subtilis* transformó el p-aminobenzoato a anilina y probablemente a p-fenildiamina, pero sólo en presencia de glucosa como cosubstrato. Similarmente las especies *Pseudomonas stutzeri*, *Acetobacter liquefaciens* y *Klebsiella pneumoniae* pudieron reducir el colorante Rojo ácido 2 durante su crecimiento en presencia de medio nutritivo o de glucosa (Yatome *et al.*, 1993; Wong y Yuen, 1996).

Colorantes sulfonados como el 4-carboxy-4'-sulfoazobenceno, pudieron ser cometabólicamente decolorados con la especie *Sphingomonas* 1CX, que también creció con el colorante Naranja ácido 7 en bajas concentraciones (Coughlin *et al.*, 1999). En la Tabla 1.10, se muestra la degradación aerobia de varios colorantes azo.

Hu (2000) mostró que los colorantes con grupo hidroxilo y amino en el anillo aromático, son más rápidamente biotransformados que aquellos que presentan grupos -CH₃, -NO₂, -SO₃H, -OCH₃, -Cl o -Br, ya que estos afectaron la respiración microbiana de la cepa *Pseudomonas luteola*. En la Tabla 1.11 se muestra la decoloración de varios colorantes por este microorganismo.

Pasti-Grigsby *et al.* (1996) mencionaron que el reemplazo de un grupo sulfonado por uno carboxilo alteró significativamente la ruta degradativa de los colorantes azo, Naranja I y Naranja II por las especies *Pseudomonas*. Ellos sospecharon que el grupo sulfonato puede jugar un papel importante al interferir en su biodegradabilidad. Actualmente se estudia la influencia de la posición de los grupos sulfonatos sustituidos y sulfonatos modificados, tales como las amidas sobre la biodegradabilidad.

Tabla 1.10. Degradación aerobia de colorantes azo

COLORANTES AZO	INÓCULO Y CONDICIÓN EXPERIMENTAL	RESULTADOS PRINCIPALES	REFERENCIA
Naranja ácido 7 (AO7) Naranja ácido 8 (AO8) Rojo ácido 88 (AR88) Rojo ácido 151 (AR151)	Pruebas hechas en medio sólido. Se utilizó una cepa, aislada de una planta de tratamiento de agua residual. Las cepas estuvieron compuestas por dos especies, la MC1(Sphingomonas) y MI2, que redujeron la ligadura azo. Se iniciaron pruebas en un biorreactor rotatorio, donde se desarrolló la biopelícula. La eliminación de color fue seguida por disminución de la absorbancia en un espectrofotómetro.	La MC1, pudo reducir la ligadura azo pero sólo en presencia de fuente exógena de carbono y nitrógeno (glucosa, 500 mg/l y sulfato de amonio, 200 mg/l). La MI2, por si sola redujo la ligadura azo. Tres de los colorantes (25 mg/l) fueron biotransformados. El AO7 fue degradado sin presentar estequiometría por la rápida mineralización de los intermediarios anaerobios. Además de los cuatro colorantes mencionados, 39 fueron probados sin ser biotransformados, lo que indica la limitada habilidad de las especies involucradas, para reducir la ligadura azo. De la MC1, se identificó el género <i>Sphingomonas</i>	Coughlin <i>et al.</i> , 1997
Rojo reactivo 22 (RP ₂ B) Violeta reactivo 2 (V ₂ RP) Amarillo reactivo 2 (Y ₂ GP) Los tres tienen estructuras sulfonadas complejas con presencia de cloro	<i>Pseudomonas luteola</i> aislada de lodo activado de una planta de tratamiento de aguas residual con colorantes. La incubación en medio líquido con glucosa (1250 mg/l) y extracto de levadura (3000 mg/l), duró 6 días. La operación consistió de 48 horas de agitación a 28 ° C y entonces el medio se mantuvo estático por 4 días. Esta forma de operar fue similar a la de un sistema SBR. El color se midió siguiendo la pérdida de absorbancia del sobrenadante de una muestra con un espectrofotómetro UV-VIS.	La <i>Pseudomonas luteola</i> pudo crecer sin glucosa. El 95 % de color fue eliminado a baja concentración de glucosa y sin nitrógeno, pero en presencia de 3000 mg/l de extracto de levadura (fuente de proteínas). El RP ₂ B (300 mg/l) se degradó parcialmente. Se encontró que la tasa de reacción de la azoreductasa de los tres colorantes se comportó en el siguiente orden V ₂ RP > RP ₂ B > Y ₂ GP, lo que indica que la enzima tiene especificidad por el sustrato. Durante la incubación con agitación, la concentración de OD fue consumida por la bacteria y la actividad de la azoreductasa se encontró alta, entonces su actividad se estimulada bajo condiciones anaerobias.	Hu, 1998
Rojo ácido 151 (AR151) Effluente textil con colorantes básicos y ácidos	Se utilizó un biofiltro empacado con roca volcánica, operado en forma discontinua secuencial (SBR) a 24 °C para AR151 (25-50 mg/l), y a 16-22 °C para el effluente textil (2000 mg/l de DQO) que fue utilizado diluido. Se usaron lodos activados como inóculo. En ambos casos el effluente se complemento con sales de N, P y oligoelementos. La disminución de color se determinó con una técnica colorimétrica previa extracción con metanol.	La máxima tasa de degradación fue de 288 mg AR151 /l-día, y se alcanzó después de 579 días de operación. Las eficiencias de degradación se encontraron entre 60 y 99 %. La eficiencia del 99 % correspondió a ciclos de 12 horas y concentración de 25 mg/l de AR151. Los espectros de UV-VIS, mostraron que durante la degradación de este colorante no se formaron subproductos. Las pruebas de mineralización mostraron que el 73 % del carbono inicial era biotransformado a CO ₂ . El effluente textil fue biodegradado eficientemente, con eficiencias de remoción de DQO que variaron de 76 a 97 %. La eficiencia de reducción de color fue del 80%, y la tasa máxima fue e 2.3 kg DQO/M ³ -día.	Quezada <i>et al.</i> , 2000

Tabla 1.11. Decoloración aerobia de colorantes azo por *Pseudomonas luteola* (Hu, 2000).

Colorante	No. de ligaduras	% de Decoloración	Tiempo requerido para eliminar color (días)	Observaciones
Rojo reactivo 22	1	99	2	Estructura simple (grupos metoxilo, sulfonato e hidroxilo)
RP ₂ B	1	98	5	Estructura simple (grupos sulfonato y Cl)
V ₂ RP (Violeta Reactivo 2)	1	95	4	Estructura simple (grupos sulfonatos, etilo, Cu y Cl)
Azul directo 15	2	72	6	Estructura compleja (grupos metoxilo, sulfonato, hidroxilo y amino)
Violeta directo 9	2	82	6	Estructura compleja (grupo metoxilo, metilo, sulfonatos e hidroxilo)
Colorante para piel	3	69	6	Estructura compleja (grupos sulfonato, amino, nitro e hidroxilo)
Negro directo 22	3	59	6	Estructura compleja (grupos sulfonato, nitro, amino e hidroxilo)

Concentración usada de los colorantes: 100 mg/l

Incubación con *Pseudomonas luteola* (crece en medio libre de nitrógeno) a 28 °C. 24 horas con agitación (fase estacionaria) y después sin ella los colorantes se biotransformaron.

La biotransformación de los colorantes no requirió la presencia de cosustrato.

Pruebas de toxicidad con Microtox mostraron que los productos de la biotransformación fueron más tóxicos que los colorantes.

1.4.2.3. Decoloración anaerobia

El tratamiento aerobio de las aguas residuales textiles no remueve substancialmente el color causado por los colorantes azo. Sin embargo, bajo condiciones anaerobias muchos tipos de bacterias pueden reducir esta clase de colorantes, eliminando la ligadura azo y formando aminas aromáticas (Weber y Wolfe, 1987; Banat *et al.*, 1994).

Estudios de biodegradabilidad con varios colorantes mostraron que el proceso anaerobio puede eliminar color de los efluentes textiles, mejorando la degradabilidad biológica del subsecuente tratamiento aerobio para la mineralización de los intermediarios (Brown y Hamburger, 1987; Seshadri *et al.*, 1994). En efecto la degradación anaerobia de los colorantes textiles produce solamente la reducción de la ligadura azo. La mineralización del colorante generalmente no ocurre, como sucede en un proceso típico anaerobio, donde se genera metano, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros gases.

1.4.2.3.1. Mecanismos de decoloración anaerobia

Van der Zee *et al.* (2000) mencionan que la reducción anaerobia del grupo azo sigue un proceso no específico y es de suponerse que es extracelular, en el cual los equivalentes reductores que son transferidos al colorante provienen o bien de una fuente biológica o de una química. Estudios realizados por los mismos autores, mostraron que los colorantes azo no sólo son reducidos en presencia de ácidos grasos volátiles (donadores de electrones) sino también por medio químico o, por el uso de sulfuros. Por tanto, ellos concluyeron que la tasa limitante de la decoloración es la transferencia de equivalentes reductores más que la producción de ellos. La transferencia es acelerada por la presencia de mediadores redox.

Los colorantes azo pueden ser reducidos anaeróbicamente por dos electrones para producir el correspondiente componente hidrazo (Figura 1.9), o por cuatro electrones para formar dos aminas aromáticas (Figura 1.10). En ambas reacciones se elimina el color, pero en el caso de la reducción con dos electrones, el compuesto hidrazo es sensible al oxígeno y puede regresar a su color original.

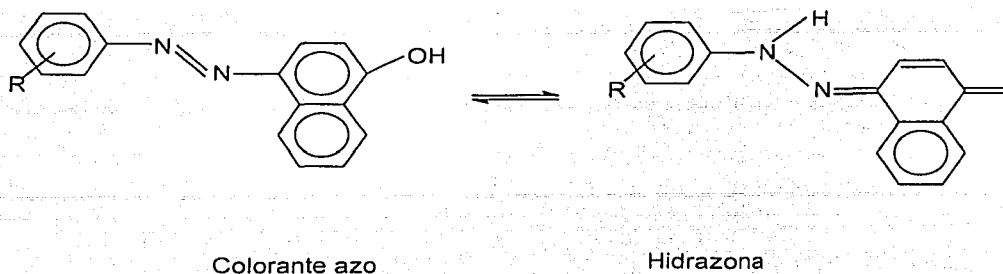


Figura 1.9. Reducción anaerobia de colorantes azo por medio de dos electrones (Tautomerismo) (Kirk-Othmer, 1993).

La forma hidrazona, es el resultado del fenómeno de tautomerismo que ocurre en los colorantes azofenólicos (hidroxiazos). Su importancia radica en que presentan diferentes propiedades químicas y biológicas, esto es, son menos brillantes y pueden presentar efectos tóxicos.

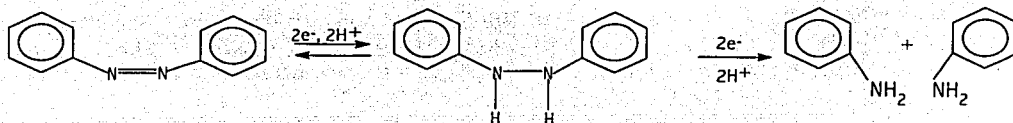


Figura 1.10. Reducción anaerobia de colorantes azo por medio de cuatro electrones (Razo-Flores, 1997).

En ambientes anaerobios es común el mecanismo de ataque nucleofílico (rico en electrones), esto facilita la reducción de los colorantes azo que son deficientes en electrones (Haug *et al.*, 1991; Kudlich *et al.*, 1996; Razo-Flores, 1997).

Por otra parte, los compuestos bioquímicos altamente reducidos, tales como NADH (Dinucleótido de adenina-nicotinamida)/NADPH (Dinucleótidofosfato de adenina-nicotinamida), FMN (Mononucleótido de flavina) y FAD (Dinucleótido de adenina-flavina), actúan como cofactores para las enzimas azoreductasas. Su presencia en cultivos bacterianos incrementa la tasa de decoloración, aunque también se ha encontrado que éstos pueden reducir el grupo azo sin la acción de una enzima (Chung y Stevens, 1993).

Las enzimas responsables de reducción de colorantes azo, son denominadas azo reductasas. La actividad de estas enzimas es afectada por la presencia de oxígeno, por los aceptores finales de electrones y por otros factores tales como el tipo de colorante y condiciones de operación del proceso anaerobio. Panswad *et al.* (2000) menciona que la temperatura y concentración de colorante, además de la presencia de cosustrato, son otros factores que controlan la biotransformación anaerobia de los colorantes. También, se ha observado que las propiedades de la molécula como solubilidad y la posición de varios substituyentes en su estructura son relevantes en la forma de ataque de los microorganismos (Meyer, 1981; Prakash *et al.*, 1994).

La actividad de las azo reductasas responsables del rompimiento de la ligadura azo puede ser inhibida por la presencia de algún halógeno sustituido en el anillo aromático, como sucedió en el estudio que realizó Hu (1998) sobre la decoloración anaerobia de tres colorantes reactivos conteniendo cloro en su estructura. El mismo autor encontró que un incremento en la concentración de colorante disminuyó la tasa de decoloración del colorante Reactivo 22, que tiene en su estructura grupos sulfonatos y el elemento cloro. Hernández (1999) menciona que los anillos aromáticos que poseen grupos nitro son más fácilmente dehalogenados si éstos, tienen halógenos substituidos en la posición *orto* y *para*, donde existe una máxima densidad electrónica.

Hu (2000) encontró que las ligaduras monoazo son más fácilmente reducidas que las diazo y triazo, y esto lo atribuye a que la energía de activación requerida por la azo reductasa para reducir color es más baja para el monoazo que para el diazo y triazo.

1.4.2.3.2. Decoloración anaerobia de efluentes contaminados con colorantes azo

En las plantas de tratamiento de agua residual convencional, la remoción de color es usualmente por adsorción como sucede con los colorantes solubles como ácidos y básicos. Sin embargo, los colorantes poco solubles o insolubles como dispersos, de tina, al azufre y azoicos, son retenidos en los tanques de sedimentación primaria. No así, los de tipo reactivo que son muy solubles y casi no se adsorben en el lodo biológico causando problemas de color en el efluente de la planta de tratamiento (Paga y Taeger, 1994).

La decoloración o degradación parcial de los colorantes azo puede ser alcanzada con la reducción de la ligadura azo bajo condiciones anaerobias (Brown y Laboureur, 1983). Las aminas producidas de esta reducción son usualmente incoloras y resisten mayor degradación en medio anaerobio. Por esta razón, para alcanzar la degradación completa de los colorantes azo es necesario un tratamiento anaerobio/aerobio. Este sistema puede ser obtenido en forma

separada o en un solo reactor como un biofiltro aireado, donde pueden coexistir al mismo tiempo micronichos anaerobios y aerobios.

Existe un amplio rango de microorganismos capaces de reducir los colorantes azo bajo condiciones anaerobias. Microorganismos puramente anaerobios como *Bacteroides sp.*, *Eubacterium sp.* y *Clostridium sp.* y microorganismos facultativos como *Proteus vulgaris*, *Sphingomonas sp.*, son ejemplos de algunos de ellos (Rafii *et al.*, 1990).

Groff y Kim (1989) mencionan que las *Plesiomonas* aisladas de las aguas residuales textiles degradaron cinco colorantes azo bajo condiciones anaerobias produciendo aminas aromáticas, las cuales fueron mayormente degradadas por *Achromobacter*, aislados de la misma agua.

Cuando los colorantes tienen gran número de sustituciones de ácido sulfónico en el anillo aromático, se disminuye la tasa de reducción y esto es atribuido al efecto inhibitorio de estas sustituciones sobre la penetración a la pared celular. No obstante, los colorantes que no fueron reducidos por células completas, pueden ser reducidos por extractos celulares, indicando que la penetración del colorante es la etapa limitante en la decoloración. La disminución de la tasa de reducción es debida más a la naturaleza hidrofílica de esas sustituciones en el colorante.

Se han reportado resultados contradictorios en relación con la permeabilidad de las células. Se ha observado que las células permeables muestran baja capacidad de decoloración comparadas con las células no permeables. Lo anterior sugiere que la degradación del colorante depende principalmente de las condiciones reductoras generadas por la bacteria, más que con las interacciones de la bacteria con la molécula del colorante (Wuhrmann *et al.*, 1980; Carliell, 1993)

Razo *et al.* (1997) encontraron que el colorante azodisalicilato, formado por dos moléculas de ácido 5-aminosalicilato (5-ASA), pudo ser mineralizado en anaerobiosis. El 5-ASA producido de la biotransformación fue mineralizado anaeróbicamente a CH_4 , CO_2 y NH_3 vía fermentación acetogénica, sugiriendo que el 5-ASA suministra los electrones requeridos para la reducción del grupo azo sin necesidad de una fuente adicional de carbono (Figura 1.11). sin embargo, el colorante naranja mordiente 1, sólo fue degradado parcialmente.

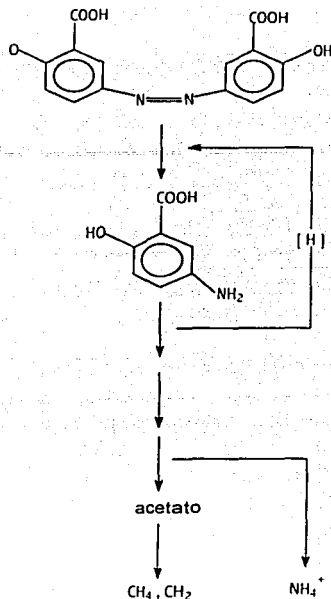


Figura 1.11. Ruta metabólica propuesta para la reducción del colorante azodisalicilato (Razo-Flores, 1997).

En la Tablas 1.12 y 1.13, se muestra en el orden mencionado la degradación y decoloración anaerobia de varios colorantes. En la primera se muestra que para algunos colorantes, fue posible alcanzar su mineralización, mientras que en la segunda los colorantes solo fueron biotransformados

A pesar de que las pruebas de decoloración anaerobia se hicieron a diferentes condiciones experimentales (Tabla 1.13). Se pueden observar algunos factores que afectan el proceso de decoloración. De esta manera, la eliminación de color usualmente varió desde cero hasta 99 %. Mientras las bajas decoloraciones (menores de 50 %) se atribuyeron a la presencia de más de dos ligaduras, estructuras antraceno, diversos grupos sustituidos en el anillo aromático, elementos como Cl y/o Br y metales como el Cu. Las altas eficiencias se observaron para colorantes con una o dos ligaduras, menor número de sustituciones y presencia de cosubstrato como fuente de carbono y energía. También, se puede notar que a temperatura de 30-35 °C se mejoró la decoloración a tiempos más cortos de reacción que a temperatura ambiente. Los

tiempos de reacción variaron desde horas hasta 42 días dependiendo del tipo de colorante y de la fuente de inóculo.

Tabla 1.12. Degradación anaerobia de colorantes azo.

Colorante azo	Inóculo y condiciones experimentales	Resultados principales	Referencias
Naranja Mordente 1 (MO1) Azodisalicilato (ADS)	Lodo previamente adaptado a la degradación del 2-nitrofenol Reactor UASB de 160 ml operado a 30 °C en presencia de glucosa (1420 mg de DQO/l) La concentración de los colorantes fue de 100 y 75 mg/l respectivamente	El MO1 se eliminó en 99 % en 8 horas y una de las aminas (ácido 5-aminosalicilato) se biodegradó a CH ₄ , CO ₂ y NH ₃ , pero la otra amina no pudo ser biodegradada El ADS se mineralizó en presencia de glucosa después de 217 días de operación y a los 423 días se alcanzó su mineralización sin glucosa en 24 horas, lo que indica que las aminas formadas (dos moléculas de ácido 5-aminosalicílico) suministran los electrones necesarios para el rompimiento de la ligadura azo	Razo-Flores <i>et al.</i> , 1997
Díaz azul ácido 113	Población microbiana aclimatada a 10, 75 y 100 mg/l de colorante en presencia de glucosa (10,800 mg/l) Reactor anaerobio agitado operado a 35 °C con tiempo de retención de 37 días	Pruebas en viales serológicos indicaron que en ausencia de glucosa, el proceso de degradación fue inhibido El colorante se mineralizó a CH ₄ , CO ₂ Análisis de UV-VIS, TLC y GC-MS confirmaron la transformación del colorante y la mineralización de los subproductos	Terzis y Yuan, 1997

Tabla 1.13. Decoloración anaerobia de colorantes azo.

Colorantes azo	% de remoción de color	Concentración inicial	Tiempo de retención	Condiciones de cultivo y comentarios	Referencias
Azul mordente 13 (mono azo)	83	100 mg/l	42 días	Las pruebas con estos colorantes se hicieron en botellas selladas de 0.5 l a 35 °C con medio nutritivo artificial e inoculadas con lodo de un digestor. Los colorantes monoazo y diazo fueron rápidamente biodegradables. Los poliazos se degradaron en menor proporción.	Brown y Laboureur, 1983.
Bianco mordente (mono azo)	77				
Rojo básico 18 (mono azo)	92				
Amarillo ácido 151(mono azo)	88				
Rojo directo 7 (diazo)	92				
Rojo ácido 114 (diazo)	62				
Azul directo 15 (diazo)	83				
Amarillo directo 12 (diazo)	75				
Negro reactivo 5 (diazo)	81				
Azul ácido 113 (diazo)	94				
Negro directo 19 (poliazos)	51				
Negro directo 22 (poliazos)	61				
Amarillo mordente 3	51	0.5 mmol/l	72 h	Las pruebas se hicieron a 30 °C en tubos de prueba de 17 ml, inoculados con lodo mixto y en presencia de 1,800 mg/l de glucosa. Todos fueron metabolizados excepto el Amarillo 23.!	Haug <i>et al.</i> , 1991.
Rojo ácido 27	37				
4- ácido hidroxiazobenceno-4'-sulfónico	43				
Amarillo ácido 23	6				
Amarillo ácido 21	98				
Rojo ácido 42	62	80 mg/l	16 h	Reactor UASB de 15 l. Medio con glucosa con 2,500 mg/l de DQO. 70 % de remoción de DQO.	Gonçalves, 1993.
Rojo directo 80	81	40 mg/l			
Amarillo reactivo 16	80-90	100 mg/l	6.5 h	Se usaron botellas selladas de 0.12 l a 52 °C con un medio de ensayo de 1,000 mg/l de glucosa en un buffer de fosfatos. El inóculo fue lodo digerido de una planta de tratamiento que recibe efluentes textiles * se refiere a una concentración no exacta de una dilución comercial para estampado Los componentes de esta solución pudieron inhibir la reducción de color del Amarillo reactivo 95.	Carliell <i>et al.</i> , 1994.
Rojo reactivo 198a	85-90	100 mg/l	2 h		
Rojo reactivo 141	85-90	100 mg/l	4.5 h		
Azul reactivo 220	90-95	100 mg/l	1 h		
Amarillo reactivo 95	0	1:1000*	-		
Naranja reactivo 12	90-95	1:1000	23 h		
Rojo reactivo 218	90-95	1:1000	32 h		
Naranja reactivo 13	85-90	1:1000	50 h		
Rojo reactivo 24	90-97	1:1000	32 h		
Café reactivo 11	90	1:1000	23 h		
Negro reactivo 39	70-75	1:1000	5.5		
Negro reactivo 5 (diazo)	80-85	100 mg/l	4.5 h		
Naranja ácido 7	90	5 mg/l	24 h	Se usó reactor de lecho fluidizado a 25 °C, con agua residual sintética con 160-185 mg/l de DQO. Remoción de DQO del 40 %.	Seshadri <i>et al.</i> , 1994
Naranja ácido 8	98		12 h		
Naranja ácido 10	81		12 h		
Rojo ácido 14	86		24 h		
Amarillo clorazol (diazo)	70-85	1:10	72 h	Reactor anaerobio de 0.2 l Inóculo de 10% (v/v) de efluente de industria química. El medio proteínas favoreció mucho la decoloración.	Knapp y Newby, 1995b.
Amarillo ácido 17	20	40 mg/l	8-20 h	Reactor UASB de 4.5 l. Medio con glucosa con 1,000 mg/l de DQO Remoción de DQO de 50-90%.	An <i>et al.</i> , 1996.
Amarillo oro remazol	78	500 mg/l	24 h	Se usaron botellas cerradas, con consorcios de <i>Alcaligenes faecalis</i> y <i>Commamonas acidovorans</i> . a 26 °C La decoloración dependió del extracto de levadura	Nigam <i>et al.</i> , 1996a; Nigam <i>et al.</i> , 1996b.
Azul marino remazol GG (diazo)	80				
Rojo remazol RB (diazo)	89				
Azul remazol B (diazo)	76				
Negro remazol B (diazo)	67				

Es importante notar en que la mayoría de los estudios que se han realizado sobre decoloración anaerobia predominan los colorantes ácidos y reactivos, y son muy escasos los trabajos que se reportan sobre la biodegradación parcial o completa de colorantes dispersos, tal vez la razón sea la dificultad para decolorarlos o biodegradarlos.

Muy poca información se ha reportado sobre el efecto inhibitorio o tóxico de los colorantes y otros compuestos químicos que contienen los efluentes textiles sobre el funcionamiento de reactores anaerobios que tratan este tipo de residuos. Varios colorantes azo contienen en su estructura metales pesados como cobre y cadmio. Estos elementos pueden inhibir la acción de la biomasa anaerobia, reduciendo la eficiencia de decoloración. También, la concentración del colorante la posición y tipo de substituyentes, como grupos nitro y presencia de halógenos entre otros pueden inhibir el proceso anaerobio. Las aminas formadas durante la reducción anaerobia de los colorantes son generalmente más tóxicas que el colorante original, lo que puede inhibir la etapa metanogénica del tratamiento anaerobio.

Malpei *et al.* (1998) estudiaron el efecto de varios colorantes sobre la metanogénesis, encontrando que la clase reactiva presentó el más bajo efecto inhibitorio, la razón puede ser su alta solubilidad y por tanto su baja interacción con la biomasa. Ellos también encontraron que el colorante azo disperso Resolin 3GL, inhibió en un 60 % la producción de metano a una concentración de 250 mg/l, y al incrementar la concentración a 750 mg/l, ocurrió una completa inhibición de la metanogénesis.

Por otra parte, al alimentar a nivel laboratorio un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (UASB, por sus siglas en inglés) con colorante disperso Azul 56, éste se colapsó, mientras que la misma biomasa había mostrado buena eficiencia de decoloración para el colorante Rojo ácido 42 (80 mg/l) y el colorante Rojo directo 80 (40 mg/l). Aparentemente el problema fue debido a la naturaleza hidrofóbica del colorante disperso, favoreciendo su adsorción en la biomasa, lo que resultó en altos niveles en el granulo (Gonçalves, 1993).

Carliell *et al.* (1995) estudiaron la decoloración anaerobia del colorante diazo Rojo Reactivo 121, encontrando que las bacterias anaerobias se inhibieron a concentraciones de colorante de más de 100 mg/l. La biomasa previamente expuesta al colorante fue más resistente a la toxicidad. La presencia de nitratos inhibió la decoloración y los sulfatos no tuvieron efecto significativo sobre la decoloración. También observaron que bajos potenciales de oxido-reducción aceleraron la decoloración.

1.4.2.3.3. Reducción por cofactores biológicos y mediadores redox

El incremento en la biotransformación del colorante por la adición de mediadores redox que pueden transferir los equivalentes de reducción, es dependiente de la concentración del mediador. En la Tabla 1.14. se presentan la biotransformación de colorantes azo usando cofactores biológicos y mediadores redox.

Tabla 1.14. Biotransformación de colorantes azo usando cofactores biológicos y mediadores redox.

COLORANTE AZO	INÓCULO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	RESULTADOS PRINCIPALES	REFERENCIAS
Naranja I Naranja II 4-hidroxi-azobenzeno Rojo allura Amarillo Brillante FCF Colorantes derivados del 2-(4'-sulfenilazo)-fenol Colorantes derivados del 4-(4'-sulfenilazo)-fenol	Decoloración química, a pH ácido de 3.5 – 6 unidades. Introducción química de sustituyentes en el anillo aromático. La adición de las formas reducidas de NADH (dinucleótido de adenina-nicotinamida reducida) y NADPH (dinucleótido de adenina-nicotinamida reducida) son fuentes de electrones en los sistemas biológicos. Los colorantes y derivados de éstos, fueron analizados por HPLC.	Los colorantes fueron reducidos por reacción no enzimática por el NADH. Los colorantes sustituidos con grupos metilo, metoxilo, y halógenos, se reducen mejor por el NADH a través de la transferencia de cuatro electrones para formar aminas aromáticas. La presencia de grupos nitro en el anillo aromático impidió la reducción del colorante. A pH ácido, se incrementó la reducción de la ligadura azo. La introducción de sustituyentes donadores de electrones como los halógenos en la posición 2 del anillo aromático, disminuye la reducción del colorante. La posición de la ligadura azo con respecto a el grupo hidroxilo, no influye significativamente en la reducción de colorantes azo fenólicos.	Nam y Renganathan, (2000)
Naranja Ácido 7 (AO7)	Lodo granular metanogénico Reactor UASB operado a 30 °C Concentración de colorante: 100 mg/l Adición de Disulfonato 2,6-antraquinona (AQDS) como mediador redox. Medición de color por espectrofotometría	85 % de remoción de color a 6 horas de TRH. La presencia de AQDS permitió acelerar la reducción del colorante a 2 horas. La mejor relación de (AQDS/AO7) fue de 0.1. Los resultados son de utilidad para acortar los tiempos de biotransformación de colorantes azo, pero los autores sugieren mayor investigación. También, ellos concluyen que la transferencia de electrones, mejor que la producción de equivalentes reductores es la tasa limitante de la reducción de colorantes azo.	Cervantes <i>et al.</i> (2000)

Ejemplos de mediadores redox son: ácido 6 disulfónico 2-antraquinona, disulfonato de 2-antraquinonasulfonato (AQS), Lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona), sustancias húmicas de materia orgánica natural, sulfuros presentes en lodo anaerobio, hierro elemental, Clorofila, Hierro (II), nucleótido de adenina flavina reducida, NADH (dinucleótido de adenina-nicotinamida) y NADPH (dinucleótidofosfato de adenina-nicotinamida). Estos últimos son fuentes de electrones en sistemas biológicos, los cuales funcionan como cofactores en muchas reacciones de reducción enzimática (Weber, 1996; Kudlich *et al.*, 1997; Nam y Renganathan, 2000). Estos cofactores son transportadores de electrones y son generados durante el proceso catabólico de los microorganismos y son consumidos o utilizados por su sistema respiratorio (Rose, 1968).

Recientes investigaciones han demostrado que algunas aminas aromáticas formadas de la reducción anaerobia de varios colorantes actúan como mediadores redox, induciendo autocatálisis durante la biotransformación de colorantes azo. El fenómeno autocatalítico se produce cuando la amina posee un grupo hidroxilo adyacente al grupo amino. Durante el equilibrio de la amina y su correspondiente amino quinona se liberan dos equivalentes reductores (iones hidrógeno) que son transferidos al colorante azo, acelerando su biotransformación. La amina 1-amino-2-naftol producida durante la reducción del colorante Naranja Ácido 7 aceleró la tasa de reducción química varias veces (Van der Zee *et al.*, 2000).

No obstante el evidente conocimiento de los mediadores redox en los procesos de degradación microbiana y abiótica, se desconoce mucho sobre su aplicación en sistemas de biotratamiento de contaminantes (Field *et al.*, 2000).

1.4.2.3.4. Biodegradación cometabólica

El proceso cometabólico involucra la transformación biológica de un componente (substrato secundario) a través de reacciones que no suministran energía para el crecimiento de un organismo, que crece o metaboliza a otro componente (substrato primario o cosustrato).

Muchas reacciones que involucran oxigenasas o reacciones reductivas, requieren de microorganismos que sacrifiquen energía en forma de poder reductor con el fin de transformar componentes a una forma que pueda ser mejor utilizada. La disponibilidad del poder reductor de los microorganismos, dependerá de la concentración y de las velocidades de consumo de substrato primario, tal como un donador o aceptor de electrones (Drzyzga y Blotevogel, 1977; Champagne *et al.*, 1999).

Es conocido, que una fuente externa de carbono (cosustrato) mejora la tratabilidad de muchos componentes orgánicos recalcitrantes, como es el caso de los colorantes azo (Chinwetkitvanich *et al.*, 2000). La transformación de muchos

de ellos es facilitada con la adición de uno o más cosubstratos, en estos casos, por lo general los subproductos que se forman son las aminas aromáticas que se acumulan en el medio de reacción debido a que no son usadas como sustrato de crecimiento.

O'Neill *et al.* (2000) señala que una amplia variedad de colorantes azo son biotransformados anaeróbicamente, siendo reducidos por reacciones cometabólicas o cuando actúan como aceptores de electrones para la respiración anaerobia con enzimas no específicas formadoras de aminas aromáticas

En sistemas de biopelícula, la concentración de sustrato primario variará con la profundidad de la misma, así como con las concentraciones relativas de los donadores (cosustrato) y aceptores (colorante) de electrones. Por tanto, la velocidad de degradación cometabólica del sustrato secundario probablemente variará con la profundidad de la biopelícula (Champagne *et al.*, 1999).

La eliminación de color de los efluentes textiles en caso de no existir una fuente de carbono externa, se puede llevar a cabo debido a que en muchos de los procesos de teñido se usa el ácido acético que es fácilmente biodegradable (Chinwetkitvanich *et al.*, 2000).

La mayoría de las investigaciones sobre eliminación de color reportan la utilización de uno o más cosubstratos (Razo-Folres *et al.*, 1997; Terzis y Yuan, 1997; O'Neill *et al.*, 2000; Rajaguru *et al.*, 2000). La selección del tipo de cosustrato y su concentración requiere de investigación. Knapp y Newby (1995), encontraron que concentraciones de glucosa mayores del 2% no mejoraron la decoloración del colorante Amarillo Clorazol, sino que inhibieron su reducción. De lo anterior se desprende la importancia de seleccionar el cosustrato adecuado.

1.5. Importancia de la aclimatación a compuestos xenobióticos como los colorantes azo.

Las aguas residuales textiles contienen contaminantes que pueden ser clasificados por su grado de degradación biológica en tres grupos: a) contaminantes no tóxicos que son fácilmente descompuestos tales como, almidones, acetatos, jabones, y urea, entre otros; b) contaminantes de difícil degradación biológica como compuestos con estructura aromática, polímeros sintéticos, colorantes, emulsificantes y ablandadores, entre otros, y c) compuestos tóxicos como disolventes orgánicos, agentes reductores inorgánicos, fenoles, colorantes y metales pesados, entre otros.

De esta clasificación se observa que los colorantes, además de ser difíciles de degradarse biológicamente, presentan toxicidad a los microorganismos (Paprowicz y Słodczyk, 1988). No obstante, muchos de los contaminantes

considerados como recalcitrantes, han sido degradados gracias a la aclimatación de los microorganismos. El umbral de toxicidad de los compuestos también puede ser ampliado al contar con poblaciones de bacterias aclimatadas al tóxico.

Por citar un ejemplo, el acetato de polivinilo, considerado no biodegradable, es degradado después de la aclimatación. No obstante, cuando contiene grupos acetilo en su estructura, la posición de esos grupos influye en su biodegradación de manera que se requieren mayores tiempos de aclimatación. El naftaleno, los ácidos minerales (HNO_3 , H_2SO_4 , entre otros) y los compuestos aromáticos, son otros ejemplos de los compuestos considerados recalcitrantes que también son susceptibles a la degradación biológica previa aclimatación (Martín, 1991).

La aclimatación de los microorganismos a nuevos compuestos químicos, está referida al tiempo que transcurre para que la biomasa sea capaz de biodegradar el nuevo material. El fenómeno que ocurre durante la aclimatación cuando una mezcla de microorganismos está expuesta al nuevo compuesto puede llevar horas, semanas o meses, dependiendo de la variedad y cantidad de inóculo utilizado.

Para que los microorganismos puedan degradar el nuevo compuesto, es necesario que dicho compuesto esté disponible de manera que las bacterias primero empiecen a generar la enzima que va a tener actividad catalítica al compuesto. Posteriormente, se requiere de un tiempo suficiente para que se incremente la población activa que va a crear la capacidad más específica para degradar el nuevo sustrato. Durante este lapso pueden presentarse cambios genéticos que pueden ser fenotípicos, donde la información permanece sin cambios, o genotípica, que muestra modificaciones genéticas que son transmitidas a las células hijas. Durante la aclimatación, es importante mantener suficientes nutrientes inorgánicos, ya que su carencia afectará la biosíntesis de las moléculas complejas (Buitrón y Capdeville, 1995).

Varios autores han concluido que la relación sustrato/microorganismo (So/Xo) es un factor importante en los experimentos batch para que se incremente la biomasa durante la remoción de un sustrato exógeno (Chudoba *et al.*, 1991 a, b). De hecho, se ha observado que la cinética de asimilación de sustrato depende de la relación So/Xo . También se ha demostrado que esta relación determina que se incremente o multiplique rápidamente la biomasa. Por esta razón, es importante considerar este parámetro cuando se estudia la degradación de compuestos recalcitrantes (Moreno *et al.*, 1999).

Es importante tomar en cuenta que el uso de cultivos mixtos facilita la degradación del nuevo compuesto, puesto que una sola especie puede no ser capaz de degradar éste y, por tanto, la aclimatación no toma lugar en el proceso de degradación (Martín, 1991; Buitrón y Capdeville, 1995).

Es bien conocido que las características estructurales de los agregados bacterianos mejoran la tolerancia de las bacterias anaerobias a los contaminantes tóxicos y también permiten a la bacteria adaptarse a la inhibición del mismo. Por eso es importante seleccionar la fuente de lodo al iniciar las pruebas de capacidad de degradación del lodo anaerobio sobre los componentes aromáticos. La adaptación de los microorganismos al tóxico es muy importante, ya que una vez adaptado la degradación procede independientemente de la fuente de lodo (Razo-Flores, 1997).

Otro problema que puede afectar la aclimatación son los cambios bruscos de pH, la alta carga orgánica o variación drástica de tóxicos. Muchos microorganismos son muy sensibles a estos cambios; ejemplo de ello son las *Pseudomonas* que mueren fácilmente por simples cambios en el medio de reacción, cosa que no sucede con las especies de *Bacillus*, que son más resistentes y dejan además esporas que contribuyen a su posterior multiplicación (Martín, 1991).

Quezada y Buitrón (1996) demostraron que el colorante diazo Rojo Ácido 151 pudo ser mineralizado en un reactor aerobio empacado operado en forma discontinua secuencial. La degradación ocurrió después de un largo periodo de aclimatación (100 días) con lodo aerobio de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales. Además, los autores observaron que el colorante fue eliminado sin formación de productos intermediarios, los cuales son usualmente tóxicos al ambiente.

Una biomasa previamente expuesta a algún colorante, es capaz de reducir más rápidamente el color en una agua residual textil que otra que no ha tenido contacto con el tóxico. Más aún si el colorante con el que estuvo en contacto la biomasa (adaptación) tuvo características químicas semejantes a los del efluente textil, se asegura mayor tolerancia a la toxicidad del agua.

Donlon *et al.* (1997) encontraron que la fase lag para la mineralización del 5-aminosalicilato (un metabolito de la reducción del colorante Naranja mordante) se acortó de 21 a 5 días después de operar a nivel laboratorio un reactor UASB de 166 a 203 días. También, Yang *et al.* (1991) incrementó las eficiencias de eliminación de color y de DQO en un 10-20 % para un reactor que fue inoculado con biomasa degradadora de colorante y de alcohol polivinílico.

1.6. Biodegradación anaerobia y aerobia de aminas aromáticas

1.6.1. Biodegradación anaerobia de aminas aromáticas

Existe limitada investigación sobre la mineralización anaerobia de aminas aromáticas y compuestos aromáticos producidos por la biotransformación de colorantes azo, con excepción de algunas aminas con grupos sustituidos hidroxilo y carboxilo que fueron completamente degradadas en condiciones metanogénicas (Field *et al.*, 1995; Tan *et al.*, 1999; Lourenço *et al.*, 2000; Kalyuzhnyi *et al.*, 2000). Aún cuando la mayoría de la información sobre su biodegradación está referida a la vía aerobia, todavía se desconoce mucho sobre las condiciones bajo las cuales la degradación es más eficiente y sobre el camino metabólico que sigue su degradación por estas dos vías, sobre todo de aquellas aminas que presentan estructuras complejas (Seshadri y Bishop, 1994; Keck *et al.*, 1997).

Razo-Flores (1997), señaló que las aminas aromáticas son menos tóxicas para los microorganismos anaerobios que sus correspondientes nitroaromáticos, quienes son 500 veces más tóxicos. La inhibición en la producción de biogás se eliminó luego que los nitroaromáticos se redujeron a aminas aromáticas, indicando una reducción de la toxicidad del componente.

Después de un largo periodo de aclimatación (150 días), el 2 y el 4-aminofenol sólo pudieron ser mineralizados anaeróbicamente. Para el caso del 2-aminofenol con lodo sin aclimatar, se requirieron 110 días para su degradación mientras que con lodo aclimatado este tiempo se redujo a 5 días. También el 5-aminosalicilato y el 3-aminobenzoato, precursores de muchos colorantes azo, son mineralizados por un consorcio metanogénico previamente adaptado a un componente aromático N-sustituido; hecho contrario a lo que se creía: que el 5-aminosalicilato sólo podía ser degradado bajo condiciones aerobias.

Pocos estudios han sido reportados sobre la ruta metabólica de aminas aromáticas bajo condiciones metanogénicas, y los que existen son incompletos. El 2-aminofenol puede ser degradado vía diaminación a fenol o por carboxilación-dihidrogenación a 3-aminobenzoato, aunque en estudios de Razo *et al.* (1996) en reactores UASB, los compuestos mencionados no fueron detectados, como intermediarios.

Razo *et al.* (1996) realizaron pruebas sobre la degradación anaerobia de la anilina, encontrando que después de más de 150 días el lodo anaerobio granular adaptado al 2-nitrofenol, no pudo mineralizar una concentración de 200 mg/l de anilina, por lo que este compuesto es considerado resistente a la biodegradación anaerobia.

El mecanismo de biodegradación de aminas aromáticas bajo condiciones anaerobias no ha sido bien estudiado y los resultados son a veces contradictorios (Kalyuzhnyi *et al.*, 2000).

De la degradación anaerobia del colorante Azo Naranja Mordente 1, en presencia de cosustrato (glucosa), se produce ácido 5-aminosalicílico y 1, 4-fenilendiamina. El primero continúa su biodegradación a CH_4 , CO_2 y NH_3 , pero el segundo es recalcitrante al proceso, requiriéndose la vía aerobia para su mineralización. La ruta metabólica propuesta por Razo-Flores (1997) se muestra en la Figura 1.12.

Seshadri y Bishop (1994) señalaron que las aminas producidas de colorantes ácidos con estructuras simples pero con diferente número y posición de grupos fenilo y sulfónico, permanecen sin cambio después del tratamiento en reactores anaerobios de lecho fluidizado.

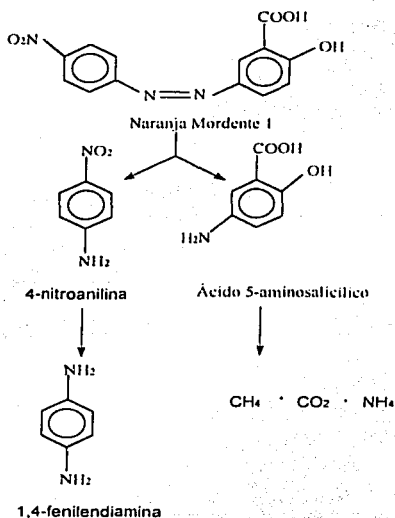


Figura 1.12. Ruta metabólica propuesta para la degradación del colorante azo Naranja Mordente 1 (Razo-Flores, 1997).

Aún cuando los reactores anaerobios UASB, son eficientes para detoxificar y algunas veces mineralizar compuestos nitroaromáticos, varias aminas aromáticas producidas de la reducción de grupos nitro, son acumuladas en el reactor, requiriéndose una etapa aerobia adicional para alcanzar su mineralización (Razo-Flores, 1997).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La anilina que es la amina más simple puede ser mineralizado bajo condiciones desnitrificantes o por sulfato-reducción. En ambos procesos se produce carboxilación de la anilina en la posición *para*, formándose el 4-aminobenzoato que es la etapa inicial para su mayor degradación. No obstante, Razo-Flores (1997) observó que un lodo granular adaptado al 4-aminobenzoato fue inestable a la carboxilación de la anilina, confirmando con ello que bajo condiciones metanogénicas la anilina es un compuesto recalcitrante.

También estudios realizados por Drzyzga y Blotevogel (1997) reportan que bajo condiciones anóxicas, la anilina producida cometabólicamente de la degradación microbiana de la Difenilamina (DPA) no fue degradada, sino que es acumulada en el medio de cultivo debido a que no es utilizada como sustrato de crecimiento, esto es contrario a lo que se reporta en la literatura (Schenel y Schink, 1991), donde se dice que en condiciones anóxicas la anilina se mineraliza vía carboxilación a aminobenzoato, luego se produce una activación por coenzima A-ligasa para producir aminobenzoil coenzima A, y finalmente hay una diaminación a benzoil coenzima A.

Zissi y Lyberatos (1996) mostraron la capacidad del cultivo *Bacillus subtilis* para biotransformar el colorante *p*-aminoazobenceno bajo condiciones desnitrificantes en presencia de glucosa (920 mg/l) como fuente de carbono y energía, y cloruro de amonio (1000 mg/l) y nitratos (210 mg/l) como fuente de nitrógeno. El proceso de desnitrificación es considerado un proceso anóxico que ocurre cuando los nitratos o nitritos son usados en lugar del oxígeno como aceptor terminal de electrones y requiere de sustrato orgánico (donador de electrones) para energía y síntesis celular. El cultivo cometabolizó el colorante produciendo anilina y *p*-fenilendiamina en cantidad estequiométrica, pero estas aminas permanecieron sin cambio debido a que las bacterias ya no pudieron metabolizarlas.

Terzis y Yuan (1997) concluyeron que el colorante diazo Azul ácido 113 y sus intermediarios (aminas aromáticas) fueron degradados anaeróbicamente usando una población microbiana aclimatada. La biotransformación de hasta 100 mg/l del colorante, requirió de glucosa en concentración de 10,800 mg/l, en tanto que la mineralización de aminas a CH₄ y CO₂ fue más lenta que la decoloración del colorante. La inhibición por las aminas aromáticas en el tanque anaerobio agitado operado a 35 ° C fue reversible, y se requirieron largos tiempos de retención hidráulico (37 días) para una exitosa degradación. La degradación del colorante comenzó con un cambio de color, de azul (diazo) a café (monoazo). Luego, se produjo la formación de aminas en baja concentración, finalizando con la asimilación metabólica de estos compuestos. Los autores sugieren que las aminas aromáticas se mineralizan de manera semejante a la biodegradación del fenol.

Por otra parte, estudios realizados por Kalyuzhnyi *et al.* (2000) sobre la biodegradabilidad anaerobia de compuestos aminoarómicos (Ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzoico (ABA) y los Ácidos 4-, y 5-aminosalicílico (AS)), con diferentes

fuentes de lodo a condiciones mesofílicas y termofílicas, mostraron que estos aminoaromáticos de estructura simple no presentaron inhibición a la actividad metanogénica acetoclástica a concentraciones de 3 a 7 g/l. Más aún, el 2-ABA, 4-ABA y el 5-AS, tuvieron efecto estimulante sobre la actividad acetoclástica del lodo de origen vacuno y sobre el lodo termofílico. Una concentración de 5-AS mayor de 5 g/l favoreció la producción de metano pero se requirió mayor tiempo de aclimatación. La actividad acetoclástica máxima específica fue de 114.2 ± 13.5 mg DQO/g SSV/día con un periodo de aclimatación de 17.7 ± 1.8 días.

El 4-AS, no fue biodegradado por ningún lodo en un periodo de 95 a 300 días, de aquí se desprende la importancia que tiene el patrón de sustitución sobre la biodegradabilidad del compuesto.

Durante la etapa inicial de degradación anaerobia del 2-, 3- y 4-ABA, se encontró que está involucrada la activación de la correspondiente aminobenzoil-CoA, pero todavía es desconocido el camino metabólico. En cultivos metanogénicos que fueron inhibidos con bromoetanosulfonato, el 2-ABA fue primero desaminado a benzoato antes de romper el anillo. La desaparición continua del 2 g/l de 2-ABA como única fuente de carbono y nitrógeno se logró con lodo aclimatado a este compuesto, alcanzando el 90 % de remoción en un tiempo hidráulico de 2 días en un reactor UASB.

1.6.2. Biodegradación aerobia de aminas aromáticas

En procesos aerobios las aminas aromáticas son usualmente biodegradadas primero, por incorporación del oxígeno molecular en el anillo aromático por medio de enzimas mono o dioxigenasas previa al rompimiento del anillo, y, a continuación, el oxígeno sirve como un aceptor terminal de electrones con los equivalentes reductores generados durante la oxidación de la molécula aromática. El mecanismo común que sigue la mineralización de componentes aromáticos es la hidroxilación y rompimiento del anillo por enzimas no específicas (O'Neill, *et al.*, 2000)

La presencia de grupos amino donadores de electrones facilita el ataque electrofílico de los aromáticos, por esta razón las aminas aromáticas simples como la anilina y el aminotolueno son biodegradados por lodo aerobio (Gheewala y Annachhatre, 1997).

Las aminas bifénlicas y naftílicas y los aminobencen-sulfonatos y o-aminonatisulfónicos, productos de la reducción de colorantes azo, pueden ser biodegradados por lodos activados, cultivos enriquecidos aeróbicamente o por bacterias aeróbicas aisladas (Field *et al.*, 1995). Por ejemplo, los compuestos como el ácido 6-aminonaftaleno 2-sulfónico, son totalmente degradados, por un consorcio aeróbico (O'Neill *et al.*, 2000).

1.6.2.1. Acoplamiento oxidativo de aminas aromáticas

Muchas aminas aromáticas y compuestos aromáticos presentan acoplamiento oxidativo (polimerización) en ambientes aerobios, lo que dificulta su biodegradación requiriéndose largos tiempos para que la población bacteriana mixta adquiera su habilidad degradativa. En este contexto, cabe recordar que los fenoles con grupos hidroxilo substituidos en la posición *orto*, particularmente los trihidroxibencenos son extremadamente susceptibles a las reacciones de polimerización. Así mismo los grupos amino e hidroxilamino que se generan de la reducción de contaminantes nitroaromáticos presentan sitios reactivos que facilitan la polimerización.

Las aminas aromáticas productos de la reducción de colorantes sulfonados como los aminobencen-sulfonatos y los aminonaftalensulfonatos son mineralizados aeróbicamente, pero cuando estos productos contienen un grupo hidroxilo en posición *orto* con respecto al grupo amino, entonces el compuesto *o*-aminohidroxi-naftaleno sulfonato lleva a cabo reacciones de autooxidación en presencia de oxígeno (Field *et al.*, 1995). Es de considerar que todavía se desconoce mucho acerca de la constitución y estabilidad de la autooxidación de los productos formados en ambientes aireados a pH neutro (Kudlich *et al.*, 1999).

Las aminas aromáticas son compuestos susceptibles a la formación de reacciones de acoplamiento; en particular algunas aminas aromáticas que resultan de la reducción de colorantes son potencialmente susceptibles a polimerizarse, generando, ya sea productos coloreados, o la formación de precipitados que son más difíciles de biodegradar por la pobre asimilación de polímeros no hidrolizables o por la baja disolución de contaminantes altamente apolares (Field *et al.*, 1995, Coughlin *et al.*, 1997).

Kudlich *et al.* (1999) demostraron que los productos de la reducción de los colorantes azo, los *o*-aminohidroxi-naftalenos, presentan reactividad química sensible al oxígeno y ésta depende de los patrones de sustitución. Además, es conocido que las aminas aromáticas dirigen reacciones de adición nucleofílica, las cuales pueden conducir a la precipitación de los productos formados por autooxidación, y entonces reducir la toxicidad de algunos compuestos azoxy que también pueden formarse durante la autooxidación.

El ácido sulfanílico producto de la biotransformación del colorante Naranja 1 fue polimerizado en cultivos aerobios enriquecidos. El aminofenol se autooxidó rápidamente, en tanto el 4-cloro-2-aminofenol, a pH de 6.8, fue oxidado a un polímero oscuro no biodegradable. Es conocido que muchas aminas aromáticas son rápidamente polimerizadas por enzimas como las peroxidasas, laccasas y tirosinasas. Por ejemplo, el catecol, bajo condiciones alcalinas suaves, es polimerizado, a un compuesto oscuro (Field *et al.*, 1995).

Knapp y Newby (1995) observaron que a causa de la presencia de oxígeno del aire, se produjo la oxidación microbiana espontánea de los productos formados (aminas aromáticas) de la decoloración anaerobia de un efluente textil contaminado principalmente con Ácido etilbenceno nitrado y el colorante diazo Amarillo Clorazol. El cambio de color sucedió a lo largo de varias semanas de exposición, notándose que en la superficie del tubo se formó un color verde oscuro, más abajo de esta capa se presentó un tono de rojo a café y en la base conservó el color característico amarillo paja del efluente decolorado.

O'Neill *et al.* (2000) mostraron que las aminas (ácido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico, ácido 1,7-diamino-8-nafto-3,6-disulfónico y *p*-diamino-benceno) producto de la reducción anaerobia de un efluente textil simulado conteniendo el colorante reactivo rojo complejo (con grupos sustituidos de -OH, -SO₃, -COOH y -Cl), y Rojo Proción H-E7B, fueron recalitrantes al proceso, pero por vía aerobia se degradaron a compuestos simples muy polares como aldehídos y ácidos carboxílicos.

Por otra parte, la degradación aerobia de las aminas formadas por la reducción de los colorantes Amarillo Mordente 10 (MY10) y 4-fenilazo fenol (4-PAP), fue estudiada en viales serológicos por Tan *et al.*, 1999. Ellos mostraron que las aminas, ácido 5-aminosalicílico (5-AS) y el ácido sulfanílico (SA) productos de la reducción del MY10 (en presencia de etanol y extracto de levadura), fueron biodegradados por un lodo anaerobio granular enriquecido que estuvo expuesto a compuestos de estructura similar. Pruebas abióticas indicaron que sólo el 5-AS presentó alguna degradación química causada por autooxidación. Los autores encontraron que de las dos aminas, el 4-aminofenol (4-AP) y la anilina, producto de la reducción del 4-PAP (en presencia de etanol y extracto de levadura), sólo la anilina se mineralizó completamente, pero el 4-AP desapareció a causa de la autooxidación.

En este mismo estudio, pruebas de biodegradación anaerobia de las cuatro aminas indicaron que ninguna se degradó después de 100 días. No obstante, se detectó metano aún en presencia de oxígeno, que seguramente fue debido a la formación de micronichos anaerobios en el lodo granular. Bajo condiciones de anaerobiosis/aerobiosis, sólo el 5-ASA y el 4-AP no fueron recuperados estequiométricamente, y esto puede ser atribuido a la autooxidación que pudo ocurrir entre el muestreo y el análisis. El 5-ASA se autooxidó más lentamente que el 4-AP, a causa de la presencia de grupos hidroxilo que tienden a autooxidarse en presencia de oxígeno.

Finalmente Tan *et al.* (1999) mencionan la degradación aerobia de aminas sulfonadas y otros metabolitos que se forman de la degradación anaerobia de efluentes industriales contaminados con colorantes azo sulfonados, es más problemática y requiere de mayor investigación.

1.7. Procesos secuenciales anaerobios/aerobios

La biodegradabilidad de los compuestos xenobióticos, se puede alcanzar mediante el uso de una población heterogénea de microorganismos que estén suficientemente aclimatados al nuevo contaminante que es de difícil biodegradación. Los colorantes azo, en particular los de tipo disperso, son compuestos orgánicos complejos que presentan alta resistencia a la biodegradación, entonces es necesario generar una biomasa activa que tenga la capacidad para degradar la estructura compleja de estos compuestos.

A este respecto, y aún cuando se han realizado muchos estudios sobre la reducción de los colorantes azo, la degradación completa de éstos todavía está siendo estudiada, de manera que se desconoce mucho sobre el destino que sigue tanto su biotransformación como su mineralización completa en el ambiente natural.

La mayoría de los estudios han sido realizados utilizando algunos microorganismos aislados que logran, hasta cierto punto, degradar algún tipo de colorante. Algunos de ellos, como es el caso del hongo *Pyricularia oxysae* logran suficiente mineralización del colorante, mientras que muchos de ellos, sólo alcanzan a reducir la ligadura azo, liberando a la fase acuosa intermediarios aromáticos que son generalmente más tóxicos que el mismo colorante.

Por lo anterior, muchos investigadores coinciden en que es más conveniente usar consorcios microbianos anaerobios y aerobios para degradar colorantes azo. El estudio de un sistema secuencial anaerobio-aerobio permitirá acoplar la acción de ambos tipos de bacterias, con lo cual será posible alcanzar su completa mineralización.

O'Neill *et al.* (2000) trató un agua residual simulada, utilizando el colorante reactivo Rojo Procion H-E7B, que es un colorante diazo con estructura muy compleja por la presencia de naftoles y grupos substituidos sulfonatos, hidroxilo y cloros. La biotransformación del colorante se logró en un reactor anaerobio UASB, operado a 35 °C y en presencia de ácido acético y almidón como cosubstratos. El colorante fue biotransformado y las aminas aromáticas fueron mineralizadas en un sistema aerobio constituido por un reactor aerobio y un sedimentador. El tiempo de retención hidráulico (TRH) en el orden señalado fue de 24, 16 y 3 horas respectivamente.

Para el tratamiento aerobio, los autores utilizaron el efluente anaerobio y lodo activado de una planta de lodos activados que trata aguas residuales municipales. Se adicionaron nutrientes, sales minerales y una mezcla de cosubstratos como peptona, extracto de carne y urea. Esto permitió que las aminas contenidas en el efluente anaerobio fueran convertidas completamente a componentes altamente

polares no aromáticos. La mineralización de nitrógeno orgánico confirmó la degradación de las aminas (Tabla 1.15).

Rajaguru *et al.* (2000) aplicaron un sistema integrado para degradar varios colorantes azo sulfonados como el Naranja ácido 10 (100 mg/l), Negro amido 10 B (110 mg/l), Rojo Directo 4BS (200 mg/l) y Rojo Congo (200 mg/l). Los colorantes fueron biotransformados anaeróbicamente en presencia de glucosa como cosustrato utilizando una columna de lecho fijo de flujo ascendente (soporte de plástico de 2 mm de diámetro) y lodo inóculo procedente de un suelo contaminado con efluente textil.

La etapa aerobia fue realizada en un tanque agitado, utilizando el mismo lodo de la etapa anaerobia. El lodo inóculo estuvo constituido por cuatro especies de *Pseudomonas*. El tiempo de retención hidráulico (TRH) del sistema completo fue de 3 días y se operó a temperatura ambiente. Al agua residual sintética con el colorante, se le adicionó medio mineral libre de nitrógeno, glucosa (5,000 mg/l) y extracto de levadura (200 mg/l). Las aminas aromáticas fueron cuantificadas por un método colorimétrico usando como estándar anilina o bencidina. (Tabla 1.15 y 1.16).

La mineralización de colorantes azo también puede ser hecha en sistemas integrados anaerobio-aerobio en un solo reactor. Tan *et al.* (1999) realizaron la biodegradación completa de los colorantes Amarillo Mordente 10 (180 mg/l) y 4-fenilazofenol (60 mg/l) en botellas serológicas de 117 y 309 ml respectivamente. El lodo inóculo estuvo constituido de lodo anaerobio granular combinado de dos reactores anaerobios y sedimento aerobio de un río que recibe descargas industriales contaminadas con compuestos sulfonatos.

Al agua residual sintética se le adicionó medio mineral, extracto de levadura y etanol como cosustrato (portador de los equivalentes reductores para el rompimiento de la ligadura azo). Las botellas fueron incubadas anaeróbicamente a 30 °C con agitación y, posteriormente, el lodo granular fue expuesto a oxígeno.

En la fase anaerobia los colorantes azo fueron biotransformados con acumulación de aminas aromáticas. Algunas de éstas fueron degradadas por bacterias facultativas presentes en el lodo granular, otras, como el ácido 5-aminosalísílico (5-ASA) y el ácido sulfanílico (SA), procedentes del colorante Amarillo Mordente 10, requirieron de la adición de cultivos enriquecidos aerobios para su biodegradación. Pudo notarse una lenta autooxidación para el 5-ASA, pero el 4-aminofenol, una amina del colorante 4-fenilazofenol se autooxidó rápidamente. Los autores mencionan que la 5-ASA y el 4-AP no fueron recuperados estequiométricamente debido, posiblemente, a que durante el periodo de muestreo y análisis estos compuestos se autooxidaron.

Tabla 1.15. Sistema acoplado anaerobio-aerobio para la biodegradación completa de colorantes azo en reactores separados.

COLORANTE AZO	INÓCULO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES	RESULTADOS PRINCIPALES	REFERENCIAS
Rojo Proción H-E7B (Diazo de estructura compleja, presencia de naftoles y grupos sulfonato, hidroxilo y cloro	<p>ETAPA ANAEROBIA</p> <p>Reactor UASB con lodo de una planta procesadora de papel. Operación a 35 °C por 211 días, en presencia de ácido acético y almidón. TRH de 24 horas. Concentración de colorante de 450 mg/l. Carga orgánica de 3.34 kg DQO/kg SVT-d</p> <p>ETAPA AEROBIA</p> <p>Efluente anaerobio a partir del día 171 (507 mg DQO/l)</p> <p>Lodo aerobio con medio basal y mezcla de cosubstratos como peptona (4,800 mg/l), extracto de carne (900 mg/l) y urea (210 mg/l). Se realizaron análisis de HPLC, UV-VIS, y Nitrógeno orgánico total</p>	<p>El colorante fue biotransformado con una remoción de DQO de 72.9 %.</p> <p>La remoción de DQO en el reactor anaerobio fue del 11.9 %.</p> <p>La remoción de DQO en el proceso acoplado alcanzó en promedio el 84.8 %.</p> <p>La eliminación de nitrógeno orgánico total en el reactor aerobio confirmó la mineralización de las aminas aromáticas.</p> <p>No se indican tiempos de biotransformación del colorante ni de la degradación de aminas</p>	O'Neill <i>et al.</i> , 2000
<p>Naranja Ácido 10 (OG) (100 mg/l)</p> <p>Negro amido 10 B (AB) (diazo, 110 mg/l)</p> <p>Rojo Directo 4BS (DR) (diazo, 110 mg/l)</p> <p>Rojo Congo (CR) (diazo, 200 mg/l)</p> <p>Todos los colorantes fueron sulfonados con al menos un grupo naftol, nitro, amino hidroxilo y metilo</p>	<p>ETAPA ANAEROBIA</p> <p>Lodo de suelo contaminado con efluente textil. Pruebas con colorantes por separado en Columna empacada con piezas de plástico de 2 mm de diámetro. Presencia de glucosa (5,000 mg/l) y extracto de levadura (200 mg/l).</p> <p>ETAPA AEROBIA</p> <p>Tanque agitado usando lodo anaerobio de etapa anaerobia. El lodo tuvo cuatro especies de <i>Pseudomonas</i>. La operación de los reactores fue a temperatura ambiente. Los colorantes se determinaron espectrofotométricamente y las aminas se analizaron colorimétricamente usando anilina o benzidina como estándar.</p>	<p>Los colorantes fueron biotrasformados anaeróbicamente a aminas aromáticas, y éstas se mineralizaron en la etapa aerobia.</p> <p>Las tasas máximas de eliminación de color (mg/l-d) fueron de :</p> <p>OG: 60.9 AB: 51.3 DR: 112.5 CR: 134.9</p> <p>Menos del 40 % de colorante fue recuperado como aminas</p>	Rajaguru <i>et al.</i> , 2000

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.16. Sistema acoplado anaerobio-aerobio para la biodegradación completa de colorantes azo en un solo reactor.

COLORANTE AZO	INOCULO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES	RESULTADOS PRINCIPALES	REFERENCIAS
<p>Amarillo Mordente 10 (MY10) (180 mg/l)</p> <p>4-fenilazofenol (PAP) (60 mg/l)</p>	<p>Botellas serológicas de 117 y 309 ml. Lodo inóculo combinado: granular anaerobio y sedimento aerobio de un río que recibe descargas contaminadas con componentes sulfonados.</p> <p>El agua residual sintética estuvo compuesta de nutrientes, sales minerales, colorante, extracto de levadura y etanol como cosustrato.</p> <p>Primero se realizó incubación anaerobia a 30 °C con agitación y luego el medio fue expuesto al oxígeno.</p> <p>El colorante y las aminas aromáticas se detectaron espectrofotométricamente a su máxima longitud de onda. Análisis de HPLC también fueron realizados</p>	<p>En la fase anaerobia los colorantes se biotransformaron a aminas aromáticas. Algunas de estas se mineralizaron en medio aerobio y otras como el ácido 5-aminosalicílico y el ácido sulfanílico, procedentes del colorante MY10 requirieron de cultivos enriquecidos (lodo previamente expuesto a compuestos aromáticos sulfonados).</p> <p>En controles estériles ninguna reducción ocurrió del MY10.</p> <p>Se observó formación de metano aún en presencia de oxígeno, esto es consecuencia de la presencia de micronichos anaerobios donde todavía puede ocurrir la reducción del colorante.</p> <p>Debido a la rápida autooxidación de la amina 4-aminofenol (procedente del PAP), ésta no fue muy susceptible a la biodegradación</p>	<p>Tan <i>et al.</i>, 2000</p>

Fonseca y Buitrón (2002) investigaron la factibilidad del uso de un solo tanque para mineralizar el colorante azul disperso 79. Se empleó un reactor SBR anaerobio/aerobio. El reactor se aclimató en 20 días, tiempo después del cual se obtuvieron eficiencias de eliminación del AD79 entre 79 y 92 % y porcentajes de mineralización de 48 %. La tasa de degradación específica del colorante fue de 2.5 a 10.8 mg AD79/g SST-d.

El uso de procesos biológicos integrados está actualmente siendo investigada para biodegradar compuestos fenólicos multihalogenados. A la fecha con estos estudios, se ha demostrado que los microorganismos anaerobios inducen su reducción. Sin embargo, ésta clase de microorganismos no presenta habilidad para completar la mineralización de los compuestos parcialmente degradados (biotransformados) y, por tanto, también se ha demostrado ampliamente que los microorganismos aerobios pueden ser utilizados para degradar compuestos no halogenados o muy poco halogenados, por lo que una alternativa para tratar este tipo de compuestos puede ser la aplicación de procesos secuenciales.

En la actualidad existe información muy limitada sobre a) el entendimiento profundo de la forma de acoplar un sistema secuencial, b) el conocimiento de la cinética de biodegradación de colorantes monoazo, particularmente para el tipo disperso, en ambos reactores aislados e integrados y c) el estudio de la acumulación de toxicidad por los intermediarios formados, por lo que se requiere realizar estudios que contribuyan al conocimiento de la capacidad degradativa de los microorganismos hacia compuestos xenobióticos. Además, es indispensable investigar el comportamiento del proceso de biodegradación de colorantes azo dispersos cuando se usan reactores secuenciales anaerobio-aerobio con biomasa fija (biofiltro) ya que este campo aún no son bien entendidos los procesos que ocurren durante su decoloración y mineralización.

1.8. Sistemas de biomasa fija usados en la biodegradabilidad de colorantes azo

Los reactores de biomasa fija tienen numerosas ventajas respecto a los de biomasa suspendida para la remoción de compuestos xenobióticos como es el caso de los colorantes. La biopelícula que se desarrolla en el soporte es de naturaleza heterogénea y su crecimiento es relativamente lento, lo que permite a las bacterias conservar su actividad frente a los contaminantes de difícil degradación. Los fermentos y enzimas extracelulares que generan las bacterias para degradar este tipo de compuestos son formados más rápidamente que en los reactores de biomasa suspendida, lo que permite a los microorganismos incrementar su acción metabólica.

Varios autores, han investigado y concluido que el uso de reactores de biomasa fija es más eficiente para la remoción de compuestos xenobióticos que los de biomasa suspendida (Jiang y Bishop, 1994; Zhang *et al.*, 1995; Field *et al.*, 1995; Quezada *et al.*, 2000) Las diversas poblaciones que crecen en la biopelícula pueden degradar diversos substratos en diferentes sitios dentro de la misma. Además, en este tipo de sistemas la degradación de los compuestos no tóxicos se realiza más rápidamente que la de los compuestos tóxicos, permitiendo que éstos penetren hasta la base de la biopelícula, donde, por las condiciones anóxicas/anaerobias que existen y por su permanencia, se reducirán, y con el tiempo muchos de los microorganismos se adaptarán al compuesto tóxico (Zhang *et al.*, 1995).

Fu *et al.* (1994) encontraron que la remoción de DQO con biomasa suspendida fue inhibida por el colorante A07 (Naranja ácido 7), pero no hubo inhibición en sistemas de película fija. Asimismo, ellos señalan que el colorante AR14 (Rojo ácido 14) no pudo ser removido aeróbicamente por la biopelícula formada en un biodisco a una concentración de 5 mg/l, pero observaron remoción del 30% cuando se incrementó la concentración a 25 mg/l. El mecanismo causante del incremento en la remoción pudo ser la estimulación al incrementarse la biomasa, o que el colorante sirvió como substrato extra; es decir como fuente de carbono y energía.

Zhang *et al.* (1995) encontraron que los colorantes AO10 (Naranja ácido 10) y AR14 se removieron arriba del 60% pero sólo cuando el oxígeno disuelto (OD) del líquido se mantuvo a menos de 1 mg/l. Para valores mayores, no ocurrió ninguna degradación. La estructura de los colorantes influyó sobre el comportamiento de la biodegradación. Además, la presencia de grupos sulfonatos y la complejidad de las estructuras dificultaron la degradación por vía aerobia. Los autores también hallaron que el efecto de inhibición de los colorantes que estudiaron fue mucho menor en un sistema de biomasa fija que en uno de biomasa suspendida.

El efecto tóxico o inhibidor de los colorantes AO7 y AR14 sobre la actividad de biopelículas, fue estudiado por Fu *et al.* (1994) encontrando que el colorante AR14 resultó más tóxico que el AO7. Los autores notaron que la biopelícula que recibe substrato tóxico crece más rápido a causa de que éste puede penetrar a mayor profundidad antes de ser degradado. Ellos también, estudiaron el efecto del compuesto tóxico azida de sodio (NaN_3) sobre la actividad de la biopelícula, encontrando que concentraciones menores de 10 mg/l estimulaban la tasa de respiración, pero concentraciones de 10 a 25 mg/l ya eran tóxicas a la biopelícula. Además, la adición de concentraciones mayores de 50 mg/l, causó la muerte inmediata de protozoarios y rotíferos. No obstante, con concentraciones de 1,000 mg/l, la biopelícula todavía permaneció activa después de 24 horas, con lo que se confirma el hecho de que las biopelículas pueden resistir mayores concentraciones de tóxicos que los microorganismos suspendidos.

Por mediciones de microperfiles de oxígeno, se encontró que usualmente en la base de la biopelícula existen capas anóxicas/anaerobias, lo que facilita la degradación de compuestos tóxicos. Además, se pudo observar que la ligadura azo, se redujo fácilmente bajo condiciones anaerobias.

La degradación del colorante AR14 (no degradable aeróbicamente) probablemente inició en la capa anóxica de la biopelícula y posteriormente en la capa superficial fueron biodegradados los productos intermedios formados de la biotransformación, aunque los detalles del mecanismo de la mineralización del colorante aún no han sido investigados. Los autores concluyeron que películas más profundas de cerca de 700 μm son aeróbicamente más activas comparadas con películas más delgadas (entre 100 a 200 μm) de reactores que no reciben compuestos tóxicos.

1.9. Biofiltros operados en SBR para tratar aguas residuales industriales

Muchas aguas residuales generadas por la industria presentan características variables tanto en cantidad como en calidad. Esto hace que los sistemas convencionales de tratamiento de aguas no puedan adaptarse a los cambios drásticos de volumen y presencia de compuestos orgánicos inhibidores tan comunes en este tipo de aguas. Un procedimiento que puede adaptarse muy bien a estos cambios es el uso de reactores discontinuos secuenciales operados en SBR (Sequencing Batch Reactor). Estos reactores tienen la capacidad de operar en ciclos adaptándose muy bien a las variaciones de carga de las descargas industriales, lo que permite degradar tóxicos como los colorantes azo (Lourenço *et al.*, 2000; Panswad *et al.*, 2000; Quezada *et al.*, 2000; Buitrón y Ortiz, 1998) o nutrientes como fósforo o nitrógeno de aguas residuales municipales (Wilderer, 1991).

Los reactores SBR están orientados en función del tiempo, donde el flujo, el mezclado, la aireación y el volumen del reactor son variables de acuerdo con una estrategia de funcionamiento periódico y no en función del espacio, como sucede en el caso de los procesos de lodos activados. La forma de operación permite la selección apropiada de organismos degradadores de compuestos recalcitrantes.

Los cultivos que se desarrollan están constituidos por una mezcla de microorganismos que pueden encontrarse en forma suspendida o en forma de biopelícula. La presencia de una variedad de microorganismos va a depender de la estrategia de operación que se siga, así por ejemplo, para la remoción de carbón orgánico, reducción de sólidos suspendidos y reducción biológica de fósforo es importante investigar los tiempos necesarios para que coexistan cuatro clases de organismos: microorganismos desnitrificantes, microorganismos fermentadores y acumuladores de fósforo, microorganismos heterótrofos y autótrofos. La flexibilidad en la operación de los reactores SBR, permite alcanzar

el objetivo del tratamiento, pero es necesario para tratar aguas residuales industriales, realizar estudios previos de tratabilidad para determinar los tiempos apropiados de operación (Ketchum, 1997).

El diseño de este tipo de reactores generalmente se realiza usando tanques múltiples colocados en paralelo. En estos reactores, se distinguen usualmente cinco fases por cada ciclo de operación: llenado, tiempo de reacción, sedimentación, descarga y tiempo muerto. El reactor se llena durante un periodo dado, y enseguida, se pone a funcionar como un reactor en lotes; posteriormente, su contenido se deja sedimentar y después se descarga, entonces se deja reposar un tiempo breve para luego iniciar un nuevo ciclo de operación.

Con el reactor operado en SBR, es posible simular cualquier sistema de lodos activados, desde el proceso de contacto-estabilización, hasta el sistema de aireación prolongada. Cada tanque efectúa las funciones de igualación, aireación y decantación en una secuencia respecto al tiempo.

Los sistemas de biopelícula fija operados en SBR, son procesos que mantienen alta densidad celular, sostienen cultivos de lento crecimiento (autótrofos) y pobre sedimentación, y permiten que la biomasa se distribuya bien en el soporte. En estos reactores, el agua residual es típicamente recirculada durante la fase de reacción (Irvine, 1991; Woolard, 1997).

El control del sistema se puede llevar a cabo a través de captadores de nivel, de temporizadores o por medios computarizados. La purga de los lodos generados se hace al final de la fase de reacción o de decantación. La operación ocurre tanto en fase aerobia como anaerobia. Cuando el oxígeno no está presente, los nitratos servirán como aceptores de electrones y reacciones biológicas anóxicas degradarán el sustrato. Finalmente, tendrán lugar reacciones anaerobias o de fermentación una vez que el oxígeno y los nitratos, como aceptores de electrones, hayan sido eliminados (Ketchum, 1997).

Son varias las ventajas que presentan los sistemas SBR con respecto a los procesos convencionales (lodos activados y sus diferentes variantes), entre ellas se tiene:

- a) Establecimiento de consorcios de microorganismos estables y con altos rendimientos.
- b) Flexibilidad en la conducción de su operación: con estos procesos la degradación de los contaminantes, se realiza en función del tiempo. En caso de haber un choque de concentración (aporte puntual de un compuesto tóxico), se puede prolongar la duración del tratamiento.
- c) Se disminuyen los costos de inversión, ya que el mismo tanque sirve de reactor y de sedimentador.

- d) Se mejora la decantación de la biomasa, debido a la operación cíclica del reactor. Los índices malos de decantación, si es que existen, son menores que los que presentan los procesos continuos.

Aunque ya existen muchas aplicaciones de estos procesos para aguas residuales industriales, su uso para efluentes textiles todavía se encuentra en su fase de investigación.

Quezada *et al.* (2000) reportan la degradación del colorante diazo Rojo ácido 151 y de un efluente textil con mezcla de colorantes del tipo básico, en un biofiltro aerobio. Los autores señalan que los sistemas periódicos son una buena alternativa para aclimatar microorganismos a aguas residuales como las textiles. Ellos encontraron que el consorcio pudo degradar el color entre 60 y 99 % para concentraciones de color que variaron de 25 a 50 mg/l. El carbono se mineralizó a CO₂ en un 73 % y la tasa máxima de remoción fue de 288 mg/l-d. En el efluente textil se alcanzó una eficiencia de remoción de DQO del 67 al 97 % y se pudo tratar una máxima concentración de DQO de 2,000 mg/l sin ningún problema de desprendimiento de biomasa o producción de espuma.

Una agua residual textil sintética con el colorante reactivo Violeta Remasol Brillante 5R fue tratada por Lourenço *et al.* (2000). Los autores utilizaron dos reactores de biomasa suspendida operados en SBR con fases secuenciales anaerobia/aerobia. En la fase anaerobia, sin presencia de cosustrato y a temperatura de 22- 27 °C, el colorante se biotransformó en un 90% para una concentración de 90 mg/l. Bajo condiciones de desnitrificación, se observó disminución en la decoloración de 90 a 70 %. De igual manera, la disminución en el tiempo de retención celular (TRC) de 15 a 10 días, redujo significativamente tanto la concentración de sólidos suspendidos volátiles como la eficiencia de decoloración. Al volver al TRC de 15 días, el proceso fue recuperado. En la fase aerobia, las aminas aromáticas formadas no fueron mineralizadas completamente, por lo que los autores sugieren mayor investigación.

Panswad *et al.* (2000) estudiaron la remoción de color de una agua residual sintética conteniendo el colorante reactivo diazo Negro Remasol (10-80 mg/l) y nutrientes como fósforo y nitrógeno, entre otras sales. Ellos utilizaron un reactor de biomasa suspendida operado en SBR e inoculado con una mezcla de a) lodo de un tanque de aereación extendida que trata aguas residuales municipales y b) dos cultivos, uno de organismos acumuladores de fósforo (PAOs), esto es, *Pseudomonas fluorescens*, y otro de *Acinetobacter culcoaceticus*. Las fases probadas en el reactor fueron anóxicas+anaerobias/aerobias. Lourenço *et al.* (2000), también utilizó un reactor SBR en dos etapas anaerobia y aerobia para biodegradar el colorante Violeta Remasol Brillante 5R. Sus resultados se presentan en la Tabla 1.17.

La mejor decoloración fue alcanzada en la etapa anóxica+anaerobia. El fósforo se removió en más del 90 % en el sistema anóxico+anaerobio/aerobio, mientras que sólo el 50 % fue eliminado en el sistema aerobio. El tiempo de contacto anaerobio, el tipo de sustrato y las concentraciones de colorante mayores de 80 mg/l, no tuvieron efecto significativo sobre la remoción biológica de fósforo.

Tabla 1.17. Sistema acoplado anaerobio/aerobio operado en SBR, para la remoción de un colorante reactivo

COLORANTE AZO	INÓCULO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	RESULTADOS PRINCIPALES	REFERENCIAS
Violeta Remasol Brillante 5R Colorante reactivo con grupos sulfonados, un naftol y presencia de Cu	<p>ETAPA ANAEROBIA</p> <p>Lodo aerobio de un Sistema de lodos activados que recibe aguas domésticas e industriales. Reactor de 1L, operado en SBR con 13 horas de reacción. Se usó colorante (90 mg/l) y almidón previamente hidrolizados bajo condiciones alcalinas y a alta temperatura. La alimentación se preparó con agua de la llave.</p> <p>ETAPA AEROBIA</p> <p>Lodo aerobio de un Sistema de lodos activados que recibe aguas domésticas e industriales. Reactor de 1L, operado en SBR con 8 horas de aireación. Efluente del reactor anaerobio</p> <p>Temperatura de operación del Sistema de 22-27 °C, con ciclos de 24 horas. La medición del color de muestras centrifugadas se hizo espectrofotométricamente. Los SST y DQO se determinaron de acuerdo con APHA, 1995. Análisis de HPLC también fueron realizados para el colorante y sus subproductos de reducción.</p>	<p>El 90 % de color se eliminó biológicamente. El fenómeno de adsorción no fue significativo.</p> <p>La disminución del TRC, disminuyó la decoloración. La causa se atribuyó a la baja concentración de biomasa.</p> <p>Con bajos valores de ORP (-350 a -400 mV) se obtuvo mejor decoloración.</p> <p>Cuando se alimentó el reactor con 45-60 mg/l de nitratos, se disminuyó la biotransformación de colorante de 90 a 70 %.</p> <p>En presencia de nitratos, primero éstos deben ser reducidos antes de que empiece la reducción de color. Lo anterior es por la competencia de los equivalentes reductores formados durante la fase anaerobia.</p> <p>La amina con anillo bencénico fue más fácilmente eliminada, que la que tuvo el grupo Naftaleno. La pobre remoción de ésta última puede ser debido a que el tiempo de aireación de 8 horas no fue suficiente para tener una población más activa.</p>	Lourenço <i>et al.</i> , 2000

1.10. Legislación ambiental para colorantes azo y sus intermediarios.

La protección a la salud y al ambiente sobre el uso, manejo y destino de colorantes azo y sus intermediarios es de interés mundial actual, esto es a causa del riesgo potencial de varios de ellos y sus metabolitos aromáticos, considerados principalmente éstos últimos ser cancerígenos y mutagénicos (Chung, 1983; Chung *et al.*, 1997). A causa del efecto tóxico de las aminas aromáticas que se generan de la reducción de muchos colorantes azo, se ha originado que países como Alemania y Holanda entre otros, ya exista mayor control de la calidad de las descargas de agua residual textil contaminadas con colorantes azo (Gähr *et al.*, 1994; Borrós *et al.*, 1999).

1.10.1. Normatividad mexicana

En México, aunque no hay actualmente un valor máximo permisible para el color, ya existe preocupación por eliminarlo de las aguas residuales origen textil. La razón es que muchos de estos colorantes no son biodegradados en los sistemas de tratamiento de tipo convencional, causando problemas operativos que interfieren con la eficiencia del proceso biológico, además de que su presencia en el ambiente crea efectos adversos al hombre y a los microorganismos acuáticos.

Actualmente la Normatividad Mexicana representada por las Normas oficiales Mexicanas NOM-001.ECOL-1996 y NOM-002-ECOL-1996, que substituyeron a la Norma Oficial Mexicana NOM-PA-CCA-014/93, no contemplan el color en las aguas residuales industriales y municipales, sino que fijan condiciones particulares de descarga. Lo anterior, representa una preocupación ya que se descuida la protección al ambiente de sustancias tóxicas como son algunos de los colorantes azo y sus productos de reducción, cosa que no sucede en países desarrollados que consientes del problema, prohibieron la descarga de aguas contaminadas con color y limitaron la presencia de compuestos orgánicos aromáticos y halogenados, además de evitar el uso de materias primas peligrosas para la producción de colorantes azo.

Es importante mencionar que la ausencia de color en el agua residual textil tratada, no garantiza que no haya "sustancias tóxicas", por lo que es conveniente asegurarse que se llevó a cabo la degradación de los productos intermediarios resultado de la reducción de los colorantes azo. Esto debería considerarse en la en la nueva normatividad mexicana.

En la Tabla 1.18, se muestran los parámetros y los límites permisibles para la descarga de agua residual de la industria textil mexicana. Las condiciones particulares de descarga, podrían ser fijadas de acuerdo con la NOM-PA-CCA-014/93, vigente hasta el 7 de enero de 1997, a partir de entonces las condiciones particulares se rigen con la NOM-001.ECOL-1996, salvo en los casos en que esté

clasificado el cuerpo receptor o exista un estudio de clasificación, o cuando se declare emergencia ecológica (descarga de sustancias tóxicas).

Tabla 1.18. Parámetros y límites permisibles para las descargas de agua residual de la industria textil mexicana, que actualmente sigue vigente.

PARAMETROS	Límites máximos permisibles	
	Promedio diario	Instantáneo
pH (unidades de pH)	6 - 9	6 - 9
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/l)	100	120
Demanda química de oxígeno (mg/l)	200	240
Sólidos sedimentables (ml/l)	1.0	1.2
Grasas y aceites (mg/l)	20	30
Sólidos suspendidos totales (mg/l)	100	120
Cromo (mg/l)	1.0	1.2
Sulfuros (mg/l)	0.2	0.4
Fenoles (mg/l)	0.1	0.2
Coliformes totales (como Número más probable por 100 ml) para aguas residuales de proceso	1,000	1,000

Fuente: Diario Oficial de la Federación, 18 de octubre de 1993 (vigente hasta el 7 de enero de 1997).

Otros parámetros como cobre, color, fósforo total, sólidos disueltos totales, temperatura, compuestos tóxicos orgánicos y unidades de toxicidad aguda con *Daphnia magna*, pueden ser fijados si se consideran nocivos para el cuerpo receptor.

En el Diario Oficial de la Federación, 24 de junio de 1996 y 30 de abril de 1997, se emitió y modificó la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 que establece los límites máximos permisibles en aguas y bienes nacionales: Está es actualmente vigente y se aplica para proteger su calidad y posibilitar sus usos. Es decir, dependiendo del uso del cuerpo receptor, a los responsables se les fijan los parámetros y límites máximos permisibles para contaminantes básicos.

1.10.2. Normatividad en otros países.

Con la formación, en 1974 de la Asociación Ecológica y Toxicológica de la Industria de colorantes (ETAD, por sus siglas en inglés), se estableció en cooperación con el gobierno Suizo, la reducción del daño ambiental y la protección a los consumidores por el impacto toxicológico que causan sus productos (Anliker, 1979).

En Gran Bretaña, se aplica la Normatividad de la Agencia Ambiental (EA, por sus siglas en inglés) de Inglaterra y Gales, y la de la Agencia de Protección Ambiental de Escocia (SEPTA, por sus siglas en inglés) (Willmott *et al.*, 1998). La legislación de estos países para la remoción de colorantes de las descargas de efluentes industriales es cada vez más exigente. Desde 1997, la política ambiental en el

Reino Unido, exige que ningún compuesto químico sintético debe ser descargado al ambiente marino. Además en este país, Gray (1999) señala que un máximo de 125 mg/l de DQO, es permitido por la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas para poblaciones de más de 2000 habitantes.

De igual forma, la Normatividad de la Comunidad Europea, es cada vez es más estricta para las descargas de agua residual de la industria textil, por lo que este sector se encuentra en la búsqueda de nuevos procesos de tratamiento que logren alcanzar dichos estándares de calidad (O'Neill *et al.*, 1999).

Países europeos y asiáticos ya han restringido el uso de colorantes azo que liberen aminas aromáticas consideradas cancerígenas, ejemplo de ello es la Normatividad Alemana emitida desde el 20 de julio de 1995, donde se prohíbe el uso de aquellos colorantes que puedan liberar alguna de las 20 aminas aromáticas consideradas de alto riesgo por su efecto cancerígeno (Tabla 1.19). No obstante, es importante tomar en cuenta la calidad de los productos durante la síntesis de colorantes, ya que estudios realizados por Oh *et al.* (1997) encontraron que algunos colorantes liberan aminas aromáticas carcinogénicas como la 4-aminofenol, 2-naftilamina, 2,4-toluendiamina y la 4,4'-diaminofenilmetano, a pesar de que tales aminas no fueron usadas como intermediarios en la fabricación de esos colorantes, lo que indica la importancia de la purificación de tales compuestos en la síntesis de colorantes para uso comercial.

También, Borrós *et al.* (1999) mostraron que las impurezas presentes durante la producción de colorantes azo dieron lugar a la identificación de aminas aromáticas prohibidas, las cuales no formaban parte de la materia prima. Lo anterior, hace que los colorantes azo, tengan que ser clasificados con varios grados de calidad.

Tabla 1.19. Aminas carcinogénicas prohibidas en Alemania a partir del 30 de septiembre de 1996.

2-Aminoazotolueno	4-Aminodifenil
2-Amino-4-nitrotolueno	Bencidina
4-Cloroanilina	4-Cloro-2-toluidina
4-Crecidina	2,4-Diaminoanisol
4,4-Diaminodifenilmetano	o-Dianisidina
3,3'-Diclorobencidina	3,3-Dimetilbencidina
3,3'-Dimetil-4,4'diaminodifenilmetano	4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina)
2-Naftilamina	4,4'-Oxidianilina
4,4'-Tiodianilina	2,4-toluendiamina
o-Tolidina	2,4,5-Trimetilaniilina

Fuente: Oh *et al.*, 1997.

En la Tabla 1.20, se muestran los parámetros y sus valores permitidos para las descargas de aguas residuales textiles de la industria textil Alemana (Gähr *et al.*, 1994).

Usualmente, las concentraciones de color en los residuos de tina procedentes del teñido con colorantes reactivos, muy usados en Alemania, varían de 100 a 200 mg/l, lo que corresponde a valores de DFZ (por sus siglas en alemán, y que corresponde a la intensidad a la cual se logra ver la intensidad de color en una columna de agua) aproximadamente de 100 m⁻¹ a 600 m⁻¹, por tanto de acuerdo a la Tabla 1.20, este parámetro se excede arriba de 100 veces, y esto representa un grave problema para la Industria textil alemana que se ve obligada a cumplir con los valores máximos permisibles.

Tabla 1.20. Parámetros y valores permisibles para las descargas de agua residual de la industria textil alemana.

Parámetro	Valor
DFZ a 436 nm (amarillo), m ⁻¹	7
DFZ a 525 nm (rojo), m ⁻¹	5
DFZ a 620 nm (azul), m ⁻¹	3
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/l)	25
Demanda química de oxígeno (mg/l)	160
Compuestos orgánicos halogenados (mg/l)	0.5
Compuestos aromáticos (Benceno, fenol entre otros) (mg/l)	0.1
Cromo, Cobre , Niquel para cada uno	0.5
Fósforo (mg/l)	2
Nitrógeno amoniacal	10
Ninguna sustancia como: transportadora, alquilfenol, detergentes, arsénico, y mercurio.	

Fuente: Gähr *et al.* (1994).

El valor de DFZ, se define como: $DFZ(\lambda) = A(\lambda) 1000/d$. Donde: A(λ): la absorbancia espectral y d: la longitud de la celda.

METODOLOGÍA

Esta investigación se realizó en tres partes. En la primera, mediante pruebas de actividad y biodegradabilidad anaerobias, se estudió la transformación del colorante azo Azul Disperso 79 (AD79), utilizado como modelo de un efluente textil. Se utilizó un consorcio microbiano mixto, dos tipos de cosubstrato y tres relaciones sustrato/microorganismo iniciales (S_0/X_0). En la segunda parte, se determinaron las condiciones óptimas de operación de un sistema integrado anaerobio/aerobio para la degradación completa del AD79. Para ello se arrancó y operó un biofiltro anaerobio para biotransformar el colorante modelo. Luego, el efluente anaerobio conteniendo los productos intermedios (aminas aromáticas) se biodegradaron en un biofiltro aerobio. En la tercera etapa se estudió el sistema integrado con un efluente textil real.

2.1. Pruebas de actividad y biodegradabilidad anaerobia al colorante AD79

El propósito de estas pruebas en lote y con agitación, es la de conocer si los microorganismos de un lodo inóculo son capaces de llevar a cabo la biotransformación o biodegradación de los sustratos de prueba.

2.1.1 Prueba de actividad metanogénica específica (AME) al lodo inóculo y al colorante modelo

La prueba de (AME) del lodo, permite conocer la capacidad de transformación de la materia orgánica a metano y se expresa en g DQO-CH₄/g SSV-día. El procedimiento para llevarla a cabo se menciona a continuación.

En esta parte, se realizaron tres experimentos. El primero consistió en determinar la AME con un sustrato fácilmente biodegradable (glucosa) utilizando por separado dos tipos de lodo (floculento y granular). En el segundo se determinó la AME para el colorante AD79 solo y en presencia de un cosubstrato (glucosa). Para ello se utilizó lodo floculento, lodo granular y lodo combinado (floculento + granular) en relación (1:1). En el tercer experimento se estudió la biotransformación anaerobia del colorante AD79 con el mismo lodo inóculo, dos tipos de cosubstratos y tres relaciones sustrato/microorganismo.

2.1.1.1. Diseño y descripción del procedimiento para determinar la AME del lodo inóculo con glucosa

El diseño experimental, para este experimento se muestra en la Tabla 2.1. Los análisis se hicieron por duplicado y se reportó el valor promedio.

Tabla 2.1. Diseño experimental para determinar la AME en lodo inóculo.

Contenido de la botella	Parámetro determinado	Observaciones
medio mineral (nutrientes) + lodo floculento o granular	CH ₄ , SSV	Blanco normal. (para efecto endógeno)
medio mineral + lodo floculento o granular + AGV's (ácido propiónico, ácido butírico, ácido acético).	CH ₄ , SSV	Blanco para saber aportación de AGV's.
medio mineral + lodo floculento o granular + glucosa (dextrosa).	CH ₄ , SSV	Blanco positivo para medir AME del lodo en un sustrato fácilmente biodegradable.

2.1.1.1.1. Inóculo

El lodo granular procedió de un reactor anaerobio que trata el agua residual de una agroindustria (industria Cervecera), y el lodo floculento, se tomó de un biorreactor anaerobio de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales que recibe con frecuencia descarga de aguas coloreadas (localizada en Almoloya del Río, Estado de México. La concentración de Sólidos suspendidos volátiles (SSV) en el lodo granular y floculento fueron de 45.65 y 47.60 g/l respectivamente. Moreno (1994) recomienda que para pruebas de AME la relación usual de sustrato/microorganismo (S_0/X_0) debe ser de 0.4 mg DQO/mg SSV. Entonces la DQO necesaria aportada por los sustratos para lodo granular fue de 73.04 mg DQO y de 76.16 mg DQO para lodo floculento.

2.1.1.1.2. Preparación de soluciones patrón de ácidos y glucosa para las pruebas de AME

Solución patrón de ácido acético (HAc)

Se tomaron 0.30 ml de ácido acético concentrado y colocaron en un tubo de rosca de 20 ml con septo de hule. En cámara anaerobia se adicionaron al tubo 14.4 ml

de agua reducida (agua destilada que se redujo con una corriente de nitrógeno por 1 minuto) y se mezcló. Esto da una concentración de esta solución de 33.51 mg DQO/ml de solución. De esta solución se agregaron 2.27 ml a las botellas con lodo floculento y 2.18 ml para el lodo granular.

Solución patrón de ácido propiónico (HPr)

Se tomaron 0.557 ml de ácido propiónico concentrado y se colocaron en un tubo de rosca de 20 ml con septo de hule. En cámara anaerobia se adicionaron al tubo 14.3 ml de agua reducida y se mezcló, lo que representa una concentración de 55.43 mg DQO/ml de solución. Se agregaron 1.37 ml y 1.32 ml a las botellas de lodo floculento y granular, respectivamente.

Solución patrón de ácido butírico (HBu)

Se tomaron 0.667 ml de ácido butírico concentrado y se colocaron en un tubo de rosca de 20 ml con septo de hule. En cámara anaerobia se adicionaron al tubo 9.7 ml de agua reducida y se mezcló. Esto representa una concentración de 67.2 mg DQO/ml de solución. Se agregaron 1.13 ml y 1.09 ml a las botellas de lodo floculento y granular, respectivamente.

Solución patrón de glucosa

Se pesaron 2.5 g de glucosa. En cámara anaerobia se colocó el reactivo en un tubo de rosca de 20 ml con septo de hule y se adicionaron 10 ml de agua reducida. Esto da una concentración de 266.7 mg DQO/ml de solución.

Todas las soluciones patrón junto con el medio mineral reducido, fueron esterilizados a 15 lb/ pulg² durante 15 minutos.

Se agregaron 0.285 ml y 0.322 ml a las botellas con lodo floculento y granular, respectivamente.

2.1.1.1.3. Medio mineral (MM) o basal

El medio nutritivo o basal, estuvo constituido por sales de nitrógeno y fósforo, sales minerales y vitaminas en concentraciones sugeridas por Balch *et al.* (1977). La concentración en los frascos en mg/l fue de: K₂HPO₄, 232.00, KH₂PO₄, 232.00, NH₄Cl, 92.80, NaCl, 480.00, MgCl₂ · 6 H₂O, 81.20, CaCl₂ · 2 H₂O, 6.96, MgSO₄ · 7 H₂O, 23.21, MnSO₄ · H₂O, 3.87, FeSO₄ · 7 H₂O, 16.24, CoSO₄, 0.77, ZnSO₄, 0.77, CuSO₄ · 5 H₂O, 77.00 (µg/l), AlK(SO₄)₂, 77.00 (µg/l), H₃BO₃, 77.00 (µg/l), NaMnO₄ · 2 H₂O, 77.00 (µg/l), NiCl₂, 386.75 (µg/l), ácido nitrilotriacético, 11.61, NaHCO₃, 2320.00, biotina, 15.47(µg/l), ácido fólico, 15.47 (µg/l), piridoxina HCl, 77.35 (µg/l),

tiamina HCl, 38.68 (µg/l), riboflavina, 38.68 (µg/l), ácido nicotínico, 38.68 (µg/l), D-l pantotenato de calcio, 38.68 (µg/l), vitamina B₁₂, 0.77 (µg/l), ácido lipóico, 38.68 (µg/l), ácido p-amino benzóico, 38.68 (µg/l), cisteína, 386.75, extracto de levadura, 770.00, peptona de caseína, 770.00.

La disolución previa de los reactivos, excepto la cisteína, se realizó con agua destilada distribuyéndola en dos matraces de un litro, y posteriormente se llevó a ebullición y se redujo el medio bajo corriente de nitrógeno (evitando en lo posible la entrada de aire) hasta que viró de rosa a incoloro o amarillo paja (resazurina como indicador de condiciones reductoras). Todavía tibio el medio, se le adiciona la cisteína dejándola resbalar por las paredes de los matraces y se vuelve a reducir con corriente de nitrógeno por 10 minutos. Es importante mantener el volumen de los matraces mediante la adición de agua reducida. Preparado el medio, se distribuye en los frascos de prueba.

2.1.1.1.4. Prueba de AME al lodo inóculo

Las botellas se prepararon de la siguiente manera:

- 1.- Dentro de la cámara anaerobia (Marca Coy, Modelo AAIC), se adicionan a los frascos serológicos 16 ml de medio mineral. Luego, se tapan con septo de hule. La prueba para ácido acético se corre individualmente y para propiónico y butírico se usa la misma botella.
- 2.- Fuera de la cámara anaerobia se colocan sellos de aluminio a cada botella.
- 3.- A cada botella se le hace cambio de atmósfera con una mezcla de N₂-CO₂ (80%-20%) durante 2 minutos. Lo anterior se efectúa mediante un sistema de mangueras ensambladas con agujas e introducidas a las botellas por donde se hace circular los gases. A las botellas también se les pone otra aguja para que el gas que entra esté saliendo y así se logre el intercambio y se produzca un estricto ambiente anaerobio.
- 4.- Las botellas se esterilizan a 15 lb/pulg² durante 15 min. Las muestras bien preparadas, presentan coloración amarillo paja claro. Se descartan las botellas, que presenten con el medio mineral estéril coloración rosa, turbiedad o color negro. La causa de este problema puede ser la limpieza del frasco o de los septos que ocasionaron contaminación del medio.
- 5.- Para agotar los substratos residuales se deja la muestra de lodo inóculo durante 24 horas en la precámara a un vacío de 20 mm Hg. De esta forma se reduce al mínimo la influencia de éstos en las muestras frescas.
- 6.- Se introduce a la precámara, el siguiente material: frascos etiquetados con el medio mineral estéril (sin el sello de aluminio), tubos con los ácidos preparados, el inóculo a usar, el agua reducida, la solución de glucosa y el material necesario

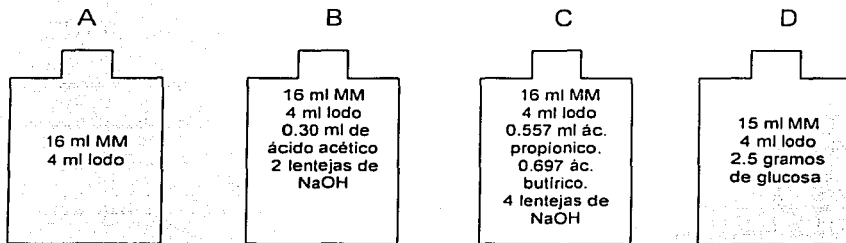
para la inoculación del medio (como jeringas, agujas, pipetas, papel para secar, puntas para pipeta, entre otros). Luego se pasa corriente de nitrógeno y se pasa el material a la cámara anaerobia.

7.- Dentro de la cámara anaerobia, se adicionan 0.4 ml de una solución de Na_2S al 2.5 %, esto para asegurar un ambiente anaerobio. Además a las muestras que llevan ácido, se les adiciona NaOH para mantener el pH cercano al valor neutro.

Para preparar el Na_2S , se toma un trozo pequeño de este compuesto químico y se pasa a un vaso deprecitado de 50 ml, luego se le adiciona un poco de agua destilada para que se disuelva un poco, entonces se escurre y pesa. Si el peso es muy cercano al requerido, en la cámara anaerobia se efectúa la disolución final con agua reducida, si no es así, entonces se vuelve a disolver con agua destilada.

8.- Dentro de la cámara anaerobia se adicionan 4 mL de lodo homogéneo a cada botella conteniendo ya los volúmenes correspondientes para el blanco control, de ácidos y glucosa (Figura 2.1), luego se tapan los frascos con los septos de hule y ya fuera de ella, se sellan con anillos de aluminio.

9.- Se incuba las botellas a $35\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación frecuente. Se anota la hora de inicio y se sigue la cinética de eliminación de sustrato, midiendo la producción de gas metano.



MM: medio mineral

Figura 2.1. Volúmenes de lodos y sustratos necesarios para realizar la prueba de AME del lodo, en frascos de 60 ml.

Durante la prueba, se midió la producción de metano al inyectar a un cromatógrafo de gases (Fisher Gas Partitioner Model 1200), 0.5 ml de muestra de biogás producido en la botella.

Los SSV iniciales y en la botella se determinaron de acuerdo a APHA (1992).

La frecuencia y duración de la prueba se determinó según la rapidez de desaparición del sustrato.

Determinación de la AME

La AME se calcula con la siguiente ecuación 2.1:

$$AME = \frac{(V_{miv})(24 \text{ horas / día})}{(V)(SSV)} \quad (2.1)$$

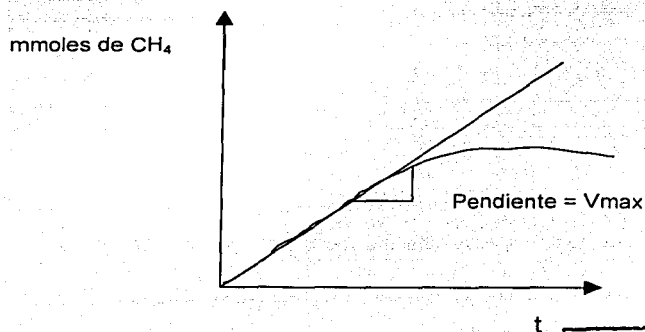
Donde:

AME = mg CH₄/mgSSV-d

V_{máx} = Corresponde al valor de la pendiente que se obtiene al graficar los milimoles de metano producidos contra el tiempo (en horas o días) considerando los puntos donde su valor es máximo (Figura 2.2), sus unidades se expresan en milimoles/horas o días.

V = Volumen del líquido en la botella, en l.

SSV = Concentración de sólidos suspendidos volátiles en la botella en mg/l



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.2. Producción de metano en el tiempo durante las pruebas de AME.

Para expresar la AME en términos de la DQO-CH₄, se multiplica por 4 y por 16 y se tiene:

$$AME = \text{mg DQO-CH}_4 / \text{mgSSV-d}$$

El valor de 16, se obtiene de convertir los gramos de metano a su equivalente en moles de CH₄ (16 g CH₄/mol o su equivalente 16 mg CH₄/milimol), y el valor de 4 son los g de O₂ requeridos para oxidar 1 g de CH₄ a CO₂ y H₂O, expresado en su equivalente de DQO-CH₄ (4 mg DQO-CH₄/mg de CH₄).

Por tanto la AME en mg DQO-CH₄ / mgSSV-d, se determina con la ecuación 2.3:

$$AME = \frac{(V_{\text{máx}})(24 \text{ horas / día})}{(V)(SSV)} (16)(4) \quad (2.3)$$

La AME puede ser obtenida con base en el ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y glucosa, o cualquier otro sustrato de prueba.

Composición del gas.

El análisis de la composición del gas se efectuó desde el primer día de la prueba de actividad metanogénica.

Se utilizó un cromatógrafo con detector de conductividad térmica (Fisher gas partitioner modelo 1200) con doble columna. Las columnas están acopladas en serie: La primera es del tipo porapak Q y la segunda malla molecular 5A: esta última separa el nitrógeno del oxígeno. El gas acarreador fue helio y las condiciones de operación fueron las siguientes:

Temperatura del inyector	120-130°C
Temperatura de la columna	50°C
Corriente del puente	150 mA
Atenuador	4
Flujo del gas acarreador	25 mL / min.
Volumen de muestra a inyectar	0.5 mL

Para el análisis, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente, luego se tomaron 0.5 ml (500 µl) de muestra gaseosa con jeringa *Pressure lok* con aguja de insulina, purgada previamente con nitrógeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.1.2. Determinación de la AME del lodo inóculo con AD79 en ausencia y presencia de cosustrato.

Se siguió mismo procedimiento que se realizó para actividad metanogénica a la glucosa, sólo que aquí se incluyó el colorante AD79 y glucosa como cosustrato. El diseño experimental para este experimento, se muestra en la Tabla 2.2. Cabe mencionar que rigurosamente no sería una prueba de AME, debido a que se incluye el colorante, que no es un "substrato estándar". Sin embargo, lo que se buscó con esta prueba es determinar la capacidad del inóculo para transformar o degradar el colorante a gas metano en ausencia y presencia de cosustrato.

2.1.1.2.1. Inóculo, medio mineral y preparación de solución de glucosa

La fuente de lodo inóculo y la preparación del medio mineral y la solución de glucosa se realizó siguiendo el mismo procedimiento descrito en la prueba de AME del lodo inóculo (subcapítulo 2.1).

2.1.1.2.2. Colorante

El colorante azo azul disperso 79, fue proporcionado por *Clariant de México*, cuyo nombre comercial es *Furon S-2GRL*. Es un polvo azul opaco, que disuelto en agua se torna azul-morado con un pH que varía de 6.5 a 7.5. Su estructura es compleja (Figura 2.3) y tiene un peso molecular de 624 g/mol. Información facilitada por Clariant-Suiza, indica que este colorante presenta 50 % de sustancia activa y 50 % de agente dispersante, que de acuerdo a la literatura, puede ser algún naftalenosulfonato de sodio, sin embargo el tipo de sal usada no es del dominio público (Kirt-Othmer, 1993).

Las concentraciones de colorante usadas fueron de 25 mg/l (0.4 mM) y 50 mg/l (0.8 mM).

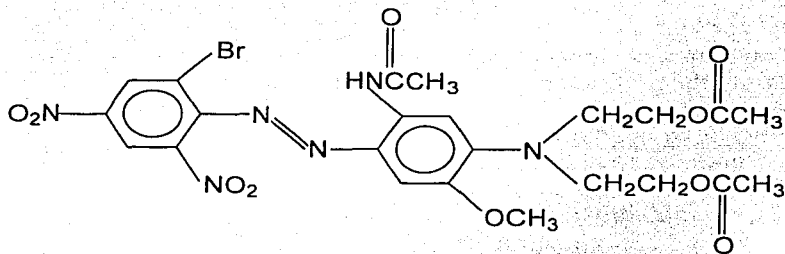


Figura 2.3. Colorante Azo Azul Disperso 79.

Tabla 2.2. Diseño experimental para determinar la AME en lodo inóculo en presencia del colorante AD79. Los análisis se realizaron por duplicado.

Contenido de la botella	Parámetros determinado	Observaciones
Medio mineral (nutrientes) + lodo	CH ₄ , SSV	Blanco normal
Medio mineral + lodo + glucosa	CH ₄ , SSV	Blanco positivo
Medio mineral + lodo + colorante AD79	CH ₄ , SSV Absorbancia inicial y final	Ensayo para conocer la AME del lodo en presencia de colorante
Medio mineral + lodo + colorante AD79 + glucosa	CH ₄ , SSV Absorbancia inicial y final	Ensayo para evaluar la influencia del cosustrato sobre la AME del lodo con el colorante

Cada frasco de prueba se trabajó por duplicado. Al inicio se tomó momentáneamente uno de ellos para verificar que el pH del medio se encontrara entre 6.8 y 7.8, y se hiciera el ajuste si fuera necesario. La temperatura de la prueba fue de 35 ± 2 °C, y se mantuvieron en agitación a 90 rpm, mediante un agitador orbital.

Se midió la producción diaria de metano producido en las botellas de prueba con el método ya descrito con anterioridad. De igual manera los SSV iniciales y en la botella fueron determinados de acuerdo a APHA (1992). La frecuencia y duración de la prueba se determinó de acuerdo con la rapidez de producción de metano. Para este caso, las horas de muestreo fueron variables de más de 6 horas. La prueba duró 24 días.

Al termino de la prueba, la desaparición de color del AD79, se determinó mediante una técnica colorimétrica que se describe más adelante.

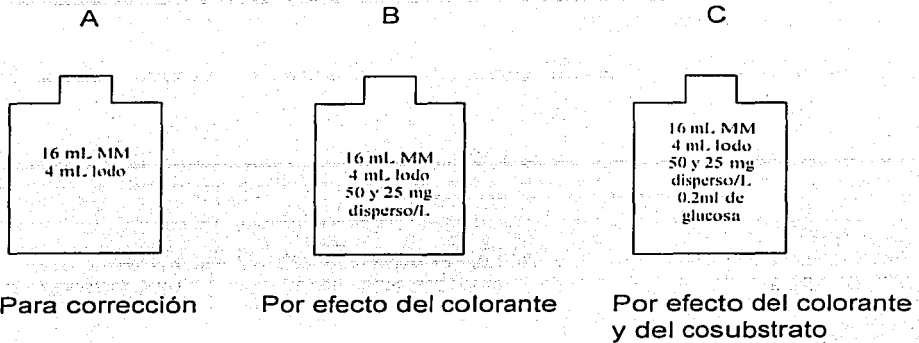


Figura 2.4. Volúmenes de lodos y sustratos necesarios para realizar la prueba de AME del lodo inóculo con colorante en ausencia y presencia de cosustrato.

2.1.2. Prueba de biodegradabilidad

Con esta prueba se puede evaluar la influencia de varias variables como: relación sustrato-microorganismo inicial (S_0/X_0), efecto de la dilución, temperatura y presencia de cosustratos entre otras. En este experimento se investigó la transformación anaerobia del colorante AD79, utilizando un consorcio microbiano mixto, dos tipos de cosustratos y tres relaciones S_0/X_0 .

El resultado de la prueba se reporta como la producción de metano en unidades de actividad específica, es decir en moles de CH_4/g SSV/tiempo. Además, se obtiene la tasa y el porcentaje de máximo decoloración o degradación. Durante la prueba se corre un blanco o testigo (lodo y medio mineral) para eliminar la producción de biogás generada por el lodo y obtener la producción real o neta del sustrato de prueba.

2.1.2.1. Inóculo

El inóculo usado, se obtuvo al mezclar en proporciones iguales lodo granular y lodo floculento. La concentración y el volumen de lodo se determinó de la misma manera que el que se siguió con la prueba de AME en lodo inóculo, para este caso se consideraron tres relaciones de sustrato/microorganismo (S_0/X_0).

2.1.2.2. Colorante

Se uso el colorante AD79 con sus características ya descritas en el apartado de la prueba de AME del lodo inóculo con colorante. Las concentraciones usadas fueron de 25 y 50 mg/l.

2.1.2.3. Cosubstrato

Los cosubstratos usados fueron glucosa ($C_6H_{12}O_6$, con PM de 180 g/mol) y acetato de sodio (CH_3COONa , con PM de 82.03 g/mol) en concentraciones estequiométricas, de manera que el medio de reacción tuviera la fuente portadora de hidrógenos necesarios para una rápida eliminación de la ligadura azo que proporciona el color al AD79. Con la concentración de 25 mg/l de AD79, se usaron 4.8 mg/l (0.27 mM) de glucosa y 8.75 mg/l (0.11 mM) de acetato de sodio. Para 50 mg/l, se utilizó el doble de las concentraciones mencionadas.

Las concentraciones de glucosa y acetato de sodio fueron calculadas, considerando el estudio realizado por Weber y Adams (1995), sobre la reducción química del AD79 en un sistema agua-sedimento. De donde se obtuvo que, el colorante AD79 únicamente se biotransforma en la fase anaerobia, produciendo por cada mol, una mol de la amina 2-bromo,4,6-dinitrotolueno (BDNA) y una mol de la amina N-N,1,4 diamino benceno (NNDB).

Conociendo los pesos moleculares del colorante AD79 (624 g/mol), del la BDNA (228 g/mol) y de la NNDB (363 g/mol) y considerando que el mecanismo de reducción se lleva a cabo por cuatro electrones, se requiere por tanto de 4 equivalentes reductores, y si los dos grupos nitro ($-NO_2$) que contiene la BDNA continúan su reducción anaerobia, (Weber y Adams, 1995), entonces se requerirán 8 equivalentes reductores por cada mol de colorante. Si la glucosa aporta 12 hidrógenos y el acetato 3 equivalentes reductores, se concluye que por cada mol de colorante se requerirán 8/12 de mol de glucosa y 8/3 de mol de acetato de sodio.

2.1.2.4. Medio nutritivo o basal

El medio nutritivo, estuvo constituido por sales de nitrógeno y fósforo, sales minerales y vitaminas en concentraciones sugeridas por Buitrón y Moreno (1997). Ellos encontraron que la presencia de oligoelementos y vitaminas, además de una fuente de nitrógeno y fósforo en el medio de cultivo anaerobio, son factores importantes para incrementar la tasa de biodegradación de efluentes que contienen contaminantes tóxicos.

La concentración de nutrientes en los frascos en mg/l fue de: K_2HPO_4 , 37.50, KH_2PO_4 , 37.50, NH_4Cl , 915.00, $NaCl$, 76.25, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, 13.13, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 1.13, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, 3.75, $MnSO_4 \cdot H_2O$, 0.63, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, 2.63, $CoSO_4$, 0.13,

ZnSO₄, 0.13, CuSO₄ · 5 H₂O, 12.50 (µg/l), Al₂(SO₄)₃, 12.50 (µg/l), H₃BO₃, 12.50 (µg/l), NaMoO₄ · 2 H₂O, 12.50 (µg/l), NiCl₂, 62.50 (µg/l), ácido nitrilotriacético, 1.88, NaHCO₃, 375.00, biotina, 2.50 (µg/l), ácido fólico, 2.50 (µg/l), piridoxina HCl, 12.50 (µg/l), tiamina HCl, 6.25 (µg/l), riboflavina, 6.25 (µg/l), ácido nicotínico, 6.25 (µg/l), D-I pantotenato de calcio, 6.25 (µg/l), vitamina B₁₂, 125.00 (µg/l), ácido lipóico, 6.25 (µg/l), ácido p-amino benzóico, 6.25 (µg/l), cisteína, 62.50.

2.1.2.5. Procedimiento

Para llevar a cabo las pruebas de biodegradabilidad, se usaron viales serológicos cerrados con septos de hule y anillos de aluminio de 160 ml de capacidad. El volumen de prueba fue de 120 ml. Las pruebas de eliminación del colorante AD79, se hicieron: a) para el colorante como única fuente de carbono y energía; b) para el colorante en presencia de glucosa como cosustrato, y c) para el colorante en presencia de acetato de sodio como cosustrato.

Para cada prueba, se varió la relación de sustrato/microorganismo (S_0/X_0) de 0.25 y 0.5, y la concentración de AD79 fue de 25 y 50 mg/l (S_0). La concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV), se mantuvo fija en 50, 100 y 200 mg/l (X_0). Cada prueba se realizó por duplicado y se realizaron blancos para cada una de las relaciones (S_0/X_0).

Para reducir al mínimo la influencia de los sustratos residuales presentes en el lodo combinado, éste se mantuvo por 24 horas en vacío a 15 mm Hg de presión.

Cada botella conteniendo el inóculo, el medio nutritivo, el colorante y el cosustrato fue preparada en una cámara anaerobia modelo Mc Coy, y para asegurar la anaerobiosis en las botellas, éstas fueron gaseadas con una mezcla de N₂-CO₂ (80%-20%) durante 5 minutos. Las botellas se incubaron a 37 °C, con agitación. La agitación es importante para favorecer la velocidad de reacción y disminuir el tiempo de reacción, debido a una mejor transferencia de masa (Moreno *et al.*, 1999).

En la Figura 2.5, se presenta el diseño experimental para la prueba de biodegradabilidad o decoloración del colorante AD79, bajo tres condiciones de (S_0/X_0).

Se monitoreó la concentración de colorante y la producción de aminas totales durante los 24 días que duró la prueba. Los SSV y los SST (sólidos suspendidos totales), requeridos en la prueba, fueron determinados gravimétricamente, siguiendo la técnica descrita en el APHA, 1992.

La disminución de color a la máxima absorbancia del colorante a 546, fue seguida con un Espectrofotómetro UV-Vis, Beckman, DU 650. Este parámetro fue importante para confirmar la biotransformación del colorante.

La frecuencia de muestreo fue variable de 6, 12, 24 y 48 horas y la prueba duró 24 días.

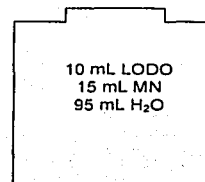
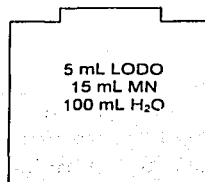
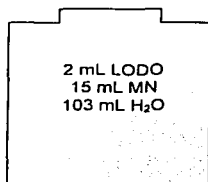
RELACION DE SUSTRATO/MICROORGANISMO (S_0/X_0)

$$S_0/X_0 = 25/50 = 0.5$$

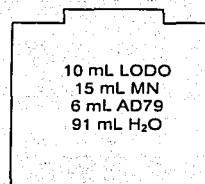
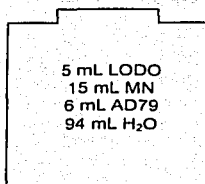
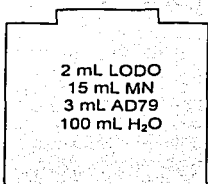
$$S_0/X_0 = 50/100 = 0.5$$

$$S_0/X_0 = 50/200 = 0.25$$

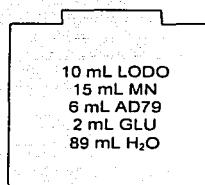
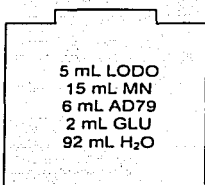
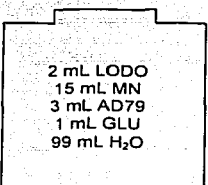
BLANCO



AD79



AD79 + GLUCOSA (GLU)



AD79 + ACETATO (AC)

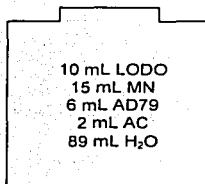
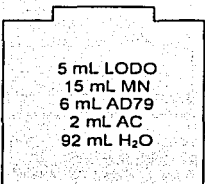
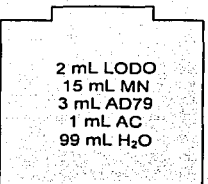


Figura 2.5. Diseño experimental para la prueba de biodegradabilidad del colorante AD79, bajo tres condiciones de (S_0/X_0). MM: Medio mineral, GLU: glucosa, AC: ácido acético.

2.2. Sistema integrado anaerobio-aerobio para la degradación completa del colorante modelo

Se operaron de manera discontinua secuencial dos biofiltros. El primero fue un biofiltro anaerobio (BAN), y el segundo un biofiltro aerobio (BA). Las características operativas de cada uno se describen a continuación.

2.2.1. Descripción del biofiltro anaerobio

Se diseñó, instaló y operó un reactor anaerobio (BAN) de doble pared en acrílico con un volumen total de 9 L (Figura 2.6). El reactor tuvo un diámetro interno de 15.24 cm y una altura de 60 cm. Contó con una bomba peristáltica con control de velocidad Marca Masterflex, Modelo 7553-70 para la alimentación, descarga y toma de muestra. Estuvo equipado con un sistema de medición de biogás por desplazamiento de líquido. El reactor se mantuvo a 35 °C, mediante una chaqueta de calentamiento por donde circuló agua caliente, la cual fue calentada por un calentador de flujo de rango de temperatura de 0 a 70 °C Marca PolyScience, Modelo 210.

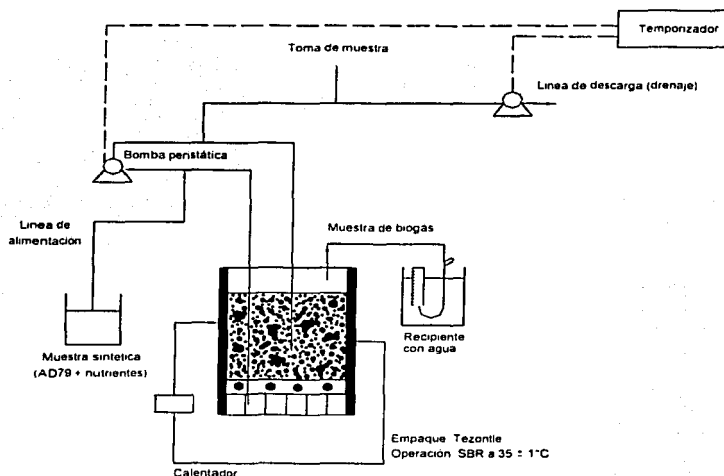


Figura 2.6. Esquema del biofiltro anaerobio (BAN) operado en SBR.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El reactor se empacó en forma aleatoria con piedra de tezontle con un diámetro entre 1.76 y 3.60 cm. La porosidad de la piedra fue de 0.60 con un peso específico de 1.20 y ésta no presentó desprendimiento después de ser sometida a pH de 5, con solución de HCl, 0.25 N, por 24 horas. El biofiltro tuvo un volumen útil (con piedra) inicial de 5 litros, y después se incrementó a 5.8 L con el fin de tener menor espacio libre (0.3 L) para el biogás. El peso del empaque (piedra) inicial fue de 4.09 kg, y después éste se modificó a 4.59 kg.

El medio de reacción del reactor fue recirculado a una velocidad de 95 a 100 ml/min, con un control de velocidad ajustado a una bomba peristáltica, lo que proporcionó que el líquido se remplazara cada 0.88 h. Esto se realizó para que hubiera un buen mezclado y por tanto se favoreciera el contacto de la biomasa adherida a la biopelícula con el sustrato (colorante) contenido en el líquido.

2.2.1.1. Agua residual sintética

El agua residual sintética estuvo conformada por una mezcla de colorante AD79 y medio nutritivo. El colorante AD79, se usó tal como lo proporcionó la empresa *Clariant de México*. El medio nutritivo estuvo constituido por sales minerales, nitrógeno y fósforo. Inicialmente el agua residual sintética, se preparó con sólo AD79 en concentraciones que variaron de 25 a 150 mg/l, después se usaron además glucosa y acetato de sodio como cosustratos en concentraciones estequiométricas, respecto a la reducción del colorante. El primero tuvo una concentración de 4.8 mg/l y el segundo de 8.75 mg/l. Posteriormente se usó solamente acetato de sodio en exceso, esto es, de 114 a 120 mg/l.

Las concentraciones del medio nutritivo en el reactor fue de: K_2HPO_4 , 25.65, KH_2PO_4 , 25.65, NH_4Cl , 10.26, $NaCl$, 51.31, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, 8.98, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.68, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, 2.48, $MnSO_4 \cdot H_2O$, 41.30, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, 1.38, $CoSO_4$, 82.70, $ZnSO_4$, 82.70, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 8.27 ($\mu g/l$), $AlK(SO_4)_2$, 8.27 ($\mu g/l$), H_3BO_3 , 8.27 ($\mu g/l$), $NaMnO_4 \cdot 2 H_2O$, 8.27 ($\mu g/l$), $NiCl_2$, 41.30 ($\mu g/l$), $NaHCO_3$, 240.00.

Para disolución del colorante y el ajuste del volumen necesario para mantener el reactor en operación, se usó agua de la llave. El pH de agua residual modelo estuvo entre 6.8 y 7.2 por lo que durante los primeros 6 meses de operación del biofiltro, se ajustó el pH a 7.0 con HCl 2M, después, se suspendió esta operación sin que se presentara ningún problema posterior. Se verificó que cada lote de agua residual no excediera de 7 días (usualmente 20 l/semana) ya que con el tiempo el pH del agua se hacía más alcalina. Además, el agua siempre se mantuvo en refrigeración para evitar posibles cambios biológicos.

2.2.1.2. Arranque del reactor anaerobio

Se utilizó lodo combinado, consistente de una mezcla de lodo floculento y lodo granular en relación (1:1), mencionados anteriormente. La concentración del lodo

inóculo fue ajustada de manera que inicialmente la concentración de SST y SSV en el reactor fuera de 22,000 y 9,500 mg/l, respectivamente

Debido a las características del lodo y del agua de la llave con que se preparó la disolución del colorante modelo, el agua residual modelo tuvo las siguientes características iniciales: pH de 7.44 y alcalinidad total de 722 mg/l como CaCO_3 .

2.2.1.3. Operación del reactor anaerobio

El reactor operó de manera discontinua secuencial (SBR, por sus siglas en Inglés), y se alimentó al inicio con una concentración de colorante AD79 de 50 mg/l. La primera descarga fue realizada a los primeros 21 días de operación, después, se alimentó con una concentración menor de colorante (10.08 mg/l) dejando 16 días de reacción para, posteriormente, alimentar con una concentración constante de 25 mg/l. Esta concentración se incrementó después gradualmente con 25 mg/l de AD79 hasta alcanzar la concentración de 150 mg/l. Los tiempos de reacción fueron variables, primero fueron largos (hasta 18 días) y después cortos hasta 3 días. El intercambio de volumen se realizó cuando la concentración de colorante disminuyó cerca de un 85 % con relación a la concentración inicial.

El biofiltro anaerobio se aclimató primero al colorante AD79 como única fuente de carbono y energía, posteriormente se usaron glucosa y acetato de sodio como cosustrato.

La descarga del reactor consistió, en dejar sedimentar el medio de reacción por 10-15 min. luego se descargó el líquido (15-20 min.) utilizando gas nitrógeno para evitar por un lado, la entrada de aire que afectara la anaerobiosis del reactor, y por el otro, que el vacío formado generará una presión negativa que afectara la estructura del reactor. El volumen total de intercambio fue el 80 % del volumen útil.

Para las etapas de operación en SBR del reactor: llenado, reacción, sedimentación, descarga y tiempo de espera para la siguiente alimentación, se utilizó un controlador de tiempo de cuatro circuitos (cuatro entradas o cuatro controladores de tiempo).

En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones de operación del biofiltro anaerobio para la decoloración del AD79.

Tabla 2.3. Condiciones de operación del biofiltro anaerobio con colorante AD79.

Fase	Ciclos	Alcalinidad mg CaCO ₃ /l	Condición
1	1-25	300	AD79 como única fuente de carbono
2	26-34	700	Glucosa (4.8 mg/l) como cosubstrato
3	35-39	300	Glucosa (4.8 mg/l) como cosubstrato
4	40-51	300	Acetato (8.75 mg/l) como cosubstrato
5	52-57	700	Glucosa (4.8 mg/l) como cosubstrato
6	58-63	700	AD79 como única fuente de carbono
7	64-78	300	AD79 como única fuente de carbono
8	79-93	900	Acetate (114 mg/l) como cosubstrato

2.2.1.4. Parámetros de control

Los métodos de análisis de los parámetros de control descritos se detallan en el capítulo 2.4.

Para el monitoreo del reactor, se midieron los siguientes parámetros: pH, alcalinidad total, color visual y de Pt-Co, concentración del colorante, y concentración de aminas totales en la descarga del reactor. En cada muestra tomada del reactor, se analizaron todos los parámetros. Los SST y SSV, se analizaron solamente durante los primeros cuatro meses de operación, debido a que después de este tiempo la concentración en el efluente fue insignificante y constante. La concentración de sólidos se determinó solamente tres veces en el soporte del reactor durante el tiempo que duro la operación. Parámetros como el N-NH₃ y la DQO, se determinaron después de siete meses de operación.

La pérdida de color fue monitoreada siguiendo la disminución de la máxima absorbancia del colorante a 546 nm con un Espectrofotómetro UV-Visible, Beckman, DU 650.

La composición del biogás producido, se determinó con un Cromatógrafo de Gases, Fisher Gas Partioner, Modelo 1200, equipado con un detector de conductividad térmica.

Con el fin de confirmar la presencia de compuestos aromáticos resultantes de la decoloración del AD79, se realizaron los análisis de Cromatografía en Capa Fina y HPLC.

Se realizaron análisis de Infrarrojo (IR) para determinar la presencia de grupos funcionales en muestras de agua de la alimentación y descarga del reactor anaerobio empacado operado en SBR, a fin de confirmar la presencia de aminas aromáticas producto de la transformación del colorante AD79.

Para conocer la toxicidad de la alimentación y descarga del biofiltro anaerobio, se aplicó la prueba de toxicidad por la técnica de Microtox (Lerdo 2000), que se describe en detalle en la parte de técnicas analíticas.

Para la identificación de los grupos bacterianos responsables de la biotransformación del colorante AD79 en el reactor anaerobio, se siguió la técnica del Número Más Probable (NMP), descrita por Moreno (1994). Con ésta, es posible cuantificar la presencia de bacterias fermentativas, sulfato-reductoras, hidrogenófilas, acetoclásticas, bacterias (OHPO)_p que son productoras obligadas de hidrógeno que utilizan propionato y bacterias (OHPA)_b, que son productoras obligadas de hidrógeno que utilizan butirato. Esta prueba fue realizada al final de la operación del reactor.

Se realizaron pruebas de adsorción en roca volcánica, lodo y líneas de alimentación y descarga, para determinar la cantidad de colorante adsorbido y el ciclo al cual se alcanzó la saturación del reactor.

2.2.2. Descripción del biofiltro aerobio

Se instaló y operó un reactor aerobio de vidrio de volumen total de 1 L, con diámetro de 6.57 cm y 46 cm de altura. El reactor se empacó en forma aleatoria con piedra de tezontle de diámetro que varío de 2.5 a 3 cm. El volumen útil del biofiltro aerobio con empaque fue de 0.5 L. La alimentación y descarga, se realizó mediante dos bombas peristálticas Marca Masterplex. El reactor contó con una línea de aireación colocada en la parte central del fondo del reactor (Figura 2.7).

2.2.2.1. Influyente aerobio

Una vez aclimatado el biofiltro anaerobio (BAN) al colorante AD79, el efluente decolorado fue alimentado a un segundo reactor que fue un biofiltro aerobio (BA), con la finalidad de eliminar los productos de la biotransformación anaerobia del colorante. Para asegurar que no hubiera limitación de nutrientes en el efluente anaerobio (influyente aerobio), se adicionó medio mineral a la alimentación del biofiltro aerobio.

Las concentración del medio nutritivo en el reactor fue de: K_2HPO_4 , 25.65, KH_2PO_4 , 25.65, NH_4Cl , 10.26, $NaCl$, 51.31, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, 8.98, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.68, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, 2.48, $MnSO_4 \cdot H_2O$, 41.30, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, 1.38, $CoSO_4$, 82.70, $ZnSO_4$, 82.70, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 8.27 ($\mu g/l$), $AlK(SO_4)_2$, 8.27 ($\mu g/l$), H_3BO_3 , 8.27 ($\mu g/l$), $NaMnO_4 \cdot 2 H_2O$, 8.27 ($\mu g/l$), $NiCl_2$, 41.30.

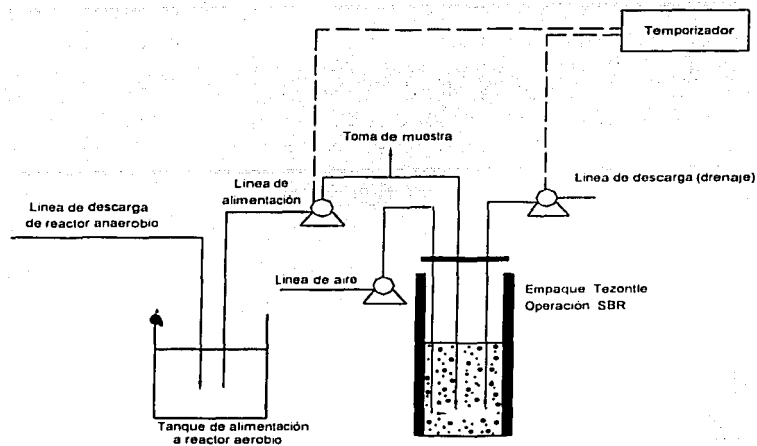


Figura 2.7. Biofiltro aerobio (BA) para la biodegradación de intermediarios aromáticos (aminas aromáticas) formados de la biotransformación anaerobia del colorante AD79.

2.2.2.2. Arranque del reactor

El BA se inoculó con lodo aerobio concentrado proveniente de tanques de aireación de dos plantas de tratamiento de aguas residuales municipales por lodos activados. La biomasa del biofiltro aerobio se aclimató al efluente del BAN adicionando los mismos nutrientes que se usaron en el BAN.

La alimentación al inicio del arranque (efluente anaerobio y lodo inóculo) las siguientes características: pH de 8.0 unidades, 4,860 y 3,800 mg/l de SST y SSV, respectivamente, DQO de 510 mg/l, N-NH₃ de 134.68 mg/l, aminas totales de 8.64 mg/l, concentración de colorante AD79 residual de 4.31 mg/l y una alcalinidad total como CaCO₃ mg/l de 566 mg/l.

2.2.2.3. Operación del reactor

El reactor operó durante 132 días en forma discontinua secuencial (SBR, por sus siglas en inglés), a temperatura ambiente que varió de 16 a 22 °C, con una concentración de oxígeno disuelto mayor de 6 mg/l. Inicialmente el reactor recibió el efluente anaerobio con concentraciones residuales de colorante de más de 20 mg/l, posteriormente esta fue controlada a concentraciones residuales de menos de 2 mg/l.

Los tiempos de operación en SBR, consistieron en alimentar el reactor a tiempos de 3 a 3.5 min, el tiempo de reacción inicial fue de 12 horas y el final de 24 horas. Antes de descargar el efluente aerobio se dejó sedimentar de 5 a 10 minutos y el tiempo de espera para la siguiente alimentación duro de 2 a 3 minutos. Esta forma de operación requirió del uso de un controlador de tiempo: Timer Marca Chronrol de cuatro circuitos. Para cada descarga, el volumen de intercambio fue del 80 % del volumen útil.

2.2.2.4. Parámetros de control

Para el control del proceso, se midió pH, SST, SSV, DQO, OD (oxígeno disuelto), N-Kjendahl, nitratos, concentración residual de colorante y aminas totales. También, se realizaron análisis de UV-VIS para confirmar la degradación de las aminas aromáticas.

Todos los parámetros se analizaron siguiendo los Métodos Normalizados para Aguas y Aguas residuales (APHA, 1992) excepto la concentración de colorante residual y de aminas totales.

Se realizaron pruebas de adsorción en la piedra volcánica, en el lodo y en las líneas de alimentación y descarga, para determinar la cantidad de colorante adsorbido y el ciclo en el cual se saturó el reactor.

Se siguió la pérdida de absorbancia de una de las aminas (BDNA) formadas de la biotransformación del colorante AD79 por medio de la disminución de su máxima absorbancia a 348 nm. Esto se efectuó con un Espectrofotómetro UV-Visible, Beckman, DU 650.

Se realizaron pruebas abióticas con el propósito de determinar el posible efecto químico de los nutrientes sobre la degradación de las aminas y si éstas pudieran ser adsorbidas en la piedra durante el tiempo de reacción. Para esto se usó un reactor empacado con tezontle con el mismo volumen útil y operado de la misma forma que el biofiltro aerobio (BA), sólo que sin la presencia de biomasa. El influente estuvo constituido por el efluente anaerobio y nutrientes con la misma composición de la alimentación del reactor aerobio. Durante esta prueba que se realizó en 8 ciclos de 24 horas cada uno, se midió únicamente la concentración de aminas totales en la alimentación y descarga.

Los métodos analíticos se describen en el capítulo 2.4.

2.2.3. Sistema de tratamiento anaerobio-aerobio integrado

Una vez que el reactor anaerobio alcanzó condiciones estables para la eliminación del colorante AD79 para concentraciones de 120 mg/l, se procedió a acoplar el biofiltro anaerobio con el biofiltro aerobio, incluyendo un tanque de

almacenamiento de acrílico de 10 L, el cual sirvió para alimentar el biofiltro aerobio, previamente adicionado de nutrientes.

En la Figura 2.8, se muestra el sistema acoplado anaerobio-aerobio operado en SBR para la biodegradación completa del colorante AD79.

2.2.3.1. Operación del sistema acoplado anaerobio-aerobio

Inicialmente el reactor aerobio operó cuando el reactor anaerobio tenía tiempos de reacción de 24 horas, posteriormente, se incrementó el tiempo de reacción del biofiltro anaerobio a 72 horas y el biofiltro aerobio a 24 horas de reacción. Con estas condiciones el sistema acoplado operó por 132 días, monitoreando los mismos parámetros de control mencionados para cada unidad por separado. El control del sistema acoplado anaerobio-aerobio se efectuó controlando los mismos parámetros para cada reactor.

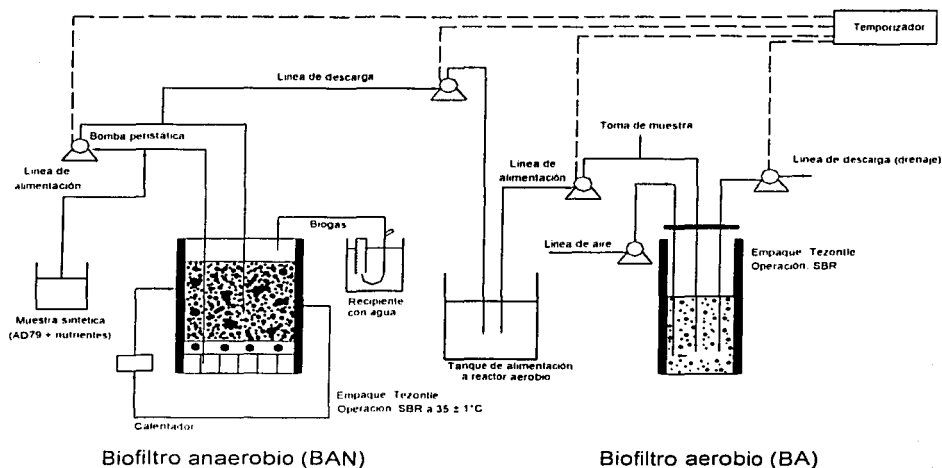


Figura 2.8. Sistema acoplado anaerobio-aerobio operado en SBR para la biodegradación completa del colorante AD79.

En la Tabla 2.4, se muestra las condiciones de operación en SBR del sistema acoplado anaerobio-aerobio para la biodegradación completa del colorante AD79.

Tabla 2.4. Resumen de las condiciones de operación del sistema acoplado anaerobio-aerobio para la degradación completa del colorante AD79.

Biofiltro anaerobio			
Condiciones	Substrato AD79 (Co-substrato), mg/l	Número de ciclos	Tiempo de reacción, días
Condición 1 Sólo AD79			
1a	16.40 ± 1.05	30	2-8
1b	46	14	2-18
Condición 2 AD79 (glucosa) 2			
	16.40 ± 1.05 (4.8)	17	2-7
Condición 3 AD79 (acetato de sodio)			
3a	16.40 ± 1.05 (8.75)	11	2-5
3b	16-125 (114-120)	16	2-3
Biofiltro aerobio			
Condición 4	AD79 < 2 mg/l, Aminas 7-28 mg/l	81	12-24

2.3. Pruebas en el sistema acoplado anaerobio-aerobio con un efluente textil real.

Se colectó un lote de agua residual de una industria textil conteniendo una mezcla de colorantes reactivos, ácidos, dispersos, básicos entre otros. Para conocer la calidad del agua residual textil a probar, se efectuó el análisis de los siguientes parámetros: color en unidades de Pt-Co, color visual, DQOt, DQOs, conductividad, sulfatos, SST, SSV y temperatura. Todos ellos, se determinaron de acuerdo a APHA (1992). También se efectuó un barrido en espectrofotómetro UV- Visible del agua residual para conocer la longitud de onda a la cual produjo la máxima absorbancia.

2.3.1. Experimentos previos

Se realizaron dos experimentos. El primero fue una prueba de decoloración y toxicidad, para evaluar el posible efecto tóxico del agua con lodo. El segundo, consistió en probar la capacidad de la biomasa aclimatada al colorante AD79 en el biofiltro anaerobio que estuvo operando por cerca de dos años, para biotransformar o degradar el efluente textil real.

2.3.1.1. Pruebas de decoloración

Se usaron botellas serológicas de 160 ml de capacidad y lodo floculento o granular de la misma procedencia que se indicó con anterioridad.

A las botellas se les adicionaron nutrientes, agua, lodo floculento o lodo combinado: floculento y granular en relación (1:1), y se fijó una relación de So/Xo de 0.5 (Buitrón y Moreno, 1997; Moreno, *et al.* 1999). Las botellas fueron preparadas en una cámara anaerobia bajo atmósfera de N₂/CO₂ (80/20).

Se estudiaron tres series de botellas con tres diferentes concentraciones del efluente textil: efluente sin dilución, efluente con dilución en agua (1:0.5) y (1:2). Todas las botellas, se incubaron a 35 °C con agitación continua.

A intervalos regulares de tiempo, se tomaron muestras para determinar la eliminación de color. También se estudió el efecto del acetato de sodio sobre la decoloración del efluente textil; para ello, en cada botella la concentración de acetato de sodio tuvo un valor de 114 mg/l.

A la par se realizaron pruebas abióticas con lodo inactivo (esterilizado en autoclave a 121 °C y 15 mm Hg de presión por 15 min), y agua residual (efluente textil) solamente con medio mineral, para determinar el posible efecto químico sobre la decoloración.

La evolución del color se determinó con el procedimiento que se describe a continuación.

La muestra fue ultracentrifugada a 14,000 rpm durante 30 minutos, y el color residual en el sobrenadante se determinó por medición de la absorbancia a la máxima longitud de onda del agua residual real (540 nm), con un espectrofotómetro de UV-Visible, Marca Beckman, DU 650.

2.3.1.2. Decoloración o degradación del efluente textil real

Para este experimento, se usó el mismo biofiltro anaerobio que fue operado de manera discontinua secuencial con el colorante AD79. Sus características operativas ya fueron mencionadas con anterioridad. El biofiltro se alimentó con el efluente textil directo, acetato de sodio y el mismo medio basal usado en el biofiltro anaerobio.

La decoloración se determinó de la misma manera que se indicó en las pruebas con viales serológicos. Además, el color verdadero de la descarga decolorada se midió usando las unidades de Pt-Co, de acuerdo con APHA (1992). La aminas totales producidas de la biotransformación se cuantificaron de acuerdo con la técnica de Oren *et al.* (1991), mencionada previamente.

2.3.2. Degradación de aminas aromáticas formadas de la decoloración anaerobia del efluente textil real

El efluente textil real decolorado anaeróbicamente fue alimentado al biofiltro aerobio para completar su degradación. Las condiciones de operación fueron: 24 horas de tiempo de reacción a temperatura ambiente y se probaron siete ciclos de operación.

Los parámetros de control fueron los mismos que se determinaron para la caracterización del agua residual textil. Además de la concentración de aminas aromáticas totales y el espectro de UV-Visible para verificar su pérdida de absorbancia.

2.4. Técnicas analíticas

2.4.1. Determinación de la concentración de colorante AD79

Se realizó un barrido de longitud de onda al colorante AD79 en agua (16 mg/l) y en metanol (15 mg/l). La máxima absorbancia encontrada para el primero fue de 544 nm y para el segundo de 566 nm. En la Figura 2.9, se muestra el espectro de absorción para el colorante en agua.

Con los valores de las máximas absorbancias, y considerando las investigaciones realizadas por Weber *et al.* (1995) y Quezada y Buitrón (1996), se aplicó la técnica colorimétrica. Este método mide la concentración de colorante en la fase líquida y la cantidad adsorbida en la fase sólida (biomasa, piedra) se extrae con metanol. Con esta técnica se detectan concentraciones mayores de 0.1 mg/l.

Procedimiento de análisis

En tubo de centrifuga de 15 ml con fondo en forma de V, se colocan 5 ml de muestra problema, luego se centrifuga a 3,500 rpm por 20 min. Se separa con cuidado la fase líquida en tubos de rosca de 10 ml y se procede a la lectura a 546 nm. Se adiciona a la fase sólida 5 ml de metanol y se tapa. Se agita en Vortex por 1 min, y se centrifuga nuevamente. Se separa la fase orgánica en tubos de centrifuga de 15 ml y se tapa, luego se vuelve a centrifugar. Se transfiere la fase orgánica a tubos de rosca de 10 ml y se hace lectura de 566 respectivamente. Se utiliza agua y metanol para calibrar el equipo. Se utilizó un blanco para restar la diferencia de absorbancia de la muestra problema. La concentración total del colorante se determina sumando las concentraciones obtenidas en la fase acuosa y la fase en metanol.

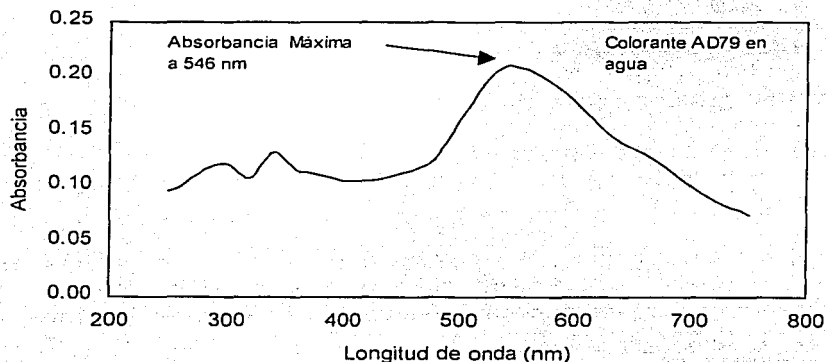


Figura 2.9. Espectro de absorbancia del colorante AD79 en agua

2.4.2. Determinación de aminas totales

Las aminas totales producidas durante la eliminación de color, se midieron de acuerdo a la técnica de Oren *et al.* (1991), que consiste en hacerlas reaccionar con la 4-dimetilaminobenzaldehído (4DMAB) para producir una coloración amarilla, cuya intensidad es proporcional a la concentración de aminas. La técnica es aplicable para concentraciones mayores a 1 mg/l. El procedimiento fue el siguiente:

Se centrifugan 5 ml de muestra problema a 3,500 rpm por 20 minutos, se transfieren 0.2 ml de sobrenadante a tubos de vidrio de rosca de 15 ml, se

agregan 0.8 ml de agua y 0.05 ml de HCl 1M, 3 ml de etanol, 0.5 ml de 4 DMAB al 5% en etanol (se produce un color amarillo limón si hay aminas) y 0.5 ml de ácido cítrico al 15.7% en NaOH al 6% (se produce turbiedad). Se agita y se deja reposar por 10 minutos. Se adicionan 2.5 ml de agua destilada (desaparece turbiedad). Se agita con cuidado y se mide de inmediato la absorbancia a 440 nm. Se lleva un blanco para calibrar el equipo, preparado de la misma manera, sin la adición de la muestra. La concentración de aminas totales se obtiene mediante el uso de una curva de calibración.

2.4.3. Determinación de DQO

La DQO, se cuantificó por centrifugación de 5 ml de muestra a 3,500 rpm por 20 min. El sobrenadante se separó y éste se analizó siguiendo el procedimiento descrito por APHA, 1992.

2.4.4. Análisis cromatográficos

2.4.4.1. Cromatografía en capa fina

Después de un año de operación del reactor, cuando la condiciones de decoloración del colorante eran estables para eliminar 120 mg/l, en 3 días, se colectó muestra para análisis cromatográfico.

Se tomaron 2 litros de agua de la descarga del reactor anaerobio para extraerla con porciones sucesivas de 50 ml de muestra y 50 ml de cloroformo. Para cada porción se hicieron cuatro extracciones, descartando la fase acuosa. La extracción se realizó con agitación uniforme para evitar la formación de emulsión. El disolvente entonces se evaporó en rotovapor (Marca Büchi) a temperatura de 45 °C, y el residuo se disolvió con 2 ml de cloroformo o diclorometano.

La fase móvil estuvo compuesta por una mezcla de acetato de etilo-metanol (9.5:0.5) que fue la que mejor desplazó la muestra en la placa cromatográfica (R_f de 0.4 a 0.7).

La cromatografía de la muestra se desarrolló en una cámara de vidrio rectangular con tapa conteniendo 10 ml de la fase móvil e introduciendo una placa de sílica gel a la que previamente se le colocó una muestra del residuo con un tubo capilar.

Una vez separados los compuestos formados (presencia de varias manchas en placa), se marcan las manchas con la ayuda de luz UV, y se hace el revelado por rociado de la placa con una solución de sulfato de cerio. Posteriormente, con el mismo residuo se vuelve a realizar otra cromatografía, pero en placa de vidrio adherida con sílica gel. Para esto, se colocó la muestra en la placa cromatográfica y se usó una cámara más grande de vidrio con tapa, conteniendo 150 ml de fase móvil. Una vez que la fase móvil terminó de moverse, se observó la formación de

diferentes bandas de color. Cada banda se marcó y se raspó con cuidado luego se disolvió la sílica gel con el compuesto en 50 ml de acetato de etilo, entonces se filtró y se evaporó el disolvente en rotovapor.

El residuo que quedó en el matraz, se disolvió con 2 ml diclorometano y se transfirió a un tubo de vidrio de fondo plano, y se evaporó el solvente colocándolo en la parte superior de la base de un baño maría. El residuo se volvió a disolver en una mezcla de acetato de etilo-metanol (9.5; 0.5), luego se corrió otra vez cromatografía pero en placa de sílica gel, para obtener las manchas de cada compuesto que contiene la muestra problema.

El mismo procedimiento se siguió para identificar el número de compuestos del colorante azul disperso 79, tanto en la alimentación del reactor anaerobio como en una muestra de colorante. En el primer caso se hizo extracción de 10 ml de muestra con 10 ml de acetato de etilo, efectuando cuatro extracciones y evaporando posteriormente el solvente. Para el segundo caso se tomó 10 ml de colorante disuelto en metanol y se evaporó el solvente luego se disolvió el residuo con diclorometano y otra vez se evaporó el solvente. Posteriormente en ambos casos se efectuó cromatografía en placa fina.

2.4.4.2. Análisis de HPLC

Una de las aminas, la 2-bromo-4,6 dinitroanilina (BDNA) producto de la biotransformación anaerobia del colorante AD79, se identificó por comparación con un estándar (Marca Aldrich, de 94 % de pureza), utilizando un Cromatografo HPLC , Marca Hewlett Packard, Serie 1100, equipado con detector de UV-VIS y una columna fase reversa, Water C-18. El efluente fue una mezcla isocrática de 65 % de acetonitrilo y 35 % de agua. Se utilizó un flujo de 1 ml/min, y una longitud de onda de 344 nm. El volumen de inyección para el automuestreador fue de 50 μ l y la temperatura se mantuvo a 40 $^{\circ}$ C. El tiempo de retención de la BDNA fue de 3.49 min.

2.4.5. Análisis de Infrarrojo

El propósito del análisis IR fue determinar la presencia de grupos funcionales en muestras de agua de la alimentación y descarga del reactor anaerobio empacado operado en SBR, a fin de confirmar la presencia de aminas aromáticas producto de la transformación del colorante AD79.

Las muestras para infrarrojo se obtuvieron del residuo purificado de cromatografía en capa fina para la alimentación y la descarga, además de la muestra sólida del colorante comercial AD79. El espectro de IR, se registró con un Equipo IR, Marca Micolet, FTIR 55X.

La muestra purificada líquida disuelta en diclorometano, es colocada entre placas planas para producir una película de 0.01 mm de espesor. Para obtener el espectro de la muestra, se usa además un agente que evite interferencia en el espectro. El Nujol (aceite de petróleo de alto punto de ebullición) y el Fluorolube (un polímero halogenado) son usados para barridos en la región de 4,000 a 250 cm^{-1} . Para la preparación del disco, se mezcló la muestra con polvo de bromuro de potasio y se aplicó una presión de 10,000 a 15,000 lb/ft^2 (48,800 a 73,200 Kg/m^2) para obtener un micro-disco, hecho esto se colocó el disco en el equipo de IR y se obtuvo el espectro de IR de la muestra.

2.4.6. Toxicidad por Microtox.

El análisis de toxicidad por Microtox, se expresa en unidades de toxicidad (UT) y por la EC_{50} que es la inversa de la UT ($\text{UT} = 100/\text{EC}_{50}$), y ésta está definida como la concentración media efectiva (expresada en %) que afecta o mata al 50 % de la población microbiana utilizada en la prueba. La prueba evalúa la toxicidad de las sustancias en el agua a través de la luminiscencia de la bacteria *Photobacterium phosphoreum*.

Toma de muestra

Las muestras de agua del influente y efluente del reactor anaerobio fueron recolectadas en frascos de vidrio de color ámbar de 20 ml de capacidad. Los frascos con tapa de baquelita y con contratapa de teflón, se lavaron previamente con jabón y se enjuagaron con agua y con ácido clorhídrico concentrado, luego nuevamente se enjuagaron con agua destilada. Los frascos llenos al tope se mantuvieron a 4 °C y se analizaron en un periodo no mayor de 24 horas.

Análisis de toxicidad por Microtox

El análisis de toxicidad se realizó utilizando a la bacteria *Photobacterium phosphoreum*, la cual está normalizada -NMX-AA-112-1995-SCFI- y es un organismo de prueba estandarizado en Estados Unidos de Norteamérica y Canadá como prueba aguda.

Para efectuar la prueba se tomaron 2.5 ml de la muestra, de la cual se hicieron tres diluciones, con un factor de dilución de 2, todas las soluciones se ajustaron osmóticamente a una salinidad del 2%, entonces se les adicionó la bacteria y se dejó 5 minutos para hacer la lectura de la prueba.

El lector o sensor (lumiómetro) es calibrado con el control negativo (blanco), luego las lecturas son registradas a través de un programa que está integrado a la computadora conectada al lector. El programa del equipo Microtox, analiza

automáticamente los datos y los resultados obtenidos son emitidos como Concentración Efectiva (CE₅₀).

Para verificar y asegurar que los organismos de prueba estuvieran en óptimas condiciones para realizar las pruebas, llevó un control positivo de referencia con fenol, el cual es recomendado por las agencias ambientales de Canadá y Estados Unidos (Lerdo, 2000).

2.4.7. Identificación de grupos bacterianos en el biofiltro anaerobio

Para la identificación de los grupos bacterianos responsables de la biotransformación del colorante AD79 en el reactor anaerobio, se siguió la técnica del Número Más Probable (NMP), descrita por Moreno (1994). Con ésta, es posible cuantificar la presencia de bacterias fermentativas, sulfato-reductoras, hidrogenófilas, acetoclásticas, bacterias (OHPO)_p que son productoras obligadas de hidrógeno que utilizan propionato y bacterias (OHPA)_b, que son productoras obligadas de hidrógeno que utilizan butirato.

Procedimiento de análisis

En cámara anaerobia y bajo condiciones asépticas, se preparó el medio líquido nutritivo (el mismo que se utilizó en las pruebas de AME), de manera similar a lo que se hizo en la prueba de AME, luego en tubos de vidrio con tapa de rosca se colocaron 9 ml de medio mineral y 1 ml de lodo de prueba (lodo obtenido de las piedras de tezontle que estuvieron expuestas al colorante) previamente macerado, entonces se tomó 1 ml de esta dilución y se diluyó con medio mineral. De esta manera se hicieron 7 diluciones sucesivas.

Los tubos se dejaron incubar, siguiendo las recomendaciones para cada grupo bacteriano. Las fermentativas se incuban a 35 °C por una semana, si se observa turbiedad durante este tiempo, entonces éste grupo está presente. La sulfato-reductoras después de una semana de incubación a la misma temperatura, forman un color negro que indica formación FeS. Las hidrogenófilas requieren de mes o mes y medio de incubación (a igual temperatura) para verificar su crecimiento por la producción de metano (tubos positivos).

Para calcular el NMP, una vez terminado el periodo de incubación, se cuenta el número de tubos positivos y tubos negativos (donde no hay reacción), enlistándolos de menor a mayor dilución. A partir de la máxima dilución se toman los primeros tres números positivos, que corresponden a las tres últimas diluciones, a lo que se le llama código y con este se busca en la Tabla de Mc Grady (Ver anexo 2) y se obtiene el NMP de bacterias. El NMP se calcula con la ecuación 2.1:

$$NMP = \frac{(\text{No.deTablas})(\text{Máx.DiluciónPositiva})(1000)}{(\text{VolumenDeInóculo})(SSV)}$$

Ec. 2.1

2.4.8. Pruebas de adsorción

Adsorción en tezontle limpio

Para esta prueba se utilizó piedra de tezontle limpia y seca de la misma que fue seleccionada para el empaque del reactor anaerobio. La capacidad de adsorción del tezontle al colorante AD79, se determinó de la siguiente manera:

En un sistema de jarras de seis plazas con agitación, se colocaron pesos diferentes de piedras de tezontle, luego se les adicionó a cada vaso deprecipitado de 100 ml de solución de colorante con concentración de 100 mg/l (conociendo previamente su absorbancia inicial), e inmediatamente se inició la agitación, la cual fue de 75 rpm para evitar que las piedras se movieran de un lugar a otro causando problemas con el impulsor del agitador.

Un vez adicionada la solución colorida, se procedió a tomar muestras de agua para determinar la pérdida de absorbancia por efecto de la adsorción del colorante a la piedra. La medición se hizo con el mismo espectrofotómetro usado para la determinación de colorante ya mencionado con anterioridad.

Las muestras fueron tomadas cada dos horas, y el experimento duro 30 horas.

Los miligramos de colorante adsorbido por gramo de piedra se obtuvieron por diferencia de absorbancia inicial y final y considerando el volumen adicionado a la jarra y los gramos de piedra utilizados en cada jarra.

Adsorción en tezontle con biopelícula

Cuando el reactor anaerobio estuvo operando a condiciones estables para concentración de colorante AD79 de 120 mg/l, se tomaron muestras de piedra con biopelícula, en cerca de la base, en el centro y a unos 5 cm de la parte superior del soporte.

Cada piedra se colocó en un vaso de precipitado limpio y seco de vidrio de 50 ml y se le adicionó 5 ml de metanol. Con cuidado se agitó el vaso con la piedra y el solvente de manera que hubiera más contacto entre ellos. De esta manera se realizaron extracciones sucesivas para recuperar todo el colorante de la piedra. La extracción terminó hasta que prácticamente nada de color estuvo presente en el solvente. Una vez que la piedra estuvo libre de colorante se dejó secar al

ambiente por 24 horas para eliminar el solvente. Posteriormente se secó en estufa a 105 °C por una hora, hasta obtener un peso constante.

Con el volumen de extracción usado, el peso de la piedra y la concentración de colorante obtenida, se obtuvieron los mg de colorante absorbidos por g de piedra.

Adsorción en línea de alimentación y descarga

Para esta prueba se cortó con un metro de manguera de plástico del mismo diámetro (12 mm de diámetro interno) usado en las líneas de alimentación y descarga.

Al interior de la manguera se adicionó 50 ml de una solución de colorante de 100 mg/l y se selló ambos extremos. Con frecuencia se hacía mover el líquido en la manguera. Para determinar la concentración de colorante adsorbido se tomó muestra diaria durante siete días, que fue cuando ya no se notó variación en la concentración de colorante.

Determinada la concentración de colorante adsorbido por metro de manguera, se extrapoló de acuerdo con los metros de usados en la línea de alimentación y descarga de los reactores.

2.4.9. Peso específico de la piedra y porosidad

Determinación del peso específico

Se lavó y secó una muestra de tezontle de cerca de 200 g a 103 °C por 24 horas, luego se dejó enfriar y se pesó una muestra determinada de piedra (PA), entonces se midió en una probeta el volumen que ocupa esta muestra (VMP). Se transfirió el contenido de la probeta a un matraz y se llevó a ebullición por 5 min para expulsar el aire, luego se enfrió y se pasó la piedra a una probeta de 250 ml, previamente pesada (PM), entonces se aforó con agua destilada y se pesó (PF).

Calculo del peso específico con las siguientes relaciones

Volumen del agua (ml) = (PF - PM - PA)/densidad del agua

Volumen de la muestra (VMP) = volumen aforado - volumen de agua

Peso específico (PE) = (PA / VMP)/(densidad del agua)

Porosidad del reactor empacado

La porosidad es la fracción del volumen total del medio que es ocupada por los poros, grietas o espacios vacíos, y se define como el volumen de los espacios vacíos entre el volumen total del medio.

$$\text{Porosidad del reactor} = Vv1 / VMP$$

Donde :

$$Vv1 = \text{Volumen de vacíos} = VMP - Vs$$

$$Vs = \text{Volumen seco} = \frac{(PA)}{(PE) \text{ (densidad del agua)}}$$

$$\text{Densidad aparente de la piedra (g/ml)} = PA / VPM$$

Porosidad de las piedras

Medir el volumen de muestra de piedras a través del llenado de una probeta con arena fina. Para ello se agregan unas cuantas piedras, luego la arena, más piedras y arena hasta completar un volumen determinado (VPRO) (Buitrón, 1995).

Se sacan con cuidado las piedras de la probeta y se mide el volumen ocupado por la arena (VARENA), entonces:

$$\text{Volumen de las piedras (VP)} = VPRO - VARENA$$

$$\text{Volumen de vacíos (Vv2)} = VP - (Vs)$$

$$\text{y la Porosidad de la piedra} = Vv2 / VP$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Actividad metanogénica específica (AME) del lodo inóculo: floculento y granular

Se ha observado que los resultados de las pruebas de AME pueden variar dependiendo de la metodología empleada. Las variables más importantes que influyen en éstos son: la actividad inicial de los microorganismos, la composición del medio (Buitrón y Moreno, 1997) y la relación entre la concentración inicial de sustrato y la concentración inicial de biomasa, So/Xo . Conocer la AME permite saber la capacidad del lodo para biotransformar la materia orgánica a gas metano y estimar la carga que puede soportar el reactor anaerobio.

3.1.1. Actividad metanogénica específica del lodo granular con glucosa

Los resultados de la AME del lodo granular con glucosa como fuente de carbono y energía, se presentan en la Figura 3.1. En esta se muestra la producción neta de gas metano durante el tiempo de prueba. Con el ajuste de estos datos se obtuvo la pendiente de la curva, que corresponde a la velocidad máxima de producción de metano, cuyo valor fue de 0.0128 milimoles/hora. Durante las primeras 14 horas se observa que la producción de gas metano fue nula, esto debido a la aclimatación del lodo al sustrato, después de este tiempo, el lodo inició rápidamente su actividad hasta alcanzar una producción máxima de 0.5 milimoles a las 95 horas.

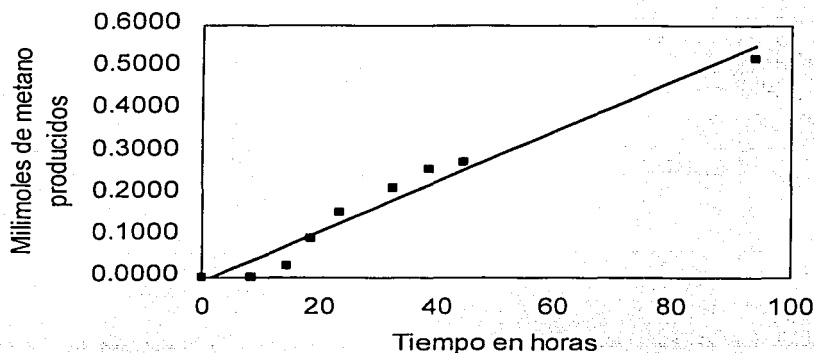


Figura 3.1. Milimoles netos de metano producidos durante la prueba de AME del lodo granular con glucosa.

La AME del lodo granular fue de 0.1076 mg DQO-CH₄/ mg SSV-día

Este valor indica que se trata de un lodo de baja actividad metanogénica comparada con el valor reportado por Cervantes *et al.* (2000) de 0.4 mg DQO-CH₄/mg SSV, para lodo granular de un reactor UASB (por sus siglas en inglés).

3.1.2. Actividad metanogénica específica del lodo floculento con glucosa

En la Figura 3.2, se muestra la producción de metano en el tiempo para el lodo floculento con glucosa. Con estos datos ajustados se obtuvo la pendiente que corresponde a la velocidad máxima de producción de metano para el lodo floculento que fue de 0.0017 milimoles/hora. Puede observarse en la figura 3.2 que el lodo floculento, requirió de más de 14 horas para iniciar la producción de gas metano, para después incrementarse pero lentamente, lo que quiere decir que la glucosa aún cuando es un compuesto químico fácilmente biodegradable, no es muy bien asimilado por este lodo. Lo anterior puede deberse a que el lodo había sido expuesto a colorantes que son sustratos de difícil biodegradación.

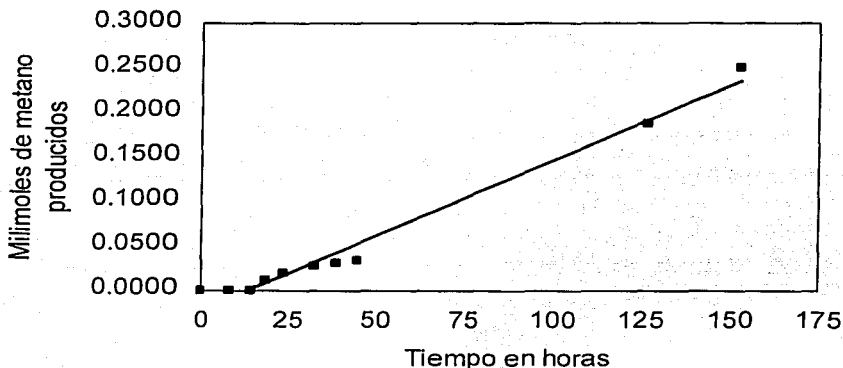


Figura 3.2. Milimoles netos de metano producidos durante la prueba de AME del lodo floculento con glucosa.

La actividad metanogénica específica (AME) del lodo floculento fue de 0.0137 mg DQO-CH₄/ mg SSV-día.

Como se observa de las Figuras 3.1 y 3.2, el lodo granular fue el que inició más rápidamente la producción de metano que el lodo floculento. De hecho, a las 14.5 horas, el lodo granular alcanzó una producción de metano de 0.0267 milimoles, mientras a ese tiempo, la producción de metano fue nula para el lodo floculento, lo que indica baja actividad metanogénica inicial con este tipo de lodo.

A medida que el tiempo transcurrió, la producción de metano se incrementó en ambos tipos de lodos, encontrándose que a las 94 horas el lodo granular alcanzó su valor máximo de 0.5214 milimoles, mientras que el lodo floculento necesito 176.5 horas para alcanzar una producción máxima de 0.3759 milimoles.

El lodo granular fue cerca de ocho veces más activo que el lodo floculento. La razón se atribuye a que éste último procede de un reactor anaerobio que ha sido expuesto a descargas de agua residual con colorantes azo, que son usados para el teñido de diversas telas. Lo que dio como resultado que el lodo floculento no tuviera inicialmente actividad metanogénica a la glucosa y requiriera de más tiempo para poder asimilarla.

Es importante notar que las fases lag para cada tipo de lodo difirieron apreciablemente, mientras el lodo granular necesito 18 horas para incrementar rápidamente su producción de metano, el lodo floculento requirió de más de 50 horas para acelerar la transformación de la glucosa a metano.

3.1.3. Pruebas de inhibición de la actividad metanogénica específica (AME) del lodo granular y floculento por el colorante

Cuando un lodo se expone a un compuesto tóxico como es el caso de algunos colorantes azo y sus productos de degradación (aminas aromáticas), la actividad metanogénica específica del lodo puede verse afectada. Sin embargo, con la presencia de uno o varios cosubstratos (substrato primario) puede evitarse este problema al desarrollarse suficiente biomasa que pueda tolerar la toxicidad del medio. El efecto de la ausencia y presencia del colorante AD79 sobre la AME de lodo inóculo se estudió en estas pruebas en lote.

3.1.3.1. Lodo granular

En la Figura 3.3, se muestra la producción neta de metano durante la prueba de AME al colorante AD79 con lodo granular. La producción neta de metano corresponde a la diferencia de la producción de metano obtenida de una muestra control que se llevo durante el experimento.

Para los cuatro casos estudiados sólo se observó una producción de metano en las pruebas adicionales con glucosa. Lo anterior indica, que el metano producido proviene principalmente de este compuesto. Al utilizar 50 mg/l de colorante se observa un efecto inhibitorio en la producción de metano, ya que en promedio se generaron alrededor de

0.3 mmoles de metano. Al contrario con 25 mg/l se observó una producción de alrededor de 0.4 mmol de metano.

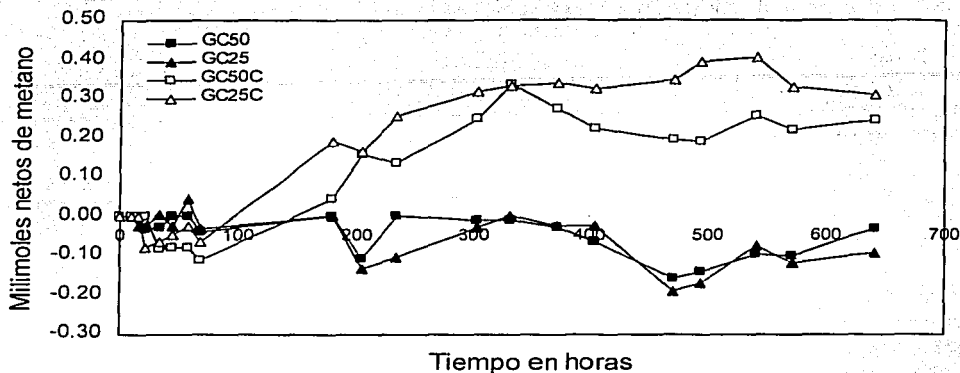


Figura 3.3. Producción neta de metano durante la prueba de AME al colorante AD79 en lodo granular en ausencia y presencia de cosubstrato (glucosa).

Cuando no se agregó cosubstrato se observó una inhibición de la AME por el colorante, lo que indica que éste además de ser tóxico a las bacterias metanogénicas, es un sustrato no fácilmente asimilable.

Se observó que el colorante en ausencia de cosubstrato inhibió completamente la producción de metano para las dos concentraciones de 25 y 50 mg/l, de manera que durante las 640 horas (26 días) que duró el experimento, la producción neta de metano fue nula (Figura 3.3).

El lodo con colorante y cosubstrato requirió de cerca de 100 horas para iniciar la producción de metano para las concentraciones de colorante que se probaron. Es decir fue necesaria una fase de aclimatación para evitar el efecto inhibitorio del colorante.

La causa probable de la inhibición de la metanogénesis por el colorante es la presencia de sustituyentes nitro y halógeno que contiene la estructura del colorante. Donlon *et al.* (1997) mostró que los grupos nitro son responsables de la severa toxicidad metanogénica.

Debido a que se presentó gran variabilidad en la producción neta de metano en presencia de colorante y cosubstrato, no fue posible calcular la velocidad máxima de

producción de metano y por tanto la AME. Considerando los datos de la curva producida por el colorante a una concentración de 25 mg/l, en presencia de glucosa, se tiene que la máxima producción de metano fue de 0.0007 milimoles/hora (con un coeficiente de correlación de 0.6075). Con este valor y considerando los factores de conversión y el volumen de SSV en la botella se obtuvo una AME de 0.001178 mg DQO-CH₄/mg SSV-día, lo que indica muy baja AME del lodo granular frente al colorante aún en presencia de cosubstrato.

3.1.3.2. Lodo floculento

La producción neta de metano durante la prueba de AME para el lodo floculento con colorante y ausencia y presencia de glucosa, se muestra en la Figura 3.4. En ella se observa que el lodo con cosubstrato necesitó de 45 horas para iniciar la producción de metano, mientras que el lodo sin cosubstrato requirió de cerca de 300 horas para que se generara metano pero en baja concentración esto es menos de 0.05 milimoles. A este tiempo, el lodo con cosubstrato ya había alcanzado una producción de metano de 0.2656 milimoles (FC50C) y de 0.3037 milimoles para el FC25C. Al igual que para el lodo granular, se observa una inhibición para la mayor concentración de colorante (50 mg/l).

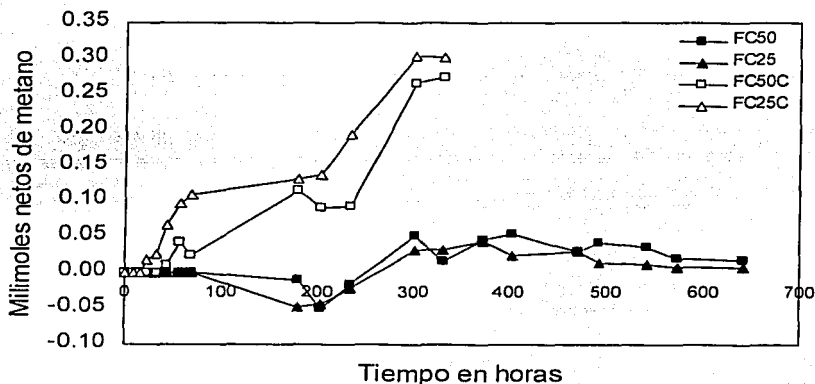


Figura 3.4. Producción neta de metano durante la prueba de AME al colorante AD79 en lodo floculento en ausencia y presencia de cosubstrato (glucosa).

A diferencia del lodo granular, donde nada de metano se produjo en presencia de colorante, el lodo floculento tuvo mayor capacidad para producir metano en ausencia y presencia de cosubstrato. Sin embargo, no fue posible calcular la velocidad máxima para el caso de las pruebas sin cosubstrato. Aunque el efecto inhibitorio estuvo presente durante el tiempo que duró el experimento, este pudo ser tolerado por el lodo floculento

aún a la alta concentración de colorante (50 mg/l). Cabe destacar que la producción neta de metano fue más baja (0.3 milimoles), que la que se obtuvo con lodo granular.

El hecho de haber observado producción neta de metano en ausencia de glucosa podría indicar que algo del colorante se degradó para ambas concentraciones. En efecto, al no haber un sustrato de fácil asimilación las bacterias empiezan a autoconsumirse y por tanto aportan una fuente de carbono que pudo servir como sustrato adicional para transformar el colorante y mineralizar el carbono liberado de la fase endógena.

Cabe destacar la importancia de la presencia de cosustrato (sustrato primario) sobre la biotransformación del colorante y sobre la reducción de la fase de adaptación del lodo al sustrato complejo (sustrato secundario). Con cosustrato se necesitaron cerca de 50 horas para que se detectara producción de metano, en tanto que sin cosustrato fueron necesarias 200 horas para que se pudiera detectar metano en muy baja cantidad, es decir menos de 0.05 milimoles.

Con los valores encontrados de la máxima producción de metano que fueron de 0.0009 y 0.0008 milimoles/hora, para cuando se tuvo concentraciones de colorante de 25 y 50 mg/l, se calculó una AME del lodo de 0.0015 y 0.00013 mg DQO-CH₄/mg SSV-día, lo que indica que el lodo aún en presencia de una fuente externa de carbono no mejora su actividad metanogénica, la razón es el efecto inhibitorio del colorante, que se nota más a mayor concentración.

3.1.4. Biodegradabilidad del colorante Azul Disperso 79 (AD79)

Con esta prueba en lote se determinó el potencial de degradación del lodo en presencia de colorante, el efecto de la relación sustrato/microorganismo sobre la decoloración, la influencia del cosustrato (glucosa y acetato de sodio) sobre la eliminación de color y la detección de efectos inhibitorios durante la reducción del colorante.

3.1.4.1 Cinética de decoloración y efecto del cosustrato

En la Figura 3.5 a, b y c se muestran las cinéticas de eliminación del colorante AD79 para tres relaciones sustrato/microorganismos, en ausencia y presencia de cosustrato (glucosa (G) y acetato de sodio (AC)). Como se puede observar, el lodo anaerobio combinado en un principio pudo eliminar rápidamente el color, pero después la reducción fue lenta. Durante las primeras 144 horas (6 días), el colorante se eliminó en más del 90 % y el 10 % de colorante residual requirió de 17 días para completa reducción, lo que quiere decir que en un inicio el lodo es muy activo pero a medida que pasa el tiempo va perdiendo esta capacidad.

El comportamiento que siguen las cinéticas de decoloración sin y con cosustrato es muy semejante, lo que quiere decir que el cosustrato en cantidad estequiométrica no mejora significativamente la velocidad de reducción del colorante para las

concentraciones de prueba, ya que el proceso pudo llevarse a cabo sin necesidad de un cosustrato.

La pérdida de actividad del lodo para eliminar el colorante (biotransformación) puede ser la baja presencia de equivalentes reductores en el medio de reacción, ya sea por el consumo rápido de cosustrato que fue adicionado, o por la reducida aportación de carbono del proceso endógeno, que como se puede ver de las Figuras 3.5 a, b y c, después de 200 horas de reacción, la más probable fuente primaria de carbono es la que se genera de la lisis celular, y este fenómeno es lento de ahí que el proceso se lleve más tiempo para eliminar un bajo porcentaje.

Si se compara el comportamiento que siguió la cinética de decoloración con el colorante solo (Figura 3.5 a) y con cosustrato en cantidad estequiométrica (Figuras 3.5 b y c) se observa que cuando se usó glucosa (9.6 mg/l) no hubo gran diferencia en la eliminación de color para concentraciones de 50 mg/l de colorante, pero una más rápida reducción de color se notó a concentración de colorante de 25 mg/l. Esto era de esperarse, ya que la concentración de colorante en la prueba se redujo a la mitad.

Lo anterior no sucedió cuando se usó acetato de sodio, ya que se observa una diferencia aunque no significativa para las dos concentraciones de colorante, notándose que el acetato de sodio (17.5 mg/l) eliminó más color a una concentración de colorante de 50 mg/l, pero sólo cuando la concentración de biomasa fue de 100 y 200 mg/l como SSV respectivamente, cosa que no sucedió con la relación de S_0/X_0 de 25/50 de 0.5, donde a pesar de ser más baja la concentración de colorante el lodo no pudo eliminarlo más rápidamente (Figura 3.5 c). La razón pudo ser la baja concentración de biomasa (50 mg/l) que no pudo tolerar el efecto inhibitorio del colorante y la carencia de fuente de carbono primario que disminuyó el proceso reductivo.

Se encontró que los resultados se ajustan satisfactoriamente a una cinética de primer orden, ya que al hacer la regresión de los datos, se obtuvieron coeficientes de correlación entre 0.96 y 0.98, lo que indica un buen ajuste de los datos a las curvas generadas.

El coeficiente de velocidad de eliminación k para cada relación S_0/X_0 , se obtuvo al aplicar un modelo de reacción de primer orden (ecuación 3.1).

$$S = S_0 e^{-kt} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

- S = Concentración de colorante DB79 en el tiempo, mg/l
- S_0 = Concentración de colorante inicial, mg/l
- k = Velocidad de decoloración, en horas⁻¹
- t = Tiempo en horas

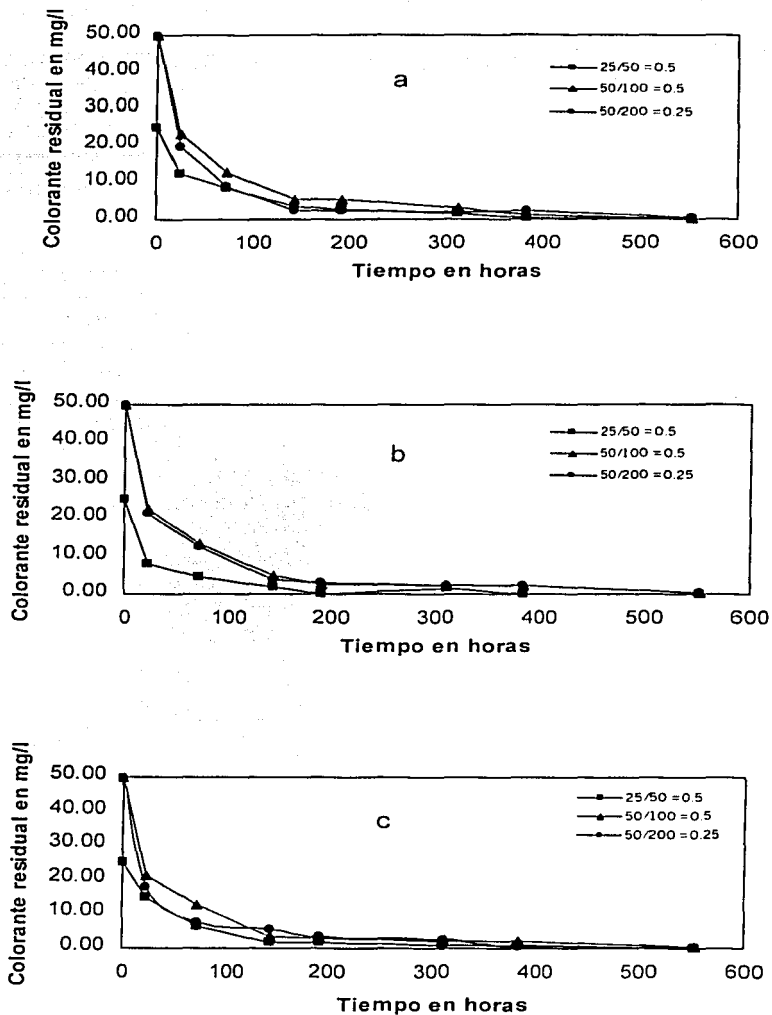


Figura 3.5. Cinética de eliminación del colorante AD79 con y sin cosubstrato para tres relaciones sustrato/microorganismo (S_0/X_0). a) sin cosubstrato, b) glucosa y c) acetato de sodio.

La Tabla 3.1 muestra la constante cinética k obtenida para los resultados.

Tabla 3.1. Coeficientes de reducción de color del colorante Azul Disperso 79 en la prueba de decoloración, sin y con cosustrato para tres relaciones de S_o/X_o .

So (mg/l)	So/Xo	k (horas ⁻¹)		
		Solo colorante	Con glucosa	Con acetato de sodio
25	25/50 = 0.5	0.016 (0.89)	0.016 (0.89)	0.018 (0.99)
50	50/100 = 0.5	0.015 (0.97)	0.015 (0.97)	0.017 (0.97)
50	50/200 = 0.25	0.017 (0.97)	0.017 (0.97)	0.014 (0.82)

Coeficiente de correlación entre paréntesis.

De esta tabla se puede notar que el efecto del cosustrato sobre la velocidad de eliminación fue poco significativo, encontrándose que los mejores valores de k , de 0.018 y 0.017 h⁻¹ con coeficientes de correlación del 0.99 y 0.97, se obtuvieron cuando se uso acetato de sodio (17.5 mg/l) y la relación de S_o/X_o fue de 0.5. Para una relación de S_o/X_o de 0.25 generó un valor de 0.014, pero con bajo coeficiente de correlación de 0.82. Los bajos valores de k , indican alta resistencia del colorante a la eliminación de color.

Por otra parte no fue posible comparar los valores k , obtenidos en este estudio con otros de la literatura para el colorante AD79 debido a la carencia de estudios para colorantes dispersos. A pesar de esto y con el propósito de saber en que rango se encuentran los valores de k para otros colorantes azo, se tiene que Van der Zee *et al.* (2000a), menciona que la eliminación anaerobia del colorante Naranja ácido 7 (sin cosustrato), generó valores de k de 0.00038 a 0.005 horas⁻¹, lo que indica gran dificultad para reducirse, aún cuando éste es fácilmente soluble en agua.

También en la misma Tabla 3.1, se observa que los valores de k fueron idénticos con y sin glucosa, lo que indica que la glucosa a la concentración estequiométrica no es buena fuente de carbono para la transformación del colorante AD79, cuando se usó lodo combinado en relación (1:1). Por lo que se puede concluir que aunque el acetato de sodio facilitó mejor la decoloración a concentración estequiométrica, ambos cosustratos debieron usarse en mayor cantidad para aportar mayor fuente de carbono, que sirviera para una mejor decoloración, probablemente en tiempos más cortos. En ausencia de cosustrato la aportación de equivalentes reductores proceden seguramente del proceso endógeno

Estudios realizados por Terzis y Yuan (1997) para la degradación del colorante diazo azul ácido 113, mostraron que para concentraciones de 10, 75 y 100 mg/l, fue necesario la presencia de glucosa en alta concentración de 10,800 mg/l, de otra manera en ausencia de ésta, el proceso anaerobio se inhibió. De aquí resulta que el usar en exceso

un cosustrato puede ser una buena estrategia para eliminar colorantes azo, siempre y cuando se investigue el tipo y cantidad que favorezca el proceso.

3.1.4.2. Influencia de la razón sustrato/microorganismo (So/Xo) sobre la eliminación de color e identificación de efectos inhibitorios

Los datos de la Figura 3.5 fueron normalizados respecto a la concentración inicial del colorante (So), con el fin de facilitar su interpretación. Cuando la biomasa estuvo expuesta solamente al colorante, la relación de 0.25 (So/Xo de 50/200) fue la que mejor favoreció su eliminación. De hecho, fueron necesarias solamente 144 horas para alcanzar el 95 % de decoloración (Tabla 3.2). Lo que quiere decir que un incremento en la biomasa de 100 a 200 mg/l de SSV pudo favorecer mejor la eliminación de color, aún a una concentración e 50 mg/l de colorante.

La relación de So/Xo de 0.25 (50/200) y concentraciones de acetato de sodio de 17.5 mg/l, fue la que más rápido eliminó color necesitándose 144 horas de reacción. Para relaciones de So/Xo de 0.5 (25/50 y 50/100) se eliminó más del 95% en el mismo tiempo de reacción, lo que quiere decir que la concentración de glucosa y acetato de sodio en cantidad estequiométrica no mejora significativamente la decoloración. Además de que con estas condiciones no se redujeron los tiempos de decoloración.

En la Tabla 3.2, se muestra el porcentaje de eliminación del colorante AD79 para las tres relaciones So/Xo y en ausencia y presencia de cosustrato. En ella se observa, que el lodo por si mismo pudo reducir el colorante en todos los casos y que la presencia de cosustrato en cantidad estequiométrica aunque mejoró la eliminación color, esta no fue total. No obstante, como se discutió anteriormente, el lodo con cosustrato pudo tolerar mejor el efecto inhibitorio del colorante. Cabe mencionar que la absorción pudo estar presente, pero esta fue considerada durante la determinación ya que el análisis se efectuó tanto en la fase sólida como en la líquida.

Los porcentajes de eliminación del colorante obtenidos en ausencia y presencia de cosustrato fueron semejantes, entonces se puede concluir que no fue necesario usar cosustrato bajo las condiciones del experimento.

Tabla 3.2. Porcentaje de eliminación del colorante AD79 para tres relaciones en ausencia y presencia de cosustrato.

So mg/l	So/Xo	Sólo colorante		Colorante con glucosa (4.8 y 9.6 mg/l)		Colorante con acetato de sodio (8.75 y 17.5 mg/l)	
		% de eliminación	Tiempo de reacción (Horas)	% de eliminación	Tiempo de reacción (Horas)	% de eliminación	Tiempo de reacción (Horas)
25	25/50 = 0.5	87	114	92	144	93	144
50	50/100 = 0.5	89	114	91	144	93	144
50	50/200 = 0.25	95	114	93	144	89	144

En todos los casos se necesitó de 408 horas (17 días) adicionales para eliminar el colorante residual y alcanzar el 100 % de decoloración.

En el caso de la relación S_o/X_o , la de 0.25 fue donde se alcanzó los mayores porcentajes de eliminación para el colorante solo y con glucosa, mientras que para la relación de 0.5, el acetato de sodio resultó mejor cosubstrato ya que se obtuvo el 93 % de eliminación. También era de esperarse que la eliminación de color necesitara de largos tiempos de reacción. A este respecto Delée *et al.* (1998), señala que para la eliminación de colorantes azo, se requiere de tiempos de reacción variables, es decir desde horas hasta meses dependiendo del tipo y estructura del colorante.

No se observó efecto inhibitorio durante la decoloración, lo que indica las proporciones de biomasa y colorante usadas fueron las adecuadas para que el lodo combinado pudiera sólo biotransformar el colorante sin problema de inhibición, pero la estructura compleja del colorante AD79, se manifestó en el largo tiempo de reacción que se requirió para alcanzar la eliminación completa (100%) de color (23 días).

3.1.4.3. Producción de aminas durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del colorante AD79 en ausencia y presencia de cosubstrato y tres relaciones S_o/X_o .

La desaparición del color por el lodo combinado, es debida a la ruptura del enlace $-N=N-$, por bacterias hidrolíticas y fermentativas y no se llega a la metanogénesis (o ésta es insignificante y pudo ser debida al consumo de carbono de las células lisadas o bien a que la escasa degradación del colorante) como se demostró con los resultados de la prueba AME para el colorante con y sin cosubstrato.

En la Figura 3.6 a, b y c, se muestran los resultados de la producción de aminas totales expresadas como la relación A/A_o , siendo A , la concentración de aminas totales (mg/l) medidas durante el tiempo que duró el experimento, y A_o , es la concentración de aminas totales iniciales (mg/l) para la concentración de 25 y 50 mg/l de colorante usado en la prueba.

La producción de aminas totales para las tres relaciones S_o/X_o , siguió un comportamiento bastante variable tanto para el lodo con colorante solo (Figura 3.6 a) como para cuando se usó glucosa como cosubstrato (Figura 3.6 b y c). Este comportamiento resultó ser más uniforme en presencia de acetato de sodio, esto se puede observar en la Figura 3.6 c, donde la variación de los datos es menos pronunciada y se usó una concentración de colorante de 50 mg/l.

Se observa que con acetato de sodio y 25 mg/l de colorante, la producción de aminas llegó a representar el mayor valor (60%) de todos los experimentos. Sin embargo en general la producción de aminas siempre estuvo por abajo del 40% respecto al teórico, lo que quiere decir que durante todo el experimento las aminas totales que se generaron de la biotransformación del colorante sufren cambios en su estructura que pudieron limitar su detección.

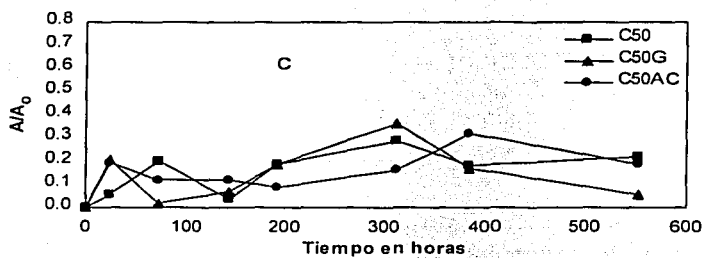
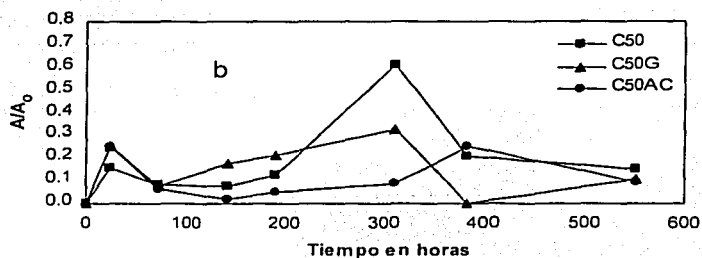
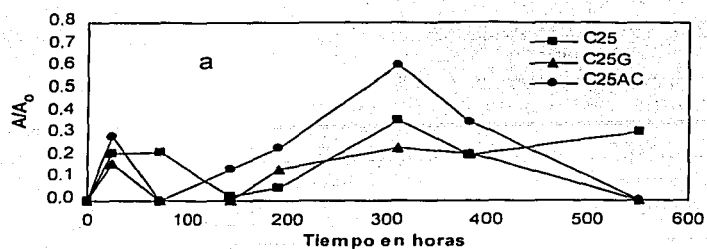


Figura 3.6. Producción de aminas totales de la eliminación del colorante AD79 sin y con cosustrato (glucosa y acetato de sodio) para tres relaciones de S_0/X_0 . a) de $25/50 = 0.5$, b) $50/100 = 0.5$ y c) $50/200 = 0.25$.

A este respecto, del único estudio que se ha reportado para la reducción anaerobia del colorante AD79 (Weber y Adams, 1995), señala que una de las aminas que se forman de la biotransformación anaerobia del colorante (la NN, 1,4-diaminobenceno) continua su reducción para dar lugar a la formación del grupo bencimidazol que le atribuye al compuesto intermediario la característica de una amida, lo que pudo haber impedido su detección con la técnica usada. Con base a esto, si consideramos que el colorante se reduce completamente a dos compuestos aromáticos, la amina 1 (BDNA), le correspondería un porcentaje teórico del 32 %, valor que se acerca a los datos experimentales que se obtuvieron. Es importante mencionar que las determinaciones se hicieron en forma inmediata para evitar al mínimo la autooxidación que pudiera presentarse, además debe de tomarse en cuenta que los compuestos formados no presentan grupos oxidrilos en la posición *orto* respecto al grupo amino que pudieran favorecer este fenómeno, como lo estudió Kudlich *et al*, 1999.

Con una relación de 0.25 (So/Xo, 50/200) y presencia de acetato de sodio, se notó una mejor eliminación de color y una producción de aminas más uniforme, por lo que se decidió usar el acetato de sodio como cosustrato, además de que en los procesos de la industria textil es un compuesto de uso común y que puede estar presente en las descargas de aguas residuales de este tipo de industria.

Con base en los resultados de estas pruebas, se concluye que la eliminación de color del colorante AD79, es posible por vía anaerobia encontrándose una rápida reducción de color durante los primeros seis días con lo que se obtuvo una cinética de primer orden, después de ese tiempo la velocidad de reducción de color es muy lenta de manera que se requirieron de 17 días más para eliminar el 10 % de colorante residual. Se pudo notar que la mayor producción de aminas se obtuvo en presencia de acetato de sodio y concentraciones de colorante de 25 mg/l.

3.2. Biofiltro anaerobio

En este apartado, se presentan los resultados de la biotransformación anaerobia del colorante azo AD79, la cual se llevó a cabo en un reactor anaerobio empacado operado de manera discontinua secuencial.

3.2.1. Arranque del reactor

Durante la fase de arranque (Figura 3.7) se observó que inicialmente la alimentación de colorante AD79 en concentración de 50 mg/l fue adsorbida completamente en lapso de cuatro días (inicio de Ciclo 1), posteriormente, se dejó operar el reactor pero sin alimentarlo por 17 días, esto con el propósito de que la biomasa pudiera aclimatarse al colorante y no se afectara drásticamente su actividad por adiciones sucesivas del mismo. Sólo en los primeros cuatro días se encontró colorante residual en el líquido del reactor y la producción de biogás fue de 100, 14, 0 y 0 ml, respectivamente. A partir del día 10 de operación, del mismo ciclo, se pudo detectar biogás pero este cesó con el siguiente ciclo de alimentación. Para este ciclo no fue posible cuantificar el % de metano.

Al día de operación 22 (Ciclo 2), se alimentó el reactor pero con concentración baja de 10 mg/l, la cual fue adsorbida al 100 % en un tiempo de reacción de 3 días. Nuevamente se dejó operando el reactor por 13 días sin alimentación, para luego alimentarlo gradualmente a concentraciones sucesivas de 25 mg/l de colorante, esto es desde el Ciclo 3 hasta el Ciclo 25 (día de operación 88). De igual manera, no hubo colorante residual en el líquido del reactor durante el periodo de reacción sin alimentación, lo que quiere decir que no hubo desorción de colorante. Además, durante los primeros 9 días no se detectó biogás, excepto los últimos tres días (35, 36 y 37) del final de este ciclo, cuando se cuantificó 45, 11 y 103 ml, respectivamente. Para el día 35 (Ciclo 2) pudo detectarse metano a concentración de 17 %, lo que indica recuperación de la biomasa por efecto inhibitorio del colorante.

De acuerdo con las pruebas de adsorción, la piedra del reactor tuvo capacidad de adsorber 0.0682 mg AD79/mg de piedra, la manguera de alimentación y descarga de 3/8 de pulgada de diámetro, absorbió 0.0303 mg AD79/cm y el lodo alimentado pudo adsorber 0.0074 mg AD79/mg SST, entonces para el ciclo 12, la concentración de colorante adsorbido se igualó a la concentración total alimentada de 1083.2 mg de colorante, y por tanto a este ciclo se consideró que el reactor ya estaba completamente saturado. Se afirma que después de este ciclo el principal mecanismo de eliminación de color fue por la actividad biológica y sólo la adsorción fue minoritaria.

En la Figura 3.7, se observa que la producción de biogás fue mayor durante los primeros días de operación, alcanzando su máximo (178 ml) el día 17, después éste se redujo para variar de 0 a 29 ml. Es importante observar que la adición de colorante inhibió la producción de biogás y tuvieron que pasar varios días sin

alimentación para que el reactor volviera a producir biogás, pero en muy baja cantidad.

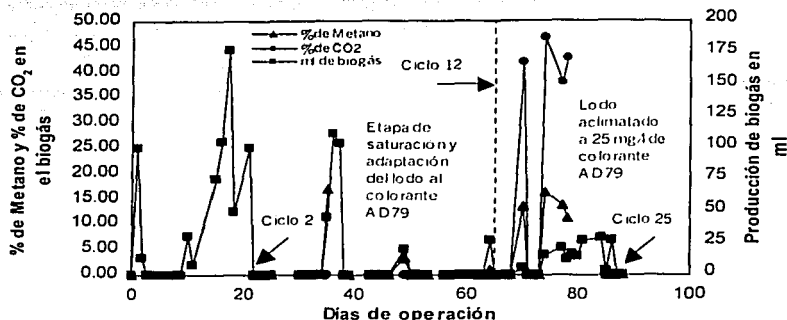


Figura 3.7. Producción de biogás, % de metano y % de CO₂ en el biogás durante la fase de aclimatación anaerobia del colorante AD79 a 25 mg/l.

En la misma figura, se nota que en la mayoría de los casos la concentración de metano fue nula, a excepción de 6 casos donde el % de metano alcanzó un máximo de 16 % y se pudo detectar CO₂ los días de operación 70, 74, 77 y 78 (Ciclos 15, 19, 20 y 21) en un rango 38 a 47 %. En ciclos posteriores el biogás fue insignificante y no hubo presencia de estos gases. La razón de haber cuantificado biogás y que éste no tuviera metano o CO₂, fue por inhibición de la actividad metanogénica del lodo por efecto del colorante. Además de que el biogás estuvo compuesto sólo por gas nitrógeno que fue el gas que se introdujo durante cada alimentación y descarga para evitar la introducción de aire y mantener condiciones anaerobias estrictas. En ausencia de sustrato exógeno, la reducción tuvo lugar a causa del proceso endógeno.

La eliminación del colorante durante los primeros 60 días de arranque fue debido a la adsorción, encontrándose que durante esta etapa de saturación del reactor con colorante, la eliminación fue el 100 % (Figura 3.8) a tiempos de reacción que variaron de 2 hasta 8 días para concentraciones de 25 mg/l. Posteriormente para la misma concentración, los tiempos se redujeron de 2 a 4 días, pero se quedaba un residual que varió de 0 al 19 %. No obstante, después del día de operación 74, la eliminación de colorante ya fue relativamente constante con valores mayores del 92 %, por lo que se considera que después del Ciclo 21 (día de operación 79) la biomasa ya estaba suficientemente aclimatada al colorante AD79.

Durante la aclimatación, el carbono contenido en el lodo inóculo pudo haber contribuido a que el colorante se biotransformará y que además se generara biogás con contenido bajo de metano y bióxido de carbono (Figura 3.7). Esta

producción fue reduciéndose con el tiempo debido a la disminución de carbono del lodo, no obstante, la biomasa al no tener fuente adicional de carbono entra en una etapa endógena, de donde se libera carbono que sirve para que continúe la reducción del colorante, de ahí que el proceso anaerobio pudo seguir transformando el colorante sin que se adicionara una fuente externa de carbono.

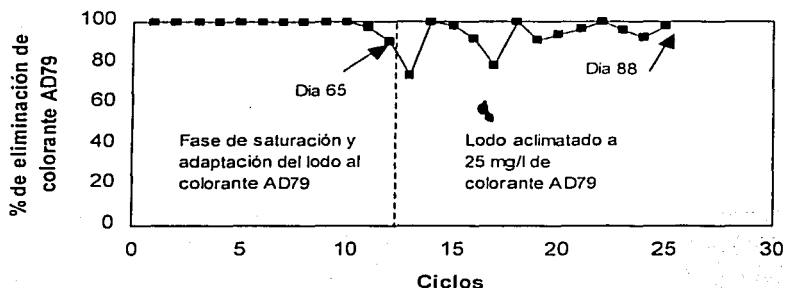


Figura 3.8. Eficiencias de eliminación del colorante AD79, durante el periodo de arranque del biofiltro anaerobio.

3.2.2. Operación del reactor

El biorreactor anaerobio se operó durante 742 días (242 ciclos). Los primeros 519 días (129 ciclos) el reactor operó a tiempo de reacción variable, es decir, cuando la concentración de colorante AD79 eliminada era mayor del 90 %. Después el reactor se operó primero a tiempos de reacción fijos y luego se volvió a tiempos de reacción variables debido a que bajo estas condiciones el reactor operó eficientemente. Durante la operación a tiempos variables se estudió el efecto de varios parámetros que afectaron la eficiencia del reactor sobre la eliminación del colorante AD79. Estos fueron la presencia de baja y alta alcalinidad, la ausencia y presencia de cosustrato y el efecto que tuvo el operar el reactor a temperatura diferente de 35 °C, esto es a temperatura ambiente.

3.2.2.1. Operación a tiempos variables de reacción

3.2.2.1.1. Comportamiento del pH y la alcalinidad total

En la Figura 3.9 y 3.10, se muestra el comportamiento del pH y la alcalinidad total, respectivamente durante los 519 días de operación (128 ciclos) del biofiltro anaerobio para la biotransformación del colorante AD79 a tiempos de reacción variables.

Debido a que el pH de la alimentación con colorante AD79 siempre fue alcalino (de 7.5 a 7.8), se ajustó a pH neutro durante el primer año de operación, después el reactor se alimentó a su pH normal.

De la Figura 3.9, se puede observar que durante todos los ciclos de operación el pH del reactor se incremento por encima del valor neutro, observándose una variación de 7.11 a 8.23 con un valor promedio de 7.68 unidades de pH y una desviación estándar de 0.2981.

Durante los primeros 25 ciclos (Fase 1) el pH, por lo general se mantuvo por debajo de 7.5 unidades de pH, pero después (Fase 2 y 3) éste se redujo en cerca de 0.1 unidad a pesar de en estas fases se uso glucosa en concentración estequiométrica (4.8 mg/l) y se varió la alcalinidad primero a 700 y después a 300 mg/l como CaCO_3 (concentración usual de la alimentación con colorante a 25 mg/l). Un incremento apreciable del pH, (valores mayores de 7.6) se notó a partir de la fase 4, cuando se uso acetato de sodio en cantidad estequiométrica (8.75 mg/l) y alcalinidad total de 300 mg/l como CaCO_3 .

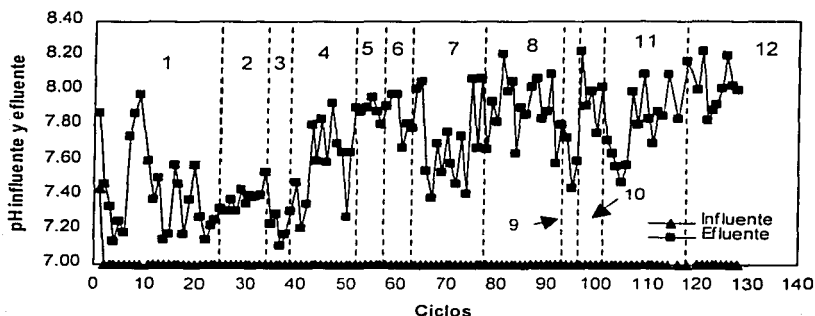


Figura 3.9. Comportamiento del pH en el biofiltro anaerobio durante la eliminación del colorante AD79, a diferentes condiciones de operación.

En la misma figura se observa que el pH fue más alcalino después de la fase 8 cuando se usó acetato de sodio en exceso a la cantidad estequiométrica, es decir 114-120 mg/l (Fase 8, 10 y 11) esto para concentraciones de colorante que variaron de 50 a 150 mg/l en la alimentación y de 800, 500 y 250 mg/l del mismo cosustrato (fase 12), pero para una concentración de 150 mg/l. En todos estos casos la alcalinidad promedio inicial en el reactor fue de 928 mg/l.

El incremento en el pH del efluente del biofiltro se atribuye a la formación de aminas aromáticas, las cuales resultan de la biotransformación del colorante AD79 y estas son más alcalinas que el mismo colorante. A este respecto, hay escasa

información ya que la mayoría de los estudios que existen sobre la eliminación de colorantes, los autores hacen sus pruebas en botellas serológicas y no monitorean el pH del medio de reacción. No obstante, Knapp y Newby (1995) reportan la decoloración de un efluente textil real y concluyen que el incremento del pH, respecto a un control con pH neutro, de 0.8 a 1 unidad de pH, se debió a la formación de aminas aromáticas las cuales aunque no se midieron, si se verificó su presencia con un espectro de absorbancia antes y después de la reducción anaerobia. Los resultados anteriores concuerdan con los datos obtenidos durante la operación del reactor, con lo que se confirma que en el biofiltro anaerobio se favoreció la biotransformación del colorante AD79.

También durante la operación del biofiltro anaerobio pudo observarse un insignificante incremento en la concentración de alcalinidad total en el efluente, respecto a la inicial en el reactor (Figura 3.10).

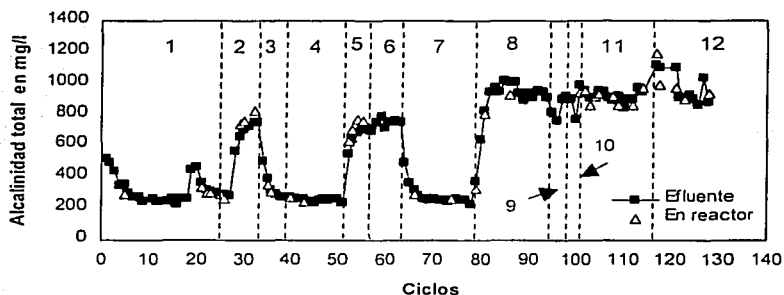


Figura 3.10. Comportamiento de la alcalinidad total en el biofiltro anaerobio durante la eliminación del colorante AD79, a diferentes condiciones de operación.

El valor promedio alimentado al reactor a baja alcalinidad (Fases 1, 3, 4 y 7) fue de 255 mg/l como CaCO_3 , el efluente tuvo un promedio de 297 mg/l, esto es un incremento del 14 %. En tanto el promedio a alta alcalinidad alimentado al reactor para 680 (Fases 2, 5 y 6) y 934 mg/l (Fases 8, 9, 10, 11 y 12) como CaCO_3 , se obtuvieron concentraciones en el efluente de 741 y 927 mg/l como CaCO_3 , lo que equivale a un incremento para el primero del 9 % y 0 % para el segundo. Lo anterior confirma que el incrementar la alcalinidad total del medio no tiene efecto sobre la decoloración, ya que la concentración de alcalinidad total proporcionada por el colorante y el medio nutritivo (255 mg/l como CaCO_3) es suficiente para que el medio mantenga su capacidad amortiguadora, y así se evite posible acidificación del medio de reacción durante la decoloración.

3.2.2.1.2. Comportamiento de los SST y SSV

En un principio la concentración de SST y SSV en la alimentación al biofiltro anaerobio fue de 22,000 y 9,500 mg/l, respectivamente. Después del primer día de operación estas concentraciones se redujeron constantemente en el efluente del reactor, como lo demuestra el comportamiento que siguieron estos parámetros (Figura 3.11). Esta reducción de sólidos en el efluente, se debió a que mucho del lodo quedo retenido en el soporte del reactor y un restante fue eliminado en cada ciclo de operación.

Durante los primeros 49 días (Ciclo 6) se observo concentraciones máximas de SST y SSV de hasta 180 y 160 mg/l, respectivamente, pero a partir del día de operación 51 la concentración de estos disminuyo notablemente de manera que durante toda la operación del reactor ambos parámetros siempre variaron de 0 a 9 mg/l. Por esta razón, se considero no monitorearlos más, a menos que se observara algún cambio significativo, lo que no sucedió en todos los ciclos de operación del biofiltro.

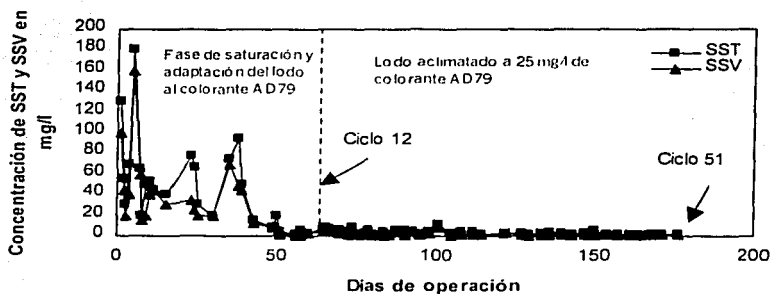


Figura 3.11. Comportamiento de los SST y SSV en el biofiltro anaerobio durante la eliminación del colorante AD79.

3.2.2.1.3. Potencial de Óxido-Reducción (ORP)

En la Figura 3.12, se muestra el comportamiento del ORP durante un ciclo representativo de operación del biofiltro anaerobio, para la eliminación de 96.5 mg/l de colorante en la alimentación. Como se observa en esta figura, a una hora de la alimentación se alcanza un valor de -186.5 mV, para después decrecer rápidamente hasta un valor casi constante de -449.1 mV, que inicia a las 7 horas de operación. Después de este tiempo la variación es mínima encontrándose siempre en el rango de -476 a -481 mV.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al inicio del ciclo del OPR es menos negativo debido a la introducción de trazas de oxígeno en el agua de carga del reactor.

En la misma figura, se puede observar que la mayor eliminación de colorante se logró durante las primeras diez horas de operación, alcanzando un residual de 26.91 mg/l que corresponde al 72 % de eliminación de colorante, en este periodo el ORP varió de -180 a -466.10 mV. Después de este lapso, la eliminación se hace más lenta requiriéndose 45 horas adicionales para alcanzar un residual de 2.33 mg/l (un 98 % de eliminación), y el 2 % restante requirió de 17 horas para su completa eliminación. El hecho de que en un principio se elimine la mayor cantidad de colorante se atribuye a la presencia del cosustrato el cual a medida que lo consumen los microorganismos la reacción de reducción se va haciendo más lenta. La estrategia de operación en SBR por ciclos, también permite que entre cada uno de ellos la biomasa tenga el tiempo suficiente pueda soportar el efecto inhibitorio del colorante y sus intermediarios y pueda eliminar el mayor % de colorante lo que favorece a las bacterias anaerobias recuperar su capacidad reductora.

Por otra parte, con las concentraciones probadas de hasta 120 mg/l de AD79 con cosustrato, la biomasa adherida al filtro no sufrió desprendimiento por efecto tóxico, aún sin ausencia de cosustrato. Sin embargo, en este último caso como se discutirá más adelante fue necesario dejar largos tiempos de reacción para alcanzar la eliminación completa del colorante, la causa probable fue la carencia de equivalentes reductores.

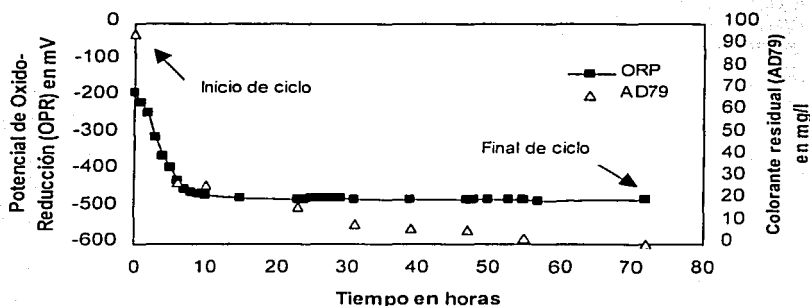


Figura 3.12. Potencial de óxido-reducción (ORP) y colorante residual (AD79) durante un ciclo representativo en el biofiltro anaerobio para la eliminación del colorante AD79 (95.60 mg/l).

Como más del 70 % de colorante AD79 fue eliminado a potenciales ORP mayores de -472 mV, se pensaría que después de este tiempo de reacción (15 horas), se podría hacer alimentaciones sucesivas de colorante. Sin embargo, se tendría el

problema de acumulación de colorante residual, lo que causaría deficiencia en la operación del reactor, ya que el tiempo de reacción no sería suficiente para eliminarlo completamente.

Investigaciones realizadas por Bell *et al.* (1996) mostraron que potenciales menores de -250 mV fueron suficientes para decolorar un colorante reactivo, mientras que Kudlich *et al.* (1997) encontraron que las quinonas (estimulantes de la decoloración) como mediadores redox fueron efectivas a potenciales entre -137 y -225 . Esto da lugar a pensar que este parámetro requiere de mayor investigación, ya que otros investigadores han concluido que para que se lleve a cabo la reducción de colorantes azo, los potenciales ORP deben estar entre -450 a -500 mV (Carliell *et al.*, 1995).

3.2.2.1.4. Biotransformación del AD79

Después de 81 días de arranque (ciclo 21), se consideró que la biomasa estaba aclimatada al colorante AD79 a una concentración de 25 mg/l en la alimentación, entonces esta concentración se fue incrementando a intervalos constantes de 25 mg/l. Se pudo notar que el comportamiento del análisis espectral, observado en la Figura 3.13 fue igual para el rango de concentración probado en el biofiltro (18 a 120 mg/l) sin y con cosubstrato.

En la Figura 3.13, se presenta la variación del espectro de absorción del agua residual sintética alimentada y el final de un ciclo anaerobio (Ciclo 92, día de operación 341) con presencia de acetato de sodio (como cosubstrato) en concentración de 114 mg/l. El mismo espectro siempre se obtuvo para concentraciones de colorante de 25, 50, 75, 100 y 150 mg/l en la alimentación sin y con cosubstrato (esto es de la fase 1 a la 12), con la única diferencia de que variaron los tiempos de reacción para cada concentración.

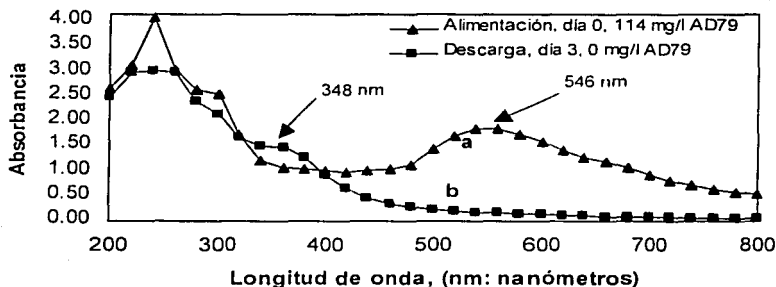


Figura 3.13. Espectro de absorción del colorante AD79 antes (a) y después (b) de su biotransformación en el biofiltro anaerobio operado en SBR. Ciclo 92, día de operación 341, Fase 8.

Se puede observar de esta figura, que existe una evidente biotransformación del colorante AD79. De acuerdo con el espectro de absorción, se nota la desaparición del pico a 546 nm que corresponde al colorante AD79 y la aparición de un pico a 348 nm, que corresponde a una de las aminas que se forman del colorante durante su reducción anaerobia.

Para corroborar la biotransformación del colorante AD79 se inyectó al HPLC una muestra de agua de un ciclo final representativo y de una muestra de un estándar correspondiente a una de las aminas del colorante, observándose un tiempo de tiempo de retención de 3.47 y picos de máxima absorbancia a 348 nm para ambas muestras. En la Figura 3.14 se muestra el cromatograma del estándar de una de las aminas identificadas en la descarga del reactor anaerobio y que corresponde a la BDNA (2 bromo-4, 6 dinitroanilina). De la otra amina no se pudo conseguir un estándar comercial por lo que no fue posible identificarla. Sin embargo, el único estudio que existe sobre la formación de aminas de la reducción del colorante AD79 en agua-sedimento, (Weber y Adams, 1995) mostró que la otra amina es una estructura compleja con un grupo sustituyente el bencimidazol.

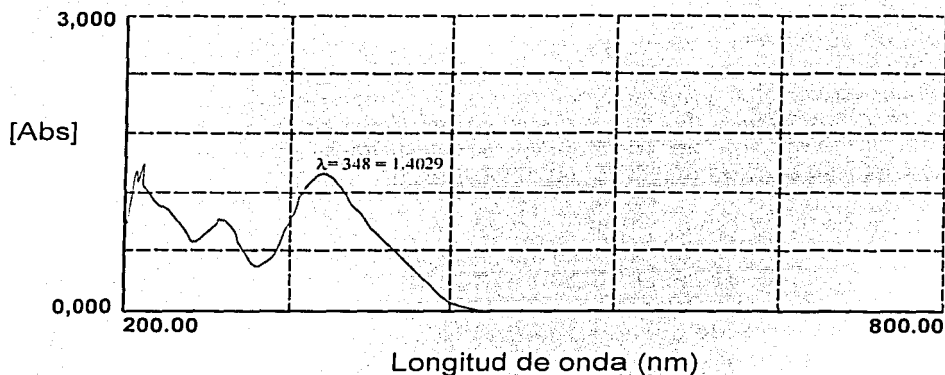


Figura 3.14. Cromatograma del estándar correspondiente a la amina identificada durante la reducción anaerobia del colorante AD79: la BDNA.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.2.1.4.1. Influencia de la presencia de cosustrato sobre la eficiencia de eliminación del colorante.

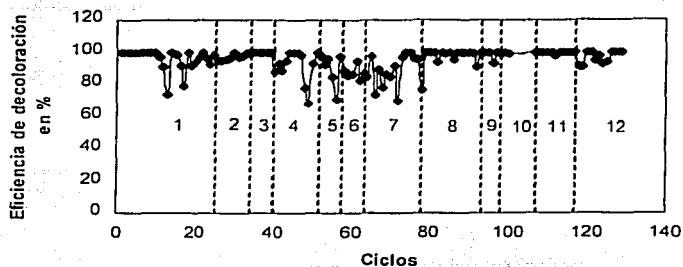
La decoloración o biodegradación de los colorantes azo puede ser incrementada con la selección y uso apropiado de cosustrato. Las concentraciones mínimas son difíciles de establecer (Seshadri *et al.*, 1994) y por lo tanto se requiere de ensayos para determinar el tipo y la concentración de cosustrato que mejore la eliminación de color. En esta sección, se estudió la eliminación de color sin y con cosustrato.

En la Figura 3.15, se muestran las eficiencias de decoloración en ausencia y presencia cosustrato. A condiciones estables, es decir después del ciclo 21 (final de la Fase 1), cuando el AD79 se usó como única fuente de carbono (25 mg/l), se alcanzó una biotransformación mayor al 90 % después de 48 horas de reacción y de casi 100 % después de 72 horas (Fase 6). Al agregar glucosa o acetato de sodio en cantidad estequiométrica de 4.8 y 8.75 mg/l, respectivamente (Fases 2, 3, 4 y 5), la eficiencia de eliminación del colorante no difirió mucho y fue mayor al 90 % en ambos casos. Con glucosa, se requirieron periodos de reacción menores de 48 horas (Fases 2, 3 y 5), mientras que con el uso de acetato de sodio (Fase 4), los periodos de reacción variaron de 48 a 96 horas.

Cuando la concentración del colorante en la alimentación se incrementó a 50 mg/l, (Ciclo 76, día de operación 262, a partir de la Fase 7) fue necesario agregar acetato de sodio en concentración de 114 mg/l, para mantener altas eficiencias de decoloración a tiempos cortos de reacción (Fases 8, 10, 11 y 12), entonces la presencia de cosustrato actuó como un estimulante de crecimiento de la biomasa y fue el responsable de aportar suficientes equivalentes reductores (H₂) para acelerar la formación de compuestos aminoaromáticos y de CO₂. Además de tolerar mejor el efecto inhibitorio del colorante AD79.

A este respecto, Nigam, *et al.* (1996a) encontraron que para incrementar la eliminación de colorantes azo (Rojo Cibacron C-2G, Azul marino Remazol GG, Rojo Remazol RB, Naranja Cibacron CG, Azul marino disperso D2GR, entre otros), fue necesario utilizar glucosa o extracto de levadura en concentración de 5,000 mg/l, encontrando que el extracto de levadura favoreció mejor el crecimiento de la biomasa y con ello fue más rápido y más alto el porcentaje de decoloración, que con glucosa. No obstante, se requirieron de 2 a 5 días para biotransformar colorantes azo en un porcentaje de 80 a 100 %.

Nigam *et al.* (1996b) estudiaron el efecto de varios sustratos sobre la eliminación de color, encontrando que la glucosa, el glicerol y la lactosa fueron los que dieron mejores eficiencias de remoción de color, alcanzando en el orden mencionado 82, 71 y 71 %, mientras que el almidón y el desecho de una destilería, resultaron en una pobre decoloración, es decir de 52 y 39 % respectivamente.



Fase	Condición
1	Sólo AD79
2, 3 y 5	Glucosa estequiométrico
4	Acetato de sodio estequiométrico
6 y 7	Sólo AD79
8, 10 y 11	Acetato de sodio (114 mg/l)
9	Sólo AD79
12	Acetato de sodio (828, 508 y 254 mg/l)

Figura 3.15. Eficiencias de decoloración en ausencia y presencia de cosubstrato para el colorante AD79.

Durante la operación del biofiltro, se observó que cuando la alimentación contenía una concentración de 75 mg AD79/l sin cosubstrato, la decoloración del 100%, si fue posible pero se necesitaron 8 días de reacción (Ciclo 78, día de operación 289, Fase 7), en tanto en presencia de cosubstrato en cantidad de 114 mg/l, sólo fueron necesarias de 48 a 72 horas para alcanzar del 90 al 100 % de eliminación de colorante (después de la Fase 8).

3.2.2.1.4.2. Efecto del cosubstrato sobre los tiempos de reacción

La presencia de acetato de sodio como cosubstrato no dirigió la metanogénesis del colorante AD79, pero sí facilitó su decoloración en tiempos más cortos (Figura 3.16). La razón pudo ser la acción cometabólica que promovió el acetato de sodio, estimulando la biotransformación, estabilizando el proceso y asegurando la presencia de suficiente cantidad de biomasa activa para tolerar el efecto recalcitrante del colorante azo AD79. Razo-Flores, 1997; O'Neill *et al.*, 2000; Rajaguru *et al.*, 2000; Tan *et al.*, 2000, entre otros, han mostrado la necesidad de usar una fuente primaria de carbono para biodegradar o biotransformar colorantes azo en tiempos cortos.

En la Tabla 3.3, se puede notar que el tiempo de reacción se incrementó sustancialmente a 18 días cuando se usó colorante en concentración de más de 50 mg/l sin presencia de acetato de sodio (Fase 7), en tanto el tiempo de reacción se redujo a 3 días, en presencia de acetato de sodio en concentración de 114 mg/l (Fase 8), lo que demuestra la importancia del cosubstrato sobre la eficiencia de decoloración.

Razo-Flores *et al.* (1997) encontraron que la biodegradación de compuestos recalcitrantes puede llevarse a cabo sin presencia de cosubstrato, pero se

requieren de largos periodos de aclimatación, así por ejemplo el azodisalicilato fue mineralizado completamente sin la adición de una fuente externa de carbono, pero solamente después de 423 días de aclimatación de las bacterias a los colorantes Naranja mordente 1 y Azodisalicilato en presencia de glucosa como fuente de carbono.

Concentraciones de acetato de sodio mayores de 120 mg/l no mejoraron la decoloración, ni afectaron el proceso. En un principio, pareció que a estas concentraciones acortarían más los tiempos de decoloración, pero no fue así y estos se mantuvieron a tres días de reacción, para eficiencias de eliminación de color del 100 %. Se encontró que mayores tiempos de reacción fueron necesarios cuando el biofiltro anaerobio opero a temperatura ambiente a causa de problemas en el calentador de flujo. Sin embargo, una vez resuelto el problema los tiempos volvieron a ser de tres días para concentraciones de colorante en reactor de hasta 120 mg/l. Durante la operación del biofiltro se encontró que concentraciones mayores de 150 mg/l podían ser eliminadas pero era necesario incrementar el tiempo de reacción para alcanzar altas eficiencias de remoción de colorante.

Tabla 3.3. Tiempo de reacción requerido para la decoloración del AD79 en biofiltro anaerobio operado en SBR en ausencia y presencia de cosubstrato.

CONDICIÓN	TIEMPO DE REACCIÓN (DÍAS) PARA ALCANZAR EFICIENCIAS DE DECOLORACIÓN DE 98 AL 100 %
Sin cosubstrato	
Fase: 1, 6 y 7, de 25 a 75 mg/l de AD79	2 - 18
Fase: 9 con 150 mg/l de AD79	7
Con cosubstrato	
Fase: 2, 3 y 5 con glucosa estequiométrico y 25 mg/l de AD79	2 - 5
Fase : 4, con acetato de sodio estequiométrico y 25 mg/l de AD79	2 - 5
Fase: 8, 10 y 11 con acetato de sodio 114 -120 mg/l y con 50 a 150 mg/l de AD79	2 - 3
Fase : 12, con acetato de sodio, 828, 508 y 254 mg/l y con 150 mg/l de AD79	3 - 7

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A este respecto, es importante mencionar que el estudio de Knapp y Newby (1995) sobre la decoloración anaerobia de un efluente industrial conteniendo un colorante con doble ligadura (diazó) requirió de peptona como cosustrato en concentración de 400 mg/l para favorecer la decoloración, mientras que la glucosa en concentración de más del 2 % (20,000 mg/l) no mejoraron la decoloración sino que causó inhibición del proceso, seguramente por acidificación del medio de reacción.

Las eficiencias de decoloración encontradas por estos autores fueron de 70 a 85 % y requirieron de tres días de operación en presencia de medio con alto contenido de proteínas. Además, ellos observaron que después de un tiempo (más de una semana) el efluente decolorado expuesto al ambiente en un tubo de vidrio tomó varias coloraciones de la base a la superficie de él (verde oscuro-rojo-café-amarillo paja), lo que quiere decir que hubo una recoloración causada por el oxígeno que favoreció la oxidación de los productos reducidos, lo que puede ser una desventaja para el proceso anaerobio.

Lo anterior no sucedió con el colorante AD79 a concentraciones menores de 75 mg/l, pero para concentraciones mayores se pudo observar con el tiempo un incremento en el color amarillo paja, tornándose un color oro claro después de 48 horas.

Para observar claramente el efecto del cosustrato sobre los tiempos de reacción, se presenta la Figura 3.16, la cual muestra la cinética de eliminación del colorante AD79 para 96 y 106 mg/l sin y con adición de acetato de sodio en concentración de 114 mg/l.

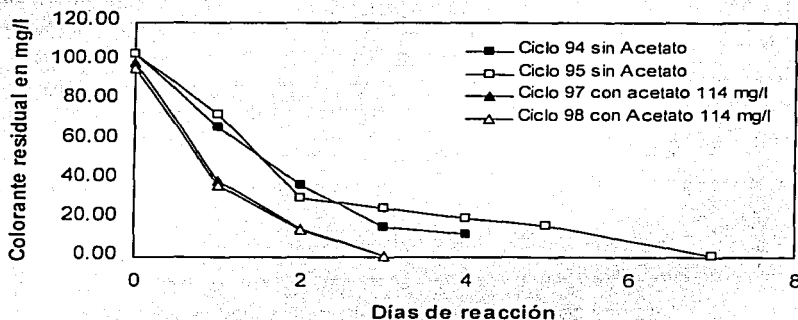


Figura 3.16. Eliminación de colorante AD79 sin y con acetato de sodio como cosustrato. Ciclos 94 y 95 sin acetato y ciclos 97 y 98 con acetato de sodio.

En esta Figura se observa que la presencia de acetato de sodio aceleró la eliminación del colorante de siete días a tres días para una eliminación del 100 %. Esto sucedió a temperatura de 35 °C y con recirculación, como se operó siempre el biofiltro anaerobio.

Las constantes de eliminación de color (k) calculadas en ausencia de cosubstrato fueron de 0.024 y 0.040 h⁻¹, y en presencia de cosubstrato se encontraron valores de 0.062 h⁻¹, con coeficientes de correlación para ambos grupos de 0.9617 a 0.9999. Lo anterior corrobora la importancia de una fuente externa de carbono para acelerar la velocidad de reacción y acortar el tiempo de decoloración.

Durante la operación del reactor se observó que la recirculación del medio de reacción fue importante para mantener un buen mezclado y evitar acumulación de colorante en las líneas de alimentación y descarga, de otra manera además de interferir en la determinación del colorante, por acumulación del mismo en las líneas de alimentación y descarga, también se observó incremento en el tiempo de reacción, como sucedió al final del ciclo 78, día de operación 285.

3.2.2.1.4.3. Efecto de la temperatura sobre los tiempos de reacción

Durante la operación del biofiltro, se notó que la temperatura es un parámetro de gran importancia en la eliminación de colorante ya que cuando el reactor operó a temperatura ambiente, requirió de mayor tiempo para alcanzar elevadas eficiencias de decoloración, de ahí la importancia tanto de mantener la temperatura a 35 °C como de recircular la alimentación.

En la Figura 3. 17. se observa como se incrementan los tiempos de reacción para la eliminación del colorante AD79, cuando el reactor operó a temperatura ambiente de 16 a 22 °C, entonces es importante considerar este parámetro ya que la decoloración es más lenta.

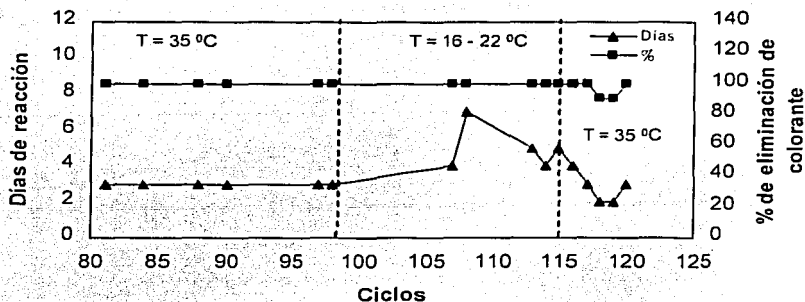


Figura 3.17. Efecto de la temperatura sobre la eliminación anaerobia del colorante AD79 en presencias de acetato de sodio en concentración de 114-120 mg/l, en varios ciclos de operación.

Es importante hacer notar que los ciclos de operación mostrados en esta figura fueron llevados a cabo en presencia de cosubstrato (114-120 mg/l), para concentraciones de colorante en la alimentación de 75 a 150 mg/l.

A 35 °C la biomasa del biofiltro pudo eliminar el 100 % del colorante en tres días de reacción, lo que no sucedió a temperatura ambiente donde se requirieron hasta siete días para alcanzar la misma eficiencia de eliminación de color. Entonces se concluye que para acortar los tiempos de reacción, es necesario, por una parte mantener la temperatura en el rango óptimo mesofílico y adicionar una fuente externa de carbono.

En la misma figura 3.17 se observa que una vez reestablecida la temperatura a 35 °C el tiempo de reacción empezó a decrecer hasta mantenerse en tres días para eliminar completamente concentraciones de colorante AD79 en la alimentación de 150 mg/l (después del ciclo 115, día de operación 448).

3.2.2.1.4.4. Detección de intermediarios

A una muestra del efluente del reactor anaerobio (día de operación 315, Fase 8, Ciclo 84), se le practicó un análisis por cromatografía en capa fina, efectuando siete repeticiones (muestras del 1 al 7). De igual manera, se analizaron tres muestras de la alimentación (8, 9 y 10). Para las primeras, se eluyó la placa con acetato de etilo-metano en relación 9.5:0.50 por cinco minutos, para las segundas se usó acetato de etilo-metanol-diclorometano en proporción de 9.0:0.5:0.5 por cinco minutos.

En la Tabla 3.4, se muestran los valores de R_f obtenidos de la placa cromatográfica para el efluente y la alimentación del biofiltro anaerobio. En ella se observa que las muestras uno y cinco presentaron valores diferentes de R_f de 0.6, 0.7 y 0.9, para el primero y de 0.2, 0.5 y 0.7 para el segundo, por lo que se trata de cinco compuestos distintos. En tanto las muestras 2, 3 y 4 mostraron dos valores repetidos de 0.5 y 0.7, entonces, se trata de los mismos compuestos detectados en la muestra 5. También las muestras 6 y 7 mostraron dos valores de R_f , de 0.2 y 0.5, que fueron los mismos ya detectados en la misma muestra 5.

De lo anterior, se puede decir que durante la transformación del colorante AD79, se formaron por lo menos tres compuestos distintos y que los únicos valores de 0.6 y 0.9 que presentó la muestra 1, se atribuyen a compuestos probablemente formados por dos razones, una, que la cantidad de residuo usado para el análisis (14.9 mg) permitió identificar más compuestos, ya que para las otras muestras el residuo fue menor de 2.6 mg, y dos, que los compuestos formados se hayan autooxidado como es frecuente que suceda para algunas aminas aromáticas, particularmente aquellas que tienen en su estructura grupos hidroxilos en la posición *ortho* (Kudlich *et al.*, 1999).

Durante el análisis se pudo observar que al visualizar las manchas cromatográficas éstas presentaban fluorescencia, lo que es característico de compuestos aromáticos. Terzis y Yuan (1997) también observaron este fenómeno con las aminas aromáticas producidas y acumuladas en un reactor anaerobio agitado, donde el colorante Ácido azul 113, fue solamente reducido.

Tabla 3.4. Cromatografía en capa fina para el efluente e influente del biofiltro anaerobio.

Muestra	No. de repeticiones	Valores de R_f			mg de residuo usado en el análisis
Efluente del biofiltro anaerobio	1	0.6	0.7	0.9	14.9
	2	0.5	0.7	-	1.6
	3	0.5	0.7	-	1.5
	4	0.5	0.7	-	2.3
	5	0.2	0.5	0.7	2.4
	6	0.2	0.5	-	2.6
	7	0.2	0.5	-	1.6
Alimentación del biofiltro anaerobio	8	-	-	0.8	7.6
	9	-	0.7	0.8	10.9
	10	-	0.7	0.8	12.6

En la misma tabla, se observa que en la alimentación del biofiltro se encontraron dos valores de R_f de 0.8 y 0.7, que corresponden a dos compuestos diferentes que contenía la alimentación del biofiltro, el primero se atribuye al colorante AD79, y el segundo al agente dispersante (tensoactivo). Por lo tanto, de las muestras del efluente se observa que en la mayoría de los casos se repitió el valor de 0.7, lo que quiere decir que se trata del mismo agente dispersante y el R_f del colorante no volvió a aparecer, entonces éste se redujo anaeróbicamente a otros compuestos.

3.2.2.1.4.5. Espectro Infrarrojo (IR)

En la Tabla 3.5, se presentan los grupos funcionales identificados de los espectros de infrarrojo obtenidos del análisis de las muestras de la alimentación y descarga del biofiltro anaerobio. Para este análisis, se tomaron muestras previamente preparadas para cromatografía en capa fina, utilizando residuos de muestra de 10.9 mg para el influente y de 1.6, 2.3 y 2.6 mg para el efluente. Como los espectros obtenidos del efluente fueron similares entonces, solo se presentan los resultados de uno de ellos, que corresponde al del residuo de 2.6 mg.

El análisis de infrarrojo en el efluente del reactor anaerobio, mostró la presencia del grupo funcional (-NH₂) característico de las aminas aromáticas, con lo que se confirma la biotransformación del colorante en el biofiltro anaerobio. Los espectros de infrarrojo se presentan en el anexo 4.

Tabla 3.5. Grupos funcionales para el influente y efluente del biofiltro anaerobio que biotransformó el colorante AD79.

Efluente	Grupo funcional	Rango de absorción cm ⁻¹	Valor encontrado	Significado
	Acido carboxílico	Cercano a 2923	2923	Grupo característico de una de las aminas.
	Aldehído,	1730-1740	1734	Grupo característico de una de las aminas.
	Amida	1680-1700	Banda a 1670	Grupo presente en el benzimidazol
	Aminas aromáticas	1235 a 1270	Dos bandas de absorción en estos rangos	Características de Aminas aromáticas.
	Metilo	1450	1463	Señal típica de este grupo
	Elemento halógeno	772-1369	En este rango se localizan los halógenos	Una de las aminas contiene uno de ellos: el bromo

El colorante azo Azul disperso 79 contenido en el influente presente en su estructura todos los grupos funcionales identificados en el efluente, a excepción del grupo amino (-NH₂) que se forma después del tratamiento anaerobio, lo que demuestra su biotransformación y confirma lo obtenido por análisis de cromatografía en capa fina.

3.2.2.1.4.6. Toxicidad del influente y efluente del biofiltro anaerobio

La Figura 3.18, muestra los resultados del análisis de toxicidad de la alimentación y descarga del biofiltro anaerobio. Como se observa la descarga resultó ser cinco veces más tóxica que la alimentación, lo que quiere decir que los compuestos aromáticos formados son más tóxicos que el mismo colorante. Lo anterior, concuerda con el estudio realizado por Hu (2000), quien evaluó la toxicidad por Microtox de varios colorantes (de tipo directo y reactivo) y sus productos de reducción encontrando que ésta se incrementó después de la decoloración, mostrando el potencial tóxico de los productos formados.

Por otra parte, si consideramos la escala de clasificación de toxicidad, mostrada en la Tabla 3.6, se puede concluir que el influente (alimentación) es levemente tóxico a los microorganismos, pero el efluente o descarga del biofiltro anaerobio es sumamente tóxico, entonces se deduce que las aminas aromáticas formadas de la biotransformación del colorante azo Azul Disperso 79 son muy tóxicas. Lo anterior, era de esperarse ya que la estructura del colorante contiene sustituyentes complejos que son considerados de baja degradación, como los que contiene una de las aminas, además la otra, contiene el elemento bromo que es conocido su efecto germicida.

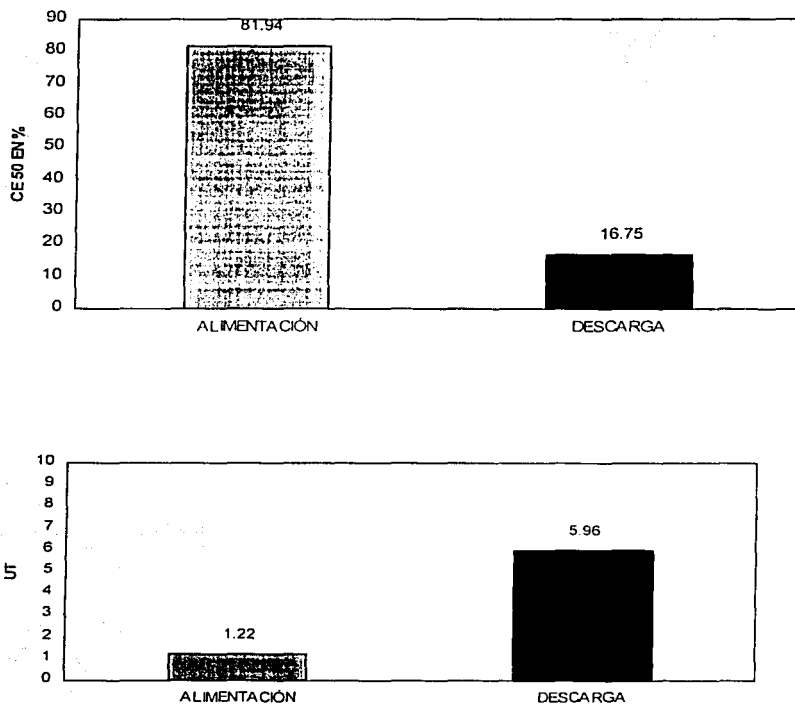


Figura 3.18. Concentración Media Efectiva (CE₅₀) y Toxicidad (UT) en la alimentación y descarga del Biofiltro anaerobio operado en SBR.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

No obstante el incremento en la toxicidad del efluente, la biomasa formada en el soporte del biofiltro estuvo tan bien adaptada que pudo continuamente biotransformar el colorante sin problemas de inhibición y toxicidad, pero fueron necesarios largos tiempos de reacción, lo que dependió de la concentración del colorante, presencia de cosustrato y temperatura, como ya se discutió con anterioridad.

Tabla 3.6. Escala de clasificación de toxicidad con equipo Microtox y valores de UT para alimentación y descarga del biofiltro anaerobio.

Unidades de toxicidad (UT)	Clasificación	Unidades de UT en muestras analizadas:
> 4	Muy tóxico	5.96 en descarga
de 2 a 4	Tóxico	-
de 1.33 a 199	Moderadamente tóxico	-
< 1.33	Levemente tóxico	1.22 en Alimentación

NOM-NMX-AA-112-1995-SCFI.

Hu (2000), encontró resultados similares al hacer la prueba de toxicidad de Microtox de diferentes colorantes (reactivos y directos) y sus productos de reducción (aminas aromáticas). La toxicidad de las aminas formadas después del tratamiento anaerobio fueron mayores que la de los colorantes, mostrando que estas sustancias son potencialmente tóxicas.

3.2.2.1.4.7. Producción de aminas del AD79 a diferentes condiciones de operación del biofiltro anaerobio.

En la Figura 3.19, se muestra la producción de aminas totales de la biotransformación anaerobia del colorante AD79, en ausencia (Fase 1, 6, 7 y 9) y presencia de cosustrato (fase 2, 3, 4, 5, 8, 10, 11 y 12).

Aunque la eliminación de colorante AD79 no mejoró con el uso de cosustrato (glucosa y acetato de sodio) en cantidad estequiométrica, se pudo notar que la concentración de aminas en el efluente del BAN, se incrementó en cerca de un 50% con glucosa (fase 2, 3 y 5) y un 25 % con acetato de sodio (fase 4 y 7). Sin el uso de una fuente adicional de carbono, la concentración de aminas fue menor de 6 mg/l. Un incremento de más del 100% en la concentración de aminas (Fase 8,

10, 11 y 12) fue obtenido cuando el acetato de sodio se utilizó en exceso a la estequiometría del colorante.

Como se observó mejoría tanto en el tiempo de decoloración como en la producción de aminas, se optó por usar acetato de sodio en lugar de glucosa, además de que se tienen conocimiento de que en la industria textil, durante el proceso de teñido de telas e hilos se usa frecuentemente el acetato de sodio, entonces de acuerdo con esta investigación su presencia en la descarga de aguas residuales, puede favorecer la biotransformación de la mezcla de colorantes que contiene este tipo de aguas, como se demuestra en el comportamiento que siguieron las aminas formadas durante la reducción del colorante AD79 (Figura 3.20), donde hubo un incremento en la concentración de aminas aromáticas

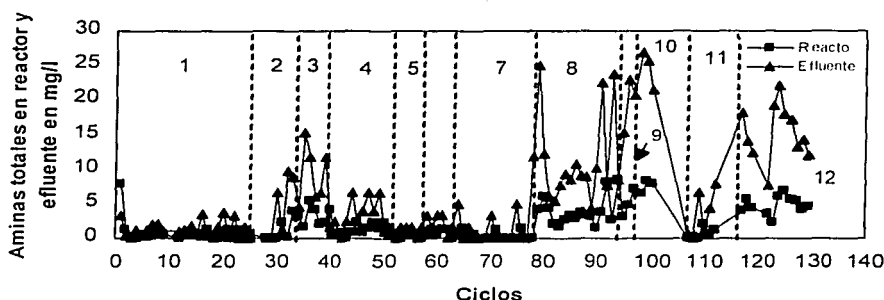


Figura 3.19. Producción de aminas totales de la biotransformación anaerobia del colorante AD79, en ausencia (fase 1, 6 y 7 y 9) y presencia de cosubstrato (fase 2, 3, 4, 5, 8, 10, 11 y 12).

Es importante mencionar, que Weber y Adams (1995) usaron el colorante AD79 en concentraciones de 1 a 2 mg/l, previamente purificado antes de ser adicionado directamente a botellas serológicas para su degradación. Por otra parte, el colorante en su forma pura es casi insoluble en agua, de ahí que comercialmente se presente con un agente dispersante cuyo nombre no es conocido. De hecho esta característica es una entre otras que limita su biotransformación, requiriéndose mayores tiempos de reacción que los colorantes que son solubles o muy solubles en agua, como es el caso de los colorantes reactivos o ácidos.

Con los análisis de TLC y HPLC, se corroboró la formación de aminas aromáticas de la biotransformación anaerobia del colorante AD79. Estas aminas, por su compleja estructura y mayor toxicidad que el propio colorante, no fueron degradadas en el biofiltro anaerobio (el espectro UV-Visible siempre fue el mismo durante toda la operación del reactor). El probable camino metabólico que sigue la

biotransformación del colorante (sustrato secundario) es a través de la reducción de la ligadura azo, fenómeno que es incrementado por la aportación de equivalentes reductores procedentes de la mineralización del acetato de sodio (sustrato primario) por acción cometabólica. Por tanto, la metanogénesis del colorante no es alcanzada, o esta es insignificante. Por otra parte, en ausencia de cosustrato el proceso tiende a inhibirse requiriendo largos tiempos de reacción para la eliminación completa del color, entonces en este caso si no hay fuente exógena de carbono y la decoloración continúa, aunque más lenta, quiere decir que la aportación de equivalentes reductores proceden del proceso endógeno que ocurre durante la operación del reactor. Durante este proceso es probable la liberación de carbono de la lisis celular, lo que sería una vía para la formación de metano.

A pesar de que el biofiltro anaerobio fue eficiente para eliminar el AD79, no se detectaron las aminas totales en cantidad estequiométrica, por lo que puede considerarse que éstas continúan transformándose a otros metabolitos y esa es la razón por la que la concentración de aminas en el reactor fue muy variable.

En la Tabla 3.7, se muestran los datos de la producción de aminas en el efluente anaerobio y el porcentaje producido de aminas en el biofiltro anaerobio, respecto al teórico a diferentes concentraciones de colorante en presencia y ausencia de cosustrato.

Tabla 3.7. Producción de aminas y porcentaje de aminas producidas en el biofiltro anaerobio respecto al teórico.

Ciclo	Concentración de colorante AD79 en mg/l (rango)	Aminas promedio en efluente en mg/l	Producción de aminas totales en mg	Aminas teóricas totales en mg	% de aminas totales producidas respecto al teórico	Observaciones
57-62	16.10-16.91	1.64	8.20	30.88	26.60	Sin acetato
69-74	15.47-17.76	0.00	0.00	31.10	0.00	Sin acetato
76-77	47.62-45.75	0.00	0.00	88.80	0.00	Sin acetato
78-81	46.32-53.60	7.43	37.15	90.36	41.10	Con Acetato (114 mg/l)
82-83	62.69-63.87	5.74	28.70	117.86	24.40	Con Acetato (114 mg/l)
84-89	77.40-98.58	5.73	33.23	189.65	17.50	Con Acetato (114- 120 mg/l)
90-92	113.98-117.69	13.91	80.68	249.14	32.40	Con Acetato (120 mg/l)
93-95	103.86-103.95	15.24	41.38	224.14	18.50	Sin acetato
96-100	78.35-99.36	16.38	95.00	199.98	47.50	Con acetato 114 mg/l

La concentración teórica se calculó considerando que la biotransformación del colorante azo azul disperso 79, produjo por cada mol de colorante una mol de la amina 1 (2-bromo-4-6-dinitroanilina) y una mol de la amina 2 (N, N-disustituida 1, 4-dinitrobenzeno). Lo anterior, se justifica con los resultados de los análisis cromatográficos realizados en este trabajo y con el apoyo del estudio de Weber y Adams (1995) que estudiaron únicamente la reducción del AD79 en agua-sedimento y detectaron la formación de estos productos.

De la Tabla 3.7, se observa que la producción de aminas totales durante la operación del biofiltro fue variable, notándose que estas se incrementaron respecto al teórico, cuando hubo presencia de una fuente externa de carbono. No obstante, nunca se alcanzó el 100 % de producción. El valor promedio obtenido en presencia de cosustrato fue del 33 % con un valor máximo de 47.50 % y esto ocurrió cuando la concentración de AD79 en el biofiltro varió de 78 a 100 mg/l (ciclos 96-100, días de operación 365-379). Con estos resultados se concluye que las aminas formadas de la reducción del colorante AD79, son susceptibles de continuar su transformación a otros metabolitos y esta es la razón de que no se pudieran detectar en cantidad estequiométrica.

Es importante mencionar que durante la descarga del efluente anaerobio se observó un ligero incremento del color amarillo paja en el agua tratada, cuando se manejó concentraciones mayores de 75 mg/l de colorante AD79. Este fenómeno se originó por las reacciones de auto-oxidación después de la exposición del efluente al aire, durante un periodo de 12 a 24 horas. También, se observó ligera turbidez del efluente después de 30 minutos para luego desaparecer en un periodo corto de tiempo (20-30 min).

Es conocido acerca de la constitución y estabilidad de los productos de auto-oxidación formados a pH neutro en las soluciones aireadas (Kudlich *et al.*, 1999). Kulla (1981) señala que algunas aminas aromáticas que resultan de la reducción de colorantes azo, son potencialmente susceptibles al acoplamiento oxidativo. El ácido sulfanílico generado de la biotransformación anaerobia del colorante Naranja I, fue polimerizado por cultivos enriquecidos. Fiel *et al.*, (1995), señalan que las aminas aromáticas son de los compuestos orgánicos más susceptibles a reacciones de acoplamiento. Las reacciones de adición nucleofílica son conocidas para las aminas aromáticas, esas reacciones pueden dirigir la precipitación y reducir la toxicidad.

Kudlich *et al.* (1999) demostraron que la auto-oxidación de los o-hidroxiaminonaphtalenos formados de la reducción de colorantes azo complejos, es dependiente de sus patrones de sustitución. Compuestos con grupos hidroxilo en la posición *orto* respecto al grupo amino son sensibles al oxígeno y dirigen reacciones de autooxidación.

3.2.2.1.4.8. Cinética de decoloración del AD79

Durante la operación del biofiltro anaerobio, se siguió la cinética de biotransformación del colorante AD79 para varios ciclos representativos, en presencia y ausencia de cosubstrato. El comportamiento que siguió la decoloración se presenta en la Figura 3.20. En ella se muestran los resultados para las concentraciones de colorante en el reactor de 15.50, 31.25 y 47.65 mg/l, respectivamente, durante los días de operación en el orden señalado de 245, 252 y 303. También en la Figura 3.20, se muestra el comportamiento que siguió el colorante en el biofiltro a una concentración de 100 a 104 mg/l, durante los días de operación del 348 al 372, en ausencia y presencia de cosubstrato (114 mg/l).

Como se puede notar de la Figura 3.20 a y b, en ausencia de cosubstrato se presenta durante las primeras dos horas el fenómeno de adsorción y desorción del colorante, después de este tiempo la decoloración se lleva a cabo rápidamente, sin observarse efectos inhibitorios o tóxicos. En presencia de cosubstrato (Figura 3.20 c), la adsorción y desorción es menos perceptible lo que indica que la presencia de cosubstrato estimula la acción de las bacterias y facilita su asimilación inmediata. Cabe mencionar que al final de algunos ciclos de reacción, se tomaron muestras de biopelícula de las piedras en tres puntos del soporte y se encontró que en promedio menos del 1% del colorante alimentado era retenido en la biomasa, con una eficiencia del 100% en el efluente anaerobio.

Los estudios sobre adsorción-desorción son escasos y la mayoría de ellos no consideran este efecto, tal vez debido a que una vez aclimatada la biomasa el fenómeno, es tan insignificante no interfiere en el proceso de decoloración de manera que al efectuar las cinéticas, estas se realicen en periodos de tiempo largos que no puedan detectarse los cambios que ocurren, como sucedió en las cinéticas mostradas con anterioridad (Figura 3.16), donde en los cuatro casos no se observa tal efecto.

Brown y Laboureur (1983) no dicen nada acerca del fenómeno de absorción que hubiera tenido lugar durante la decoloración de 10 colorantes, encontrando que se requirió de 42 días para alcanzar reducciones de color en un rango de 6 a 92 %, sin presencia de cosubstrato. Igualmente, Rafii *et al.*, (1990) encontraron que muchas bacterias anaerobias y facultativas son capaces de reducir los colorantes azo, pero no mencionan el efecto de la absorción de los colorante en la biomasa.

Por otra parte, Fu y Viraraghavan (2000) señalan que en cultivos de hongos el colorante primero se adsorbe rápidamente y después se degrada gradualmente, requiriéndose desde horas hasta semanas para alcanzar entre el 50 y 90 % de remoción, dependiendo de la estructura del colorante.

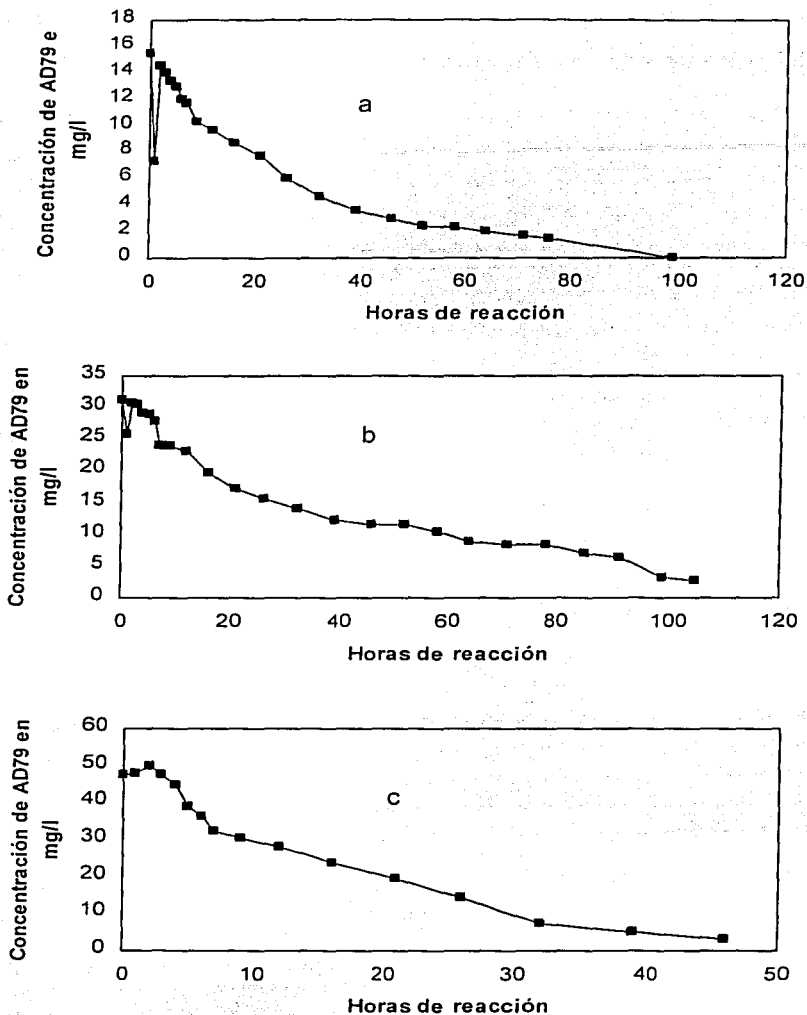


Figura 3.20 Cinéticas de decoloración del AD79 para diferentes concentraciones en el reactor sin y con cosubstrato. a) 15.50 mg/l de colorante AD79 sin cosubstrato (ciclo 74, día de operación 245), b) 31.25 mg/l de colorante AD79 sin cosubstrato (ciclo 75, día de operación 252) y c) 47.65 mg/l de colorante AD79 con cosubstrato (ciclo 81, día de operación 303).

Con los datos de las Figuras 3.20, y los ya indicados en la Figura 3.16, se comprueba nuevamente que para acortar los tiempos de reacción de la decoloración es necesaria la presencia de un cosustrato, de otra manera los tiempos de reacción son largos, en este caso hasta 144 horas se requirieron para biotransformar concentraciones de colorante en el reactor de 104 mg/l pero sin cosustrato, en tanto que con cosustrato se necesitaron 72 horas para su completa reducción (100%). Bajo estas condiciones, el comportamiento de la reducción del colorante en el biofiltro siempre fue el mismo.

Con objeto de evaluar la velocidad de reacción, para cada conjunto de datos se ajustó un modelo de primer orden de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$S = S_0 e^{-kt}$$

Donde:

- S = Concentración de colorante DB79 en el tiempo, mg/l
- S₀ = Concentración de colorante inicial, mg/l
- k = Velocidad de decoloración, en horas⁻¹
- t = Tiempo en horas

Para ambos casos, el modelo se ajustó con precisión en un 95 y 98 %, siendo este último valor cuando se utilizó una fuente adicional de carbono.

En la Tabla 3.8 se presentan los valores de la velocidad de decoloración (*k*). Como se puede notar cuando no se usó cosustrato los valores de *k* variaron de 0.0003 a 0.0005 min⁻¹, estos valores fueron mayores a los reportados en la literatura. En efecto Weber y Adams (1995) reportan que para concentraciones de colorante AD79 de 1 a 2 mg/l con un 0.37 % como fuente de carbono adicional, ninguna decoloración tuvo lugar en sus pruebas de viales serológicos.

En este estudio, se encontró que la biomasa del biofiltro pudo biotransformar hasta concentraciones en la alimentación de 150 mg/l sin necesidad de la presencia de cosustrato, pero con tiempos de reacción de hasta 7 días. En la misma Tabla 3.6, se observa que la decoloración fue más rápida en presencia de cosustrato (114 mg/l) proporcionando valores de *k* de 0.001 min⁻¹, valores que son muy cercanos a los que se reportan en la literatura, pero para concentraciones tan pequeñas de 1 a 2 mg/l de colorante AD79 y presencia de 2 a 5 % de carbono orgánico. Entonces se concluye que las condiciones bajo las cuales se operó el biofiltro fueron las adecuadas para biotransformar altas concentraciones del colorante AD79, además de que la biomasa estuvo tan bien aclimatada al colorante que no

tuvo ningún problema para biotransformarlo a sus correspondientes aminas aromáticas

Tabla 3.8. Constantes cinéticas obtenidas de la biotransformación anaerobia del colorante azo azul disperso 79 en presencia y ausencia de cosubstrato.

Concentración de AD79 en mg/l	K_{red}	Condición	Referencia
1 a 2	0.0044 min^{-1} 0.0058 min^{-1} 0.0026 min^{-1}	Carbono orgánico en sedimento de 2-5 %.	Weber y Adams, 1995.
1 a 2	0.0000	Mínimo carbono orgánico en sedimento, 0.37 %.	Weber y Adams, 1995.
15.50	0.0005 min^{-1}	Sin cosubstrato	En este estudio. Día de operación 245, Ciclo 74.
31.25	0.0003 min^{-1}	Sin cosubstrato	En este estudio. Día de operación 252, Ciclo 75.
47.65	0.001 min^{-1}	Con acetato de sodio 114 mg/l.	En este estudio. Día de operación 303, Ciclo 81.
104	0.0004 min^{-1}	Sin cosubstrato	En este estudio. Día de operación 355, Ciclo 95.
104	0.001 min^{-1}	Con acetato de sodio 114 mg/l.	En este estudio. Día de operación 372, Ciclo 98.

En la literatura se presentan diferentes valores de k, pero todos ellos son obtenidos bajo otras condiciones experimentales y usualmente en la mayoría de los casos, se usan colorantes azo con estructuras muy diferentes a los de tipo disperso, por lo cual no es posible hacer una comparación con lo que fueron obtenidos en este estudio.

3.2.2.1.4.9. Producción de biogás

En la Figura 3.21, se muestra el comportamiento de la producción de biogás, así como su composición. Como puede observarse de esta figura, solamente durante la fase 1 (ciclos 1-25) y fase 12 (118-129), se encontró en el orden mencionado un máximo de 32 y 695 ml de biogás, correspondiendo el primero a la fase de aclimatación de la biomasa y el segundo cuando se probaron concentraciones de

cosubstrato de 500 mg/l de acetato de sodio. En estos casos se encontró el máximo porcentaje de metano y CO₂, de hasta de 34 y 47 %, respectivamente.

En ausencia de cosubstrato no hubo producción de metano, en tanto que en presencia de cosubstrato (114 mg/l) apenas se encontró un 3 %. El mismo comportamiento siguió el gas CO₂, solamente que este caso, alcanzó hasta un 9 %, lo que indica que el colorante se mineraliza en un bajo porcentaje como se discutirá más adelante. En general la producción de biogás resultado de la biotransformación del colorante fue insignificante, usualmente menor de 30 ml/ciclo, en ausencia de cosubstrato y de 0 a 130 ml cuando se usaron concentraciones de 114 mg/l de acetato de sodio.

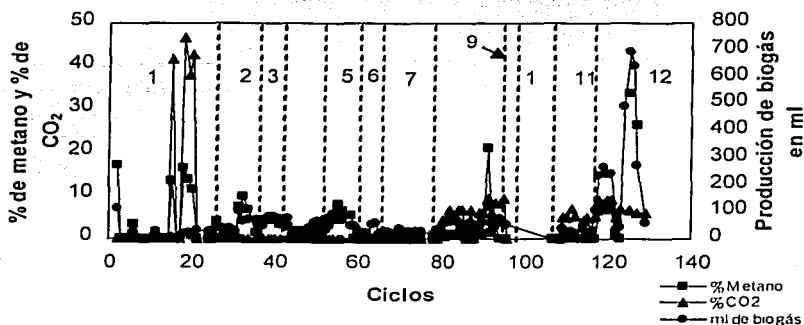


Figura 3.21. Comportamiento de la producción de biogás y su composición durante la operación del biofiltro anaerobio.

La producción de biogás y la DQO removida (de 0 a 32 mg/l) fue baja en ausencia de cosubstrato y estos parámetros se incrementaron en presencia de él. La relación global de ml de biogás/mg de DQO removida tuvo un valor promedio de 0.52, con una desviación estándar de 1.07, lo que quiere decir que una mínima cantidad de colorante es mineralizado y que prevalece más la etapa acidogénica que la metanogénica.

El hecho de no haber encontrado biogás en cantidad estequiométrica, durante la biotransformación del colorante aún en presencia de cosubstrato indica que el cosubstrato estuvo siendo usado para el crecimiento de biomasa, lo que permitió acelerar la reducción del colorante y soportar muy bien el efecto inhibitorio del mismo. A este respecto, Lourenço *et al.*, 2000, mencionan que durante la eliminación del colorante reactivo violeta remasol brillante 5R, encontraron que la

baja concentración de biomasa, disminuyó la reducción del colorante, por tanto es importante contar con suficiente biomasa activa para mantener una eficiente decoloración, como sucedió en la biotransformación anaerobia del AD79.

La presencia de CO_2 fue frecuente en el biogás, especialmente en presencia de cosustrato, encontrándose un 17.22 % respecto a la cantidad teórica de acetato de sodio adicionado (114 mg/l), lo que indica que este compuesto estuvo usándose en mayor proporción como sustrato de crecimiento de las bacterias responsables de la biotransformación del colorante. El valor mencionado, se calculó considerando que cada mol de acetato durante el proceso produce dos moles de CO_2 .

3.2.2.1.4.10. Eficiencias de decoloración

La Figura 3.22, muestra las concentraciones de colorante en el reactor y las eficiencias de decoloración. Las altas eficiencias observadas entre los ciclos 1–10 pueden atribuirse principalmente a la adsorción, ya que los estudios previos de adsorción mostraron que se necesitaron 12 ciclos para completar la saturación de la biomasa y el material de empaque del reactor. Evidentemente ocurrió alguna biotransformación durante este periodo de aclimatación, pero no fue significativa.

Con glucosa y acetato de sodio en cantidad estequiométrica no mejoraron las eficiencias de decoloración (Fases 2, 3, 4 y 5). Sin embargo, el efecto del acetato de sodio en concentraciones de 114-120 mg/l y concentraciones de colorante que variaron de 50 a 114 mg/l en el biofiltro (Fase 8 y 11) se notó al mejorar las eficiencias de decoloración a tiempos cortos de reacción de 48 a 72 horas, efecto que no sucedió en la Fase 9 donde se usó sólo colorante y fue necesario hasta 7 días para alcanzar el 100 % de eliminación de color.

Después del ciclo 79 (292 días de operación), fueron necesarias 72 h para eliminar el color en un 99 % de la concentración inicial del colorante AD79 de 114 mg/l. En esta fase se usó acetato de sodio a una concentración de 114 mg/l. Con esta concentración se redujo el tiempo de reacción de 18 a 3 días.

Las Fases 10 y 12, representan las eficiencias alcanzadas, cuando se usó cosustrato en concentraciones de 250 a 825 mg/l y concentraciones de 40 a 100 mg/l del colorante AD79 en el biofiltro. En estas fases, se observó un comportamiento similar al que se obtuvo cuando se usó una concentración de 114 mg/l de acetato de sodio, es decir, se requirieron de 2 a 3 días de reacción para alcanzar el 100 % de decoloración y por tanto se concluye que no hay necesidad de usar mayor concentración de cosustrato.

Es importante señalar que durante la operación del reactor no se observó cambio alguno en la remoción del color cuando la alcalinidad varió entre 300 y 900 mg CaCO_3 /l, sugiriendo que este parámetro no es importante para la eliminación de color.

Con el propósito de saber el porcentaje de colorante residual en cada ciclo de reacción se realizaron las pruebas de adsorción una vez que se detectó que la población microbiana estaba lo suficientemente aclimatada al colorante, para esto, al finalizar un ciclo de reacción, se abrió el reactor y tomó muestra de la biopelícula, una piedra. Se hicieron varias extracciones y se determinó el colorante residual, resultando que hubo 0.0027 mg de AD79 adsorbido/g de piedra, lo que representa el 0.00027%, que es insignificante, más aún si se considera que lo adsorbido es el resultado de un ciclo de reacción de 72 horas y que este pudo haberse ido acumulando de los ciclos anteriores.

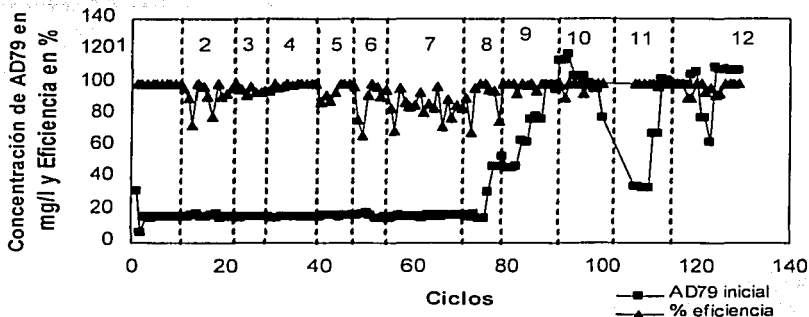


Figura 3.22. Concentración inicial del colorante AD79 en el biofiltro anaerobio operado en SBR y eficiencia de decoloración en %.

Lo anterior demuestra que las eficiencias de decoloración obtenidas, se deben a la acción de la biomasa y el efecto de la adsorción es insignificante.

3.2.2.1.4.11. Remoción de materia orgánica medida como DQO

En la Figura 3.23, se presenta la concentración de DQO en el reactor, en la descarga y el porcentaje de remoción alcanzado durante la operación del biofiltro anaerobio.

El análisis de este parámetro fue realizado después del ciclo 66 (día de operación 218, Fase 7). Las fases 7 y 9 fueron representadas los datos de DQO sin presencia de cosubstrato y las fases 8, 10, 11 y 12 en presencia de cosubstrato, usando concentración de acetato de sodio de 114 mg/l para las tres primeras fases y de 250 a 825 para la fase 12.

Cuando el colorante AD79 se usó como única fuente de carbono, se requirieron largos periodos de reacción y se encontró que cada miligramo de colorante aporta 1.1 mg/l de DQO (teórico 1.07), por tanto el valor promedio de remoción de DQO en el biofiltro anaerobio fue del 25 %. En presencia de cosubstrato se encontró que cada mg/l de acetato de sodio aporta una concentración de DQO de 1 mg/l, es decir una concentración de 114 mg/l de acetato de sodio, genera una DQO de 116 mg/l, entonces, durante la operación del biofiltro anaerobio, se encontró que en presencia de acetato de sodio de 114 mg/l, el promedio de remoción de este parámetro fue del 40 %.

Para concentraciones mayores de 114 mg/l de cosubstrato, el porcentaje promedio de remoción de DQO fue del 48 %, para concentraciones de colorante en el reactor, que variaron de 50 a 115 mg/l (80 a 150 mg/l en la alimentación).

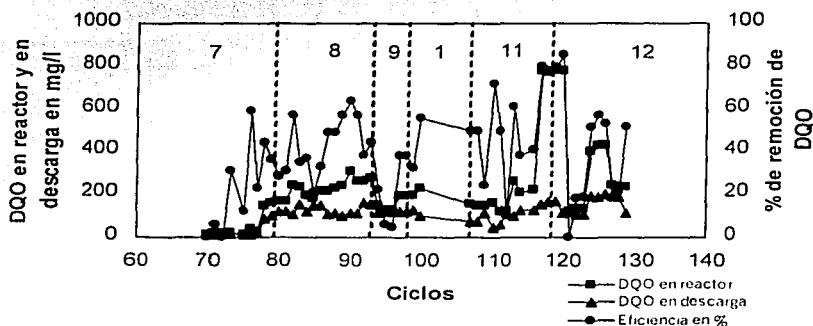


Figura 3.23. Concentración de materia orgánica medida como DQO en reactor y la descarga y porcentaje de remoción, durante la operación del biofiltro anaerobio para la eliminación del colorante AD79.

De los resultados obtenidos se pudo determinar con base en la remoción de DQO en ausencia de cosubstrato, que hay una degradación de materia orgánica probablemente debida a dos fuentes: una el carbono generado del proceso endógeno y la otra de una insignificante degradación del colorante, esta suposición no fue confirmada, pero apoya el hecho de haber habido disminución de la DQO, encontrando un 25% de reducción. Al respecto, existen escasos estudios que reportan la mineralización de colorantes azo en medio anaerobio en ausencia de cosubstrato. Seshadri *et al.* (1994), encontraron que una agua residual sintética con una mezcla de colorantes ácidos que contenía una DQO entre 160 y 180 mg/l, alcanzó en promedio una remoción del 40 % de DQO en un reactor de lecho fluidizado, mientras que O'Neill *et al.* (2000), en la reducción anaerobia con cosubstrato (ácido acético y almidón) del colorante complejo rojo proción H-E7B, que contiene grupos naftoles, sulfonatos, hiroxilos y cloro, apenas

hubo una reducción de DQO del 12%, para concentraciones de colorante de 450 mg/l.

Por lo anterior, se concluye que la degradación de colorantes en la etapa anaerobia es muy baja y esta dependerá de que tan compleja sea su estructura y de que la biomasa se encuentre lo suficientemente activa para soportar el efecto inhibitorio o tóxico del colorante, particularmente de aquellos que tienen grupos halógenos.

3.2.2.1.4.12. Tasa de decoloración

La Figura 3.24, muestra el comportamiento de la tasa de decoloración y el porcentaje de decoloración en el biofiltro anaerobio durante la reducción del colorante AD79. En ella se puede observar que la tasa se incrementó apreciablemente a partir de la Fase 8, aún cuando se aumentó la concentración de colorante en la alimentación del reactor de 48 a 114 mg/l. La razón se atribuye a la adición de cosustrato en exceso (13 veces, respecto al teórico en la Fase 8) y a que la biomasa estuvo suficientemente aclimatada, lo que favoreció la decoloración en cortos tiempos de reacción.

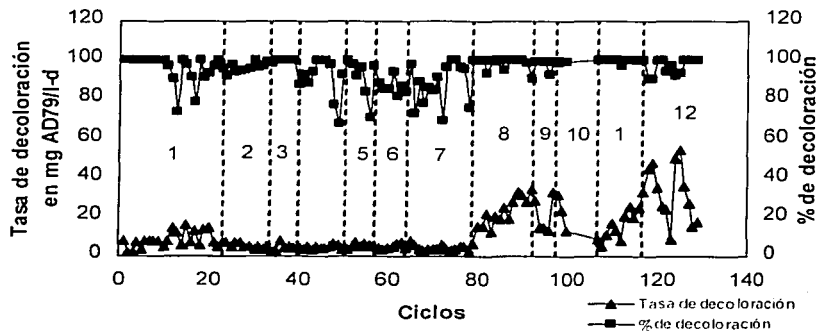


Figura 3.24 Tasa de decoloración del colorante AD79 en el biofiltro anaerobio operado en SBR.

Las tasas de decoloración se obtuvieron dividiendo la cantidad de colorante biotransformado entre el tiempo necesario para alcanzar el 95 % de decoloración, y entre el volumen de agua intercambiado por ciclo del reactor.

La Tabla 3.9 (condición de 1a a 3b) muestra las tasa de eliminación promedio del AD79 obtenidas para cada una de las condiciones estudiadas. De esta tabla, se puede observar que para un 100 % de eliminación de color, la máxima tasa de eliminación fue de 34.78 mg AD79/l-d (ciclo 93, día 343), y se obtuvo con la

condición 3b, esto es, cuando se usó colorante en una concentración inicial de 114 mg/l y presencia de cosustrato. Al final de la condición 3b, (Fase 11 y 12).

En la Figura 3.24, se puede apreciar que se obtuvieron tasas hasta de 50 mg AD79/l-d, pero estas fueron obtenidas para eficiencias de cerca del 90 %. Entonces, para alcanzar el 100 % de decoloración hubiera sido necesario incrementar el tiempo de reacción dando como resultado tasas de decoloración más bajas.

Las bajas tasas encontradas en la Fase 9, fue debida a la carencia de cosustrato. También, al final de la Fase 10 se observa una notable disminución de la tasa de eliminación y esto fue debido a que el reactor operó a temperatura ambiente, lo que causó que se incrementaran los tiempos de reacción y por tanto disminuyan las tasas de eliminación. Lo anterior confirma nuevamente la necesidad de usar la temperatura en el rango mesofílico y presencia de cosustrato, si se quiere reducir el colorante en cortos tiempos de reacción.

Los valores obtenidos en estudio están en un orden de magnitud cercanos a los obtenidos por Rajaguru *et al.* (2000) pero para los colorantes azo solubles como el Naranja ácido 10 (100 mg/l, 61 mg/l-d) y el Negro amido 10B (110 mg/l, 51 mg/l-d). En el caso de colorantes dispersos no hay reportes de tasas de biodegradación, tal vez debido a la dificultad para biotransformarlos.

Durante estas etapas, se evaluaron los sólidos volátiles en el material de empaque (piedra tezontle), por métodos gravimétricos. Para el biofiltro anaerobio, los sólidos variaron entre 6.3 y 11.7 mg SSV/g de roca volcánica, con estos valores se obtuvieron las tasas específicas de decoloración, como se puede ver en la Tabla 3.9, condiciones 1b y 3b.

Tabla 3.9. Tasas de eliminación para el AD79

Condición	Tasas de eliminación mg/l-d	Tasas específicas mg/g SV-d
1 a	8.6	
1 b	22.2	2.2
2	7.5	
3 a	6.7	
3 b	34.8	5.8

La Figura 3.25 presenta la evolución de las tasas de eliminación, tomadas cuando el reactor ya estaba estabilizado, como una función de la concentración inicial. En esta figura puede verse que, en el rango de concentraciones estudiado, no hubo

inhibición por la concentración inicial de AD79, de hecho, la tasa de remoción se incrementó cuando se incrementaba la concentración de colorante.

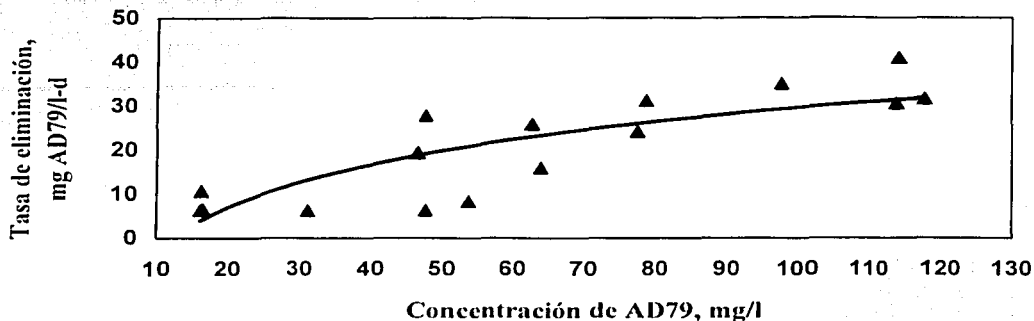


Figure 3.25. Tasa de eliminación del colorante AD79 en el biofiltro anaerobio como una función de la concentración inicial.

3.2.2.1.4.13. Comportamiento del nitrógeno amoniacal

En la Figura 3.26, se muestra la concentración de nitrógeno amoniacal en el reactor y en la descarga. Es importante mencionar que la concentración de este parámetro en la alimentación (colorante y agua de la llave) del biofiltro sin nutrientes fue nula, mientras que la solución de nutrientes adicionada al reactor, aportaba en promedio 3 mg/l, entonces se encontró generalmente que al inicio de la reacción había en promedio 2.9 mg/l de nitrógeno amoniacal, concentración debida entonces a los nutrientes y al residual que quedaba en el volumen de líquido que se retenía entre cada ciclo, de ahí que se marque en la Figura 3.27 una línea punteada a 3 mg/l.

Como se puede observar de la Figura 3.26, el comportamiento del nitrógeno amoniacal en el biofiltro es muy variable, encontrándose que en el 60 % de los casos hubo un incremento de este parámetro en un 15 %, lo que quiere decir que el nitrógeno del colorante azo, se mineralizó en un máximo del 10 %. El mayor incremento de este parámetro se observó, cuando el acetato de sodio estuvo presente en concentraciones de 114-120 mg/l (Fase 8). A mayores concentraciones de cosustrato (Fase 12), ocurrió lo contrario, es decir hubo una disminución en la concentración de nitrógeno amoniacal en 0.88 mg/l que equivale al 30 % de remoción, entonces este consumo se atribuye más para síntesis de materia celular.

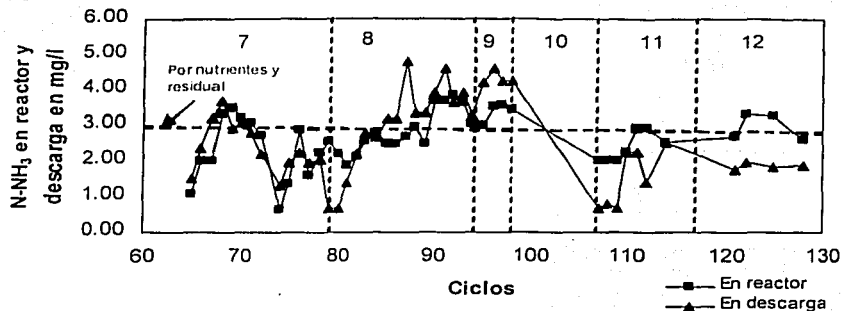


Figura 3.26. Concentración de nitrógeno amoniacal en el biofiltro anaerobio y en la descarga.

3.2.2.1.4.14. Grupos bacterianos en el biofiltro anaerobio

Los resultados de la identificación de grupos bacterianos en el biofiltro anaerobio se presentan en la Tabla 3.10. Como se puede observar de esta tabla, la presencia de grupos bacterianos es variada en todo el soporte, predominando las bacterias fermentativas e hidrogenófilas, encontrándose concentraciones máximas en el orden de 1.09×10^{12} y 2.12×10^{10} bacterias/g de SV, le siguen en proporción las acetoclásticas, las sulfatorreductoras, las productoras obligadas de hidrógeno y las que utilizan propionato.

A pesar de que estuvieron presentes las bacterias metanogénicas, representadas particularmente por las hidrogenófilas y acetoclásticas, su acción en el biofiltro anaerobio fue inhibida por la presencia del colorante AD79, confirmándose lo anterior con la nula presencia de metano en el biogás en ausencia de cosubstrato e insignificante porcentaje cuando se usó cosubstrato, durante la completa biotransformación del colorante.

En la misma Tabla 3.10, se puede apreciar que los grupos bacterianos se concentran en mayor proporción en la parte central del biofiltro anaerobio, donde se encontró que las condiciones anaerobias alcanzan valores de potencial de óxido-reducción más altos a los encontrados en el líquido de reacción, que fueron de -475 a -481 mV. En efecto, durante un ciclo representativo de operación del biofiltro anaerobio a una hora de la alimentación se alcanza un valor de -186.5 mV, para después incrementarse rápidamente hasta un valor casi constante de -449.1 mV, que inicia a las 7 horas de operación, después de este tiempo la variación es insignificante.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cabe mencionar, que la mayor biotransformación anaerobia del colorante AD79 (80 %), usualmente ocurrió cuando el reactor mantuvo condiciones estrictas. Lourenço *et al.* (1999), encontraron resultados semejantes con el colorante complejo violeta remasol brillante 5R (90 mg/l), que se decoloró mejor en un reactor SBR a potenciales de -350 a -400 mV, pero esto ocurrió en presencia de almidón como cosustrato.

La disminución del potencial ORP al inicio de la alimentación, se debe al oxígeno disuelto presente en el agua de la llave con que se prepara la muestra sintética, y el consumo de éste se atribuye a que la biopelícula contiene bacterias facultativas, además de anaerobias estrictas. Entonces se concluye que en el reactor se desarrollaron bacterias de dos tipos unas facultativas que viven en la superficie del soporte que son las responsables de consumir rápidamente el oxígeno que entra durante cada ciclo de alimentación y las bacterias anaerobias estrictas que se encuentran en la parte interna de la biopelícula y que se encargan de mantener un ambiente estrictamente anaerobio.

Tabla 3.10. Grupos bacterianos identificados en el soporte del biofiltro anaerobio

Grupo bacteriano	Muestra: lodo de piedras de parte central de reactor anaerobio	Muestra: lodo de piedras de parte superior del reactor anaerobio
	NMP/g SV	
Fermentativas	9.91×10^{11}	1.09×10^{12}
Hidrogenófilas	2.12×10^{10}	8.62×10^7
Acetoclásticas	1.77×10^8	7.44×10^7
Sulfatoreductoras	7.79×10^8	8.62×10^6
Productoras obligadas de hidrógeno que utilizan propionato (OHPA) _p	7.79×10^7	3.05×10^6
Productoras obligadas de hidrógeno que utilizan butirato (OHPA) _b	4.95×10^6	8.62×10^6

NMP: Número más probable.

Los análisis de SV mostraron que la concentración promedio en las piedras para la parte media del biofiltro fue de 7.06 mg/l y para la parte superior, se encontró una concentración de 6.38 mg/l. Con estos valores y los obtenidos de tablas de NMP, se calcularon las concentraciones para cada grupo bacteriano.

3.2.2.2. Operación a tiempos fijos de reacción

Una vez que el reactor operó eficientemente a tiempos de reacción variables, se procedió a fijar tiempos de reacción para concentraciones de colorante AD79 en el reactor de 20 a 108 mg/l, en presencia de 114- 120 mg/l de acetato de sodio como cosustrato. Lo anterior, se realizó con el propósito de investigar si la biomasa podía ser aclimatada a condiciones de operación más estrictas, y evaluar su capacidad de recuperación ante los cambios de concentración de colorante.

En la Figura 3.27, se muestran las eficiencias de decoloración que se obtuvieron durante 83 ciclos de operación, es decir, del día de operación 329 (Ciclo 131) al día 740 (Ciclo 242). En este periodo se estudiaron tres tiempos de operación, 24, 48 y 72 horas de reacción.

La operación bajo estas condiciones, hicieron que el biofiltro se desestabilizara generando un efluente de color rosa, con concentraciones de colorante residual de hasta 70 mg/l cuando se operaba a 24 horas de reacción y concentraciones iniciales de AD79 de 84 mg/l en la alimentación. Este efecto no se notó cuando se incrementó el tiempo de reacción a 72 horas, entonces el efluente siempre era de color amarillo paja con concentraciones de colorante residual de 0 a 2 mg/l, aún para la concentración inicial más alta.

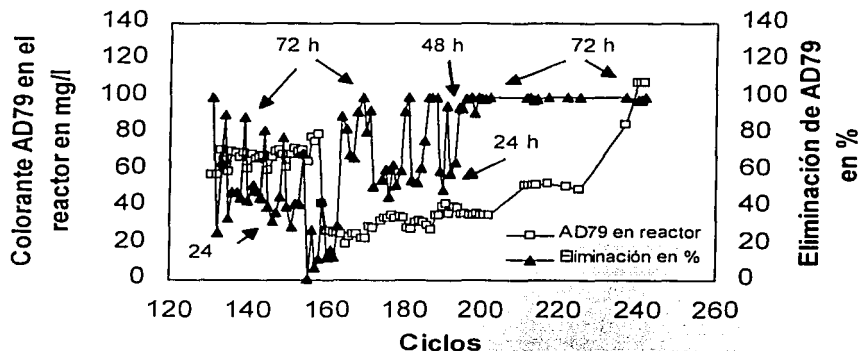


Figura 3.27. Concentración de colorante AD79 en el reactor y eficiencias de eliminación de color para tiempos de reacción fijos.

En la misma figura se observa que entre los ciclos 130 y 200 el biofiltro presentó eficiencias muy variables, alcanzando el 100 % sólo para tiempos de 72 horas, del 65 al 90 % para 48 horas y de menos del 50 % para tiempos de 24 horas. Este comportamiento cambió positivamente al operar el biofiltro a tiempos constantes de 72 horas, notándose lo anterior después del Ciclo 201 (día 636), para

concentraciones en el reactor de 40 a 108 mg/l, lo que indica buena recuperación de la actividad de la biomasa.

Se pudo observar después del ciclo 160 que los cambios de concentración no afectaban el proceso de decoloración, siempre y cuando se le diera el tiempo suficiente para que la biomasa pudiera asimilar el total de colorante. Es importante aclarar que bajo estas condiciones hay una significativa acumulación de colorante en reactor, y el control del proceso se complica debido a que en cada ciclo va quedando un residual, no sólo en la biomasa sino en las líneas de alimentación y descarga, cosa que no sucedió cuando el reactor se operó a condiciones variables de tiempo de reacción.

Por otra parte, la concentración de aminas se incrementó en este periodo probablemente debido a la biotransformación de residuales de colorante que se iban acumulando entre cada ciclo. De hecho, se determinó que bajo las condiciones variables de reacción la concentración promedio de aminas totales fue de 13.51 mg/l (σ de 6.84), mientras que a condiciones fijas se encontró una concentración promedio de 15.16 mg/l con una σ de 5.84. De igual manera, nunca se encontró la producción de aminas en concentraciones estequiométricas a la alimentación del colorante, lo que indica que las aminas en el reactor están constantemente en proceso de autobiooxidación.

En general los parámetros pH, producción y composición del biogás, DQO y SSV, tuvieron un comportamiento semejante a la estrategia de operación a tiempos variables. El pH, en el efluente del biofiltro pasó de un valor promedio de 7.16 a 7.61, este incremento, se atribuye a la formación de compuestos alcalinos, como son las aminas aromáticas. La producción de biogás varió usualmente de 0 a 40 ml con nada de metano y el CO₂ se detectó en porcentaje insignificante, entre 0 y 3.7 %. La DQO por lo general se removió por abajo del 60 % esto es en presencia del cosustrato. Los SSV no se analizaron debido a que no se observó ningún desprendimiento de biomasa que se presentara en el efluente, lo que indica que hubo estabilidad de la biopelícula.

En conclusión debido a los inconvenientes encontrados, la estrategia a tiempos fijos no es adecuada cuando las concentraciones de colorante son variables, como sucede en un efluente textil real. De otra manera, entre cada ciclo se van acumulando residuales de colorante que pueden causar problemas en la operación, en estos casos la estrategia a seguir sería variar los tiempos de reacción de acuerdo a la concentración de colorante, es decir menores tiempos para menores concentraciones y a mayores concentraciones será necesario incrementar los tiempos de reacción de manera que la biomasa tenga el tiempo suficiente para metabolizar la mayor concentración de colorante, de otra forma el colorante puede quedar absorbido en la biomasa afectando su actividad por su efecto tóxico o inhibitorio, o bien, irse desorbiéndose poco a poco.

3.2.3. Biofiltro aerobio

El propósito de este biofiltro aerobio (BA) fue la de degradar los subproductos de la biotransformación anaerobia del colorante AD79.

3.2.3.1. Arranque y operación del biofiltro aerobio

El efluente del biofiltro anaerobio (BAN) fue alimentado al biofiltro aerobio (BA). El efluente anaerobio se complementó con nutrientes y sales minerales. Los tiempos de reacción iniciales durante la primera semana fueron de 24 horas para luego variar de 12 a 24 horas. En cada ciclo del SBR el volumen intercambiado fue 80 %.

La operación del reactor duro 132 días (81 ciclos) y se dividió en tres fases (Figura 3.28). En las dos primeras fases, hubo una aparente aclimatación de la biomasa después de 8 días de operación, es decir, se encontraron seis datos consecutivos que mantuvieron eficiencias de remoción de aminos mayores del 60 %. En la tercera fase se observó a los 6 días una eficiente aclimatación de la biomasa después de realizado el segundo arranque.

En el reactor aerobio se mantuvieron concentraciones de oxígeno disuelto de 6 a 9 mg/l. El pH del influente al reactor aerobio varió entre 6.94 a 8.33 y entre 7.40 a 9.13 para el efluente. Los SST y SSV en el efluente variaron entre 0 y 4 mg/l. La primera vez que se puso en operación el reactor no se tuvo el éxito esperado debido a problemas operacionales con el inóculo: el IVL del inóculo fue muy alto y hubo una pérdida de biomasa antes de que ésta se adhiriera al soporte. Como consecuencia, la pequeña cantidad de biomasa que permaneció en el biofiltro no era capaz de biodegradar las aminos. Por esta razón, al ciclo 41 (día 43 de operación), se optó por reinocular el reactor.

Después de la adición del segundo inóculo, se incrementó la degradación de aminos, pero se redujo la eficiencia en el ciclo 57. Esta disminución se debió a un incremento en la concentración de colorante residual en el reactor anaerobio. En efecto, como una consecuencia de problemas operacionales con el reactor anaerobio (al operar con una estrategia de tiempos de reacción fijos), la eficiencia de biotransformación disminuyó, generando concentraciones de AD79 en el efluente del BA, tan altas como 20 mg/l.

La alimentación de colorante residual al biofiltro aerobio causó inhibición en el proceso, lo que disminuyó la eficiencia de biodegradación de las aminos. (Fase 2 de la Figura 3.29). Lo anterior se basa en el análisis de adsorción del colorante AD79 en la piedra, resultando que al ciclo 61, había un total de 17.74 g de AD79 adsorbido en el empaque, cantidad aproximadamente igual a la cantidad de colorante residual que había entrado al biofiltro aerobio (Fase 3 de la Figura 3.29).

Debido al efecto inhibitorio del colorante residual hubo necesidad de arrancar nuevamente el reactor. Con objeto de evitar problemas debidos a la adsorción del colorante azo sobre el empaque, se decidió cambiar las piedras y tener un mejor control de la concentración residual del colorante AD79. Más tarde, se confirmó que el colorante adsorbido sobre las piedras no era biodegradado por (o era muy lentamente degradado) las bacterias aerobias.

Para evitar la descarga de altas concentraciones de colorante, se incrementó el tiempo de reacción en el reactor anaerobio, de 24 a 72 horas, de manera que se mantuviera la concentración residual entre 0 y 2 mg/l, con esta estrategia de operación en el biofiltro anaerobio, el biofiltro aerobio, comenzó a operar de manera eficiente.

3.2.3.2. Biodegradación de las aminas aromáticas formadas en la biotransformación del colorante AD79

En la Figura 3.28, se muestra el comportamiento de la eliminación de aminas totales durante la operación del biofiltro aerobio. Como se puede observar, la estrategia que se siguió, logró incrementar la degradación de aminas de 43 a 65 %. Mayor reducción no se pudo alcanzar, lo que demuestra que las aminas del colorante AD79 son compuestos muy resistentes a la biodegradación. En La literatura usualmente se menciona la facilidad de las aminas aromáticas para degradarse por medio aerobio (Willetts *et al.*, 2000; Pielesz, 1999; Hu, 2000; Nam y Renganathan, 2000). Sin embargo, este estudio se encontró que la biodegradación de aminas complejas con grupos substituidos como los halógenos y bencilamidas no son fácilmente biodegradables, debido probablemente a que generan un efecto inhibitorio o tóxico sobre la actividad enzimática de las bacterias aerobias.

Hu (2000) encontró que la decoloración y degradación de colorantes azo depende del número de ligaduras azo y del número y tipo de substituyentes en el anillo aromático, así por ejemplo la presencia del grupo metoxilo (-OCH₃) dificulta la reducción, y el cloro (-Cl) afecta la actividad respiración microbiana, lo que inhibe el proceso. El AD79 los contiene (bromo en lugar de cloro), además de otros substituyentes más complejos.

Para saber si la degradación de aminas era solamente por actividad biológica o si había algún efecto químico, se procedió a operar a partir del ciclo 50 un biofiltro aerobio testigo con las mismas condiciones de operación del biofiltro de prueba, pero con la diferencia de que el soporte no contenía nada de biomasa, sino solo el efluente del BAN y los nutrientes adicionados. También, se efectuaron pruebas en las piedras con el propósito de saber si había alguna adsorción de aminas en ella, para ello se hicieron extracciones con agua o metanol y se midió la concentración de aminas totales.

Los resultados de las pruebas abióticas indicaron que el 10 % de la concentración inicial de las aminas fue transformada químicamente. La adsorción de las aminas sobre el material de empaque no fue detectado. Por tanto estos resultados indican claramente que la mineralización de las aminas aromáticas es más por acción biológica que por acción química.

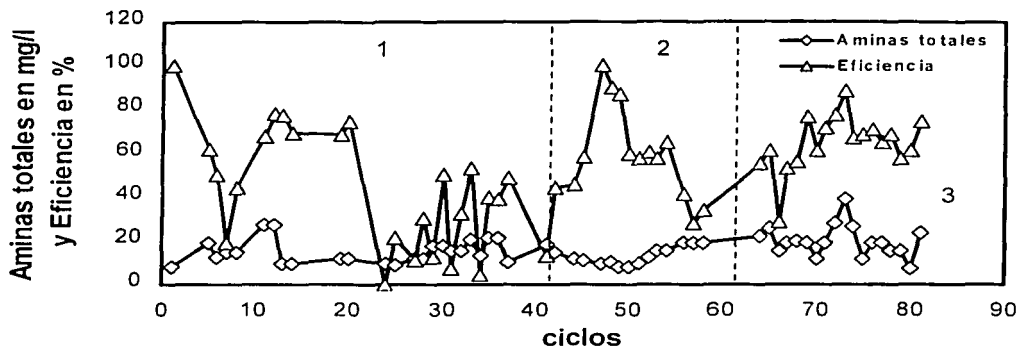


Figura 3.28. Biodegradación aeróbica de aminas totales procedentes del biofiltro anaerobio.

3.2.3.2.1. Tasa de degradación de aminas totales

En la Figura 3.29, se presenta la tasa de eliminación de las aminas. Se encontró una máxima tasa de eliminación de aminas a una concentración inicial de 23 mg/l y 24 h de tiempo de reacción. Las tasas de eliminación no fueron inhibidas cuando se incrementó la concentración de aminas; de hecho, se sigue un comportamiento lineal, lo que indica que el biofiltro todavía puede soportar mayor concentración de ellas.

La velocidad específica de eliminación de aminas obtenida del biofiltro aerobio fue 1.8 mg/g SV-d, dato que no puede ser comparado con los obtenidos de otros estudios debido a que no han sido reportados en la literatura. El valor se obtuvo al dividir la cantidad aminas biotransformadas entre los mg de SV/g de piedra y entre el tiempo que duró cada ciclo. Se determinaron concentraciones de SV de 4.3 a 6.5 mg/g de piedra.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

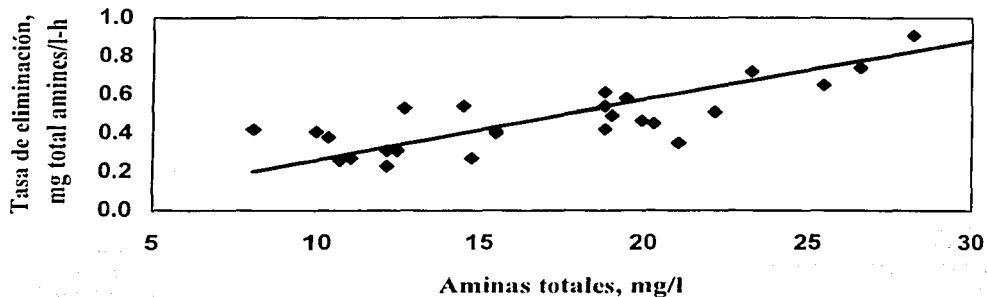


Figura 3.29. Tasa de biodegradación de aminas como una función de la concentración inicial.

Es importante señalar que al tratar concentraciones menores de colorante en el BAN de 75 mg/l, el color en el efluente aerobio (amarillo paja) varió de 118 a 226 unidades de Pt-Co. Sin embargo, cuando el BAN se alimentó con concentraciones mayores de 75 mg/l, el valor se incrementó (amarillo oro claro) situándose entre 229 a 488 unidades de Pt-Co, lo que indica un efecto de auto-oxidación de las aminas (que es una oxidación lenta de los compuestos en presencia de oxígeno, produciendo radicales libres que dimerizan formando polímeros de alto peso molecular). En este sentido, se ha reportado una polimerización de algunas aminas para producir sustancias húmicas que son biológicamente estables (Tan *et al.*, 1999), lo que sería una ventaja para la disposición del efluente al ambiente, ya que no representaría un riesgo para el sistema ecológico.

Por otra parte, la presencia del color amarillo oro claro, podría limitar el reúso del agua tratada en la industria textil, aunque no sería el caso ya que en muchos procesos de teñido, el agua con color, es reutilizada hasta 10 veces, dependiendo del color y el tono buscado para teñir la tela o el hilo.

La máxima concentración estudiada en el BAN de 124 mg/l de AD79, no es usual en las descargas textiles, en donde la concentración que se estimó es de 75 mg/l para una mezcla de colorantes ácidos, básicos y reactivos principalmente. Hu (1998) señala que la concentración de colorante azo reactivo en agua residual varía de 16 a 32 mg/l. Además, Seshadri y Bishop (1994) mencionan que la concentración colorante típica en las aguas residuales municipales (del tipo azo ácido, que son más fáciles de biodegradar que los de tipo disperso, debido a su completa solubilidad en agua) es aproximadamente de 15 mg/l. Con estas concentraciones, se nota que el biofiltro anaerobio fue sometido a un exceso de colorante y aún así la biomasa aclimatada pudo biotransformarlo sin problema de

inhibición como lo demuestran las altas eficiencias que se alcanzaron de decoloración.

Es importante mencionar que durante la operación de los biofiltros anaerobio y aerobio estos se mantuvieron cubiertos de la luz con papel aluminio, lo anterior fue con la finalidad de evitar en lo posible la acción de la luz sobre los productos de reacción. Para el caso particular del biofiltro aerobio, se notó que las paredes de la parte alta del reactor y en la cubierta de él, había cambiado la coloración pasando de un color plateado (del papel aluminio) a un color marrón rojizo, y éste poco a poco se fue haciendo más intenso a medida que se operaba el reactor. Lo anterior, se atribuye a la formación de bromo molecular (Br_2) y no de ácido bromhídrico, ya que si se hubiera formado el segundo compuesto, el pH del efluente se hubiera disminuido y no sucedió así, sino que se observó un ligero incremento de 0.5 unidades respecto al influente. De hecho, se tuvo un pH promedio en la alimentación de 7.44 y en la descarga de 7.94.

3.2.3.2.2. Degradación de materia orgánica medida como DQO

Para determinar la eficiencia de remoción de aminas en base a la DQO, se siguió su comportamiento durante la operación del reactor. Como se puede observar de la Figura 3.30, durante la operación del biofiltro usualmente las eficiencias estuvieron por abajo del 50 %. La mejor remoción ocurrió en la tercera fase con un valor promedio de 46 % y un máximo de 66 %, que correspondió a una concentración inicial en el reactor de 199 mg/l de DQO.

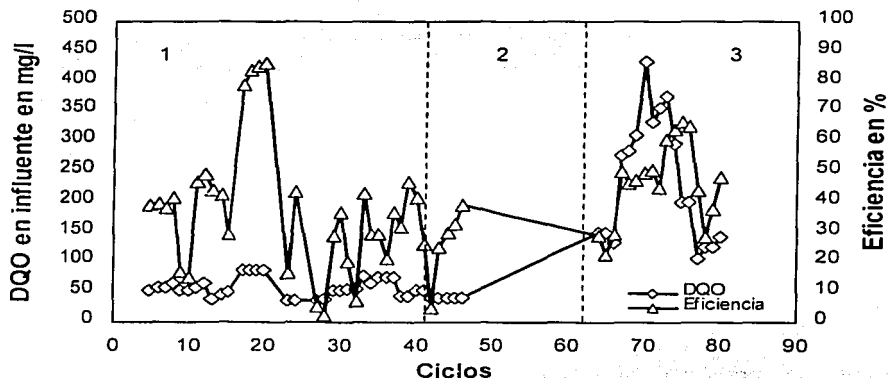


Figura 3.30. Concentración de materia orgánica medida como DQO en el influente (efluente del biofiltro anaerobio) y eficiencia de remoción de materia orgánica medida como DQO en el biofiltro aerobio.

La baja eficiencia de remoción de DQO (promedio global del 40 %, con una σ de 19.30), indica que las aminas aromáticas no son fácilmente biodegradables, lo que se corrobora con los resultados obtenidos para la remoción de aminas totales donde se obtuvo una eficiencia global del 54%, con una σ de 23.89. Las altas desviaciones estándar globales, refleja que las aminas estuvieron cambiando de estructura durante las fases de operación del biofiltro y por esa razón no pudieron ser detectadas. No obstante, estas se redujeron en un 50% en la Fase 3, es decir, se tuvieron desviaciones estándar para aminas de 12.79 y de 11.68 para DQO, lo que indica mejoría del proceso.

La concentración de materia orgánica medida como DQO en el efluente del reactor aerobio, cuando se usó colorante en el reactor anaerobio varió de 12 a 136 mg/l, con una concentración promedio de 43.82 mg/l y una desviación de estándar de 26.79. Estos valores indican eficiente reducción de materia orgánica químicamente oxidable, y por tanto se cumpliría las condiciones particulares de descarga de una agua contaminada con colorantes (para la industria textil es de 200 mg/l de DQO como promedio diario), pero no se estaría considerando el nivel toxico del agua residual tratada, que en este caso aunque las aminas se redujeron suficientemente, todavía quedo un residual, entonces es importante como respuesta a este estudio, sugerir actualizar la normatividad vigente, en donde se debería de considerar el parámetro toxicidad para cualquier tipo de descarga, particularmente de tipo químico. Lo anterior, sería de utilidad para mejorar el funcionamiento de los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

En la Tabla 3.11 se muestran las eficiencias alcanzadas en el BA para la remoción de aminas y DQO. Además de la cantidad de colorante adsorbido en el soporte y residual detectado durante las tres fases de operación. En ella se observa que la Fase 3, fue la estrategia de operación con que mejor operó el BA, alcanzando las máximas eficiencias de remoción de aminas y de DQO, pero en tiempos de reacción de 24 horas.

Rajaguru *et al.* (2000), mencionan que una mezcla de aminas, producto de la reducción de cuatro colorantes, tres triazo y uno diazo fueron efectivamente degradados aeróbicamente con el uso de una mezcla de microorganismos aerobios obtenidos de un suelo contaminado con un efluente textil. El control de la concentración del colorante residual del efluente anaerobio también fue realizada con el propósito de evitar la disminución de la degradación de aminas. Por otra parte, O'Neill *et al.* (2000) lograron una degradación completa de aminas complejas (6-aminonaphtaleno-2-ácido sulfónico, 2-aminonaphtaleno-1,5-ácido disulfónico, 1,7-diamino-8-naphto-3-6-ácido disulfónico y p-aminobenceno), pero solamente utilizando peptona (4,800 mg/l), extracto de carne (3,300 mg/l, urea (210 mg/l) y nutrientes y sales minerales.

Por lo anterior, la tendencia actual para la degradación aerobia de aminas complejas, sigue varios caminos: reinoculación, uso de cultivos enriquecidos o bacterias aeróbicas aisladas, la adición de uno o más cosubstratos como fuente

adicional de carbono. No obstante, su degradación va a estar dirigida por la posición y tipo de los grupos substituidos, por la capacidad de adaptación del consorcio microbiano y por el control de colorante residual del proceso anaerobio (Fiel *et al.*, 1995; Kudlich *et al.*, 1996; Kudlich *et al.*, 1999; Rajaguru *et al.*, 2000).

Tabla 3.11. Remoción de aminas totales y eficiencia de remoción de materia orgánica medida como DQO en el biofiltro aerobio, que recibió el efluente del biofiltro anaerobio (concentración del colorante AD79 hasta 124 mg/l).

Fase	Ciclo	Horas de reacción	% de remoción de aminas			% de remoción de materia orgánica medida como de DQO			Colorante AD79 residual en biofiltro aerobio (BA)
			P	Máx	Mín	P	Máx	Mín	
1 Arranque 1 Colorante AD79 residual de 0 a 20 mg/l del BAN. 0 m/l en el 20 % de los casos	1-41	24 h del ciclo 1-5 12 h del ciclo 6 al 30 24 h del ciclo 31-41	43	100	0	38	86	2	0 a 4 mg/l 0 mg/l en el 85 % de los casos σ para aminas de 27.38 σ para DQO de 21.62
2 Reinoculación Colorante AD79 residual de 0 a 7 mg/l del BAN. 0 mg/l en el 50 % de los casos	46-61	24 h	59	100	28	26	39	5	0 a 3 mg/l 0 mg/l en el 74 % de los casos σ para aminas de 21.02 σ para DQO de 10.70
3 Arranque 2 Colorante AD79 residual de 0 a 2 mg/l del BAN. 0 en el 90 % de los casos	62-81	24 h	65	89	29	46	66	23	0 mg/l en el 100 % de los casos σ para aminas de 12.98 σ para DQO de 11.68

P: valor promedio; Máx: valor máximo; Mín: valor mínimo; σ : Desviación estándar.

3.2.4. Proceso integrado anaerobio/aerobio

En el reactor anaerobio el colorante AD79 fue sólo biotransformado a compuestos aromáticos (aminas) y éstos fueron mineralizados en el reactor aerobio. Sin embargo, se requirieron largos tiempos de reacción para alcanzar una buena

degradación. Con la aplicación del sistema acoplado anaerobio/aerobio se demostró que la biodegradación del AD79 pudo completarse con ambos ambientes.

La biotransformación del colorante AD79 en el biofiltro anaerobio y la mineralización de las aminas formadas en el biofiltro aerobio se confirma nuevamente con el análisis espectral antes y después del tratamiento en ambos reactores (Figura 3.30). En esta figura, se observa una disminución apreciable de los picos de absorción tanto del colorante como de las aminas formadas. No obstante, se nota que éstas no se biodegradan totalmente, lo que comprueba nuevamente su efecto recalcitrante.

La Tabla 3.12, muestra los resultados del proceso acoplado anaerobio/aerobio en los biofiltros para biodegradar el colorante AD79 a concentraciones de 100 a 105 mg/l. En ella se observa que el proceso requirió de 4 días para alcanzar una remoción de DQO global de 75 %, requiriéndose de 3 días para biotransformar más del 98 % de colorante AD79 y de 1 día para mineralizar el 65 % de aminas totales. Un balance de nitrógeno llevado a cabo en ambos sistemas demostró que 63 % del nitrógeno orgánico inicial fue mineralizado.

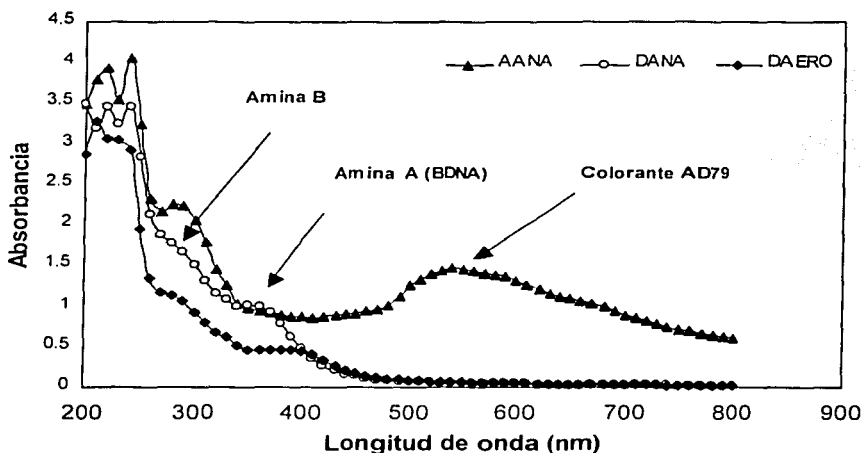


Figura 3.31. Espectro de absorción del influente y efluente de los biofiltros anaerobio y aerobio. AANA: Alimentación biofiltro anaerobio; DANA: Descarga biofiltro anaerobio (o alimentación aerobio); DAERO: Descarga aerobio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El mecanismo de la reducción anaerobia de colorantes azo todavía no es bien entendido y puede involucrar varias rutas como la enzimática (Haug *et al.*, 1991), no enzimática (Gingell y Walter, 1971), mediada (Kudlich *et al.*, 1997; Vander Zee *et al.*, 2000a), intracelular (Wuhrmann *et al.*, 1980; Mechsner y Wuhrmann, 1982), extracelular (Carliell *et al.*, 1995), o bien, una combinación de todas, puede llevarse a cabo durante la biotransformación de colorantes.

De acuerdo con los resultados de la biotransformación anaerobia del colorante AD79 y de la mineralización aerobia de las aminas aromáticas formadas y con apoyo del estudio de Weber y Adams, 1995 (de sólo la biotransformación del colorante AD79), se propone que el colorante se degrada completamente siguiendo la ruta metabólica mostrada en la Figura 3.31.

El colorante sufre un ataque nucleofílico en el grupo cromóforo (-N=N-), reduciendo la ligadura azo por cuatro electrones, y en presencia de una fuente externa de carbono se biotransforma rápidamente a aminas aromáticas, las cuales continúan su reducción en los grupos nitro a amino, primero y más rápido en la posición *orto* y luego lentamente el grupo nitro en la posición *para*.

Las aminas se acumulan en el medio de reacción al no servir como fuente de crecimiento y energía para las bacterias anaerobias. Ésta afirmación está basada en: a) el espectro de pérdida de absorción que durante la operación del biofiltro anaerobio siempre mantuvo el mismo comportamiento y b) el análisis cromatográfico que indicó la presencia de tres compuestos aromáticos con diferentes características químicas.

Cabe mencionar que el efecto de polimerización solo se pudo apreciar levemente después de 20–30 minutos de exposición al ambiente (cuando las concentraciones iniciales de colorante fueron de más de 75 mg/l) sin embargo este desaparecía a los pocos minutos, observándose un agua transparente. Kudlich *et al.* (1999) señalan que los productos de reducción (por microorganismos) de los colorantes azo derivados de naphthaleno mono y disulfonados, generan grupos hidroxilo en la posición *orto* respecto a un grupo amino, los cuales son muy susceptibles a autooxidarse en condiciones aerobias. Probablemente esta haya sido la razón por lo que la polimerización en los subproductos formados (aminas aromáticas) no haya sido un problema.

Como ya se mencionó en el apartado 3.2.3.2, la autooxidación de las aminas en medio aerobio y en ausencia de biomasa, se efectúa a bajo porcentaje, entonces la remoción de las aminas en el biofiltro, se realizó mayormente por la actividad de los microorganismos.

Las aminas aromáticas al someterlas a condiciones aerobias sufren un ataque electrofílico, hidrolizándose primero y rompiendo después el anillo aromático para luego seguir su mineralización y formar compuestos simples como CO₂, NO₃⁻, Br⁻, H₂O y masa celular.

Azo azul disperso 79

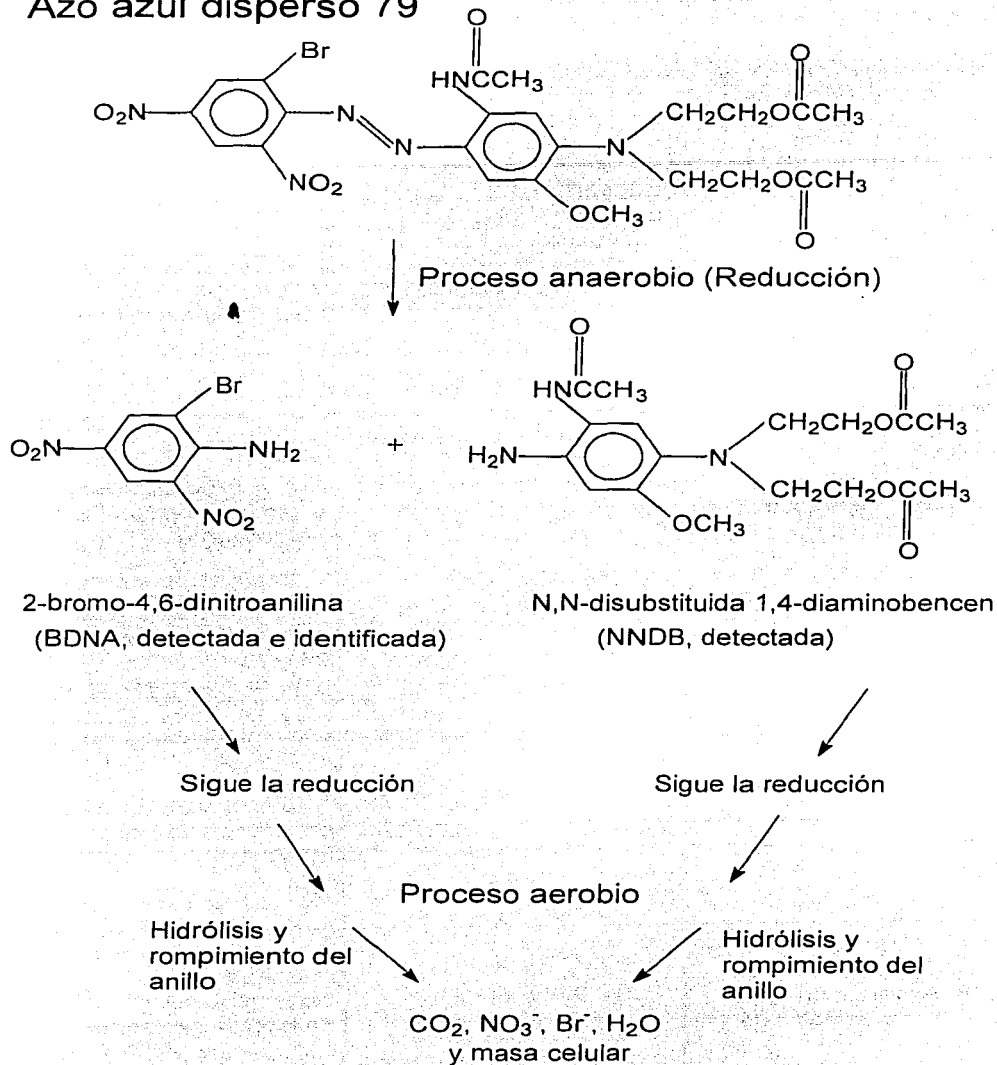


Figura 3.32 Ruta metabólica propuesta para la biodegradación completa del colorante azo azul disperso 79 (AD79).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.12. Proceso acoplado anaerobio/aerobio para la degradación completa del colorante AD79 para una concentración de 100 a 105 mg/l en reactor.

BIOFILTRO ANAEROBIO OPERADO EN SBR	BIOFILTRO AEROBIO OPERADO EN SBR	PROCESO ACOPLADO OPERADO EN SBR
Biotransforma el : Colorante AD79	Degrada: Aminas aromáticas	
0.0001 a 0.0002 % Adsorbido en soporte	Control de colorante residual del efluente anaerobio	
20-25 % Biodegradado (Por medición de DQO)	46 % de remoción de DQO	75 % global de remoción de DQO
80-83 % Biotransformado	65 % de Remoción de aminas totales	
10 % Por mineralización de nitrógeno de ligadura azo del colorante	Ausencia de N-amoniaco y N-orgánico Incremento de N-nitratos de menos de 1 a máximo de 5.2 mg/l.	63 % Por mineralización de nitrógeno de ligadura azo del colorante
CONDICIONES OPERATIVAS	CONDICIONES OPERATIVAS	
A 35 °C Con recirculación Presencia de acetato de sodio en 114 mg/l. Tiempo de reacción: 72 horas para más del 98 % de decoloración. 4.59 kg de tezontle Volumen útil: 5.8 l 70-80 % de volumen de intercambio Espacio vacío. 300 luego 200 ml 75 % porosidad en reactor 60 % porosidad de la piedra	Temperatura ambiente de 14 a 22 °C. Tiempo de reacción: 24 horas. Control de colorante residual a cerca de 0 mg/l. Oxígeno disuelto de 6 a 9 mg/l. 0.41 kg de tezontle volumen útil: 0.5 l 80 % intercambio	96 horas necesarias para el proceso acoplado para concentraciones en el reactor de 105 mg/l A concentraciones menores se reducen los tiempos de reacción. Concentraciones mayores requieren mayores tiempos de reacción y no hay problemas de desestabilización. Se logra la biodegradación completa del AD79 (105 m/l) sin cosustrato, pero se requiere de un tiempo de 8 días.

La generación de Br⁻, procedente de una de las aminas formadas, la 2-bromo-4,6-dinitroanilina (BDNA, identificada), junto con la compleja estructura de la otra amina (detectada pero no identificada por falta de un estándar) debió ser la causa de que no se alcanzara un mayor porcentaje de mineralización, al actuar este compuesto como agente bactericida. No obstante, la biopelícula soportó este efecto, pero con largos tiempos de reacción, esto es de 24 horas.

Debido a la gran estabilidad que alcanzó el BAN al compuesto tóxico recalcitrante, AD79, es posible biotransformar mayores concentraciones de colorante (más 124 mg/l), pero se requiere incrementar los tiempos de reacción, lo que sería una limitante para el proceso anaerobio, además de que se necesitaría proveer de una fuente adicional de carbono al efluente anaerobio para que se estimulara la mineralización de las aminas aromáticas en el biofiltro aerobio. A este respecto, se requiere mayor investigación.

O'Neill *et al.* (2000), encontraron que para degradar el colorante rojo proción H-E7B, que es un colorante con estructura compleja, por la presencia de grupos naftoles, sulfonato, hidroxilo y cloro, tuvieron que usar una mezcla de cosubstratos en ambos reactores, lo que permitió biotransformar el colorante en un reactor anaerobio y mineralizar las aminas aromáticas en otro reactor aerobio. La remoción global de DQO del proceso acoplado fue del 85 %, valor que es un poco mayor al encontrado en este estudio (75 %), pero sin el uso de cosubstrato en el biofiltro aerobio.

También, Cervantes *et al.* (2000) mencionan que, para reducir el tiempo de biotransformación del colorante naranja ácido 7 (AO7), utilizaron la antraquinona 2,6-disulfonato (AQDS), como un mediador redox en relación de AQDS/AO7 de 0.1, encontrando que el color que producen 100 mg/l este colorante soluble, pudo ser eliminado en un 85 % en 6 horas de tiempo de retención hidráulico, esto es, dos horas menos que sin el AQDS. Para esto se mantuvo la temperatura a 30 °C en un reactor UASB.

3.3. Aplicación del proceso para la eliminación de color de un efluente textil real

Las aguas residuales textiles y las de fabricación de colorantes, son de las más difíciles de tratar debido a la gran variedad de contaminantes recalcitrantes que usan durante sus procesos de fabricación. Aunque el tratamiento de efluentes textiles no está todavía bien establecido, los resultados obtenidos de estudios de laboratorio y algunos a nivel piloto y a escala industrial, permiten conocer el efecto que causan diversos contaminantes en el funcionamiento de los reactores que tratan este tipo de aguas.

El tratamiento de las aguas residuales de la industria textil, además de ser de importancia ambiental, es necesario para propósitos de reuso, ya que este sector es uno de los que mayor consumen agua durante sus procesos de fabricación. En esta etapa se estudió la biodegradación de un efluente textil conteniendo una mezcla de colorantes, predominando los de tipo reactivo. Primero se caracterizó el efluente textil, luego se realizaron pruebas de biodegradabilidad anaerobia, después, se decoloró el efluente textil en el biofiltro anaerobio y finalmente, el efluente anaerobio conteniendo los subproductos del proceso anaerobio se trató en el biofiltro aerobio.

3.3.1. Características de calidad del efluente textil

Se caracterizó el agua residual textil. Los resultados se presentan en la Tabla 3.13. Como se puede notar, el agua residual llegó de la industria todavía con una temperatura de 50 °C, con pH alcalino de 7.3 y presentó baja concentración de SST (79 mg/l) y SSV (56 mg/l), lo que indica su bajo contenido de materia orgánica fácilmente biodegradable. En efecto, la concentración orgánica de las aguas residuales es aportada por el uso de almidones, enzimas, grasa, aceites, ceras, jabones, detergentes, ácido acético (en el proceso de teñido), y otros contaminantes durante sus procesos de fabricación de hilos y telas.

El agua residual textil presentó altas concentraciones de DQO total y DQO soluble de 997 mg/l y 689 mg/l, respectivamente, por tanto, se puede decir que los principales contaminantes que contiene el agua residual son sustancias químicas orgánicas oxidables. Se encontró un valor alto de conductividad de 5,210 $\mu\text{mhos/cm}$, indicando una elevada concentración de sales disueltas en el agua.

La alta concentración de sulfatos en el agua residual (2,050 mg/l) corroboran la presencia de sales disueltas que pueden interferir en el proceso anaerobio, además de favorecer la formación de malos olores, por la reducción de los sulfatos a sulfuro de hidrógeno. Es característico en las aguas residuales textiles la presencia de compuestos de azufre, debido a los agentes reductores como sulfuro de sodio e hidrosulfuro de sodio que se usan en el proceso de teñido de colorantes, particularmente los de azufre y los de tina. También, en el teñido de colorantes reactivos es común usar como auxiliar al sulfato de sodio (Correia *et al.*, 1994).

Es importante mencionar que las concentraciones usuales de sulfatos en el agua residual sintética (antes de la prueba con el agua residual textil real) variaron de 25 a 39

mg/l, y estos valores fueron aportados por el agua de la llave con que se preparó la solución.

Tabla 3.13. Caracterización del efluente textil usado para probar el sistema integrado anaerobio/aerobio.

Parámetro	Concentración en mg/l
pH (unidades de pH)	7.34
SST	79
SSV	56
DQOt	997
DQOs	689
Conductividad en $\mu\text{mhos/cm}$	5210
Sulfatos	2050
Color en unidades Pt-Co	769
Color visual	azul-morado
Temperatura del agua al llegar al laboratorio, $^{\circ}\text{C}$	50

El pH en la industria textil, a menudo es ajustado con ácido sulfúrico, lo que incrementa la concentración de sulfatos en el agua residual. Por otra parte, mientras en el proceso de teñido se emplean ácidos y álcalis para fijar el color, en los procesos de blanqueado, desmenuzado, restregado y mercerizado, es más frecuente el uso de álcalis, lo que hace variar el pH, e incrementa la salinidad del agua residual (Correia *et al.*, 1994).

El problema con las altas concentraciones de compuestos de azufre, es que las bacterias sulfatorreductoras compiten con las metanogénicas, produciendo ácido sulfhídrico en lugar de metano. A concentraciones mayores de 200 mg/l de ácido sulfhídrico, los reactores anaerobios pueden inhibir la metanogénesis.

Carliell *et al.* (1996) señalan que los problemas ocasionados por altas concentraciones de azufre pueden evitarse de la siguiente manera: a) las bacterias metanogénicas se aclimatan a mayores concentraciones de sulfatos cuando se incrementa la relación DQO/SO₄, b) la adición de metales favorece la precipitación de sulfuros metálicos y c) al adicionar molibdato de amonio, se inhibe la acción de las bacterias sulfatorreductoras. Posteriormente, nada de sulfuro se formará, ya que sulfato es menos inhibitorio que el sulfuro.

El agua residual tuvo un color azul-morado intenso, lo que la hace ser estéticamente indeseable. En unidades de Pt-Co, se encontró un valor de 769 unidades, por lo que para poder reusarla en el proceso industrial, es necesario darle un tratamiento para eliminar el color y reducir la concentración de contaminantes.

3.3.2. Pruebas de biodegradabilidad anaerobia

En el agua residual textil la presencia de colorantes y otros compuestos tóxicos o inhibidores como: los compuestos aromáticos clorados (biocidas), las resinas sintéticas, fenoles alquiletoxilados (surfactantes), clorobenceno, butilbenzoato, agentes reductores como sulfito de sodio, hidrosulfito de sodio, metales pesados procedentes de colorantes con metales, agentes oxidantes como dicromato de potasio y agentes blanqueadores como hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno, son algunos de los compuestos que contienen los efluentes textiles que pueden afectar el tratamiento biológico.

El efecto inhibitorio de las sales sobre los microorganismos, está relacionado por lo general con los cationes, de los cuales el más común es el sodio. Rinzema *et al.* (1988) encontraron que con concentraciones de 27 a 30 mg/l de NaCl, no se tuvo problema con la operación un reactor UASB, mientras que, cuando trabajaron con aguas ácidas la máxima concentración que pudo tolerar el reactor anaerobio fue de 16 a 25 g NaCl/l.

Por otra parte, las aguas residuales textiles usualmente tienen baja concentración de nutrientes lo que dificulta su degradación. De hecho, los portadores de nitrógeno y fósforo son los aditivos que se usan en el proceso de teñido e incluyen urea, acetato de amonio, sulfato de amonio y soluciones buffer de fosfatos.

Considerando lo anterior, se procedió a realizar las pruebas de biodegradabilidad a fin de determinar el potencial del proceso anaerobio para decolorar el efluente textil, y así poderlo probar en el biofiltro anaerobio ya aclimatado al colorante complejo AD79.

En las Figuras 3.33 a la 3.34, se presenta el porcentaje de colorante residual para diferentes concentraciones de agua residual textil, usando dos tipos de inóculo: floculento y combinado, y ausencia y presencia de acetato de sodio. El color residual se evaluó dividiendo el valor del color actual entre el valor de color máximo

La Figura 3.33, muestra el comportamiento que siguió la eliminación de color en la prueba con lodo floculento (activo e inerte por esterilización), agua residual textil sin dilución en presencia de 114 mg/l de acetato de sodio. De esta figura se observa que el color tanto en ausencia como en presencia de acetato de sodio, es de inmediato absorbido por el lodo no aclimatado en un 20 – 25 % y en cerca de un 5 % con el lodo autoclaveado (inactivo), después en las tres pruebas se observa una rápida decoloración, de hecho se puede notar que el lodo inactivo alcanzó mayor decoloración (98% sin acetato y 96 % con acetato) que el lodo autoclaveado que tuvo un % de decoloración 52 %, ambos a las 68 horas de reacción.

Las pruebas de adsorción en piedra limpia por 15 días, demostraron que nada de color es adsorbido en ellas, lo que indica que los colorantes se encuentran completamente disueltos en el agua residual.

Éstas primeras pruebas en lote, indicaron que el lodo floculento pudo soportar la mezcla de colorantes contenidos en el agua residual textil, sin ningún problema de inhibición. Se observó que el acetato de sodio no tuvo efecto sobre la decoloración y que el 50 % de

ella es debida a los componentes químicos (prueba abiótica) del medio de reacción. Probablemente algunos de ellos, también sirvieron como fuente adicional de carbono.

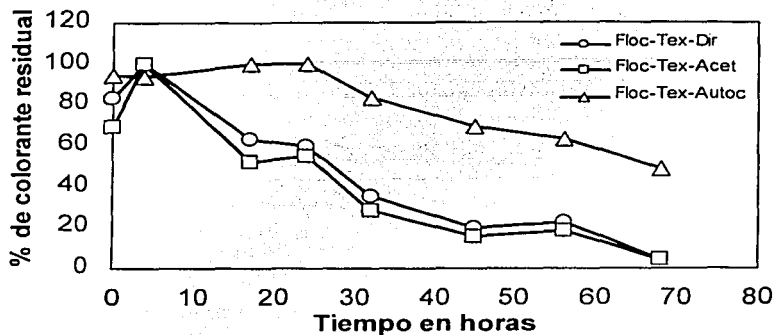


Figura 3.33. Color residual durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del agua residual (Tex) sin dilución, con lodo floculento (Floc) activo e inerte por esterilización, en presencia y ausencia de 114 mg/l de acetato de sodio (Acet) y prueba con lodo esterilizado (Autoc.: abiótico).

Al efectuar la prueba de biodegradabilidad con dilución del agua residual textil a 2/3 y 1/3 de agua destilada (Figura 3.34), se encontró un comportamiento muy semejante al encontrado en las pruebas con agua residual textil directa. La diferencia fue que a las 68 horas ya no hubo colorante residual para el lodo inactivo sin y con presencia de acetato de sodio, mientras que la prueba abiótica mostró que para esa hora todavía hubo un residual de 47%. Entonces se concluye que la dilución realizada no mejoró la eliminación de color de manera significativa.

Una mejor decoloración del agua residual textil fue alcanzada al probar una dilución de 1/3 de ésta con 2/3 de agua destilada (Figura 3.35) En este caso, se observó un comportamiento idéntico de la decoloración sin y con acetato sodio, notándose que la decoloración fue más rápida que con la muestra directa o con la de dilución de 2/3, en efecto, el 100% de decoloración se alcanzó a las 45 horas de reacción, y como era de esperarse no se presentó efecto de inhibición..

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

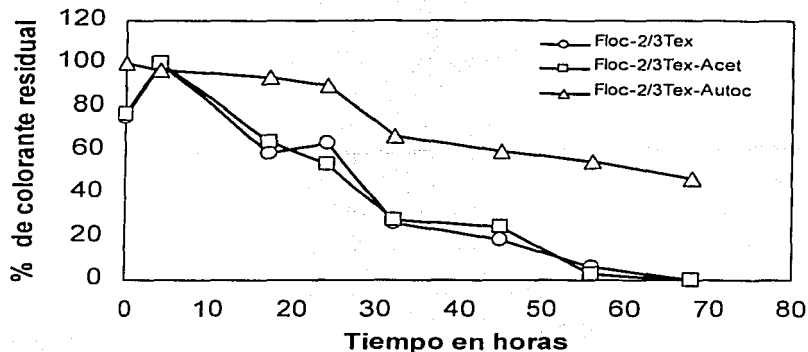


Figura 3.34. Color residual durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del agua residual (Tex) con dilución: 2/3 de muestra y 1/3 de agua destilada, con lodo floculento (Floc) sin y con esterilización, en presencia y ausencia de 114 mg/l de acetato de sodio (Acet) y prueba con lodo esterilizado (Autoc.: Abiótico).

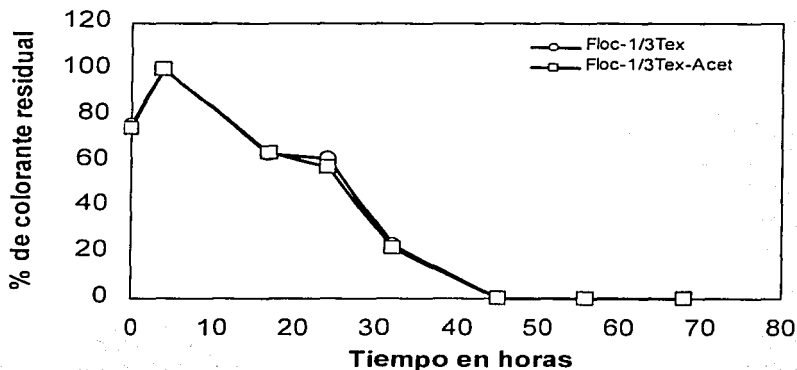


Figura 3.35. Color residual durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del agua residual (Tex) con dilución: 1/3 de muestra y 2/3 de agua destilada, con lodo floculento (Floc), en presencia y ausencia de 114 mg/l de acetato de sodio (Acet).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al efectuar la prueba de biodegradabilidad con lodo combinado floculento/granular en relación (1:1), con agua residual sin dilución y con dilución 2/3 y 1/3 (Figura 3.36), se encontró que el lodo aunque fue capaz de eliminar el color, presentó durante las primeras 20 horas mayor inestabilidad en las tres pruebas, particularmente se observa mayor dificultad para asimilar la muestra sin dilución. Además el tiempo de reacción para eliminar el 98 % de color de la muestra sin dilución requirió de 68 horas, mientras que el 100 % se alcanzó para la dilución de 2/3 y de 1/3, pero sólo se requirió de 68 y 45 horas, respectivamente. La mayor estabilidad se atribuye a la falta del cosubstrato, ya que de las pruebas anteriores aunque éste no mejora la decoloración, sí permite que la biomasa tolere bien el efecto de inhibición.

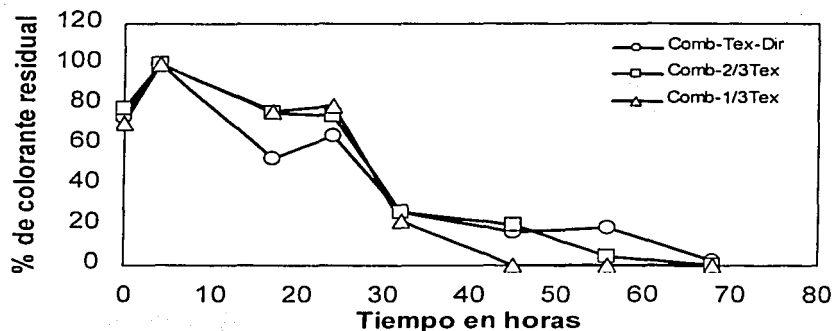


Figura 3.36. Color residual durante la prueba de biodegradabilidad anaerobia del agua residual (Tex) con dilución: 1/3 de muestra y 2/3 de agua destilada, y 2/3 de muestra y 1/3 de agua destilada, con lodo combinado (1:1) (Comb.) en ausencia de acetato de sodio.

El fenómeno de la absorción que se presentó en las pruebas de biodegradabilidad no se observó en el biofiltro anaerobio aclimatado al colorante AD79, lo que indica que la biomasa en el biofiltro anaerobio estuvo suficientemente aclimatada a colorantes complejos como el AD79, por lo que no le causó problema el ponerse en contacto con el agua residual textil directa, eliminando de inmediato el color.

De los resultados de las pruebas abióticas (a 35 °C) en las cuales el efluente textil se puso en contacto sin y con medio mineral y sin nada de lodo; se encontró que a las 72 horas sin medio mineral la decoloración fue del 10%, mientras que con medio mineral se alcanzó el 52 %, lo que indica la elevada reactividad de los componentes del agua residual con los nutrientes adicionados al agua residual textil.

Concluyendo, para todas las condiciones estudiadas, se observó remoción de color en el efluente textil, y en general se puede decir que la inhibición debido al efecto tóxico del agua residual de prueba no fue apreciable, de hecho las pendientes de todas las curvas son muy semejantes. Los tiempos de decoloración fueron 45, 56 y 68 h para las concentraciones iniciales de 1/3, 2/3 y agua residual textil directa. Para estos tiempos, se obtuvo una eficiencia de remoción de color de 95 a 98%.

Se encontró que la adición de acetato de sodio como cosustrato no tuvo efecto significativo en la tasa de decoloración, pues el agua contenía suficiente materia orgánica. Resultados similares, se observaron con el lodo combinado, y no hubo diferencias significativas en el tiempo de decoloración cuando se comparó el inóculo combinado y el floculento.

Finalmente debido a que en las pruebas de biodegradabilidad anaerobia, no se observó inhibición del proceso, cuando se usó efluente textil sin dilución, se optó por alimentar el biofiltro anaerobio el agua residual textil directa.

3.3.3. Cinética de decoloración

La Figura 3.37. muestra los resultados obtenidos en tres ciclos del reactor discontinuo. De esta figura, se observa una mayor tasa de decoloración que la que fue obtenida en las pruebas de biodegradabilidad anaerobia. Esto indica que la biomasa en el biofiltro anaerobio estuvo muy bien aclimatada a colorantes complejos como lo es el AD79, y la mezcla de colorantes que contenía el efluente textil no representaron problema para su rápida decoloración. Nótese el efecto de aclimatación a los colorantes al incrementarse la pendiente del ciclo 3, comparado con el ciclo 1.

Se necesitaron alrededor de 21 h para obtener 80 % de la remoción del color, es decir con el lodo aclimatado se acortó el tiempo de decoloración en más del 100 % comparado con un lodo sin aclimatar, como sucedió en las pruebas previas de biodegradabilidad anaerobia. En este caso además, no se observó el fenómeno de absorción y por tanto la decoloración inició inmediatamente después de la alimentación del agua residual textil, debido a la mayor actividad de los microorganismos.

En la misma figura se observa que después de 20 horas, la decoloración es casi constante, en efecto se realizaron ciclos adicionales con más tiempo de eliminación de color, encontrando que después de 48 horas la máxima decoloración alcanzada fue de 85 % esto es, un incremento poco significativo considerando que el tiempo de reacción fue de más del doble.

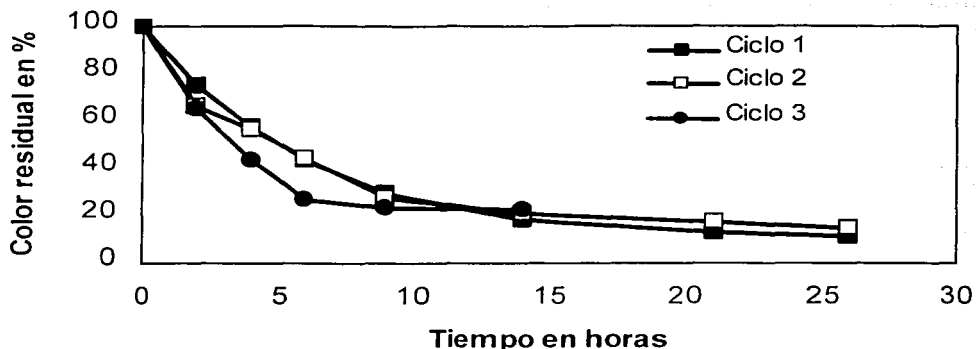


Figura 3.37. Evolución del color residual de un efluente textil, como una función del tiempo para tres ciclos de un biofiltro anaerobio operado de manera discontinua secuencial (SBR).

3.3.4. Calidad del efluente anaerobio y aerobio y eliminación aerobia de aminas aromáticas

El efluente del biofiltro anaerobio tuvo un pH promedio de 7.91, y el color en unidades de Pt-Co fue de 390. Las aminas totales variaron entre 14 y 41 mg/l, indicando que la decoloración anaerobia se realizó a través del rompimiento del enlace azo. La remoción de DQO alcanzó el 53%, con una producción de biogás de menos de 30 ml y composición de metano y CO₂ de 0 a 1.1 % y de menos del 8 %, respectivamente.

La carga aplicada al biofiltro por ciclo de operación fue de 0.9 Kg/m³-día, valor que fue mayor que el aplicado por Athanasopoulos y Karadimitris (1988) que trataron en un reactor de lecho expandido, efluentes del teñido y terminado de algodón con concentraciones de materia orgánica medida como DQO de 600 a 1,200 mg/l, encontrando una eficiencia de remoción en base a DQO de 50 a 87 %. Para una mayor carga, los autores mencionan que el reactor se colapsó.

El análisis espectral del efluente del reactor anaerobio mostró la desaparición del máximo pico de absorción ($\lambda = 540$ nm) debido a los colorantes azo; además, el análisis reveló la presencia de un nuevo pico ($\lambda = 350$ nm), probablemente debido a la formación de las aminas aromáticas.

El color de la descarga pasó de un azul-morado intenso a un color canela claro transparente que se enturbió muy ligeramente después de ser expuesto al ambiente (de

3 a 4 min), para luego aclararse lentamente, lo que indica que los compuestos aromáticos formados sufren el fenómeno de polimerización.

Los resultados de ocho ciclos aerobios de 24 horas de reacción con el efluente del BAN que biotransformó el colorante del agua residual textil, demostraron que las aminas fueron susceptibles de mineralizarse, de manera que se encontró una remoción promedio de 72 %, con un rango de 56 a 89 %. No obstante, se notó pobre reducción del color canela claro formado durante la biotransformación anaerobia, lo que proporcionó valores de 320 a 390 Unidades de Pt-Co. Lo anterior, puede ser una limitante para su reúso o descarga a cuerpos receptores: Sin embargo, hay que tener presente que el efluente textil se usó sin dilución y no se utilizó cosubstrato en el biofiltro aerobio, con lo que se podría haber disminuido el efecto de polimerización de los compuestos aromáticos al estimular el crecimiento de la biomasa.

En la Tabla 3.14, se presentan algunas características del efluente anaerobio y aerobio. En ella se nota que hubo una remoción de DQO y aminas en el orden mencionado del 39 y 68 %. Se presentó variación pero no significativa de los sulfatos, conductividad y pH. El olor a sulfuros que se percibió en el efluente anaerobio no se apreció en el efluente aerobio, el S^- se fijó como SO_4^{2-} , no obstante se mantuvo el color canela claro.

Tabla 3.14. Características de calidad del efluente textil en el reactor anaerobio y aerobio.

Parámetro	Efluente anaerobio en mg/l	Efluente aerobio mg/l
pH (unidades de pH)	7.91	8.10
SST	No detectables	12
SSV	No detectables	7
DQO	234	144
Conductividad en μ mhos/cm	2130	1800
Sulfatos	538	530
Aminas totales	22.37	7.28
Color en unidades Pt-Co	390	341
Color visual	Canela claro	Canela claro
Olor	A sulfuro	Sin olor

En términos globales el sistema integrado anaerobio/aerobio logró degradar en forma eficiente los contaminantes del agua residual textil en un porcentaje de un 80 %, requiriendo de 2 a 3 días de reacción. O'Neill *et al.* (2000), encontró que el colorante rojo proción HE7B (diazó con estructura compleja), se degradó en un sistema integrado, en un 84.8 % de DQO, con un tiempo de retención hidráulico de cerca 2 días, pero sólo en presencia de una mezcla de cosubstratos en ambos reactores anaerobio y aerobio.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones generales

La estrategia seguida en la operación del sistema en dos reactores uno anaerobio y otro aerobio fue adecuada para degradar y disminuir la toxicidad del colorante AD79.

El acetato de sodio como cosustrato fue necesario para reducir anaeróticamente el colorante AD79 a tiempos cortos de reacción. En el reactor anaerobio el colorante fue biotransformado a aminas y en el aerobio, éstas se mineralizaron, con lo que se comprueban las hipótesis planteadas.

Las aminas aromáticas producto de la reducción del AD79 fueron eficientemente biodegradadas en el biofiltro aerobio, pero se necesitó controlar la concentración de colorante residual del efluente anaerobio a valores de 0 a 2 mg/l.

El proceso integrado fue exitosamente probado y operado para la mineralización del colorante AD79 hasta concentraciones de 120 mg/l, con 72 horas para el proceso anaerobio y 24 horas para el aerobio. Mayores concentraciones requieren incrementar el tiempo de reacción.

La prueba del sistema anaerobio/aerobio con un efluente textil real, demostró que la biomasa que creció en el soporte de los biofiltros estuvo tan bien aclimatada al colorante AD79, que no tuvo ningún problema de inhibición para llevar a cabo la degradación completa de la mezcla de colorantes que contenía el agua residual textil.

4.2. Conclusiones particulares

4.2.1. Pruebas de actividad metanogénica

El largo periodo requerido para la mineralización del colorante AD79 sugiere que se trata de un colorante difícil de degradación.

Se encontró que el mejor inóculo para degradar el AD79 fue el lodo granular proveniente de una industria cervecera. A pesar de estar en contacto con descargas de la industria textil el lodo floculento fue inhibido completamente, lo anterior señala la necesidad de proveer un inóculo de lo más diverso posible. Para el caso del lodo granular, la AME fue de 0.0012 mgDQO-CH₄/mgSSV-d.

Para el colorante con lodo granular y presencia de glucosa, se encontró una producción máxima de metano después de 200 horas de reacción. La actividad metanogénica específica fue de 0.001178 mg DQO-CH₄/mg SSV-día.

La decoloración para ambos tipos de lodos y presencia de cosubstrato, siguió un modelo cinético de primer orden, con una velocidad de reducción de 0.018 h^{-1} (0.0003 min^{-1}) y un coeficiente de correlación del 98% y presencia de acetato de sodio.

El lodo inóculo (granular y floculento) usado en las pruebas de actividad, pudo biotransformar el colorante AD79 a una concentración de 50 mg/l, pero se necesitaron 190 horas (cerca de 8 días) para eliminar el color en un 95%.

La producción de aminas totales fue de hasta el 40% respecto al teórico. Se notó que en presencia de acetato de sodio y una relación de S_o/X_o (50/200) de 0.25, el comportamiento de las aminas fue más uniforme, probablemente debido al incremento en la cantidad de biomasa. La variación en la producción de aminas se atribuye a que éstas se estuvieron transformando en otros metabolitos.

4.2.2. Biodegradación del colorante AD79

El ambiente anaerobio/aerobio fue efectivo para alcanzar la mineralización del colorante azo azul disperso 79.

Los resultados mostraron que el AD79 fue biotransformado en el biofiltro anaerobio y el análisis de cromatografía en capa fina reveló que hubo tres compuestos aromáticos presentes en el efluente del reactor.

Una de las aminas fue identificada como el 2-bromo-4,6 dinitroanilina. La otra se comprobó su presencia por análisis de infrarrojo, donde se detectó el grupo amino y otros grupos funcionales como la amida, característica de ella. También, el espectro de absorción ultravioleta del efluente anaerobio, mostró la pérdida de la máxima absorbancia del colorante y la presencia de nuevos picos de absorción correspondientes a las aminas aromáticas formadas.

Las aminas formadas se detectaron en el mejor de los casos hasta un 40%, lo que indica su continua transformación a otros metabolitos.

La operación del biofiltro anaerobio se mejoró con la adición de acetato de sodio en exceso estequiométrico (114 mg/l), cuando la concentración del AD79 fue mayor a 48 mg/l. En cambio, en cantidad estequiométrica para el acetato de sodio y glucosa (4.8 y 8.75, respectivamente) no se encontró mejoría del proceso de decoloración.

Fueron necesarios tres días para alcanzar una eficiencia de decoloración del 100% de decoloración, cuando la concentración inicial del AD79 fue de 114 mg/l. Mayor concentración de colorante puede ser tolerada por la biomasa, pero se requiere de incrementar los tiempos de reacción.

Se encontró un coeficiente de velocidad de decoloración anaerobia de 0.001 min^{-1} , para una concentración de hasta 120 mg/l y presencia de acetato de sodio en concentración de 114 mg/l . Valor que es mucho mayor al encontrado en lodo no aclimatado, 0.0003 min^{-1} , lo que indica el alto grado de aclimatación del lodo al colorante. La máxima velocidad de decoloración alcanzada fue de 34.8 mg AD79/l-d . Así mismo se tuvo una tasa específica de $5.8 \text{ mg AD79/g SV-d}$.

Las pruebas de Microtox, mostraron que los subproductos de la biotransformación anaerobia (aminas aromáticas) del colorante AD79, fueron cinco veces más tóxicos que el mismo colorante, de ahí su dificultad para biodegradarlas por vía anaerobia.

Las aminas totales producidas en el biofiltro anaerobio se biodegradaron mejor al controlar la concentración de colorante residual en el efluente del biofiltro anaerobio a menos de 2 mg/l .

En el biofiltro aerobio se alcanzó una remoción de aminas totales en más del 65%, pero se necesitó de 24 h de tiempo de reacción. La tasa de degradación máxima fue de 15.6 mg/l-día , con una tasa específica de 1.8 mg/g SV-d .

La estrategia de operación del biofiltro anaerobio a tiempos fijos no fue la adecuada, ya que la variación en la concentración de colorante desestabilizó el proceso quedando en el efluente altas concentraciones de colorante residual, lo que afecta el funcionamiento y control del proceso, tanto del biofiltro anaerobio como del aerobio.

Con la aplicación del proceso anaerobio/aerobio se logró reducir el 75% de la DQO (con menos de 90 mg/l de DQO en efluente aerobio), y se mineralizó un 65% del nitrógeno de la ligadura azo.

4.2.3. Efluente textil

El efluente textil pudo ser tratado anaeróticamente con lodo sin aclimatar, sin ningún problema de inhibición. Se requirieron de 68 horas de reacción, para alcanzar eficiencias de remoción de color de 95 a 98%.

En el biofiltro anaerobio la decoloración se llevó a cabo en 21 horas, alcanzando el 80% de reducción del color, sin ningún problema de inhibición.

Las aminas formadas en el biofiltro anaerobio fueron biodegradadas en el biofiltro aerobio en un 68%, con tiempos de reacción de 24 horas.

El proceso acoplado anaerobio/aerobio, logró reducir la DQO en un 80%, requiriéndose de 2 días de reacción.

4.3. Recomendaciones

Probar la adición de mediadores redox como las hidroquinonas, u otro componente químico, ya que las investigaciones recientes mencionan que estos pueden reducir los tiempos de decoloración.

Determinar qué efecto puede tener el uso mezclas de cosubstratos sobre la eficiencia de decoloración y/o biodegradación, tanto de colorantes azo como de aminas aromáticas, esto con el propósito de acortar los tiempos de reacción.

Realizar estudios de identificación del tipo de microorganismos que efectúan la biodegradación completa de colorantes azo, con el propósito de incrementar la eficiencia del proceso.

Probar la biodegradación del colorante AD79 y de efluentes textiles en un solo reactor donde coexistan bacterias anaerobias y aerobias, es decir bacterias facultativas, capaces de usar estos substratos como fuente de carbono y energía.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abo-Elena S., El-Gohary F., Ali H. y Wahaab A. (1988). Treatability studies of textile wastewater, *Environmental Technology Letters*, **9**, 101-108.
- Alkan U., Anderson K. y Ince O. (1996). Toxicity of trivalent chromium in the anaerobic digestion process, *Water Research*, **30**, 731- 741. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 18th, ed., Washington DC, USA.
- An H., Quian Y. Gu X. y Tang Z. (1996). Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic-oxic system, *Chemosphere* **33**, 2533-2542.
- Anliker R. (1979). Ecotoxicology of dyestuffs – a joint effort by industry, *Ecotoxicology Environmental Safe*, **3**, 59-74.
- Armenante P., Kafkewitz D., Lewandowski G. y Kung Cheng-Ming. (1992). Integrated anaerobic-aerobic process for the biodegradation of chlorinated aromatic compounds, *Environmental Progress*, **11**(2), Mayo, 113-121.
- Athanasopoulos N. y Karadimitris T. (1988). Cotton yarn and fabric finishing wastewater treatment in upflow anaerobic filter. *Biotechnology Letters*, **10** 443-444.
- Athanasopoulos N. (1992). Cotton yarn and fabric finishing wastewater treatment using an anaerobic expanded bed reactor. *Bioresource Technology*, **39**, 291-293.
- Athanasopoulos N. y Karadimitris T. (1988). Cotton yarn and fabric finishing wastewater treatment in upflow anaerobic filter. *Biotechnology Letters*, **10** 443-444.
- Asociación Nacional de Ingenieros Químicos (ANIQ) (1998). Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, Edición 1998, 287- 303
- ASTM. (1989). Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. Designation: D3860-89a, 388-390.
- Bahorsky S. Michael y Bryant H. D. (1995). Textiles, *Water Environmental Research*, **67**(4), 544-547.
- Banat M., Nigam P., Singh D. y Machant R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review., *Bioresource Technology*, **58**, 217-227.
- Barr P. y Aust D. (1994). Mechanisms white rot fungi use to degrade pollutants, *Environmental Science Technology*, **28**, 79A-87A.
- Belsare K., y Prasad Y. (1988). Decolorization of effluent from the bagasse-based pulp mills by white-rot fungus, *Schizophyllum commune*. *Applied Microbiology Biotechnology*, **28**, 301-304.
- Bell B., Barclay J. y Buckley A. (1996). Decolourisation of textile effluent using a modified 5-stage Bardenpho nutrient removal process, *In the Water Institute of Southern Africa, Biennial Conference & exhibition*, Port Elizabeth Feather Market Centre, 20-23 May 1996.
- Bether R. Duran B. y Boullion (1995). *Statistical methods for engineers and scientists*, Third Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc. Print in the United States of America.

- Baugman G. (1988). Fate of dyes in aquatic systems: I. Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **7**, 183-199.
- Baugman G. and Weber E. (1994). Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: Kinetics and Products., *Environ. Sci. Technol.*, **28**(2), 267-276.
- Beydilli M., Matthews R. y Pavlostathis S. (2000). Decoloration of a reactive copper-phthalocyanine dye under methanogenic conditions, *1st World Water Congress of the International Water Association (IWA)*, Paris 2000, 3-7 July, Book 1, Industrial Wastewater Treatment, 215-222.
- Berchtold S., Vanderloop S., Suidan M., Maloney S. (1995). Treatment of 2,4-dinitrotolueno using a two-stage system: Fluidized-bed anaerobic granular activated carbon reactors and aerobic activated sludge reactors, *Water Environ. Res.*, **67**: 1081.
- Borrós S., Barberá G., Biada J. y Agullo N., (1999). The use of capillary electrophoresis to study the formation of carcinogenic aryl amines in azo dyes, *Dyes and Pigments*, **43**: 189-196.
- Brady D., Stoll A. y Duncan R. (1994). Biosorption of heavy metal actions by non-viable yeast biomass, *Environmental Technology*, **15**, 428-438.
- Brown D. and Laboureur P. (1983). The degradation of dyestuffs: Part I, primary biodegradation under anaerobic conditions. *Chemosphere*, **12**, 397-404.
- Brown D. y Hamburger B. (1987). The degradation of dyestuffs. Part III. Investigations of their ultimate biodegradability, *Chemosphere* **16**, 1539-1553.
- Buitrón G., Capdeville B. y Horny P. (1994). Improvement and control of the microbial activity of a mixed population for degradation of xenobiotic compounds, *Water Science Technology*, **29**(7), 317-326
- Buitrón G. (1995). Manual de técnicas experimentales de la Coordinación de Procesos Ambientales, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- Buitrón G. y Capdeville B. (1995). Enhancement of the biodegradation activity by the acclimatation of the inoculum, *Environmental Technology*, **16**, 1175-1184.
- Buitron G. y Moreno G. (1997). Influence of So/Xo ratio and medium composition on anaerobic biodegradability test, *Proceedings of the 52 th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA*, 5-7 May. 10.
- Buitrón G. y Ortiz J. (1998). Biodegradación of phenolic compounds with a sequencing batch reactor, *Proceeding 52 th Industrial waste conference, Purdue University*, Seccion 7, Chapter 27, 262-269.
- Carliell M. (1993). *Biological degradation of azo-dyes in an anaerobic system*, MSC. thesis, University of Natal, South-Africa.
- Carliell M., Barclay J., Naidoo N., Buckley A., Muholland A. y Senior E. (1994). Anaerobic decolourisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes. *Water SA*, **20**, 341-343.
- Carliell M., Barclay J., Naidoo N., Buckley A., Muholland A. y Senior E. (1995). Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA*, **21**, 61-69.

- Carliell M. Barclay J. y Buckley A. (1996). Treatment of exhausted reactive dyebath effluent using anaerobic digestion: laboratory and full-scale trials, *Water SA*, **22**, 225-234.
- Cervantes F., Van der Zee P., Lettinga G. y Fiel J. (2000). Enhanced decolorisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as Redox mediators, *Proceedings of the VI Latin-American Workshop and Seminar on anaerobic Digestion*, November 5-9, Recife, Pernambuco, Brazil, 221-224.
- Cervantes F., Van der Velde S., Lettinga G. y Field J. (2000). Competition between methanogenesis and quinone respiration for ecologically important substrates in anaerobic consortia, *FEMS Microbiology Ecology*, **34**, 161-171.
- Chudoba P., Chevalier J. y Capdeville B. (1991a). Effect of anaerobic stabilization of activated sludge on its production under batch conditions at various So/Xo ratios, *Water Science. Technology*, **23**(4-6), 917-926.
- Chudoba P., Capdeville B. y Chudoba J. (1991b). Explanation of biological meaning of the So/Xo ratio on batch cultivation, *Water Science. Technology*, **26** (3/4) 743-751.
- Chung K-T (1983). The significance of azo-reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes, *Mutation Research*, **114**, 269-281.
- Chung K-T, Kirkovsky L., Kirkovsky A. y Purcell W. P. (1997). Review of mutagenicity of monocyclic aromatic amines: quantitative structure-activity relationships, *Mutation Research*, **387**, 1-16.
- Chung King-Thom y Stevens S. (1993). Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**, 2121-2132.
- Chinwetkitvanich S., Tuntoolvest M. y Thongchai P. (2000). Anaerobic decolorization of reactive dyebath effluents by a two-stage UASB system with tapioca as a co-substrate, *Wat. Res.*, **34**(8), 2223-2232.
- Churchley J. (1994). Removal of dyewaste colour from sewage effluent-the use of a full scale ozone plant. *Water Science Technology*, **30**(3), 275-284.
- Chivukula M. y Renganathan V. (1995). Phenolic azo dye oxidation by laccase from *Pyricularia oryzae*, *Applied Environmental Microbiology*, **61**, 4374-4377.
- Champagne P., Parker W. y Van Geel P. (1999). Modeling cometabolic biodegradation of organic compounds in biofilms, *Water Science Technology*, **39**(7), 147-152.
- Ciba-Geigy Mexicana de C. V., (1997), *División colorantes y productos químicos*, 7.
- Colquhoun K. (1994). A proposed pathway for the biodegradation of hexamethylenetetramine, *Water Science Technology*, **30** (3), 95-101.
- Collishaw P. Cunningham D. y Lindsay P. (1992). The changing world textile market, in Book of Papers, *International Conference and Exhibition*, October 4-7, Atlanta, Georgia, American Association of Textile Chemists and Colorists, 63-69.
- Comisión Nacional del Agua (CNA) (2001). *Compendio básico de agua en México*, enero, 71 pp.

- Comisión Nacional del Agua (CNA) (2002), Proyecto de manejo integrado y sostenible del agua en el Valle de Aguascalientes, *Subdirección General Técnica, Coordinación del Programa de Modernización del Manejo del Agua (PROMMA), Gerencia de Aguas Subterráneas*, 33 págs.
- Correia M., Stephenson T. y Judd J. (1994). Characterization of textile wastewaters-a review, *Environmental Technology*, **15**, 917-919.
- Coughlin F. Kinkle K. y Bishop L. (1999). Degradation of azo dyes containing aminonaphthol by *Sphingomonas sp.* strain 1CX, *Industrial Microbiology Biotechnology*, **23**, 341-346.
- Coughlin F., Kinkle K., Tepper A. y Bishop L. (1997). Characterization of aerobic azo dye degrading bacteria and their activity in biofilm, *Department of Biological Sciences, University of Cincinnati*, Cincinnati, 215-219.
- Davis T. and Cottingham P. (1994). The use of constructed wetlands for treating industrial effluent (Textile Dyes), *Water Science. Technology*, **29(4)**, 227-232.
- De Baere A., Devocht M., Van Assche P. y Verstraete W. (1984). Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations, *Water Research*, **18**, 543-548.
- Delée W., O'Neill C., Hawkes F. y Pinheiro H. (1998). Anaerobic treatment of textile effluents: a review, *Journal Chemical Technology Biotechnology* 1998, **73**, 323-335.
- Diario Oficial de la Federación (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-014-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil, lunes 18 de octubre, 45-49.
- Diario Oficial de la Federación (1996 y 1997). Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, 24 de junio de 1996 y 30 de abril de 1997, 31.
- Donlon B., Razo-Flores E. Luijten M., Swarts H., Lettinga G y Field J. (1997). Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge-blanket reactor. *Applied Microbiology Biotechnology*, **47**, 83-90.
- Driessen W., J. M. y Wasenius O. (1994). Combined anaerobic/aerobic treatment of peroxide bleached TMP mill effluent, *Water Science and Technology*, **29**, 381-389.
- Drzyzga O. y Blotvogel Karl-Heinz. (1997). Microbial Degradation of Diphenylamine under anoxic conditions. *Current Microbiology An International Journal*, **35**, 343-347.
- Ferguson F. (1994). Treatment for AOX removal. *Water Science and Technology*, **29**, 149-163.
- Field J., Stams M. A., Kato M. y Schraa G. (1995). Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacteria consortia, *Antonie van Leeuwenhoek*, **67**, 47-77.
- Field J., Cervantes F., Van der Zee F. and Lettinga G. (2000). Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review, *Water Science and Technology*, **42(5-6)**, 215-222.

- Frassinetti S., Isoppo A., Corti A. y Vallini G. (1996). Bacterial attack of non-ionic aromatic surfactants: comparison of degradative capabilities of new isolates from nonylphenol polyethoxylate polluted wastewaters, *Environmental Technology*, **17**, 199-221.
- Fonseca A. y Buitrón G. (2002). Mineralización del colorante azul disperso 79 en un sistema SBR anaerobio/aerobio en un solo reactor. Memorias del XIII Congreso Nacional de la FEMISCA, Guanajuato Gto., 17-22 abril, Tomo I, 125-129.
- Fu Yon-Chang, Jiang H. y Bishop P. (1994). An inhibition study of the effect azo dyes on bioactivity of biofilms. *Water Science Technology*, **29**(7), 365-372.
- Fu Y. y Viraraghavan T. (1999). Publications removal of Acid Blue 29 from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. In: Nikolaidis, N., Erkey, C., Smets, B.F. (Eds), *Proceedings of the 31 st Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conference*, Storrs, Connecticut, USA, 510-519 (Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania, USA).
- Fu Y. y Viraraghavan T. (2000). Removal of a dye from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Water Quality Research Journal Canada*, **35**(1), 95-111.
- Gadd M. (1990). *Biosorption. Chemistry and Industry*, No.13, July, 421-426.
- Gähr F., Hermanutz F. y Oppermann W. (1994). Ozonation – an important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, **30**(3), 255-263.
- García J. (2001). Consultivo Técnico, *Comisión Nacional del Agua (CNA)*, comunicación personal.
- Gheewala S. y Annachhatre A. (1997). Biodegradation of aniline, *Water Science Technology*, **36**(10), 53-63.
- Gingell R y Walter R. (1971). Mechanisms of azo reduction by *Streptococcus faecalis* II, The role of soluble flavins. *Xenobiotica* **1**(3), 3231-239.
- Gongçalves M., (1993). *Remoção anaeróbia de colorants têxteis*, PhD thesis, Universidad de Beira Interior, Covilhã, Portugal.
- Gray F. (1999). *Water Technology*, Arnold, London, 304 p.
- Grüttner H., Winther-Nielsen M., Jorgensen L., Bogeberg P. y Sinkjaer O. (1994). Inhibition of the nitrification process in municipal wastewater treatment plants by industrial discharges, *Water Science and Technology*, **29**, 69-77.
- Groff K. and Kim B. (1989). Textile wastes, *Journal Water. Pollution. Control Federation.*, **61**(6), 872-876.
- Gupta G, Prasad G. and Singh V. (1988). Removal of chrome dye from carpet effluents using Coal, *Environmental Technology Letters*, **9**, 153-161.
- Haug W., Schmidt A., Nortemann B., Hempel C., Stolz A. y Knackmuss H-J. (1991). Mineralization of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium, *Applied and Environmental Microbiology*, Nov. 3144-3149.
- Huang C., Lin Y. y Shu H. (1994). Wastewater decoloration and TOC-reduction by sequential treatment, *American Dyestuff Reporter*, October, 15-19.
- He Y. y Bishop P. (1994). Effect of acid orange 7 on nitrification process. *Journal of Environmental Engineering*, **120**(1), 108-121.

- Hernández D. (1999). Estudio de la transformación química de bifenilos policlorados de aceites dieléctricos industriales y su degradación aerobia y anaerobia, Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, División de Estudios de Posgrado, México, D. F.
- Hu T. (1998). Degradation of azo dye RP₂B by *Pseudomonas luteola*, *Water Science and Technology*, **38**(4-5), 299-306.
- Hu T. (2000). Kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by *Pseudomonas Luteola*, *1st World Water Congress of the International Water Association (IWA)*, Paris 2000, 3-7 July, Book 1, Industrial Wastewater Treatment, 138-145.
- Instituto Nacional de Ecología (INE), (1989). *Base para una estrategia ambiental para la industria en México: Evaluación ambiental de cinco ramas ambientales*.
- Instituto Nacional de Ecología (INE), (1996). Programa del medio Ambiente 1995-2000, *Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP)*, Poder Ejecutivo.
- Jiang H. y Bishop P. (1994). Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms, *Water Science and Technology*, **29**(10,11), 525-530.
- Ilangovan K. y Briones R. (1997). Decolourization of textile industry waste water using expanded granular sludge blanket reactor, *Proceeding 8th International Conference on Anaerobic Digestion*, **3**, 424-427.
- Irvine R. (1991). Overview of biological processes as applied to hazardous waste problems, *Biotechnology applications in hazardous waste treatment*, Center for Bioengineering and Pollution Control, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, 7-25.
- Kalyuzhnyi S., Sklyar V., Mosolova T., Kucherenko I., Russkova y Degtyaryova N. (2000). Methanogenic biodegradation of aromatic amines, *Water Science and Technology*, **42**(5-6), 363-370.
- Kalyuzhnyi S. y Sklyar V. (2000). Biomineralisation of azo dyes and their breakdown products in anaerobic-aerobic hybrid and UASB reactors, *Water Science and Technology*, **41**(12), 23-30.
- Kirk-Othmer. (1993). Azo dyes, *Encyclopedia of Chemical Technology*, **3**(4, 8 and 9), Editorial John Wiley and Sons, 74-82, 753-773 and 857-863.
- Kudlich M., Bishop P., Knackmuss y Stolz A. (1996). Simultaneous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by immobilized cells from a naphthalenesulfonate-degrading mixed culture, *Applied Microbiology Biotechnology*, **46**, 597-603.
- Kudlich M., Keck A., Klein J. y Stolz A. (1997). Localization of enzyme system involved in anaerobic reduction of azo dyes by *Sphingomonas sp. strain BN6* and effect of artificial redox mediators on the rate of azo dye reduction, *Applied and Environmental Microbiology*, **63**(9), 3691-3694.
- Kudlich M., Hetheridge M., Knackmuss H-J y Stoiz A. (1999). Autoxidation reactions of different aromatic, o-aminohydroxynaphthalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes, *Environmental Science Technology*, **33**, 896-901.
- Keck A., Klein J., Kudlich M., Stolz A., Knackmuss H-J y Mates Ralf. (1997). Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalen

- sulfonic acid degradation pathway of *Sphingomonas* sp. strain BN-6, *Applied and Environmental Microbiology*, Sept., 63(9).
- Ketchum, Loyd. (1997). Desig and physical features of sequencing bath reactors, *Water Science and Technology*, **35**(1), 11-18.
- Knapp J. y Newby P. (1995a). The microbiological decoloration of an industrial effluent containing a diazo-linked chromophore, *Water Research*, **29**(7), 1807-1809.
- Knapp S. Newby S. y Reece P. (1995b). Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, **17**, 664-668.
- Krull R., Hemmi M., Otto P. y Hempel D. (1998). Combined biological and chemical treatment of highly concentrated residual dyehouse liquors, *Institute of Biochemical Engineering, Technical University of Braunschweig Bruxhtorwall*, 9-11, 38100 Braunschweig, Germany, 341-347.
- Kulla G., Krieg R., Zimmermann T. y Leisinger T. (1984). Experimental evolution of azo dye-degrading bacteria. In: Klug MJ, Reddy CA (eds) *Current perspectives in microbial ecology*, American Society of Microbiology, Washington, DC, 663-667
- Kulla G. H. (1981). Aerobic Bacterial degradation of azo dye, Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds. *FEMS Simp. No.12*, Ed. By T. Leisinger R. Hutter, A. M. Cool and J. Nuesch, Academic Press. London, 317-385.
- Laing G. (1991). The impact of effluent regulations on the dyeing industry, *Rev. Prog. Coloration*, **21**, 56-71.
- Lapsirikul W. Cord-Ruwisch R. y Ho G. (1994). Anaerobic bioflocculation of wood scouring effluent. *Water Research*, **28** 1743-1747.
- Lerdo A. (1999). Análisis de toxicidad por Microtox, *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*, 3 págs
- Lin Y. (1992). Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion, *Water Research*, **26**, 177-183.
- Liu Y. (1996). Bioenergetic interpretation on the So/Xo ratio in substrate-sufficient batch culture, *Water Research*, **30** (11), 2766-2760.
- Lourenço D., Novais M. y Pinheiro M. (1999). Reactive textile dye color removal in a sequencing batch reactor, *Internacional Conference on Waste Minimisation and End of Pipe treatment in Chemical and Petrochemical Industries*, Merida, Yucatan, 219-226.
- Lourenço N., Novais J. y Pinheiro H. (2000). Reactive textile dye color removal in a sequencing batch reactor, *Water Science and Technology*, **42**(5-6), 321-328.
- Lynn R., Donielson D., Ilias A., Kennish J., Wong K. y Matthews H. (1980). Methabolism of Bisazobiphenyl dyes derived from benzidine, 3,3'-dimethylbenzidine or 3,3'-dimethoxybenzidine to carcinogenic aromatic amines in the dog and rat, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **56**, 248-258.
- Malina F. (1992). Anaerobic sludge digestion. In *Water Quality Management Library-Volume 7/Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes*, eds J. F., Malina & F.G. Pohland., Technomic Publishing Company, Lancaster, USA, 167-212.

- Malpei F., Andreoni V., Daffonchio D. y Rozzi A. (1998). Anaerobic digestion on print pastes: a preliminary screening of inhibition by dyes and biodegradability of thickeners, *Bioresource Technology*, **63**, 49-56
- Martín A. (1991). Biological degradation of wastes, *Biodegradation of textile wastewaters*, Cap. 18, Elsevier Applied Science, London and New York, 389-411.
- Mechsner K. y Wuhrmann K. (1982). Cell permeability as a rate limiting factor in the microbial reduction of sulfonated azo dyes, *European Journal Applied Microbiology Biotechnology*, **15**, 123-126.
- Meyer U. (1981). Biodegradation of synthetic organic colorants, *Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds*. FEMS Symp. No. 12, De by T. Leisinger R. Hutter, A. M. Cook and J. Nuesch, Academic Press.
- Michel Jr. C., Dass B., Grulke A. y Reddy A. (1991). Role of manganese peroxidases of *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of Kraft beach plant effluent, *Applied Environmental Microbiology*, **57**, 2368-2375.
- Montes N. (2001). Consultoría, *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)*.
- Moreno G. (1994). Obtención de lodos granulares en un reactor UASB a partir de lodos de purga, Tesis de Maestría en Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, División de Estudios de Posgrado, México, D. F., 241.
- Moreno G., Cruz A., Buitrón G. (1999). Influence of So/Xo ratio on anaerobic activity test. *Water Science and Technology*, **40**(8), 9-15.
- Nigam P. Banat M. Singh D. y Marchant R. (1996a). Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochemistry*, **31**, 435-442.
- Nigam P., MacMullan G., Banat M. y Marchant R. (1996b). Decolourisation of effluent from the textile industry by a microbial consortium, *Biotechnology Letter*, **18**, 117-120.
- Nigam P., Armour G., Banat M. Singh D. y Marchant R. (2000). Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, *Bioresource Technology*, **72**, 219-226
- Nam S. and Renganathan V. (2000). Non-enzymatic reduction of azo dyes by NADH, *Chemosphere*, **40**: 351-357.
- Norma Oficial Mexicana NMX-AA-112-1995-SCFI, Análisis de agua y sedimentos- Evaluación de toxicidad aguda con *Photobacterium phosphoreum*- Método de prueba.
- Nuck A y Federle W. (1996). Batch test for assessing the mineralization of ¹⁴C-labelled compound under realistic anaerobic conditions, *Environmental Science and Technology*, **30**, 3597-3603.
- Oellermann A., Ronen T. y Meyer V. (1992). Biodegradation of wood scouring effluent on a laboratory scale. *Water Science Technology*, **26**, 2101-2104.
- Oh S. Kang M., Cho C. y Lee M. (1997). Detection of carcinogenic amines from dyestuffs or dyed substrates, *Dyes and Pigments*, **33**(2), 119-135.

- O'Neill C., Hawkes F., Esteves S., Hawkes D. y Wilcox S. (1999). Anaerobic and aerobic of simulated textile effluent, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, **74**, 993-999.
- O'Neill C., Lopez A., Esteves S., Hawkes F., Hawkes D. y Wilcox S. (2000). Azodye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textil effluent, *Applied Microbiology Biotechnology*, **53**, 249-254.
- Oren A., Gurevich, P. y Henis Y. (1991). Reduction of nitrosubstituted aromatic compound by the *Halophilic anaerobic Eubacteria haloanaerobium praevalens* and *Sporohalobacter marismortui*, *Applied and Environmental Microbiology*, Nov., 3598-3604.
- Overney G. (1979). *Ueber den aeroben abbau von dicarboxyazo-benzol durch ein Flavobacterium sp.* PhD Thesis Diss ETH 6421, ETH, Zürich, Switzerland.
- Prakash, S., Kumar A., Nath D., Prakash B. y Skyam G. (1994). Assessment of the effect of the toxicity of a textil dye on *Nostoc muscurum isu*, *A Diazptrophi cyanobacterium*, *Environmental Pollution*, No. 84, 23-25.
- Pasti-Grigsby M., Burke N., Goszczynski, S. y Crawford D. (1996). Transformation of azo dye isomers by *Streptomyces chromofuscus* A11. *Applied and Environmental Microbiology*, **2**, May, 1814-1817.
- Panswad T., Techovanich A. y Anotai J. (2000). Comparison of dye wastewater treatment by normal and anoxic+anaerobic/aerobic SBR activated sludge process, 1st World Water Congress of the International Water Association (IWA), Paris 2000, 3-7 July, Book 1, *Industrial Wastewater Treatment*, 238-245.
- Paszczynski A., Pasti-Grigsby B. M., Goszczynski S., Crawford L. R. y Crawford L. D. (1992). Mineralization of sulfonated azo dyes and sulfanilic acid by *Phanerochaete chrysosporium* and *Streptomyces chromofuscus*, *Applied and Environmental Microbiology*, Nov., 3598-3604.
- Paprowicz J. y Slodczyk S. (1988). Application of biologically activated sorptive columns for textile waste water treatment, *Environmental Technology Letters*, **9**, 271-280.
- Pelegrini R., Peralto-Zamora P., de Andrade R., Reyers J. y Duran N. (1999). Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Applied Catal B-Environmental*, **22**, 83-90.
- Peres C., Naveau H. y Agathos S. (1998). Biodegradation of nitrobenzene by its simultaneous reduction into aniline and mineralization of the formed, *Applied Microbiology Biotechnology*, **49**: 343-349.
- Pielesz A. (1999). The process of the reduction of azo dyes used in dyeing textiles on the basis in infrared spectroscopy analysis, *Journal of Molecular Structure*, 337-344
- Pagga U. y Taeger K. (1994). Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, **28**, 1051-1057.
- Pagga U. y Brown D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, **15**(4), 479-491.
- Quezada M. y Buitrón G. (1996). Biodegradación aerobia de colorantes tipo azo (Rojo ácido 151), *Memorias del XXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, **1**(2), 895-898.

- Quezada M., Linares I. y Buitrón G. (2000). Use of a sequencing batch biofilter for degradation of azo dyes (acids and basics), *Water Science and Technology*, **42**(5/6), 329-336.
- Quezada M. (2000). Biodegradación aerobia de colorantes tipo azo, Tesis de Maestría en Ciencias (Biología), Facultad de Ciencias, División de Estudios de Posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, 78
- Rafii F., Franklin W. y Cerniglia E. (1990). Azoreductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora, *Applied Environmental Microbiology*, **56**, 2146-2151.
- Rafii F., Moore D., Ruseler-van Embden H. y Cerniglia E. (1995). Bacterial reduction of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics, *Microecology. Ther*, **25**, 147-146.
- Raghavacharya C. (1997). Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies, *Chemical Engineering World*, **32**, 53-54.
- Raghukumar C., Chandramohan D., Michel Jr. C. y Reddy A. (1996). Degradation of lignin and decolorization of paper mill beach plant effluent (BPE) by marine fungi, *Biotéchnology Lett*, **18**(1), 105-106.
- Rigoni-Stern S., Szpyrkowicz L. y Zilio-Grandi F. (1996). Treatment of silk and lycra printing wastewaters with the objective of water reuse. *Water Science and Technology*, **33**, 94-104.
- Rajaguru P., Kalaiselvi K., Palanivel, M. y Subburam V. (2000). Biodegradación of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system, *Applied Microbiology. Biotechnology*, **54**, 268-273.
- Ramírez F., Meraz M., Fajardo C. y Monroy O. (1994). Técnica para la determinación de actividad metanogénica en lodos anaerobios, *III Taller y Seminario Latinoamericano: Tratamiento anaerobio de aguas residuales*, Universidad de la República Montevideo-Uruguay, 25-28 de Octubre, 443-445.
- Rinzema A. Van Lier B. y Lettinga G. (1988). Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor, *Enzyme Microbiology Technology*, **10**, 24-32.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R. y Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, **77**, 247-255.
- Razo-Flores E., Donlon B. Field J. y Lettinga G. (1996). Biodegradability of N-substituted Aromatics and Alkylphenols under methanogenic conditions using granular sludge, *Water Science and Technology*, **33**(3), 47-57.
- Razo-Flores E. (1997). Biotransformation and biodegradation of N-substituted aromatics in methanogenic granular sludge, Ph. D. Thesis, *Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands*.
- Razo-Flores E., Luijten M., Donlon B., Lettinga, G. y Field J. (1997). Complete biodegradation of azo dye azodisalicylato under anaerobic conditions, *Environmental Science Technology*, **31**, 2098-2098.
- Rodríguez W. (2000). Variación poblacional de los microorganismos que degradan compuestos tóxicos a través de un proceso anaerobio/aerobio integrado con biopelícula, Maestría en Ciencias (Biología experimental), Facultad de

- Ciencias, División de Estudios de Posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, 78
- Rose A. (1968). *Microbiology Chemical*, London Butterworths Second Edition, Printed in Great Britain.
- Rozzi A., Malpei F., Bonomo, L. y Bianchi R. (1999). Textile wastewater reuse in Northern Italy (COMO), *Water Science and Technology*, **39**(5), 121-128.
- Schnell S. y Schink B. (1991). Anaerobic aniline degradation via reductive deamination of 4-aminobenzoyl-CoA in *Desulfobacterium anilini*, *Arch. Microbiology*, **155**, 183-190.
- Seshadri S., Bishop P. y Mourad A. (1994). Anaerobic/Aerobic treatment of selected azo dyes in Wastewater, *Waste Management*, **14**(2), 127-137.
- Sierra-Alvarez, R. y Lettinga G. (1991), The effect of aromatic structure on the inhibition of acetoclastic methanogenesis in granular sludge, *Applied Microbiology Biotechnology*, **34**, 544-550.
- Shaul G, Holdsworth T., Dempsey C. y Dostal K. (1991). Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process, *Chemosphere*, **22** (1-2), 107-119.
- Sijm D., Schuurmann G., J. de Vries P. y Opperhuizen. (1999). Aqueous solubility, octanol solubility and octanol/water partition coefficient of nine hydrophobic dyes, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **18**(6), 1109-1117.
- Silverstein R., Bassler G. and Morrill T. (1974). *Spectrometric identification of organic compounds*, Third Edition, John Wiley & Son, Inc. Printed in the United States of America.
- Slokar M. y Le Marechal M. (1997). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments*, **37**, 335-356.
- Soares L. y Duran N. (1998). Degradation of low and high molecular mass fractions of kraft in effluent by *Trametes villosa*. *Environmental Technology*, **19**, 883-891.
- Spandaro T., Gold H. y Reganathan V. (1992). Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied Environmental Microbiology*, **58**(8), 2397-2401.
- Spandaro J. y Renganathan V. (1994). Peroxidase-Catalyzed oxidation of azo dyes: mechanism of disperse yellow 3 degradation, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **312**(1), July, 301-307.
- Speece E., Engelbrecht S. y Aukamp R. (1973). Cell replication and biomass in the activated sludge process, *Water Research*, **7**, 361-374.
- Steber J. y Wierich P. (1987). The anaerobic degradation of detergent range fatty alcohol ethoxylates studies with ¹⁴C-labelled model surfactants, *Water Research*, **21**, 551-667.
- Subsecretaría de Ecología. (1991). Estudio del manejo y esquemas de solución para el control de la contaminación del agua en la industria textil, Tomo 1, 1991, 1-179.
- Tan N., Borger A., Slenders P., Svitelskaya A., Lettinga G. y Field J. (2000). Degradation of azo dye mordant yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor, *Water Science and Technology*, **42**(5-6), 337-344.
- Tan N., Prenafeta-Boldú F., Opsteeg J., Lettinga G. y Field J. (1999). Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with

- aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures, *Applied Microbiology. Biotechnology*, **51**, 865-871.
- Tatarko M. y Bumpus A. (1998). Biodegradation of Congo Red by *Phanerochaete chrysosporium*, *Water Research*, **32**(5), 1713-1717.
- Tsui S., Chu W., Fung P y Sin K. (2000). Removal of hidrophobic dyestuff from dyeing wastewater by photo-sensitization process, *1st World Water Congress of the International Water Association (IWA)*, Paris 2000, 3-7 July, Book 1, Industrial Wastewater Treatment, 185-192.
- Terzis E. y Yuan Y. (1997). Anaerobic degradation of selected azo-dyes in a CSTR reactor, *Proc. 8th International Conf. On Anaerobic Digestion*, **2**, 422-428.
- University of Texas, Austin. (1993). U.S. Mexican free trade: The effect on textiles and apparel, petrochemicals and banking in Texas, *Poly Studies Program Policy Report No. 5*, Lyndon B., Johnson School of Public Affairs.
- Vallecillo A., García-Encina P. and Peña M. (1999). Anaerobic biodegradability and toxicity of chlorophenols, *Water Science and Technology*, **40**(8), 161-168.
- Van der Zee F. P., Lettinga G. y Field A. J. (2000a). The role of (auto) catalysis in the mechanism of anaerobic azo reduction, *Water Science and Technology*, **42**(5-6) 301-308.
- Van der Zee F. P., Bouwman R. H. M., Strik D. P. B. T. B., Lettinga G. y Field A. J.. (2000b), Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering* (sometido).
- Verstraete W. y Vandevivere P. (1997). Broader and newer applications of anaerobic digestion, *Water Quality International*, July-August, 32.
- Wagener S. y Schink B. (1987). Anaerobic degradation of nonionic and ionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors, *Water Research*, **21**, 615-622.
- Weber E. y Adams R. (1995). Chemical- and sediment-mediated reduction of azo dye disperse blue 79, *Environmental Science Technology*, **29**, 1163-1170.
- Weber E. (1996). Iron-mediated reductive transformations: Investigation of reduction mechanism, *Environmental Science and Technology*, **30**(2), 716-719.
- Weber E. y Wolfe L. (1987). Kinetics studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems, *Environmental Toxicology Chemical*, **6**, 911-920.
- Willmontt N., Guthrie J. y Nelson G. (1998). The biotechnology approach to color removal from textile effluent, *JSDC* **114**, 38-41.
- Wilderer P. (1991). Sequencing batch reactor technology for biological treatment of industrial wastewaters, A. Turkman and O. Usla (eds.), *New Developments in Industrial Wastewater Treatment*, *Kluwer Academic Publishers*. Printed in the Netherlands, 111-125.
- Willetts J., Ashbolt N., Moosbrugger R. y Aslam M. (2000). The use of thermophilic anaerobic system for pretreatment of textile dye wastewater, *Water Science and Technology*, **42**(5-6), 309-316.
- Woolard C. (1997). The advantages of periodically operated biofilm reactors for the treatment of highly variable wastewater, *Water Science Technology* **35**(1), 199-206.

- Wong K. y Yuen Y. (1996). Decolorization and biodegradation of methyl red by *Klebsiella pneumoniae* RS-13, *Water Research*, **30**, 1736-1744.
- Wuhrmann K., Mechsner K. y Kappeler T. (1980). Investigation on rate-determining factors in the microbial reduction of azo dyes. *European Journal Applied Microbiology Biotechnology*, **9**, 325-338.
- Xu Y. y Lebrun E. (1999). Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, *Separation Science Technology*, **34**, 2501-2519.
- Yang H., Wang K., Jia S., Qu A. y Xian H. (1991). The addition of microbes for treating textile wastewater, *Chin. Journal of Environmental Science*, **3**, 95-100.
- Yatome C. Matsufuru H. Taguchi T. y Ogawa T. (1993). Degradation of 4'-dimethylaminoazobenzene-2-carboxylic acid by *Pseudomonas stutzeri*, *Applied Microbiology Biotechnology*, **39**, 778-781.
- Young L. y Yu J. (1997). Ligninase-catalyzed decolorization of synthetic dyes, *Water Research*, **31**(5), 1187-1193.
- Zhang T., Fu F., Bishop P., Kupferle M., FitzGerald S., Jiang H. and Harmer C. (1995). *Journal of Hazardous Materials*, **41**, 267-285.
- Zhang F. Knapp S. y Tapley N. (1999). Decolourization of cotton bleaching effluent with wood rotting fungus, *Water Research*, **33**(4), 919-928.
- Zissi U. y Lyberatos G. (1996). Azo-dye biodegradation under anoxic conditions, *Water Science and Technology*, **34**(56), 495-500.
- Zimmermann T., Gasser F., Kulla H. y Leisinger T. (1984). Comparison of two bacterial azoreductases acquired during adaptation to growth on azo dyes, *Arch. Microbiology*, **138**, 37-43
- Zhou L. y Banks J. (1991). Removal of humic acid fraction by *Rhizopus arrhizus*: uptake and kinetic studies, *Environmental Technology*, **12**, 859-869.
- Zhou L. y Banks J. (1993). Mechanism of humic acid colour removal from natural water by fungal biomass biosorption, *Chemosphere*, **27**(4), 607-620.
- Zhou W. y Zimmermann W. (1993). Decoloration of industrial effluents containing reactive dyes by actinomycetes, *FEMS Microbiology Letters*, **107**, 157-162.
- Zollinger H. (1987). Colour chemistry-synthesis, properties and applications for organic dyes and pigments, pp. 92-102, VCH Publishers, Inc., New York, N. Y.
- Zhou L. y Banks J. (1991). Removal of humic acid fraction by *Rhizopus arrhizus*: uptake and kinetic studies, *Environmental Technology*, **12**, 859-869.
- Zhou L. y Banks J. (1993). Mechanism of humic acid colour removal from natural water by fungal biomass biosorption, *Chemosphere*, **27**(4), 607-620.
- Zimmermann T. Gasser F., Kulla G. y Leisinger T. (1984). Comparison of two azoreductases acquired during adaptation to growth on azo dyes, *Arch. Microbiology*, **138**, 37-43.
- Zissi U., Lyberatos G. y Pavlou S. (1997). Biodegradation of *p*-aminoazobenzene by *Bacillus subtilis* under aerobic conditions, *Journal Industry Microbiology and Biotechnology*, **19**, 49-55.

ANEXOS

ANEXO 1. Datos del biofiltro anaerobio y aerobio.

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79.

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO ₃	SST	SSV	AMINAS EN DESCARGA	COLORANTE EN DESCARGA	COLORANTE EN ALIMENTACIÓN	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS	% DE METANO EN EL BIOGÁS	OBSERVACIONES
			UNID. DE pH		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ml		
0	19/01/98	1	7.44	negro	722	22000	9500	A7.94	na	50.31	0	na	
1	20/01/98	1	7.25	rosado	524	130	100	10.75	15.27	na	100	na	
2	21/01/98	1	7.44	canela	438	55	45	8.88	5.92	na	14	na	
3	22/01/98	1	7.23	am-ver	454	30	20	8.88	0.75	na	0	na	
4	23/01/98	1	7.51	ver-hoja	525	70	40	8.88	0.00	na	0	na	
5	24/01/98	1	7.44	ver-hoja	514	180	160	7.00	0.00	na	0	na	
7	26/01/98	1	7.33	ver-hoja	498	65	60	10.75	0.00	na	0	na	
8	27/01/98	1	7.45	ver-hoja	503	20	15	4.5	0.00	na	0	na	
9	28/01/98	1	7.39	ver-hoja	514	50	20	7.00	0.00	na	0	na	
10	29/01/98	1	7.46	ver-hoja	547	53	40	7.00	0.00	na	30	na	
11	30/01/98	1	7.32	ver-hoja	580	45	45	9.5	0.00	na	8	na	
15	03/02/98	1	7.49	ver-hoja	574	40	30	3.33	0.00	na	75	na	
16	04/02/98	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	105	na	
17	05/02/98	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	178	na	
18	06/02/98	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	50	na	
21	09/02/98	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	100	na	
22	10/02/98	2	7.87	ver-hoja	520	nd	nd	3.33	0.00	10.08	0	0	196.26 mg de AD79
23	11/02/98	2	7.5	ver-hoja	405	78	35	6.66	0.33	na	0	0	
24	12/02/98	2	7.68	ver-hoja	438	67	25	4.58	0.18	na	0	0	
25	13/02/98	2	7.69	ver-hoja	449	30	20	4.58	0.00	na	0	0	
30	18/02/98	2	7.55	ver-hoja	471	20	20	7.08	0.00	na	0	0	
31	19/02/98	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	0	0	
32	20/02/98	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	0	0	
33	21/02/98	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	0	0	
34	22/02/98	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	0	0	
35	23/02/98	2	7.13	ver-hoja	493	75	70	0.97	0.00	na	45	16.92	
36	24/02/98	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	111	nd	
37	25/02/98	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	na	103	nd	
38	26/02/98	3	7.46	can-turb	493	95	48	0.42	0.00	25.35	0	0	278.65 mg de AD79*, ApH 7.81SA
39	27/02/98	3	6.94	can-claro	449	50	45	0.00	1.89	na	0	0	

* Se abrió el reactor para introducir más manguera.

nd: no determinado

na: no aplicable

can-turb: cane am-ver: amarillo-verdoso

SA: Sin ajustar

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

186

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO ₃	SST	SSV	AMINAS	COLORANTE	COLORANTE	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS	% DE METANO EN EL BIOGÁS	OBSERVACIONES
								EN	EN	EN			
								DESCARGA	DESCARGA	ALIMENTACIÓN			
			UNID. DE DE pH		mg/l	mg/L	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ml		
			descarga		mg/l	mg/L	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ml		
43	03/03/98	4	7.33	can-claro	443	15	12	0.00	0.00	23.09	0	0	
44	04/03/98	4	7.57	can-claro	323	nd	nd	0.56	2.89	na	0	0	
45	05/03/98	5	7.13	can-claro	(254) 325	nd	nd	1.25	0.00	24.67	0	0	
46	06/03/98	5	7.22	paja-claro	312	nd	nd	0.83	4.15	na	0	0	
49	09/03/98	6	7.25	paja-claro	353	9	8	0.56	0.00	24.62	20	3.24	
50	10/03/98	6	7.20	paja-claro	290	20	8	nd	5.89	na	0	0	
51	11/03/98	7	7.18	paja-claro	306	4	1	1.25	0.00	24.62	0	0	
52	12/03/98	7	7.41	paja-claro	268	nd	nd	2.08	1.96	na	0	0	
53	13/03/98	7	7.60	paja-claro	252	nd	nd	1.91	0.00	na	0	0	
56	16/03/98	8	7.74	paja-claro	279	2	0	2.17	0.00	24.62	0	0	
57	17/03/98	8	7.61	paja-claro	246	nd	nd	2.17	4.76	na	0	0	
58	18/03/98	9	7.87	paja-claro	274	5	0	2.00	0.00	24.57	0	0	
59	19/03/98	9	7.36	paja-claro	230	nd	nd	1.33	3.98	na	0	0	
60	20/03/98	10	7.98	paja-claro	246	3	3	0.96	0.00	24.33	0	0	
61	21/03/98	10	7.76	paja-claro	131	nd	nd	0.11	1.61	na	0	0	
63	23/03/98	11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	25	0	0	Se encontró vacío el reactor
64	24/03/98	11	7.35	paja-claro	202	nd	nd	2.07	6.29	na	27	1.21	
65	25/03/98	12	7.60	paja-turbio	268	8	5	0.00	0.51	25	0	0	
66	26/03/98	13	7.37	paja-turbio	246	8	6	0.96	1.56	25	0	0	1083.20 mg AD79 adicionados
67	27/03/98	14	7.50	rosa-ligero	244	7	6	1.22	4.46	25	0	0	
68	28/03/98	14	7.25	rosa-claro	235	nd	nd	0.59	1.35	na	0	0	
70	30/03/98	15	7.14	paja-claro	246	6	3	1.81	0.04	25	6	13.37	7.15 cm CO ₂ (41.75%)
71	31/03/98	16	7.17	paja-claro	263	4	3	0.72	0.31	25	0	0	
72	01/04/98	16	7.40	paja-claro	263	nd	nd	0.00	6.24	na	0	0	
73	02/04/98	17	7.57	paja-claro	226	2	2	3.49	1.42	25	0	0	
74	03/04/98	18	7.46	rosa-claro	263	9	4	0.48	3.58	25	16	16.18	8.0 cm CO ₂ (46.61%)
77	06/04/98	19	7.17	paja-claro	263	2	2	0.00	0.00	24.02	21	13.77	6.5 cm CO ₂ (38.03%)
78	07/04/98	20	7.37	canela	449	3	2	1.71	1.38	24.02	12	11.34	7.3 cm CO ₂ (42.61%)
79	08/04/98	21	7.57	can-rosa	471	5	3	3.65	1.03	24.02	17	nd	
80	09/04/98	21	7.58	rosa-claro	(268) 334	nd	nd	0.00	7.95	na	15	nd	
81	10/04/98	22	7.27	can-claro	(268) 367	2	0	0.11	0.51	24.02	27	nd	
84	13/04/98	23	7.14	paja-claro	(285) 323	4		3.29	0.00	24.02	29	nd	1908.34 mg de AD79 adicionados

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En algunos se detecto presencia de CO₂

can-claro: canela claro

na: no aplicable

nd: no determinado

() Alcalinidad de alimentación

187

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH UNID. DE DE pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO3	SST mg/l	SSV mg/l	AMINAS	COLORANTE	COLORANTE	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS ml	% DE METANO EN EL BIOGÁS
								EN	EN	EN		
								DESCARGA	DESCARGA	ALIMENTACIÓN		
								mg/l	mg/l	mg/l		
85	14/04/98	23	7.55	rosa-claro	279	nd	nd	0.00	5.36	na	3	0
86	15/04/98	24	7.22	paja-claro	307	2	1	0.00	0.62	24.02	27	0
87	16/04/98	24	7.53	rosa-claro	290	nd	nd	0.00	12.59	na	0	0
88	17/04/98	25	7.26	can-claro (290)	301	6	5	1.70	1.23	24.02	0	0
91	20/04/98	26	7.32	paja-claro (256)	295	5	2	0.00	0.28	24.02	41	4.05
92	21/04/98	26	7.91	rosa-claro	284	nd	nd	0.11	5.63	na	0	0
93	22/04/98	27	7.31	canela	290	4	4	nd	0.87	24.02	40	0.05
94	23/04/98	27	7.62	rosa-claro	263	nd	nd	0.33	4.60	na	0	0
95	24/04/98	28	7.37	can-rosa	284	2	1	0.00	0.85	24.02	21	0
98	27/04/98	29	7.31	can-claro (830)	563	4	3	0.00	0.77	24.02	40	0
99	28/04/98	29	7.99	rosa-claro	674	nd	nd	0.00	2.92	na	0	0
101	30/04/98	30	7.43	canela (813)	658	11	8	0.05	0.71	24.02	25	0.04
105	05/05/98	31	7.35	paja-claro	708	3	0	6.83	0.00	24.02	99	7.29
108	08/05/98	32	7.40	paja-claro (880)	724	4	1	0.72	0.53	24.02	65	9.72
112	12/05/98	33	7.39	paja-claro	747	4	2	9.81	0.41	24.02	69	6.63
115	15/05/98	34	7.40	paja-claro	747	2	1	8.86	0.11	25.22	nd	na
122	22/05/98	35	7.53	paja-claro (279)	501	3	3	4.58	0.24	25.22	70	1.22
127	27/05/98	36	7.23	paja-claro (273)	390	3	2	15.29	0.00	25.22	47	0.00
129	29/05/98	37	7.29	paja-claro	317	2	0	11.71	0.00	25.22	49	4.05
133	02/06/98	38	7.11	paja-claro	295	3	1	6.0	0.00	25.22	79	4.05
136	05/06/98	39	7.17	paja-claro	279	4	2	6.71	0.00	25.22	80	4.05
140	09/06/98	40	7.31	paja-claro (267)	279	3	2	11.71	0.00	25.00	80	4.05
142	11/06/98	40	7.53	rosa-claro	279	nd	nd	7.43	3.97	na	0	0
143	12/06/98	41	7.47	rosa-claro	279	1	0	1.71	2.03	25.00	76	3.24
147	16/06/98	42	7.21	paja-claro	267	3	2	2.43	1.21	25.00	27	nd
148	17/06/98	42	7.53	oro-claro	262	nd	nd	6.24	6.70	na	0	0
149	18/06/98	42	7.59	paja-claro	262	nd	nd	5.29	nd	na	0	0
150	19/06/98	43	7.35	can-claro (240)	267	5	2	0.00	1.91	25.00	73	2.83
154	23/06/98	44	7.80	paja-claro	262	1	1	2.43	0.92	25	15	0.41
155	24/06/98	44	8.13	rosa	240	nd	nd	9.57	10.18	na	0.00	0.00
156	25/06/98	44	7.45	can-claro	240	nd	nd	6.71	0.65	0.00	0.00	0.00

* Se observó una ligera coloración rosa en el lodo sedimentado en la base del reactor, lo que no se había notado antes, cuando se realizaba la descarga del reactor. No se detectó presencia de CO₂, excepto en los casos señalados.

nd: no determinado

can: canela

na: no aplicable

() Alcalinidad de alimentación

ISA: Sin ajustar

TESTES CON
 FALTA DE OXIGEN

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH UNID. DE DE pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO ₃	SST	SSV	AMINAS EN DESCARGA	COLORANTE EN DESCARGA	COLORANTE EN ALIMENTACIÓN	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS	% DE METANO EN EL BIOGÁS	OBSERVACIONES
			descarga		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ml		
157	26/06/98	45	7.60	paja-claro	251	2	2	6.71	0.00	25.71	26	1.80	alfa = 0.85
160	29/06/98	45	nd	can-claro	nd	nd	nd	4.57	2.40	na	na	nd	
161	30/06/98	46	7.84	paja-claro	240	1	1	2.43	0.00	25.71	16	1.80	alfa = 0.81
162	01/07/98	46	7.75	rosa-claro	256	nd	nd	7.57	4.22	na	0	na	alfa = 0.83
163	02/07/98	46	7.50	can-claro	251	nd	nd	1.00	1.72	na	0	na	alfa = 0.84
164	03/07/98	47	7.59	can-claro	256	1	1	3.86	0.00	25.71	15	1.80	alfa = 0.78
167	06/07/98	48	7.93	canela	262	1	1	6.71	0.29	25.71	38	1.80	alfa = 0.79
168	07/07/98	48	7.53	rosa-claro	245	nd	nd	2.43	6.12	na	0	0.00	alfa = 0.73
169	08/07/98	49	7.70	rosa-claro	256	1	1	3.86	3.77	25.71	57	1.80	alfa = 0.78
170	09/07/98	49	7.60	rosa	245	nd	nd	2.43	7.62	na	nd	na	alfa = 0.82
171	10/07/98	50	7.65	rosa	267	2	2	6.70	5.85	25.71	66	1.80	alfa = 0.79
174	13/07/98	50	7.47	rosa-claro	239	nd	nd	0.00	4.60	na	na	na	alfa=0.83 (cambio lámpara)
175	14/07/98	50	7.36	rosa-claro	245	nd	nd	0.00	2.30	na	na	na	alfa = 0.81
176	15/07/98	51	7.27	can-claro	267	1	1	1.00	1.37	25.71	52	1.80	alfa = 0.81
177	16/07/98	51	7.60	rosa-claro	234	nd	nd	3.30	5.90	na	na	na	alfa = 0.92
178	17/07/98	51	7.59	rosa-claro	240	nd	nd	8.30	3.56	na	na	na	alfa = 0.88
181	20/07/98	52	7.65	can-claro (A814)	240	nd	nd	1.67	0.00	23.60	30	4.20	alfa=0.86 (adición glucosa)
182	21/07/98	52	7.92	rosa-claro	529	nd	nd	0.00	4.05	na	na	na	alfa = 0.91, alta alcalinidad
183	22/07/98	53	7.90	can-claro (A785)	546	nd	nd	0.00	0.33	23.60	49	4.74	alfa = 0.91
184	23/07/98	53	7.73	rosa-claro (A813)	624	nd	nd	0.00	3.22	na	na	na	alfa = 0.90
185	24/07/98	54	7.88	can-claro (A841)	641	nd	nd	1.70	1.27	23.60	90	4.20	alfa = 0.91
188	27/07/98	55	7.90	can-claro (A802)	685	nd	nd	1.70	0.60	23.60	108	7.90	alfa = 0.87
189	28/07/98	55	7.95	rosa-claro (A819)	680	nd	nd	3.33	4.56	na	na	na	alfa = 0.90
190	29/07/98	56	7.96	rosa-claro	702	nd	nd	1.70	2.45	23.60	71	6.31	alfa = 0.95
191	30/07/98	56	7.66	rosa	707	nd	nd	1.70	5.96	na	na	na	alfa = 0.92
192	31/07/98	57	7.88	rosa	707	nd	nd	0.00	4.80	23.60	0	0	alfa = 0.88
195	03/08/98	57	7.88	rosa-claro	691	nd	nd	3.33	2.07	na	0	0	alfa = 0.91
196	04/08/98	58	7.80	can-claro	691	nd	nd	1.67	0.50	24.50	50	5.26	alfa = 0.89 (sólo colorante)
197	05/08/98	58	7.84	rosa	746	nd	nd	3.33	5.70	na	na	na	alfa = 0.85, alta alcalinidad
198	06/08/98	58	8.00	rosa-claro	635	nd	nd	3.33	3.02	na	na	na	alfa = 0.89
199	07/08/98	59	7.91	canela	752	nd	nd	3.33	1.92	24.50	48	0.00	alfa = 0.88 (5.42% CO ₂)

nd: no determinado

can: canela

na: no aplicable

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO3	N-NH ₃	D O O [*] descarga	AMINAS	COLORANTE	COLORANTE	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS	% DE METANO EN EL BIOGÁS	OBSERVACIONES
								EN	EN	EN			
								DESCARGA	DESCARGA	ALIMENTACIÓN			
202	10/08/98	59	7.68	rosa	774			1.67	3.00	na	na	na	alfa=0.92
203	11/08/98	60	7.98	rosa-can	786			1.67	2.35	24.50	25	0	alfa=0.89
204	12/08/98	60	7.83	rosa	774			0.00	4.50	na	na	na	alfa=0.92
205	13/08/98	60	7.78	rosa claro	718			3.33	4.10	na	na	na	alfa=0.91
206	14/08/98	61	7.98	canela	718			3.33	2.30	24.50	22	0	alfa=0.88
209	17/08/98	62	7.67	rosa-claro	746			3.33	0.93	24.50	21	0	alfa=0.84
210	18/08/98	62	7.98	rosa	707			3.33	4.50	na	na	na	alfa=0.85
211	19/08/98	63	7.81	rosa-claro	763			0.00	2.81	24.50	51	0	alfa=0.91, ApH 7.69 SA
212	20/08/98	63	7.73	rosa	735			1.67	5.02	na	na	na	alfa=0.87
213	21/08/98	64	7.79	canela	752			1.67	2.24	24.30	60	0	alfa=0.81, AD 79 con
216	24/08/98	65	8.01	canela	497			5.00	2.62	24.30	18	0	alfa=0.87 baja alcalinidad
218	26/08/98	66	8.05	amarill-paja (A260)	362	(A1.68)	1.54 (A34N)28	0.00	0.41	24.30	28	0.00	alfa=0.83
219	27/08/98	66	7.70	rosa-claro	322			0.00	6.56	na	na	na	alfa=0.84
220	28/08/98	67	7.54	rosa-claro	322	(A2.24)	2.38 (A31N)22	1.66	4.31	24.30	27	0.00	alfa=0.84 (posible fuga de
223	31/08/98	67	7.85	rosa-claro	299			1.67	3.61	na	na	na	alfa=0.78 gas y entrada de
224	01/09/98	68	7.38	can-rosa	288	(A2.24)	3.22 (A35N)23	0.00	1.84	24.30	23	0	alfa=0.88 aire). El garrafón
225	02/09/98	68	7.37	rosa-claro	260			3.33	7.64	na	na	na	alfa=0.76 tuvo fuga.
226	03/09/98	68	7.67	rosa-claro	271			5.00	6.05	na	na	na	alfa=0.75, ApH 7.58 SA
227	04/09/98	69	7.70	rosa-claro	266	(A3.36)	3.70 (A35N)23	0.00	3.67	24.60	5	0.00	alfa=0.78 Nueva alimentación
231	08/09/98	70	7.53	rosa-claro	260	(A3.36)	2.94 (A24N)22	0.00	2.39	24.60	39	0.00	alfa=0.85 Se cambia garrafón
232	09/09/98	70	7.91	rosa	249			0.00	6.16	na	na	na	alfa=0.86 de 8 Litros
233	10/09/98	70	7.52	rosa-claro	266			0.00	4.67	na	na	na	alfa=0.85
234	11/09/98	71	7.76	rosa-claro	266	(A3.36)	3.08 14	3.33	2.60	24.60	28	0.00	alfa=0.80 Inicia DQO centri-
237	14/09/98	71	7.50	rosa-claro	254		(A22)	0.00	nd	na	na	na	alfa=0.84 fugada
238	15/09/98	72	7.58	can-claro	254	(A3.08)	2.80 (A19) 16	0.00	1.52	24.60	25	0.00	alfa=0.84
240	17/09/98	73	7.46	rosa	254	(A2.66)	2.20 (A25) 22	0.00	5.07	24.60	21	0.00	alfa=0.80
241	18/09/98	73	7.64	rosa	243			0.00	7.64	na	na	na	alfa=0.88
244	21/09/98	73	7.48	can-claro	248			0.00	1.15	na	na	na	alfa=0.86
245	22/09/98	74	7.74	can-claro (A271)	248		(A18) 18	0.00	0.58	23.84	25	nd	alfa=0.82
246	23/09/98	74	7.38	rosa-claro	243			3.33	5.20	na	na	na	alfa=0.81
247	24/09/98	74	7.36	rosa-claro	248			3.33	2.80	na	na	na	alfa=0.86
248	25/09/98	74	7.37	can-claro	248			0.00	0.65	na	na	na	alfa=0.82, ApH 7.75
252	29/09/98	75	7.41	amarill-paja	254	(A0.98)	1.33	0.00	0.00	23.84	26	0.00	alfa=0.82
253	30/09/98	75	7.71	rosa-claro	266			0.00	4.88	na	na	na	alfa=0.84

nd: no determinado

can: canela

na: no aplicable

* centrifugada

N: normal sin centrifugar

SA: Sin ajustar

PALTA DE COCIN

TRIPLO CON

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH UNID. DE DE pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO3	N-NH ₃ mg/l	DOO* mg/l	AMINAS EN DESCARGA mg/l	COLORANTE EN DESCARGA mg/l	COLORANTE EN ALIMENTACIÓN mg/l	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS ml	% DE METANO EN EL BIOGÁS	OBSERVACIONES	
254	01/10/98	75	7.38	rosa	260			0.00	4.02	na	na	na	alfa=0.88 nuevo po-	
255	02/10/98	75	8.09	rosa-claro	260			0.00	1.48	na	na	na	alfa=0.84 tensiometro	
256	03/10/98	75	7.73	amarill-paja	260			0.00	0.00	na	na	na	alfa=0.91	
259	06/10/98	76	8.07	amarill-paja	265	(A1.4)	1.96	(A 25) 14	5.00	0.00	48.08	na	na	alfa=0.91
260	07/10/98	76	7.90	rosa	260	(A3.36)		(A 50)	3.33	14.09	na	na	na	alfa=0.86
261	08/10/98	76	7.74	rosa-claro	260				3.33	10.40	na	na	na	alfa=0.91
262	09/10/98	76	7.60	rosa-claro	254				1.70	7.90	na	na	na	alfa=0.91
263	10/10/98	76	7.58	rosa-claro	260				0.00	3.33	na	na	na	alfa=0.89
265	12/10/98	77	7.67	rosa-canela	260	(A3.36)	2.24	(A47) 15	0.00	1.20	72.62	nd	na	alfa=0.91
266	13/10/98	77	7.67	rosa-morad	249	(A1.26)			0.83	25.38	na	na	na	alfa=0.77
267	14/10/98	77	7.66	lila	254				3.33	24.30	na	na	na	alfa=0.88
268	15/10/98	77	7.77	lila	254			nd		20.10	na	na	na	alfa=0.86
269	16/10/98	77	7.56	rosa-claro	254			nd		8.20	na	na	na	alfa=0.88
270	17/10/98	77	7.56	rosa-claro	254			nd		4.30	na	na	na	alfa=0.88
272	19/10/98	77	7.72	rosa-claro	260			nd		2.88	na	na	na	alfa=0.78
273	20/10/98	77	7.59	can-claro	260				0.00	1.84	na	na	na	alfa=0.87
274	21/10/98	78	8.07	canela	260	(A1.26)	1.96	(A 69) 23	0.00	2.20	72.27	15	0	alfa=0.87
275	22/10/98	78	7.64	lila intenso	226	(A2.38)		(A 38)	nd	38.84	na	na	na	alfa=0.82
276	23/10/98	78	7.41	lila intenso	226				nd	34.73	na	na	na	alfa=0.85
277	24/10/98	78	7.42	lila claro	231				nd	31.00	na	na	na	alfa=0.87
279	26/10/98	78	7.60	lila claro	231				nd	10.80	na	na	na	alfa=0.82
280	27/10/98	78	7.35	rosa	237				nd	6.00	na	na	na	alfa=0.81
281	28/10/98	78	7.43	rosa-canela	237				nd	5.32	na	na	na	alfa=0.83
282	29/10/98	78	7.32	rosa-canela	237				1.70	4.30	na	na	na	alfa=0.79
283	30/10/98	78	7.36	can-claro	237				nd	3.40	na	na	na	alfa=0.88
284	31/10/98	78	nd	can-claro	nd				nd	3.50	na	na	na	nd
285	02/11/98	78	7.41	can-claro	237				nd	4.70	na	na	na	alfa=0.81 (recircul a + vel.)
286	03/11/98	78	7.46	can-claro	237				nd	4.80	na	na	na	alfa=0.83
287	04/11/98	78	7.50	can-claro	237				nd	5.50	na	na	na	alfa=0.85
288	05/11/98	78	7.52	can-claro	331				nd	7.60	na	na	na	alfa=0.85
289	06/11/98	78	7.72	can-claro	243				nd	7.70	na	na	na	alfa=0.83
292	09/11/98	79	7.66	can-intenso	232	(A2.38)	2.03	(A258) 44	11.70	11.40	76.32	32	0	alfa=0.83 con acetato
293	10/11/98	79	7.54	lila-intenso	(A376) 332	(A2.87)			nd	34.57	na	na	na	alfa=0.70, 114 mg/l
294	11/11/98	79	7.66	lila	337				16.67	25.70	na	na	na	alfa=0.72 en reactor quedando 1 L antes de cargarlo.

nd: no determinado

can: canela

na: no aplicable

* centrifugada

FALLA DE ORIGEN TESIS COM

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO3	N-NH ₃	DQO	AMINAS	COLORANTE	COLORANTE	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS	% DE METANO EN EL BIOGÁS	OBSERVACIONES	
								EN	EN	EN				
								DESCARGA	DESCARGA	ALIMENTACIÓN				
295	12/11/98	79	7.65	rosa-intenso	337		15.00	20.70	na	na	na	alfa=0.77		
296	13/11/98	79	7.53	rosa-canela	448		11.67	15.23	na	na	na	alfa=0.63		
299	16/11/98	79	7.65	amarillo-paja	359		18.33	3.17	na	na	na	alfa=0.80		
300	17/11/98	80	7.94	amarillo-oro	376	0.70	(A206)104	25.00	0.00	71.26	27	0.5,0.6cmCO ₂	alfa=0.86 inicia alta alcal.	
301	18/11/98	80	7.77	lila	675		7.61	21.72	na	na	na	alfa=0.86 nva. curva de		
302	19/11/98	80	8.24	amarillo-can	664		6.84	4.91	na	na	na	alfa=0.83 aminas.		
303	20/11/98	81	7.82	amarillo-claro (A897)	642	(A2.8)	0.70	122	12.23	0.00	71.54	60	0.5,0.6cmCO ₂	alfa=0.71 (4.28%)
304	21/11/98	81	7.68	canela	802			nd	15.10	na	na	na	alfa=0.87	
306	23/11/98	82	8.21	amarillo-paja	819	(A2.24)	1.40	(A198)118	6.10	0.00	73.30	70	1.0,1cm CO ₂	alfa=0.86 (6.57%)
307	24/11/98	82	7.94	canela-rosa	907			4.54	14.45	na	na	na	alfa=0.82	
308	25/11/98	83	7.99	amarillo-paja	941	(A2.74)	2.20	(A308)105	5.30	3.09	96.60	65	1.0,0.8cmCO ₂	alfa=0.90 (5.43%)
309	26/11/98	83	7.91	lila	935			6.08	24	na	na	na	alfa=0.85	
310	27/11/98	83	7.88	canela-rosa	902			2.74	5.26	na	na	na	alfa=0.80	
311	28/11/98	83	7.93	amarillo-paja	929			4.54	3.80	na	na	na	alfa=0.91	
313	30/11/98	84	8.05	amarillo-paja	968	(A2.8)	2.80	(A308)155	7.62	0.00	96.60	65	1.0,1.0cmCO ₂	alfa=0.84 (6.57%)
314	01/12/98	84	7.72	café-canela	941			5.30	22.20	na	na	na	alfa=0.86	
315	02/12/98	84	7.76	café-claro	963			8.38	9.36	na	na	na	alfa=0.89	
316	03/12/98	85	7.64	amarillo-paja	941	(A2.38)	2.20	(A215)122	9.41	0.57	119.10	12	2.63,1cmCO ₂	alfa=0.78 (6.57%)
317	04/12/98	85	7.67	morado	974			8.74	31.58	na	na	na	alfa=0.76	
318	05/12/98	85	8.19	canela-rosa	985			7.61	16.45	na	na	na	alfa=0.81	
320	07/12/98	86	7.9	amarillo-paja	1018	(A2.38)	3.22	(A215)145	8.38	0.02	119.10	0	0	alfa=0.91
321	08/12/98	86	7.78	canela-rosa (A880)	979			6.84	27.12	na	na	na	alfa=0.85	
322	09/12/98	86	7.98	canela	1002			9.15	15.19	na	na	na	alfa=0.84	
323	10/12/98	87	7.86	amarillo-paja	1003	(A2.38)	2.80	(A256)145	10.69	3.69	119.10	61	3.16,1cmCO ₂	alfa=0.77 (6.57%)
324	11/12/98	87	8.14	canela-rosa	964			9.15	23.6	na	na	na	alfa=0.84	
327	14/12/98	87	7.79	amarillo-hoja	986			9.92	0.00	na	na	na	alfa=0.87	
328	15/12/98	88	8.02	amarillo-hoja	1008	(A1.12)	4.82	(A256)110	9.15	0.00	123.22	53	2.10	alfa=0.86

La DQO que aporta 175 mg/l de acetato de sodio en reactor fue de 163 mg/l y para 114 mg/L de acetato, la DQO que genera es de 116 mg/L.

nd: no determinado

can: canela

na: no aplicable

FALLA DE CHEMISTAS CON

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH UNID. DE DE pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO3	N-NH3	DOO*	AMINAS EN DESCARGA	COLORANTE EN DESCARGA	COLORANTE EN ALIMENTACIÓN	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS	% DE METANO EN EL BIOGÁS	OBSERVACIONES		
329	16/12/98	88	8.14	canela-rosa	914			7.87	28.99	na	na	na	alfa=0.81 ace-alt.alc		
330	17/12/98	88	7.94	amarillo-paja	909			7.11	8.31	na	na	na	alfa=0.76 "		
331	18/12/98	89	8.07	amarillo-paja	937	(A1.12)	3.38	(A272)	11	8.89	0	123.22	43 1.05,0.9cmCO2 alfa=0.76 " (6%)		
334	21/12/98	90	7.84	amarillo-paja	887	(A3.78)	3.36	(A360)	104	4.27	0	120.02	58 1.05,0.9cmCO2 alfa=0.75 " (6%)		
335	22/12/98	90	7.74	rosa	926	(A3.64)				14.03	48.89	na	na	alfa=0.74, ApH 7.73 SA	
336	23/12/98	90	7.97	canela-rosa	948					10.9	12.40	na	na	alfa=0.79 "	
337	24/12/98	91	7.88	amarillo-paja	937		3.92		112	10.18	0	142.22	140 1.1,5cmCO2 alfa=0.84 " (9.45%)		
341	28/12/98	92	8.09	amarillo-paja	904	(A3.65)	4.62	(A300)	113	22.48	1.34	142.22	58 1.5, 0.9CO2 nd " (6%)		
342	29/12/98	92	7.68	rosa-opaco	926			9.66	35.86	na	na	na	alfa=0.79 "		
343	30/12/98	92	7.60	canela-rosa	926			10.95	20.11	na	na	na	alfa=0.77 "		
344	31/12/198	93	7.58	oro viejo	948		3.64	(A300)	162	7.62	10.86	142.22	61 3.15,1.3cmCO2 alfa=0.72 " (8.28%)		
348	04/01/99	94	7.80	amarillo-turbio	947		3.74		152	23.80	0.80	150.38 +	73 0.00,1.3cmCO2 alfa=0.82ini.sin ace.*		
349	05/01/99	94	7.58	rosa-oscuro	876	(A3.08)		(A285)		5.57	66.02	na	na	na	alfa=0.80 alta. alc.
350	06/01/99	94	7.69	rosa	871			7.62	36.98	na	na	na	na	alfa=0.78 "	
351	07/01/99	94	7.60	rosa-canela	958			24.53	15.16	na	na	na	na	alfa=0.75 "	
352	08/01/99	94	7.79	rosa-canela	826			15.18	11.80	na	na	na	na	alfa=0.92 "	
355	11/01/99	95	7.73	oro-claro	904		3.29		116	8.38	0.48*	150.38	61 0.00,1.5cmCO2 alfa=0.77 " (9.45%)		
356	12/01/99	95	7.76	rosa-oscuro	793	(A2.87)		(A148)		10.17	72.73	na	na	na	alfa=0.88 "
357	13/01/99	95	7.51	rosa-canela	815			13.51	30.09	na	na	na	na	alfa=0.83 "	
358	14/01/99	95	7.71	rosa-canela	815			19.92	25.28	na	na	na	na	alfa=0.86 "	
359	15/01/99	95	7.56	rosa-canela	834			9.67	19.88	na	na	na	na	alfa=0.78 "	
360	16/01/99	95	7.71	amarillo-paja	815			17.87	15.95	na	na	na	na	alfa=0.82 "	
362	18/01/99	96	7.44	paja-claro	815	(A3.22)	4.20	(A132)	120	15.30	0.58	150.38	56 0.00, 0cmCO2 alfa=0.89 " (0%)		
363	19/01/99	96	7.72	lila-intenso	771			14.80	35.91	na	na	na	na	alfa=0.94 "	
364	20/01/99	96	7.75	rosa-canela	859			14.53	22.68	na	na	na	na	alfa=0.80 "	
365	21/01/99	96	7.51	rosa-canela	775			8.38	22.15	na	na	na	na	alfa=0.70 "	
366	22/01/99	96	7.58	rosa-canela	782			19.66	20.90	na	na	na	na	alfa=0.88 "	
367	23/01/99	96	7.74	rosa-canela	760			21.46	18.05	na	na	na	na	alfa=0.75 "	
369	25/01/99	97	7.60	oro-claro	760		4.60		121	23.00	10.83	139.21	nd	nd	alfa=0.79ini. con ace."
370	26/01/99	97	7.52	rosa-intenso	859	(A3.08)		(A225)		24.77	38.73	na	na	na	alfa=0.74 alta.alt.
371	27/01/99	97	7.51	canela	859			21.20	14.5	na	na	na	na	alfa=0.88 "	

*Se observó por primera vez que el efluente a los cinco minutos se volvió ligeramente turbio al ponerse al ambiente. El único cambio es que la descarga ya no fue con nitrógeno.

Después la turbiedad ya no se apreció.

*inicia sin acetato alta alcalinidad y se descargó sin nitrógeno

**inicia con acetato 120.68 mg/l

(+) Se abrió el reactor para aumentar 0.5 Kg de piedra y dejar un volumen de espacio libre de 300 ml y el volumen útil es ahora de 5.8 L

na: no aplicable
centrifugada

FALTA DE ORIGEN
FESIS CON

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH	COLOR	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO3	N-NH ₃ mg/l	DOO* mg/l	AMINAS EN	COLORANTE EN	COLORANTE EN	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS mg	% DE METANO EN EL BIOGÁS, Y % DE CO ₂	OBSERVACIONES
								DESCARGA	DESCARGA	ALIMENTACIÓN			
								mg/l	mg/l	mg/l			
372	28/01/99	98	8.23	oro-claro	893 (A3.08)	4.25	120	20.71	0.48	139.21	nd	nd	alfa=0.97
373	29/01/99	98	7.69	rosa-intenso	915		115	25.57	36.88	na	na	na	alfa=0.87
374	30/01/99	98	7.85	amarillo-paja	838			26.08	13.97	na	na	na	alfa=0.76
375	01/02/99	99	7.91	oro-claro	915		(A225) 119	26.85	1.08	139.21	nd	na	alfa=0.79
376	02/02/99	99	7.95	rosa-intenso	904			24.28	42.52	na	na	na	alfa=0.81
377	03/02/99	99	7.57	rosa-canela	871			23.51	18.25	na	na	na	alfa=0.80
378	04/02/99	99	7.72	amarillo-paja	849			23.77	10.27	na	na	na	alfa=0.83
379	05/02/99	100	7.99	amarillo-oro	893		130	25.56	0.68	113.31	25	nd	alfa=0.84
383	09/02/99	100	7.75	amarillo-paja	771		(A225) 100	22.23	3.75	na	na	na	alfa=0.88
385	11/02/99	100	7.72	amarillo-claro	827		130	18.89	0.61	na	na	na	alfa=0.82
386	12/02/99	101	nd	amarillo-hoja	(A1018) 819		3.22 (A113) 100	21.46	0	0	17	nd	pH en Ali. 8.05 sólo nutriente
389	15/02/99	102	8.02	ama-hoja-cla	(A852) 985 (A3.5)	4.34 (A0)	59	18.64	0	0	0	0	sólo nutriente
390	16/02/94	102	7.65	amarillo-claro	(A940) 863 (A3.5)	3.78 (A0)	27	7.10	0	0	0	0	Inicia acet. 120.68 mg/l *
392	18/02/99	102	7.71	amarillo-claro	926	A102		7.87	0	0	0	0	Igual a temp. ambiente
393	19/02/99	102	7.59	amarillo-claro	882			4.05	0	0	0	0	"
397	23/02/99	103	7.71	amarillo-claro	(A819) 953		nd	0	0	0	0	0	"
400	26/02/99	104	7.64	amarillo-claro	(A924) 908		nd	0	0	0	0	0	"
403	01/03/99	105	7.56	amarillo-paja	(A952) 903 (A3.22)		(A118)	0	0	0	0	0	"
407	05/03/99	106	7.47	amarillo-claro	952 (A2.66)	0.98 (A117)	33	0	0	0.00	0	0	"
410	08/03/99	107	7.57	amarillo-paja	941	1.26	95	nd	0	50.50	0	0	Inicia acet. 120.68 mg/l *
414	12/03/99	108	7.99	amarillo-claro	(A919) 908	0.70 (A180)	77	0.69	0	50.50	0	0	Igual a temp. ambiente
421	19/03/99	109	7.80	amarillo-paja	(A852) 886	0.80	74	0.00	0	49.24	36	0, 4.86	Inicia a 35°C, con acet.
424	22/03/99	110	8.09	amarillo-hoja	919	0.70	112	6.63	0	49.24	29	0, 4.86	"
426	24/03/99	111	7.84	ama-oro-clar	841	2.24	44	1.11	0	98.58	25	0, 7.15	DS(50) 48, AS(100) 67
431	29/03/99	112	7.70	amarillo-paja	(A841) 895 (A3.22)	2.24 (A150)	62	4.27	0	98.58	24	0, 5.43	DS15, AS58 a temp. amb.
439	07/04/99	113	7.88	oro-claro	898	1.40	111	7.87	1.75	147.36	31	nd	DS(100) 20, AS(150) 44, a 35°C
444	12/04/99	114	7.85	oro-claro	(A972) 966 (A2.66)		(A328C) 101	nd	0	147.36	38	0, 4.29	DS(150) 14, a temp. amb *
448	16/04/99	115	8.09	oro-claro	(A947) 947 (A3.64)	2.52 (A260C)	130	9.15	0	143.47	22	0, 4.86	DS(150) 39, AS(150) 70 a temp. amb.
473	10/05/99	116	nd	oro-claro	(A886)			nd	0.00	143.47	7	0, 2.00	inicia a 35 °C
477	14/05/99	117	7.84	oro-claro	(A1292) 861		130	12.48	0.00	143.27	106	0, 5.43	828 mg/l acetato
480	17/05/99	118	8.12	oro-claro	(A935) 1119		(A1052C) 152	18.13	0.00	143.27	233	6.32, 8.86	acetato

* A temperatura ambiente, no funcionó calentador de flujo.

nd: no determinado

can: canela

na: no aplicable

C: centrifugada

PATENTE ORIGINAL

Tabla 1. Resultados del reactor anaerobio para el estudio de la eliminación del colorante AD79 (Continuación).

DÍA DE OPERACIÓN	FECHA	CICLO	pH UNID. DE DE pH	COLOR VISUAL	ALCALINIDAD TOTAL COMO CaCO3	N-NH3	DOO*	AMINAS REALES EN REACTOR	COLORANTE EN DESCARGA	COLORANTE EN ALIMENTACIÓN	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS EN EL BIOGÁS, Y % DE CO2	% DE METANO EN EL BIOGÁS, Y % DE CO2	OBSERVACIONES	
			descarga		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ml			
482	19/05/99	119	8.17	oro-oscuro	(A984) 1095			170	14.15	9.35	148.66	267	6.75, 9.43	828 mg/lacet. R, 35 °C
484	21/05/99	120		oro-oscuro				165	12.45	10.20	148.66	240	6.83, 8.86	" (4.2 L a reactor)
487	24/05/99	121	8.00	oro-claro	(A916) 1125		(A125)	113	nd	0.00	113.55	240	6.61, 8.86	inicia sin acetato
490	27/05/99	122	8.23	oro-claro	1095 (A3.92)	1.96		119	11.46	0.00	113.55	30	0.79, 4.85	" (4.2 L)
494	31/05/99	123	7.93	oro-claro	(A898) 904		(A141)	110	7.61	4.35	89.18	45	0.00, 7.14	"
501	07/06/99	124	7.89	oro-claro	910		(A539)	106	19.32	1.75	157.80	493	nd	508 mg/l en reactor
503	09/06/99	125	7.92	oro-oscuro	923			194	22.10	8.60	157.80	695	33.68, 6.57	"
505	11/06/99	126	8.01	oro-claro	898	186		186	18.00	7.05	157.80	640	nd	"
508	14/06/99	127	8.20	amarillo-claro	861			202	17.18	0.00	156.80	270	26.31, 0.9cmCO2	254 mg/l en R, T amb.
512	18/06/99	128	8.03	amarillo-limón	(A886) 1033		(A257)	196	13.21	0.00	156.80	nd	nd	"
519	25/06/99	129	8.00	amarillo-claro	(A886) 875	(A3.8)	1.90 (A257)	188	14.35	0.00	156.80	60	nd	"
525	01/07/99	130	7.50	amarillo-paja				113	12.01	0.00	83.20	120		ApH 7.78 SA

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Agua de la llave:	490 micromhos/cm de conductividad 243 mg/l SDT 37 mg/l Sulfatos 0.00 N-NH ₃ 0.56 de N-Org	0 mg/l DQO
Agua llave + nutrientes:	39 mg/l Sulfatos 3.06 de N-NH ₃ 0.56 N-Org	0 mg/l DQO
Agua llave + nutrientes + colorante (150 mg/l):	67 mg/l Sulfatos 3.00 de N-NH ₃ 0.56 N-Org	165 mg/l DQOc
Agua llave + nutrientes + acetato (120 mg/l):	39 mg/l Sulfatos 2.94 de N-NH ₃ 0.56 N-Org	118 mg/l DQO
Agua llave + nutrientes + colorante (150 mg/l) + acetato (120 mg/l):	64 mg/l Sulfatos 3.06 de N-NH ₃ 0.56 N-Org	290 mg/l DQOc

* A temperatura ambiente por descompostura de calentador de flujo
 nd: no determinado can: canela na: no aplicable

* centrifugada SA: Sin ajustar

TABLA 1. RESULTADOS DE LA OPERACIÓN DEL REACTOR ANAEROBIO EMPACADO PARA EL ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL COLORANTE AZO AZUL DISPERSO 79

DÍA DE OPERACION	FECHA DE CARGA	FECHA DE DESCARGA	CICLO	HORAS DE REACCIÓN	pH UNID. D	COLOR EN DESCARGA	COLORANTE EN ALIMENTACIÓN	COLORANTE EN DESCARGA	AMINAS EN DESCARGA	DOOC	PRODUCCIÓN DE BIOGÁS	% DE METANO EN EL BIOGÁS Y % DE CO ₂	OBSERVACIONES
					pH								INICIA TIEMPO DE REACCIÓN FIJO
525	01/07/99	05/07/99	130	96'	7.50	amarillo paja	83.20	0.00	nd	(A108) 113	120		INICIA BAJA ALC, 120ACT.
529	05/07/99	06/07/99	131	24	7.15	amarillo paja	83.20	0.00	nd	nd	nd	0.0,2.57	Aph 7.60 SA
530	06/07/99	07/07/99	132	20'	nd	rosa oscuro	83.20	42.48	12.63	(A108) nd	50	0.0,2.82	10 SST. 5 SSV, Aph 7.53 SA
531	07/07/99	09/07/99	133	48	nd	rosa oscuro	83.20	24.86	16.22	109	27	nd	
533	09/07/99	12/07/99	134	72	nd	oro oscuro	83.20	6.39	17.38	112	11	nd	
536	12/07/99	13/07/99	135	24	7.48	rosa oscuro	83.20	39.42	21.55	92	12	0.0,2.57	
537	13/07/99	14/07/99	136	24	nd	rosa oscuro	84.02	36.41	14.88	99	46	0.0,2.57	INICIA CON MM AEROBIO
538	14/07/99	15/07/99	137	24	nd	rosa oscuro	84.02	36.18	16.55	(A112) 96	45	nd	
539	15/07/99	16/07/99	138	24	7.61	rosa oscuro	84.02	36.86	16.55	95	22	nd	A320 ALC, D381 ALC.
540	16/07/99	19/07/99	139	72	7.80	rosa oscuro	84.02	7.83	15.44	104	6	0.0,2.57	
543	19/07/99	20/07/99	140	24	7.72	rosa oscuro	84.02	34.25	22.66	122	21	0.0,3.71	
544	20/07/99	21/07/99	141	24	7.54	rosa oscuro	84.02	33.01	15.44	80	26	0.0,2.57	
545	21/07/99	22/07/99	142	24	7.60	rosa oscuro	81.33	33.82	15.99	(A101) 91	5	0.0,2.57	Aph 7.52, A 344 ALC, D394 ALC, ADQOT153
546	22/07/99	23/07/99	143	24	7.67	rosa oscuro	81.33	36.94	18.22	83	6	0.0,2.57	Aph 7.72, A381ALC, D406ALC
547	23/07/99	26/07/99	144	72	7.81	rosa oscuro	81.33	12.51	15.44	96	10	0.0,2.57	Aph 8.09, A369ALC, D394ALC
550	26/07/99	27/07/99	145	24	7.70	rosa oscuro	81.33	35.74	21.55	82	0	0	Aph 8.19, A369ALC, D381ALC
551	27/07/99	28/07/99	146	24	8.08	rosa oscuro	81.33	45.72	24.88	73	0	0	A pH8 42, A369ALC, D390 ALC.
552	28/07/99	29/07/99	147	24	7.67	rosa oscuro	81.33	44.06	26.55	85	12	0.0,2.57	Aph8 40, A381ALC, D381ALC
553	29/07/99	30/07/99	148	24	8.37	rosa oscuro	82.46	38.52	13.42	66	6	0.0,2.00	Aph8 27, A369ALC, D394ALC
554	30/07/99	02/08/99	149	72	8.05	paja claro	82.46	14.97	24.33	(A82) 99	20	0.0,2.57	Aph7 84, D418ALC
557	02/08/99	03/08/99	150	24	8.72	rosa oscuro	82.46	37.08	14.33	65	18	0.0,2.00	Aph8 65, A431ALC, D369ALC, DQOT129
558	03/08/99	04/08/99	151	24	7.85	rosa oscuro	82.46	48.41	15.44	70	14	0.0,2.00 cm CO ₂	Aph7.00, D369ALC
559	04/08/99	05/08/99	152	24	8.50	rosa oscuro	82.46	41.96	19.88	108	11	0.0,2.57	D333ALC
560	05/08/99	06/08/99	153	24	7.40	rosa oscuro	82.46	40.56	16.03	102	14	0.0,2.00	D258ALC, Aph 7.79 SA
561	06/08/99	09/08/99	154	72	8.10	paja claro	84.00	21.46	15.37	(A133) 122	12	0.0,2.00	Aph8 29, D308ALC
564	09/08/99	10/08/99	155	24	8.03	rosa oscuro	84.00	64.13	14.37	(A133) 144	11	0.0,2.00	Aph8 00, D197ALC
565	10/08/99	11/08/99	156	24	7.53	rosa oscuro	84.00	56.53	22.40	(A133) 129	6	0.0,2.00	Aph7 27, A405ALC, D394ALC
566	11/08/99	12/08/99	157	24	7.27	rosa oscuro	84.00	70.00	14.00	156	11	0.0,0.67	Aph7 51, A393ALC, D393ALC
567	12/08/99	13/08/99	158	24	6.61	rosa oscuro	84.00	70.45	26.33	(A129) 129	0	0	Aph7 19, A393ALC, D405 9ALC
568	13/08/99	16/08/99	159	72	8.60	rosa claro	27.81	23.79	24.70	(A124) 157	27	0.0,2.00	Aph6 85, A271ALC, D394ALC
571	16/08/99	17/08/99	160	24	7.03	rosa oscuro	27.81	23.27	29.03	(A83) 76	0	0	Aph7 04, A319ALC, D405ALC
572	17/08/99	18/08/99	161	24	6.98	rosa claro	27.81	21.99	26.03	(A72) 66	0	0	Aph7 17, A307ALC, D356 7ALC
573	18/08/99	19/08/99	162	24	7.24	rosa claro	27.81	22.74	17.70	(A58) 55	23	0.0,2.57	Aph7 29, A381ALC, D319ALC
574	19/08/99	20/08/99	163	24	7.18	rosa claro	27.81	18.41	6.13	(A63) 64	0	0	Aph7 46, A320ALC, D356ALC
575	20/08/99	23/08/99	164	72	7.10	paja claro	27.81	2.56	14.36	(A63) 63	0	0	Aph7 38, A234ALC, D369ALC
* SE DESCOMPUSO CALENTADOR DE FLUJO					MM = MEDIO MINERAL				ALC = ALCALINIDAD TOTAL			na = NO APLICABLE	
nd= NO DETERMINADO				DOO _c = DOO CENTRIFUGADA			ACT = ACETATO DE SODIO			SA sin ajustar			

TESIS
 FALLA DE ORGANO

TABLA 1. RESULTADOS DE LA OPERACIÓN DEL REACTOR ANAEROBIO EMPACADO PARA EL ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL COLORANTE AZO AZUL DISPERSO 79

DÍA DE OPERACION	FECHA DE CARGA	FECHA DE DESCARGA	CICLO	HORAS DE REACCIÓN	pH		COLOR EN DESCARGA	COLORANTE		AMINAS EN DESCARGA	ALCT		DQO _c		PRODUCCIÓN DE BIOGÁS DE mL	% DE METANO EN EL BIOGÁS Y % DE CO ₂	OBSERVACIONES
					A	D		A	D		A	D	A	D			
					mg/l	mg/l		mg/l	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l			
578	23/08/99	24/08/99	165	24	7.00	8.17	rosa-canela	27.81	3.51	15.70	219	286	45	36	5	nd	Todos igual con acetato de sodio 120 mg/L
579	24/08/99	25/08/99	166	24	7.35	7.39	rosa-canela	32.64	7.53	8.36	258	319	60	61	31	0.0,2.57	
580	25/08/99	26/08/99	167	24	7.32	7.31	rosa-canela	32.64	8.16	6.93	231	275	70	64	17	nd	
581	26/08/99	27/08/99	168	24	7.32	7.91	rosa-canela	32.64	2.06	4.70	231	165	74	44	0	0	
582	27/08/99	30/08/99	169	72	7.59	7.72	paja-claro	32.64	0.00	21.70	220	198	63	54	29	0.0,2.57	
585	30/08/99	31/08/99	170	24	7.90	8.16	rosa-claro	32.64	4.21	7.70	198	264	63	62	9	nd	
586	31/08/99	02/09/99	171	48		7.43	amarillo-paja	40.47	2.19	12.70		297	116	-	28	0.0,3.71	
588	02/09/99	03/09/99	172	24	7.30	7.61	rosa-claro	40.47	13.91	12.37	308	308	-	-	30	0.0,2.57	
NO SE ANALIZÓ CICLO 173																	
593	07/09/99	08/09/99	174	24	7.00	8.23	rosa-claro	40.47	14.60	8.03	310	330	63	47	0	0	
594	08/09/99	09/09/99	175	24	7.00	8.04	rosa-claro	42.87	13.39	3.57	330	330	63	37	0	0	D2 52N-NH ₃
595	09/09/99	10/09/99	176	24	7.30	8.30	rosa-claro	42.87	18.36	19.02	335	330	81	54	0	0	A1640007, 1.75S1.D1.4N-NH ₃
Del día 596 al 597 no se analizó descarga																	
598	12/09/99	13/09/99	177	24	7.30	8.23	amarillo-paja	42.87	13.00	12.66		330	67	58	20	nd	D1 4N-NH3.DOOT106
599	13/09/99	14/09/99	178	24	7.91	8.21	rosa-claro	42.87	16.08	14.48	220	330	67	65	14	0.0,2.00	
600	14/09/99	15/09/99	179	24	7.00	8.15	rosa-claro	42.87	14.01	14.00	225	335	70	39	21	0.0,6.84	
601	15/09/99	17/09/99	180	48	7.00	7.27	amarillo-paja	42.87	2.79	26.91	264	278	70	45	11	0.0,3.71	D1 96N-NH ₃
603	17/09/99	20/09/99	181	72	6.91	7.35	amarillo-paja	40.19	0.00	9.64	264	227	70	51	23	0.0,3.71	D0 84N-NH ₃
606	20/09/99	21/09/99	182	24	7.00	7.21	rosa-claro	40.19	12.72	9.64	264	259	70	40	17	0.0,3.71	D1 12N-NH ₃
607	21/09/99	22/09/99	183	24	7.13	7.65	rosa-claro	40.19	14.79	11.75	292	275	70	86R	14	0.0,3.14	DDQO; POR TRIPLICADO
608	22/09/99	23/09/99	184	24	7.13	7.60	rosa-claro	40.19	12.59	19.33	292	264	-	-	na	na	
609	23/09/99	24/09/99	185	24	7.13	7.73	rosa-claro	40.19	7.41	7.03	292	286	70	24	15	nd	
610	24/09/99	27/09/99	186	72	7.13	8.33	rosa-claro	40.19	0.00	9.36	292	275	70	37	13	0.0,3.14	
613	27/09/99	28/09/99	187	24	7.13	7.94	amarillo-paja	40.19	0.00	8.81	292	275	70	30	16	nd	
614	28/09/99	29/09/99	188	24	7.26	7.77	rosa-claro	51.33	0.00	11.77	220	231	95	37	14	nd	LOTE NUEVO AD79, SECADO 103°C POR 24 HORAS
615	29/09/99	30/09/99	189	24	7.03	7.47	rosa-claro	51.33	14.31	17.70	198	264	95	52	5	nd	ADQOT122, A1 82N-NH ₃ , A0 28N-ORG
616	30/09/99	01/10/99	190	24	7.50	7.49	rosa-claro	51.33	20.07	15.47	187	264	95	55	28	0.0,4.85	
617	01/10/99	04/10/99	191	72	7.20	7.40	amarillo-paja	51.33	2.05	20.29	214	253	95	77	28	nd	ADQOT102, D0.84N-ORG
620	04/10/99	05/10/99	192	24	7.54	7.61	rosa-claro	51.33	14.96	13.25	231	264	95	65	5	0.0,2.57	D0.14N-ORG
621	05/10/99	06/10/99	193	24	7.76	8.20	rosa-claro	51.33	14.06	21.03	236	253	95	75	na	nd	
622	06/10/99	07/10/99	194	48	7.00	7.12	amarillo-paja	51.17	2.30	21.03	236	253	-	nd	8	nd	
623	07/10/99	08/10/99	195	24	7.00	7.42	rosa-claro	51.17	2.43	10.66	253	231	95	74	25	0.0,3.14	
624	08/10/99	11/10/99	196	72	7.23	7.53	amarillo-paja	51.17	0.35	9.55	242	242	95	73	35	nd	
nd = NO DETERMINADO							MM = MEDIO MINERAL							na = NO APLICABLE			
A/D= ALIMENTACIÓN/DESCARGA																	
PICO = UNIDADES DE COLOR PICO																	

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TABLA 1. RESULTADOS DE LA OPERACIÓN DEL REACTOR ANAEROBIO EMPACADO PARA EL ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL COLORANTE AZO AZUL DISPERSO 79

DIA DE OPERACION	FECHA DE CARGA	FECHA DE DESCARGA	CICLO DE REACCION	pH		COLOR EN DESCARGA	COLORANTE		AMINAS EN DESCARGA	ALCT				PRODUCCION DE BIOGAS (ml)	% DE METANO EN EL BIOGAS y % DE CO ₂	OBSERVACIONES	
				A	D		A	D		A	D	A	D				
				mg/l	mg/l		mg/L	mg/L		mg/L	mg/L						
627	11/10/99	13/10/99	197	48	7.42	amarillo-paja	51.17	0.00	16.96		291	74	44	0	nd	DO ON-NO ₂	
629	13/10/99	15/10/99	198	48	7.57	rosa-claro	51.17	3.15	11.77	286	286	74	51	12	nd	DO ON-NO ₂	
631	15/10/99	18/10/99	199	72	7.64	7.74	amarillo-paja	51.17	0.00	7.37	286	165	74	43	4	nd	DO ON-NO ₂
634	18/10/99	20/10/99	200	48	6.56	6.94	amarillo-paja	51.17	0.29	18.07	209	242	74	53	27	nd	DO ON-NO ₂
636	20/10/99	22/10/99	201	48	6.75	7.02	amarillo-paja	50.82	0.25	14.73	319	187	74	54	9	nd	
638	22/10/99	25/10/99	202	72	6.63	7.40	amarillo-paja	50.82	0.00	12.14	242	nd	55		36	nd	
641	25/10/99	27/10/99	203	48	7.00	8.30	amarillo-canela	50.82	4.87	11.03	219	209	55		31	nd	AN-NH ₃ 3.64 DN-NH ₃ 3.08
643	27/10/99	29/10/99	204	48	7.25		amarillo-canela	50.82	2.44	7.69	220	275	55	47	11	nd	
645	29/10/99	31/10/99	205	48	7.56		amarillo-paja	50.82	0.00		270				25	0.0.3.14	CO ₂
650	03/11/99	04/11/99	206	24		7.75	amarillo-paja	0.00	0.00	2.21					8	nd	T reaccion 24h con D de AD79. D P/Co 107
651	04/11/99	05/11/99	207	24	6.75	7.33	amarillo-paja	0.00	0.00	3.35					9	nd	T reaccion 24h con D de AD79. D P/Co 38
652	05/11/99	08/11/99	208	72	7.28	7.69	amarillo-paja	75.72	0.00	8.07					26	nd	D P/Co 155
655	08/11/99	10/11/99	209	48	7.28	7.76	amarillo-paja	75.72	2.11	9.37					0	0	D P/Co 165
657	10/11/99	12/11/99	210	48	7.28	7.56	amarillo-paja	75.72		12.45					0	0	
659	12/11/99	15/11/99	211	72	7.01	7.48	amarillo-paja	75.72	0.00	11.75					27	0.0.3.71	
662	15/11/99	18/11/99	212	72	7.01	7.31	amarillo-paja	73.75	0.00	14.01					28	0.0.3.71	
670	23/11/99	26/11/99	213	72	7.07	7.11		73.75	1.00	14.12					nd	nd	
673	26/11/99	29/11/99	214	72	7.07	7.32		73.75	0.50	15.48					0	0	
676	29/11/99	01/12/99	215	48			D228	73.75	7.26						0	0	
678	01/12/99	03/12/99	216	48	7.83	7.48	D188	73.75	6.85	18.81					nd	na	
780	03/12/99	06/12/99	217	72	7.75	7.96		73.75	0.00	18.81					nd	na	
683	06/12/99	08/12/99	218	48	6.94	7.21	D137	73.75	0.00								
686	08/12/99	10/12/99	219	48				71.95	0.00						24		
690	13/12/99	15/12/99	220	48				71.95	4.92	14.37					24	0.2.82	
692	15/12/99	17/12/99	221	48				71.95	1.51	16.59					9	nd	
694	17/12/99	20/12/99	222	72				71.95	0.00	11.03					21	nd	
697	20/12/99	22/12/99	223	48	7.53		D256	71.95	0.00	22.14			128	9	nd	nd	
699	23/12/99	24/12/99	224	48				71.95	0.00	25.48			135	nd	nd	nd	
701	24/12/99	27/12/99	225	72	7.53	7.60		71.95	0.00	15.48			154	nd	nd	nd	
704	27/12/99	28/12/99	226	24	7.20	8.01	A768 D320	0.597	0.070	18.81			870	277	0	0	Textil directa; 5210 Cond;2640 SDT;2050 de
705	28/12/99	29/12/99	227	24	7.57	8.18		0.634	0.096	19.92			870	283	0	0	sulfatos y con acetato 114 mg/l;DCanela claro
706	29/12/99	30/12/99	228	24	7.35	8.78		0.551	0.132	18.81			870	310	5	1.2.57	DOO textil 997 A768 Pt-Co
707	30/12/99	03/01/00	229	72	7.44	7.99		0.602	0.138	19.92			870	220	9	1.2.57	D canela claro y olor a sulfuro
710	03/01/00	05/01/00	230	48	7.40	7.83	A708 D364	0.624	0.089	12.14			870	295	12	1.8.28	D canela claro y olor a sulfuro
712	05/01/00	06/01/00	231	24	7.25	7.75		0.624	0.103	15.48			870	265	7	1.1.8.86	D canela claro y olor a sulfuro
703	06/01/00	07/01/00	232	24	7.45	7.83		0.624	0.089	19.45			870	225	15	1.1.8.28	D canela claro y olor a sulfuro
714	07/01/00	10/01/00	233	72	7.20	7.47		0.671	0.159	28.19			870	150	20	0.0.8.28	D canela claro y olor a sulfuro
717	10/01/00	12/01/00	234	48	7.20	7.56	D300	0.671	0.113	38.81			870	170	30	0.0.8.86	D canela claro y olor a sulfuro
719	12/01/00	13/01/00	235	24	7.35	7.70	D320	0.671	0.138	26.58			870	240	25	0.0.8.28	D canela claro y olor a sulfuro
nd = NO DETERMINADO			A/D= ALIMENTACION/DESCARGA				na = NO APLICABLE										

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

198

TABLA 2. RESULTADOS DE LA OPERACIÓN DEL REACTOR AEROBIO EMPACADO PARA EL ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE AMINAS DE LA BIOTRANSFORMACIÓN ANAEROBIA DEL COLORANTE AZO AZUL DISPERSO 79.

DIA DE OPERACION	FECHA DE CARGA	FECHA DE DESCARGA	CICLO	HORAS DE REACCION	pH		COLORANTE		AMINAS			DOO _c		ALCT		U Pi-Co		OBSERVACIONES		
					A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D				
																			BANCOMER lodo esponjoso. IVL 311	
0	Arranque		0		7.49														BANCOMER 1975 DOOT 271 N-NH ₃ , pH 7.32	
1	08/09/99	09/09/99	1	24		8.04	14.86	0.00	8.03	0.00	47	35	330	330					Lodo arranque 2090DOOT. 142N-NH ₃ , 2.53O ₂ , SST3045, SSV2760	
2	09/09/99	10/09/99	2	24		8.26	13.39	0.00	3.57	nd	37	nd	286	341					7.53O ₂ , SST2180, SSV1870	
NO SE ANALIZO CICLO 3 Y 4																				
5	12/09/99	13/09/99	5	24		8.48	18.36	0.00	19.02	7.20	54	33		330					SST 20, SSV 9 A1 4N-NH ₃ , D0 0N-NH ₃	
6	13/09/99	13/09/99	6	12		8.79	0.00	0.00	12.66	6.30	58	35	330	308	145	127			A330ALC. D30BALC. D0 0N-NH ₃	
6	13/09/99	14/09/99	7	12		8.68	16.08	0.00	14.48	11.75	58	36	330	231	145	123			A330ALC. D231ALC. 8.03 O ₂ , D0 0N-NH ₃	
7	14/09/99	15/09/99	8	12		8.50	16.08	0.00	14.48	8.05	65	38	335	330	183	127			A335ALC. D330ALC. D0 0N-NH ₃	
8	15/09/99	15/09/99	9*	12		8.27	14.01	2.25	14.00	nd	54	45	335	286	175	130			A335ALC. D286ALC. D0 0N-NH ₃ , 12 HORAS SIN AIREAR	
9	15/09/99	17/09/99	10*	12		8.15	7.73	14.01	3.53	14.00	nd	54	45	335	264	175			SST 4, D1 68N-NH ₃ , 72 HORAS SIN AIREAR	
11	17/09/99	19/09/99	11	12		7.27	8.68	2.79	0.00	26.91	8.73	58	31	244	242				D0 0N-NH ₃	
13	19/09/99	20/09/99	12	12		7.27	8.56	2.79	0.00	26.91	6.00	65	33	244	237				D0 0N-NH ₃ , 6.37O ₂	
14	20/09/99	20/09/99	13	12		7.35	7.92	0.00	0.00	9.64	2.21	39	22	248	231				D0 0N-NH ₃	
14	20/09/99	21/09/99	14	12		7.35	8.21	0.00	0.00	9.64	2.96	45	26	226	209				D0 0N-NH ₃	
15	21/09/99	21/09/99	15	12		7.21	8.46	12.72	0.00	9.64	9.63	51	36	259	242	164	151			
15	21/09/99	22/09/99	16	12		7.21	8.42	12.72	0.00	9.64	7.81	40	30	259	264	163	134			59.65 mg/l AD79 ADICIONADO CONTRA 53.85 ADSORBIDOS. R. SATURADO
16	22/09/99	22/09/99	17	12		7.65	8.59	14.79	0.00	11.75	5.39	86	18	275	308	163	146			A PARTIR DEL 27/09/99 DOO _c CON CALIBRACION DE HACH
16	22/09/99	23/09/99	18	12		7.65	8.55	14.79	0.00	11.75	7.20	86	14	275	286	163	122			
17	23/09/99	23/09/99	19	12		7.65	8.35	14.79	0.00	11.75	3.73	86	13	275	275	163	143			
17	23/09/99	24/09/99	20	12		7.65	8.25	14.79	0.00	11.75	3.03	86	12	275	275	163	143			SST 3
18	24/09/99	25/09/99	21	12		7.73	8.64	7.41	0.00	7.03	7.00	24	20	286	297	137	171			
21	25/09/99	27/09/99	22	12*		7.73	8.36	7.41	0.00	7.03	nd	24	23	286	330	137	164			48 HORAS SIN AEREAR
21	27/09/99	27/09/99	23	12		8.33	8.66	7.41	0.00	9.36	9.30	37	31	275	275	134	107			
22	27/09/99	28/09/99	24	12		8.33	8.61	7.41	0.00	9.36	9.36	37	21	275	286	134	151			
22	28/09/99	28/09/99	25	12		7.94	8.69	0.00	0.00	8.81	6.95	30	28	275	286	163	153			
23	28/09/99	29/09/99	26	12		7.94	8.40	0.00	0.00	8.81	6.25	30	26	275	275	163	150			
23	29/09/99	29/09/99	27	12		7.77	8.65	0.00	0.00	11.77	10.47	37	35	231	264	123	135			
24	29/09/99	30/09/99	28	12		7.77	8.60	0.00	0.00	11.77	8.25	38	37	231	253	123	135			
25	30/09/99	30/09/99	29	12		7.47	8.57	14.31	0.00	17.70	15.47	52	37	264	264	161	131			
26	30/09/99	01/10/99	30	12		7.47	8.66	14.31	0.00	17.70	8.81	52	33	264	264	161	134			
27	01/10/99	03/10/99	31	24		7.47	8.60	20.07	0.00	15.47	14.36	55	44	264	253	175	155			D 0 0 N-NH ₃
28	03/10/99	04/10/99	32	24		7.49	8.50	20.07	0.00	15.47	10.47	55	51	264	264	175	163			D 0 0 N-NH ₃ , D 0 0 N-ORG
29	04/10/99	05/10/99	33	24		7.40	8.60	2.05	0.00	20.29	9.55	77	44	264	258	163	171			D 0 0 N-NH ₃ , A 1.26 N-NH ₃ , D 0 0 N-ORG
30	05/10/99	06/10/99	34	24		7.61	7.40	14.96	0.00	13.25	12.25	65	46	253	253	162	172			A 1 0 0 N-NH ₃ , 9.38 O ₂
31	06/10/99	07/10/99	35	24		7.12	8.27	14.96	0.00	21.03	12.70	75	53	264	253	162	182			Los nutrientes adicionados al biofiltro aerobio, aportan 0.42 mg/l de N-NH ₃
C. CENTRIFUGADA				AD ALIMENTACION/DESCARGA				* SE ENCONTRO SIN AEREAR												
nd NO DETERMINADO																				

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

200

ANEXO 2.

Tabla de Mc. Grady

Tabla para la lectura del Código del Número más probable (NMP) de Bacterias anaerobias, por el método de tubo múltiple.

A	B	A	B	A	B	A	B
000	0.0	203	1.2	400	1.3	513	8.5
001	0.2	210	0.7	401	1.7	520	5.0
002	0.4	211	0.9	402	2.0	521	7.0
010	0.2	212	1.2	403	2.5	522	9.5
011	0.4	220	0.9	410	1.7	523	12.0
012	0.6	221	1.2	411	2.0	524	15.0
020	0.4	222	1.4	412	2.5	525	17.5
021	0.6	230	1.2	420	2.0	530	8.0
030	0.6	231	1.4	421	2.5	531	11.0
100	0.2	240	1.4	422	3.0	532	14.0
101	0.4	300	0.8	430	2.5	533	17.5
102	0.6	301	1.1	431	3.0	534	20.0
103	0.8	302	1.4	432	4.0	535	25.0
110	0.4	310	1.1	440	3.5	540	13.0
111	0.6	311	1.4	441	4.0	541	17.0
112	0.8	312	1.7	450	4.0	542	25.0
120	0.6	313	2.0	451	5.0	543	30.0
121	0.8	320	1.4	500	2.5	544	35.0
122	1.0	321	1.7	501	3.0	545	45.0
130	0.8	322	2.0	502	4.0	550	25.0
131	1.0	330	1.7	503	6.0	551	35.0
140	1.1	331	2.0	504	7.5	552	60.0
200	0.5	340	2.0	510	3.5	553	90.0
201	0.7	341	2.5	511	4.5	554	160.0

Donde:

A: Código de la lectura de tubos múltiples

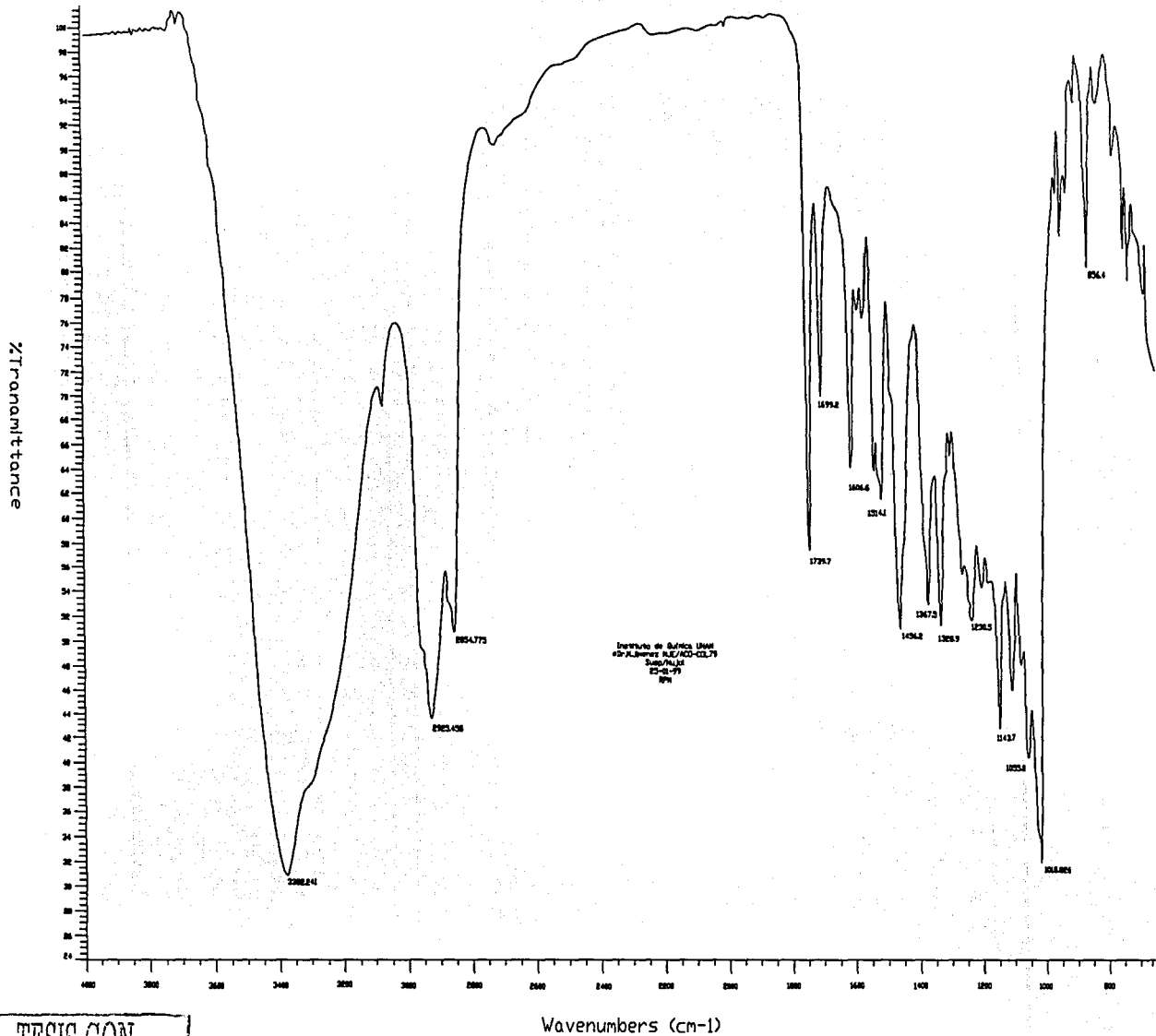
B: Número de bacterias

Fuente: Moreno, 1994.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO 3

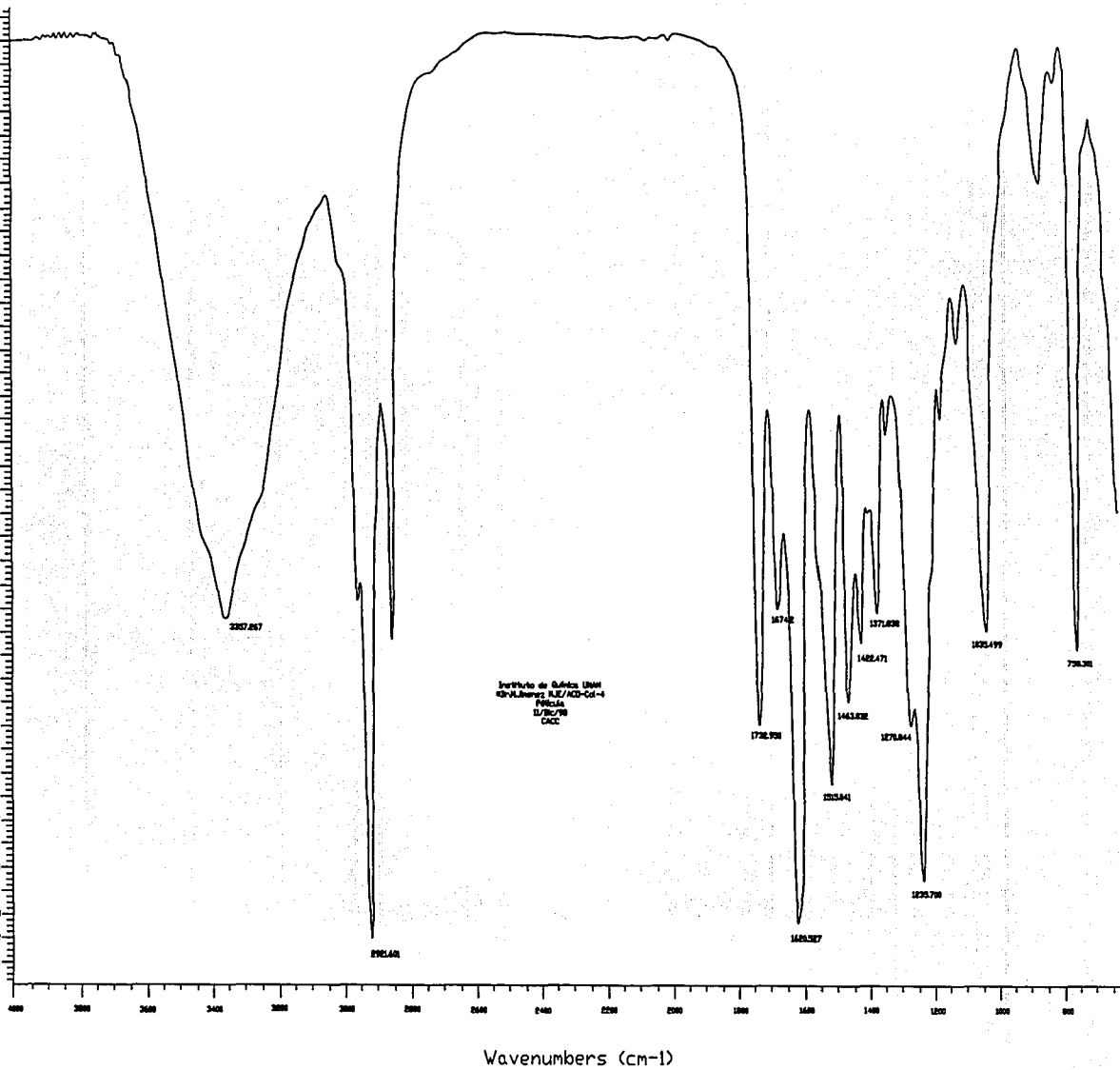
Espectros de infrarrojo en alimentación (influyente) y efluente del reactor anaerobio



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ALIMENTACIÓN DEL BIOFILTRO ANAEROBIO

% Transmittance



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

EFLUENTE DEL BIOFILTRO ANAEROBIO

ANEXO 4

CURVA DE CALIBRACIÓN DE GAS METANO

Para correr la curva de calibración de metano, se procede de la siguiente manera.

1.- Se hace una conexión con manguera látex a la línea del cilindro de metano. También se puede conectar un septo a la entrada del tanque y picar para obtener la muestra de metano.

2.- Introducir la manguera en un recipiente con agua, luego abrir un poco la llave del cilindro de metano para burbujear éste en el líquido.

3.- Tomar 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 ml de gas metano, utilizando una jeringa "Pressure loK", esto se hace picando el tubo látex y tomando el volumen correspondiente, luego se inyecta al cromatógrafo de gases y se mide la producción de metano.

También se puede tomar una muestra del gas metano directamente del tanque, si éste tiene septo sellador, entonces, se preparan tubos de vidrio de 15 ml con septo y con tapón de rosca, en donde se adicionan 5 ml de agua y se inyectan diferentes volúmenes de gas (0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 10 ml). Después, de estos tubos, se toma 0.1 ml de gas y se inyecta al cromatógrafo, entonces se mide la altura del pico de metano (o el área) producido. El primer pico que aparece en el cromatograma, corresponde al gas nitrógeno, el segundo al metano y el tercero al bióxido de carbono.

4.- Para cada volumen, se hacen al menos 5 inyecciones y se saca el promedio de al menos tres lecturas que tengan la mínima variación entre ellas.

5.- Para cada toma de muestra de gas metano, se considera la temperatura ambiente, ésta servirá para el calculo del número de moles de metano. Usualmente, como la curva se corre en un periodo determinado, la temperatura no sufre variación significativa.

Cálculo del número de moles de metano y trazado de la curva de calibración

6.- Con el volumen de metano inyectado y las condiciones de temperatura y presión a la que se corrió la curva de calibración, se hace uso de la ecuación de los gases ideales (ecuación 1):

$$PV = nRT$$

Ec. 1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El número de moles (n) se calcula a las condiciones ambientales a las que se lleva la prueba, que fueron: $P = 550 \text{ mm Hg}$ (0.724 atm), $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ($295 \text{ }^\circ\text{K}$) y $R = 0.082 \text{ l-atm}^\circ\text{K-mol}$.

7.- Una vez calculado el número de moles de metano, para cada volumen inyectado (ya considerado el FRV), se grafican las alturas correspondientes (o las áreas) que proporciona el cromatógrafo (eje Y) contra el número de moles (eje X) y se saca la ecuación que contiene la pendiente de la línea de regresión.

8.- Para calcular los moles de metano obtenidos en la muestra problema, se hace uso de la ecuación de la recta obtenida en el paso 7. Se despeja la variable (x), y se substituye la altura (o áreas correspondientes) (y).

9.- Conociendo los moles reales de metano producido, se calcula el valor de la actividad metanogénica.

La actividad metanogénica, se determina de igual manera para cada tipo de inóculo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXOS 5

PUBLICACIONES

a) Internacionales

- Moreno G., Cruz A. and Buitrón G. (1999). Influence of So/Xo ratio on anaerobic activity test, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 40, No. 8, pp. 9-15.
- Cruz A. and Buitrón G. (2000). Biotransformation of disperse blue 79 by an anaerobic sequence batch biofilter. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 42, Nos. 5, 6, pp. 317-320.
- Cruz A. and Buitrón G. (2000). Anaerobic decoloration of a textile effluent containing reactive azo dyes. Instituto Mexicano del Petróleo, *First international conference in petroleum biotechnology*, 21-23 february 2000, México city.
- Cruz A. and Buitrón G. (2000). Decoloration of a textile effluent containing reactive azo dyes using two king of anaerobic sludge. *1st World Congress of the International Water Association (IAW)*. Paris 2000, 3-7 July, pp. 161-163.
- Cruz A. and Buitrón G. (2001). Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 44, No. 4, pp. 159-166.

b) Nacionales

- Cruz A., Buitrón G y Illangovan K. (1996). Desarrollo de tecnología para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, *X Congreso nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Toluca, Mex., Febrero.
- Cruz A. y Buitrón G. (2001). Tratamiento de las aguas residuales de la industria textil. Problemática y Perspectivas. (Pendiente para publicar).
- Cruz A. y Buitrón G. (2000). Biodegradación del colorante azo azul disperso 79 mediante un proceso acoplado anaerobio/ aerobio. XII Congreso Nacional 2000, "Ciencia y Conciencia", compromiso Nacional con el medio ambiente. Del 21-24 marzo 2000, Morelia Michoacán. *Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. A.C. (FEMISCA)*, pp. 587-596.
- Cruz A. y Buitrón G. (2000). Biodegradación del colorante azo azul disperso 79 mediante un proceso acoplado anaerobio/aerobio. *Ingeniería y Ciencias Ambientales*, Núm. 48, Mayo- Junio, pp. 25-29.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN