

01177



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

***AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL DE UN PROCESO
ANAEROBIO-AEROBIO ACOPLADO PARA LA
DEGRADACIÓN DE EFLUENTES INDUSTRIALES***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)

P R E S E N T A:

I.Q. KARINA MINERVA MARTÍNEZ PÉREZ

TUTOR: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

UN/M
POSGRADO

MÉXICO, D.F.,

2005.

m346414



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Sitio donde se desarrolló el tema:

Coordinación de Bioprocesos
Ambientales del Instituto de Ingeniería
de la UNAM

JURADO

PRESIDENTE DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ

VOCAL DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

SECRETARIO DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

SUPLENTE DR. ALEJANDRO VARGAS CASILLAS

SUPLENTE DRA. MÓNICA ALICIA MERAZ RODRÍGUEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

AGRADECIMIENTOS

¶ A la máxima casa de estudios UNAM,
por abrirme sus puertas tanto en la vida
académica como cultural, social y
deportiva.

¶ Al Instituto de Ingeniería,
en donde viví grandes alegrías
y satisfacciones, además de
que me permitió conocer a
personas muy valiosas, a las
que siempre recordaré...

¶ A CONACYT y a DGEP
por la beca otorgada durante la
maestría.

¶ Esta tesis fue desarrollada con
financiamiento del proyecto
DGAPA UNAM (PAPIIT 102005).

¶ Al Dr. Germán Buitrón Méndez,
por la asesoría y el gran apoyo
brindado como mi director de
tesis.

¶ Un agradecimiento muy especial para
el Dr. Alejandro Vargas Casillas,
por haber compartido su tiempo y
conocimientos durante el desarrollo
de este proyecto.

DEDICATORIAS

Con todo mi cariño y admiración a mi
padre, el Dr. Alejandro Martínez,
quien siempre me ha brindado su
incondicional cariño y comprensión.

*A mis queridas hermanas,
Aideé y Diana y a mi abuelita,
quienes siempre me han
cumplido mis caprichos ...*

*Una dedicatoria muy especial a
mis grandes amigos, quienes
ocupan un lugar muy grande en
mi vida y precisamente no hay
necesidad de nombrarlos.*

*El sabio no dice nunca todo lo que piensa,
pero siempre piensa todo lo que dice*

Aristóteles

Índice

Índice	I
Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	IV
Resumen	V
Abstract	VI
Objetivos	VII
Hipótesis	VIII

Capítulo I.

Aspectos Básicos

1.1 Proceso Anaerobio	2
1.1.1 Etapas del Metabolismo Anaerobio	4
1.2 Proceso Aerobio	6
1.3 Proceso Anaerobio-Aerobio	9
1.4 Reactor Discontinuo Secuencial (SBR)	11
1.4.1 Problemas operativos en un SBR	13

Capítulo II

Automatización y control de los procesos de tratamiento de aguas residuales

2.1 Aspectos básicos sobre la teoría de control	14
2.2 Técnicas de estimación de variables de estado	15
2.3 Parámetros de control para reactores biológicos	17
2.3.1 Potencial óxido-reducción (ORP)	17
2.3.2 Respirometría	20
2.3.3 Concentración de oxígeno disuelto	20
2.4 Estrategias de control implementadas en un SBR	22

Capítulo III.

Metodología

3.1 Sistema piloto	24
3.2 Diseño experimental	26
3.2.1 Definición de variables	27
3.2.2 Aclimatación	27
3.2.3 Inóculo del sistema	27
3.2.4 Composición del influente	27
3.2.5 Nutrientes	28
3.3 Estrategia de operación	29
3.4 Estrategia de control	30
3.5 Técnicas de análisis	30
3.5.1 Determinación del p-nitrofenol	31
3.5.2 Determinación de fenol y metabolito	31
3.5.3 Determinación de la concentración del colorante naranja ácido 7	31

Capítulo IV

Resultados y su evaluación

4.1 Implementación de la estrategia aerobia	32
4.1.1 Etapa 1 Búsqueda de la variable de control	33
4.1.2 Etapa 2 Determinación del final de la etapa aerobia	34
4.1.3 Etapa 3 Implementación de la estrategia aerobia	35
4.1.3.1 Etapa Anaerobia	37
4.1.3.2 Etapa Aerobia	40

Capítulo V

Pruebas Exploratorias

5.1 Degradación del colorante naranja ácido 7	45
5.2 Degradación del 2,4-diclorofenol	49

Conclusiones	52
--------------	----

Referencias	54
-------------	----

Anexo	60
-------	----

Índice de Figuras

1.1 Bioquímica y microbiología de la digestión anaerobia	5
1.2 Etapas del catabolismo aerobio	7
1.3 Fases de operación del SBR	12
2.1 Diferentes comportamientos del ORP	18
2.2 Cinética típica de degradación del p-nitrofenol y las diferentes fases del algoritmo de control	19
3.1 Fotografía y esquema del reactor piloto	25
3.2 Esquema del diseño experimental	26
3.3 Duración de las fases del reactor SBR	29
4.1 Degradación del p-nitrofenol en un medio combinado anaerobio-aerobio	32
4.2 Comportamiento típico del potencial redox y el oxígeno disuelto durante la fase aerobia del reactor anaerobio-aerobio	33
4.3 Cinética del COT para una relación 1:20 en la fase aerobia	34
4.4 Comparación del porcentaje de remoción de COT para las relaciones probadas	34
4.5 Número de variables y parámetros del AUTODETECT	35
4.6 Pantalla inicial del AUTODETECT	36
4.7 Registro del potencial redox y su primera derivada con el AUTODETECT	37
4.8 Diagrama del flujo del algoritmo de control de la etapa anaerobia	38
4.9 Sub-etapas de la fase aerobia en el reactor SBR anaerobio	41
4.10 Cambios observados en el ORP durante la fase aerobia en diferentes ciclos	41
4.11 Diagrama de flujo del algoritmo de control de la etapa aerobia	42
4.12 Cinética típica del comportamiento del COT, el ORP y $dORP/dt$	43
4.13 Aspecto del agua residual sintética al inicio y en el efluente	44
4.14 Barrido de las muestras tomadas al reactor anaerobio-aerobio para un efluente de 25 mg/L de p-nitrofenol y una relación molar sustrato-cosustrato 1:20	44
5.1 Evolución del potencial redox y del COT durante un ciclo típico (3 g/L SSV)	47
5.2 Espectro del UV-Vis para las muestras del reactor tomadas al inicio del ciclo (1), al final de la etapa anaerobia (2) y aerobia (3)	48

5.3 Aspecto del agua residual sintética de muestras filtradas tomadas del reactor durante la reacción anaerobia	49
5.4 Comportamiento del ORP durante la biodegradación del 2-4 diclorofenol	50
5.5 Seguimiento del metabolito y mezcla de fenol en la etapa anaerobia y aerobia	50
5.6 Comportamiento del ORP en varios ciclos de reacción durante la etapa anaerobia	51
5.7 Comportamiento del ORP en varios ciclos de reacción durante la etapa aerobia	51

Índice de Tablas

1.1 Condiciones óptimas para el tratamiento anaerobio	2
1.2 Estudios de biodegradación en un sistema de secuencias anaerobio-aerobio	10
2.1 Principales técnicas de estimación de variables de estado	16
3.1 Características del equipo	24
3.2 Condiciones iniciales del reactor SBR	27
3.3 Condiciones de operación del reactor para los tres diferentes sistemas	28
5.1 Tiempos de degradación del colorante naranja ácido 7 y concentración del COT	46
5.2 Tiempos promedio de operación y porcentajes de remoción del reactor SBR	47

Resumen

La combinación de un proceso anaerobio-aerobio puede ser una alternativa viable para compuestos difíciles de biodegradar por métodos convencionales. Sin embargo, son necesarias, además de procesos de tratamiento eficaces, estrategias y variables de control adecuadas, eliminando la necesidad de mediciones frecuentes en equipos costosos y aumentando la eficiencia del proceso.

Buitrón *et al.* (2003), demostraron que es posible controlar la fase anaerobia de un proceso acoplado anaerobio-aerobio mediante el potencial redox (ORP), empleando el p-nitrofenol como compuesto modelo a degradar.

El objetivo de esta tesis fue acoplar una estrategia de control en la fase aerobia del reactor anaerobio-aerobio para obtener un proceso completamente automatizado, teniendo como variable de control el potencial redox y como variable de respuesta el carbono orgánico total (COT). El algoritmo de control fue denominado AUTODETECT, el cual operó exitosamente. Las eficiencias de remoción del COT resultaron alrededor del 90%, esto es, una mineralización casi completa del tóxico. El reactor operó con 2500 mg SSV/L y 25 mg/L de p-nitrofenol como compuesto modelo a degradar. Se utilizó ácido propiónico como cosustrato en relaciones molares 1:20, 1:40 y 1:75 para verificar la robustez del algoritmo al realizar variaciones en el influente.

Se realizaron estudios con dos diferentes sustratos como pruebas exploratorias, el primer compuesto fue el 2-4 diclorofenol, con el cual no se obtuvieron resultados satisfactorios debido a que se presentó una inhibición de los microorganismos por la acumulación de un metabolito generado en la fase aerobia. En el segundo caso los experimentos se llevaron a cabo con agua residual sintética con el colorante naranja ácido 7 (NA7) como compuesto modelo a degradar y glucosa como cosustrato en relación molar 1:40 y 1:20 respectivamente (sustrato/cosustrato). Este efluente fue modelo de un agua residual de la industria textil. La estrategia establecida detectó una inflexión en el potencial durante la etapa anaerobia indicando el final de la reacción. La eficiencia de remoción del carbono orgánico total (COT) al final de la reacción anaerobia-aerobia fue del 80 al 90%.

Abstract

The automation and control of an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor (SBR) for the degradation of *p*-nitrophenol is described in this work. Buitrón *et al.* (2003) demonstrated that it is possible to control the anaerobic phase of an anaerobic-aerobic process using the on-line measurement of oxidation-reduction potential (ORP) using a suitable control algorithm. In this study, another strategy for the control of the aerobic stage was added to this system, accomplishing full automation of the reactor. The oxidation-reduction potential was used as unique control variable and the total organic carbon (TOC) as the response variable. For operation of the reactor, 2500 mg VSS/L were used to biodegrade 25 mg/L of *p*-nitrophenol as the model compound. Propionic acid was used as co-substrate in molar relationships of 1:20, 1:40 and 1:75. Efficiencies greater than 90% for the removal of TOC were obtained, implying that mineralization of the toxic compounds was almost complete.

The degradation of a mono azo dye in an automated and controlled anaerobic-aerobic sequencing batch reactor (SBR) also it is described in this work. The experiments were conducted with a synthetic wastewater containing acid orange 7 (AO7) as the model compound to degrade and glucose and propionic acid as the cosubstrates in a molar relationship 1:40 (substrate/cosubstrate). It was possible to control the anaerobic stage, using the redox potential (ORP) as the only control variable. The strategy detects an inflexion point in the ORP, indicating the end of the anaerobic reaction. The efficiency of removal of total organic carbon (COT) was from the 80 to 90%. Azo dye was removed in 85% in the anaerobic stage.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar el funcionamiento de un sistema anaerobio-aerobio automatizado y controlado para el tratamiento de aguas residuales tóxicas.

Objetivos Particulares

Seleccionar una estrategia de control para la etapa aerobia y acoplarlo a la estrategia de control anaerobia existente

Evaluar el sistema anaerobio-aerobio en un reactor SBR controlado por la combinación de las estrategias de control anaerobio-aerobio

Evaluar el sistema anaerobio-aerobio en un reactor SBR para la degradación del 2-4-diclorofenol y del colorante naranja ácido 7 como compuesto modelo de diferentes efluentes industriales.

Hipótesis

Se puede controlar y automatizar el sistema acoplado anaerobio-aerobio en un reactor SBR a través de la medición en línea del potencial de oxido-reducción (ORP), con altas eficiencias de remoción como carbono orgánico total (COT).

I

Aspectos Básicos

Las aguas residuales generadas en el sector de la industria química generalmente contienen una gran variedad de compuestos tóxicos a diferentes concentraciones, por lo que es necesario la selección y aplicación de un tratamiento adecuado para removerlos (Buitrón *et al*, 2002 a).

En general, existen dos tipos de sistemas para el tratamiento de aguas residuales: los sistemas que emplean procesos fisicoquímicos y los que se sustentan en procesos biológicos. Los sistemas fisicoquímicos, suelen ser ineficaces en la degradación de los contaminantes. Además, los costos de instalación, operación y mantenimiento son altos y en la mayoría de las veces es necesario realizar un postratamiento para los desechos que generan. Los segundos se utilizan cuando los principales componentes contaminantes son biodegradables, en cuyo caso la materia orgánica es utilizada como alimento por los microorganismos presentes en tanques o reactores.

Existen procesos anaerobios, aerobios, o acoplados anaerobio-aerobios, siendo los últimos una alternativa viable para compuestos difíciles de biodegradar por únicamente procesos aerobios o anaerobios (Melgoza y Buitrón; 2002 b). Sin embargo, son necesarias además de procesos de tratamiento eficaces, estrategias y variables de control adecuadas, eliminando la necesidad de mediciones frecuentes en equipos costosos y aumentando la eficiencia del proceso.

1.1 PROCESO ANAEROBIO

El tratamiento anaerobio es un proceso para la biodegradación de la materia orgánica presente en el agua residual. Se caracteriza por llevarse a cabo en ausencia de oxígeno, por la producción de biogás y una cantidad pequeña de nueva biomasa por medio de un proceso complejo el cual involucra distintas poblaciones bacterianas. El biogás consiste principalmente de un 65-70% de metano (CH_4), 25-30% de dióxido de carbono (CO_2), y menos del 1% de pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno (H_2S). (Noyola, 1990)

Para el tratamiento anaerobio óptimo, se deben tener en cuenta las demandas microbiológicas tales como temperatura, pH, nutrientes, sustancias tóxicas y otros factores del medio ambiente. La siguiente tabla muestra algunas condiciones para obtener un adecuado tratamiento anaerobio.

Tabla 1.1 Condiciones óptimas para el tratamiento anaerobio (Romero, 2002)

PARÁMETRO	CONDICIÓN
Bacterias	Equilibrio dinámico entre metanogénicas y no metanogénicas
Temperatura	Intervalo mesofílico=29-38°C Intervalo termofílico=49-57°C
Medio	Anaerobio. Oxígeno disuelto OD=0
Nutrientes	N, P, trazas de Ca, Mg, Fe, K, Ni, Co
DBO/N/P/S=800/7/1/1	Para residuos con DQO>2500mg/l
DBO/N/P/S=300/7/1/1	Para residuos con DQO<2500mg/l
pH	Óptimo 7.0-7.2 (Intervalo-6.6-7.6)
Composición del gas	65-70% de metano
Alcalinidad	1000-5000mg/l
Ácidos Volátiles	<500mg/l-ácido acético
ORP	-490 a -550mV

El proceso de digestión anaerobia presenta diversas ventajas. Las bacterias anaerobias son capaces de biotransformar en biogás a la mayoría de las sustancias orgánicas presentes; la formación del lodo es mínima y las demandas de nutrientes son muy bajas; además la producción de biogás permite al proceso generar una energía que puede ser utilizada para la combustión en calderas de vapor, combustible de motores entre otros sustituyendo al gas natural. Lo anterior reduce en gran medida los costos de operación comparados con el gran consumo de energía de los procesos aerobios. Por otra parte los lodos generados pueden ser utilizados como fertilizantes de suelos sin un tratamiento posterior (Jiménez, 2001). Sin embargo, las aguas residuales tratadas por digestión anaerobia suelen conservar considerables concentraciones de materia orgánica, problema que puede ser resuelto si se le acopla un reactor aerobio para completar la biodegradación. En resumen se pueden citar las siguientes ventajas y algunos inconvenientes que presenta la digestión anaerobia:

Ventajas

- Bajo consumo de energía (no necesita aeración).
- Costos de operación bajos debido al ahorro considerable en los procesos de manejo y evacuación del exceso de lodo y menor requisito de nutrientes (N y P, principalmente).
- Requerimientos nutricionales bajos.
- La biomasa puede permanecer mucho tiempo en ausencia de sustrato sin perder su actividad metabólica.
- Es posible la recuperación de energía debido al metano generado.
- Baja producción de lodo.
- Alta capacidad de adaptación de microorganismos a diferentes tipos de agua residual.

Desventajas

- Para obtener grados altos de tratamiento requiere temperaturas altas
- El medio es corrosivo
- Tiene riesgos de salud por H₂S
- Puede presentar olores desagradables por H₂S, ácidos grasos y amidas.
- El compuesto no es completamente mineralizado

A partir de los años 70, los sistemas anaerobios se han estudiado y comenzado a implementarse en la industria debido a las grandes ventajas que proporciona. Además de que representa económicamente una solución viable para las aguas residuales con altas concentraciones de materia orgánica.

1.1.1 ETAPAS DEL METABOLISMO ANAEROBIO

La producción de biogás es el resultado de la actividad metabólica de diversos grupos bacterianos mediante diferentes procesos de conversión, incluidos en cuatro etapas como se explica a continuación (Noyola 1990) (fig. 1.1):

1. Hidrólisis de proteínas y carbohidratos
2. Fermentación de azúcares y aminoácidos
- Acetogénesis {
 3. Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes
 4. Oxidación anaerobia de intermediarios como ácidos grasos volátiles (AGV)
- Metanogénesis {
 5. Conversión de acetato en metano
 6. Conversión de hidrógeno a metano.

- a) **ETAPA DE HIDRÓLISIS (RUPTURA, ETAPA 1A, 1B, 1C):** En esta etapa se lleva a cabo la ruptura de grandes moléculas (proteínas, carbohidratos, lípidos) a través de enzimas extracelulares secretadas por los microorganismos a compuestos más simples (azúcares, aminoácidos y ácidos grasos). La hidrólisis es, por tanto, el primer paso necesario para la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos. La etapa hidrolítica puede ser la etapa limitante de la velocidad del proceso global, sobre todo en el caso de residuos con alto contenido en sólidos, o sustratos con baja capacidad de solubilización.
- b) **FERMENTACIÓN (ETAPA 2 Y 3).** En esta etapa intervienen las bacterias formadoras de ácidos grasos volátiles. Estas bacterias pueden ser anaerobias estrictas o facultativas. Fermentan la glucosa para producir dióxido de carbono, hidrógeno y una mezcla de ácido acético, propiónico y butírico.
- c) **ETAPA DE ACETOGÉNESIS (ETAPA 4)** (o producción de ácido acético). En este paso intervienen las bacterias obligadas productoras de hidrogeno (OHPA por sus siglas en inglés, Obligate Hydrogen Producing Acetogen). Durante esta fase los productos de la fermentación son convertidos en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono por las bacterias. Estas realizan la oxidación anaerobia de los ácidos grasos de cadena larga y alcoholes, mediante un proceso conocido como β -oxidación; así como la oxidación anaerobia de productos intermediarios como los ácidos grasos volátiles (AGVs) a excepción del acetato.
- d) **ETAPA DE METANOGÉNESIS (ETAPA 5 Y 6).** En esta etapa las bacterias metanógenas llevan a cabo la producción de metano por medio de la conversión de acetato y de la reducción del dióxido de carbono con el hidrógeno.

100% DQO

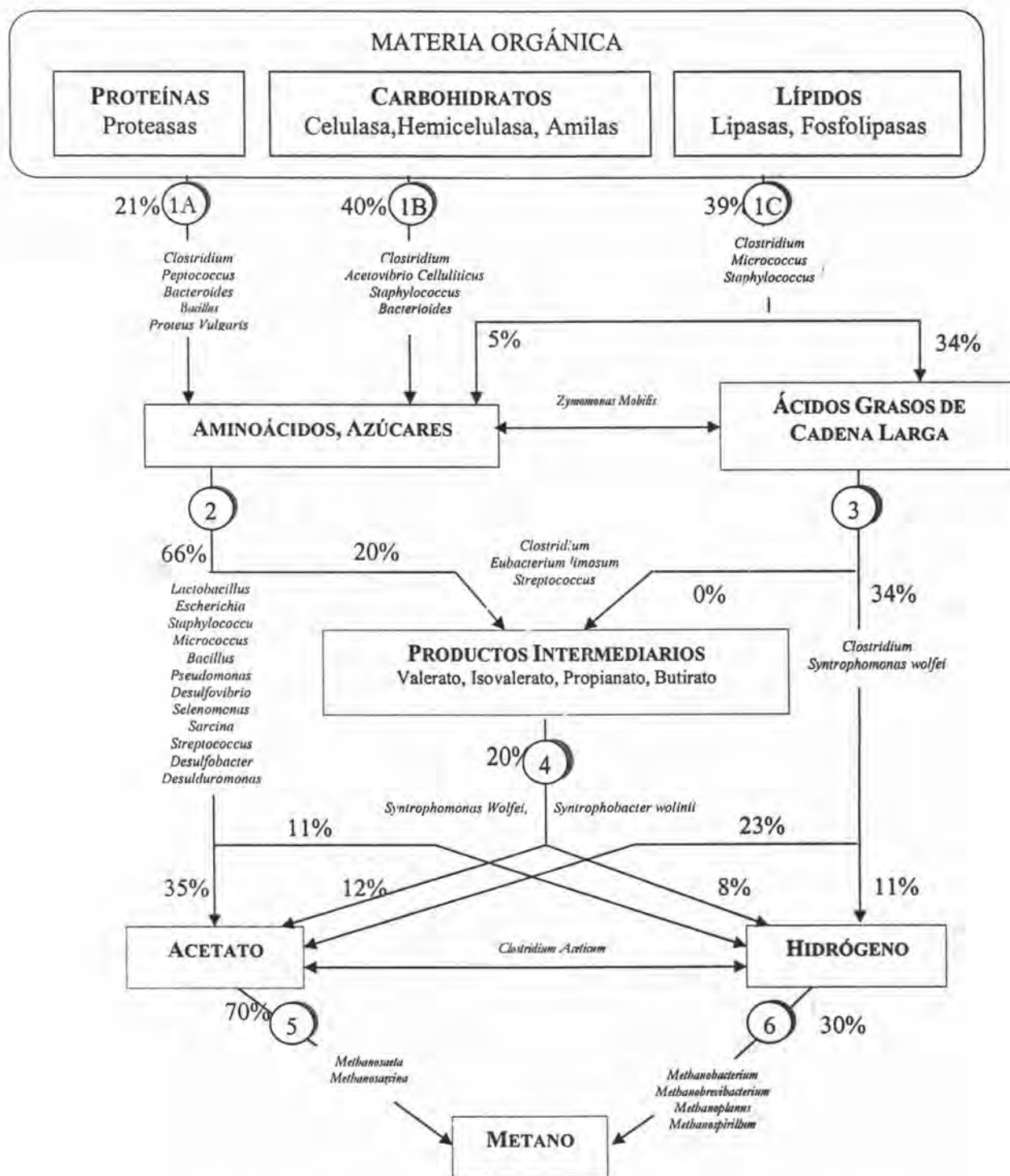
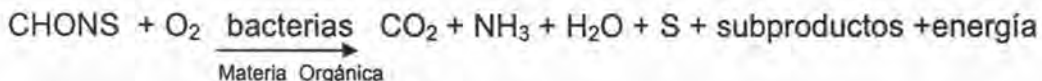


FIG. 1.1. Bioquímica y microbiología de la digestión anaerobia (Lester, 1987 y Noyola, 1990)

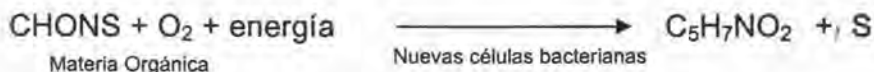
1.2 PROCESO AEROBIO

Los procesos biológicos aerobios se caracterizan por las reacciones de oxidación biológica en las cuales el oxígeno molecular es el aceptor final de electrones, siendo el proceso por el cual se transportan electrones del donante oxidable al oxígeno molecular para obtener la energía requerida para el crecimiento de los organismos aerobios. El oxígeno molecular libre es transferido al sustrato (materia orgánica), ocurriendo la oxidación o mineralización del residuo. La reacción es muy eficiente porque libera grandes cantidades de energía, la cual es utilizada preferentemente por la biomasa en la síntesis. Los residuos de dicho catabolismo son además compuestos estables de bajo contenido energético. En ausencia de materia orgánica, el tejido celular es respirado endógenamente y convertido en productos gaseosos y en energía para mantenimiento. Las reacciones esenciales del metabolismo aerobio son las siguientes (Rittmann y McCarty, 2001; Romero 2002):

Catabolismo (oxidación o descomposición)



Anabolismo (síntesis o asimilación)



Autólisis (respiración endógena o autooxidación)



El catabolismo aerobio se puede dividir principalmente en tres etapas: hidrólisis, formación de acetil coenzima A (CoA), y la oxidación del acetil CoA. A continuación se da una breve explicación de cada una de ellas:

Etapa 1 Hidrólisis. Principalmente se degradan moléculas grandes y complejas a sus unidades básicas (ácidos grasos y glicerina; glucosa pentosas y hexosas entre otros azúcares y aminoácidos) liberando energía para las células.

Etapa 2 Formación de Acetil CoA. Las estructuras generadas en la etapa anterior son transformadas en compuestos más simples, convirtiéndose los ácidos grasos y los aminoácidos en acetil-CoA, que es un complejo de coenzima A con ácido acético, y los azúcares en gliceraldehído-3-fosfato y piruvato que también pueden ser convertidos en acetil-CoA.

Etapa 3 Oxidación del Acetil CoA. En presencia de oxígeno la célula realiza el ciclo de los ácidos tricarbóxicos a través de la oxidación de la acetil CoA obteniendo como productos finales CO_2 y H_2O y liberación de electrones. Durante esta etapa se genera la mayor cantidad de energía que es utilizada por las células.

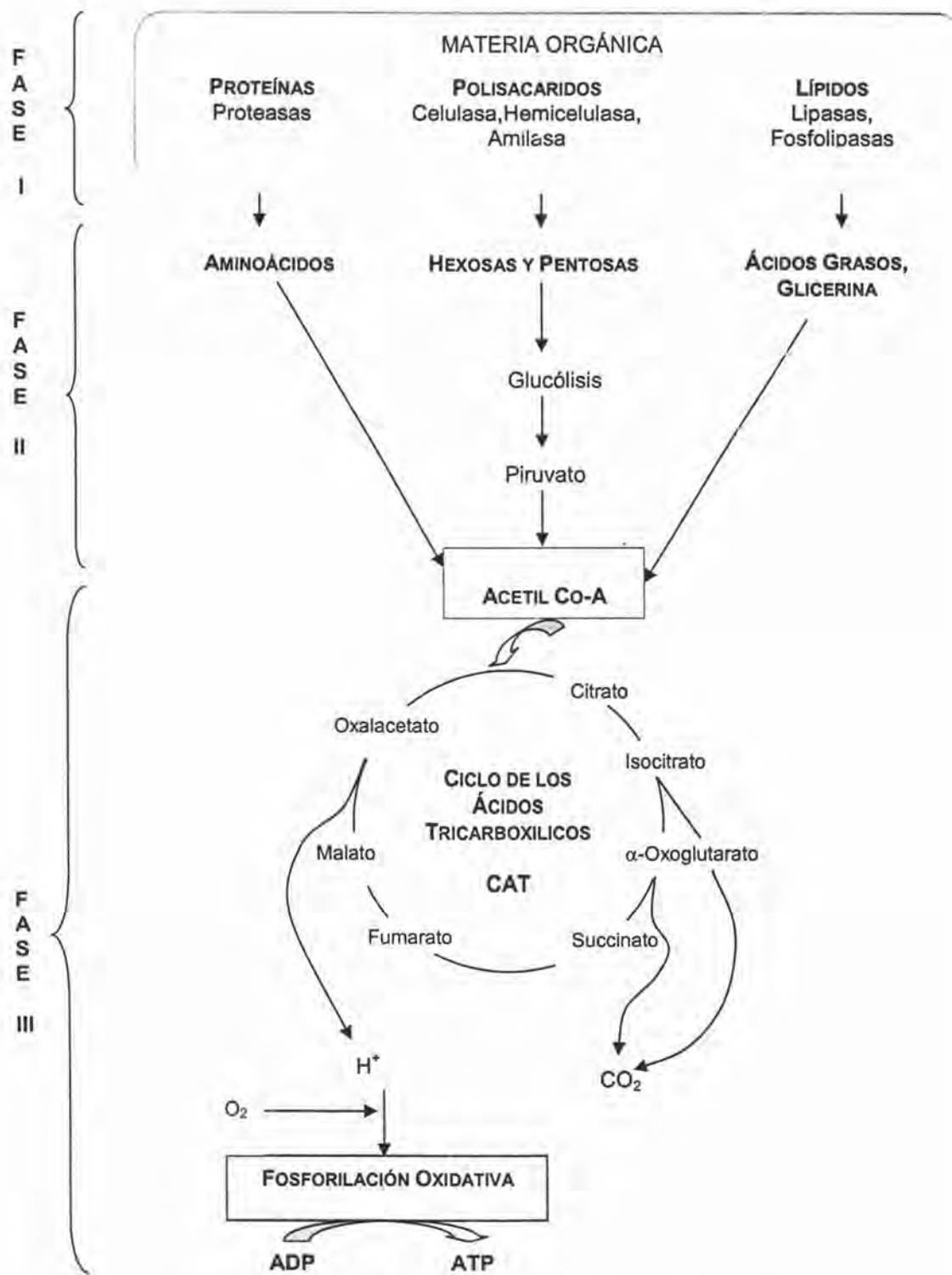


Fig. 1.2 Etapas del catabolismo aerobio (Stryer, 1995)

Los procesos biológicos aerobios presentan las siguientes ventajas y desventajas:

Ventajas

- Tiempos de residencia bajos, por lo tanto el costo de inversión en el volumen del reactor es menor.
- Alta remoción de DQO
- Mineralización de compuestos tóxicos biodegradables
- Ausencia de olores

Desventajas

- Generación de grandes cantidades de biomasa, entre cinco a diez veces mayor que en lo anaerobios, lo que involucra problemas de disposición y tratamiento de los lodos de purga.
- No sirven para cargas orgánicas muy altas
- Altos requerimientos energéticos por el suministro de oxígeno y el mezclado.

1.3 PROCESO ANAEROBIO-AEROBIO

Los procesos de tratamiento biológico anaerobio y aerobio convencionales pueden ser combinados acoplando ambientes anaerobios-aerobios secuenciales en unidades separadas o integrados en un reactor, para remover compuestos químicos orgánicos tóxicos del agua residual ya que en muchos casos es la única forma de mineralizar estos compuestos para dar cumplimiento a la normatividad ambiental cada vez más estricta tendiente a la reducción de toxicidad de los efluentes (Melgoza y Buitrón, 2002 b).

Generalmente este tipo de tratamientos se aplican a aguas residuales con altas concentraciones de materia orgánica, las cuales no pueden ser tratadas únicamente por el proceso anaerobio. La aplicación práctica del tratamiento anaerobio ha sido impedida por la presencia de algunas sustancias problemáticas difíciles de biodegradar, tales como el o-cresol, fenoles, compuestos nitroaromáticos, entre otros (Stephenson *et al.*, 1999). Los efluentes tratados por vía anaerobia requieren de un postratamiento (generalmente aerobio) ya que conservan materia orgánica y la falta de oxígeno disuelto provoca que no pueda ser biodegradada en la mayoría de los casos.

El proceso anaerobio-aerobio puede ser llevado a cabo en unidades separadas, como una secuencia de fases anaerobio-aerobio, como un SBR, por intervalos estratificados en un medio aerobio sobre uno anaerobio como las lagunas facultativas; y por acoplamiento de medios aerobios y anaerobios (Stephenson *et al.*, 1999).

Los estudios mostrados en la tabla 1.2 muestran que los sistemas acoplados anaerobio-aerobio pueden ser una alternativa viable para la biodegradación de compuestos xenobióticos difíciles de tratar en las aguas residuales industriales. Algunas de las ventajas que presenta el sistema combinado comparado con los procesos convencionales son las siguientes

Ventajas

- Alta remoción de contaminantes
- Eliminación de postratamientos
- Generación de metano, aprovechable como combustible
- Costos de operación y mantenimiento menores que un proceso aerobio o anaerobio
- Se obtiene una mayor degradación de xenobióticos debido a que se obtiene una etapa reductiva en el anaerobio y una oxidativa subsiguiente, lo que permite la mineralización del compuesto

Tabla 1.2. Ejemplos de estudios de biodegradación en un sistema de secuencias anaerobio-aerobio

COMPUESTO TÓXICO	PRODUCTO EN EL SISTEMA ANAEROBIO	PRODUCTO EN EL SISTEMA AEROBIO	REFERENCIA
2,4,6-triclorofenol	4-clorofenol	Mineralización Eliminación	Armenante, et al. 1999
Agua residual de la industria farmacéutica	Conversión de grupos nitro aromáticos a aminas	Mineralización	Buitrón, et al., 2002 b
Remoción de materia orgánica	Metanogénesis y Desnitrificación	Nitrificación y oxidación del carbón orgánico	del Pozo y Diez, 2003
Colorantes Azo	Aminas aromáticas Remoción del color	Mineralización	Sponza, e Isik, 2002
Colorante Rojo Directo 28	Remoción de color Aminas aromáticas (benzidina)	Mineralización	Sponza e Isik, 2005 a
2-4-Diclorofenol	Decloración	Mineralización	Sponza y Uluköy, 2005
p- nitrofenol	p-aminofenol	Mineralización	Sponza y Kuşçu 2005
Negro Directo 38 (DB38)	Remoción de color Producción de aminas	Mineralización	Sponza e Isik, 2005 b
Bifenilos Policlorados (PCB)	Deshalogenación	Mineralización	Borja <i>et al.</i> , 2005;
Colorantes Azo	Aminas aromáticas Remoción de color	Mineralización y en algunos caso remoción de color	Van der Zee y Villaverde 2005
Tratamiento de agua residual de rastro	Desnitrificación	Nitrificación y remoción de materia orgánica	Del Pozo y Diez, 2005
Tratamiento de agua de la industria textil	Decoloración	Remoción de DQO	Kapdan y Alparslan, 2005
Triclorotolueno (TCT)	Tolueno y ácidos grasos volátiles	Mineralización	Sponza y Atalay, 2005

COMPUESTO TÓXICO	PRODUCTO EN EL SISTEMA ANAEROBIO	PRODUCTO EN EL SISTEMA AEROBIO	REFERENCIA
Aroclor 1242	Decloración	Gran porcentaje de mineralización	Tartakovsky <i>et al.</i> , 2001
Herbicida 2,3,6 ácido triclorobenzoico (2,3,6-TBA)	2,5-triclorobenzoato y radicales Cl ⁻	Mineralización, dependiendo de la concentración de oxígeno disuelto	Gerritse y Gottschal, 1992
Aguas residuales de granjas de porcinas	Desnitrificación	Remoción de carbón orgánico y oxidación de amonio. Nitrificación	Bernet <i>et al.</i> , 2000.

1.4 REACTOR DISCONTINUO SECUENCIAL (SBR)

Los sistemas tradicionales de flujo continuo, tales como el proceso de lodos activados, tienen grandes dificultades para alcanzar los estándares estipulados en cuestión de normatividad. El tratamiento biológico de compuestos químicos complejos es particularmente difícil debido a la inhibición y/o a la toxicidad de éstos (Venkata *et al.* 2005). Un reactor discontinuo secuencial (SBR) es una solución ante este tipo de problemas gracias a su flexibilidad de operación, que deriva de la posibilidad de ajustar la duración de sus fases (Cohen, *et al.*, 2003). Otras de las ventajas de los SBRs, son las siguientes:

- Favorece un consorcio de microorganismos estable y con altos rendimientos.
- Flexibilidad en su operación. Es posible manipular el reactor en caso de error, a través del tiempo de reacción (Melgoza, 2002a).
- Bajos costos de inversión y mantenimiento comparados con los reactores de flujo continuo, el mismo tanque sirve de reactor y de sedimentador. (Mace y Mata-Alvarez, 2002)
- Requerimientos mínimos de espacio (Akin y Ugurlu, 2005)
- Elimina la necesidad de bombas y tuberías para la recirculación de lodos activados.
- Mayor control sobre el crecimiento de organismos filamentosos y disminución de problemas de sedimentación (Mace y Mata-Alvarez, 2002).
- La concentración de lodos es fácilmente controlada.
- No es necesario el lavado de la biomasa

Un SBR opera generalmente en cinco fases bien definidas, llenado, reacción, sedimentación, decantación y tiempo muerto (Akin y Ugurlu, 2005):

- a) **Llenado.** Adición del sustrato y nutrientes al reactor
- b) **Reacción.** Los microorganismos en suspensión dentro del reactor (lodos activados) mineralizan los componentes tóxicos del agua residual
- c) **Sedimentación.** Separación de la biomasa del licor tratado
- d) **Vaciado.** Descarga del agua clarificada
- e) **Tiempo Muerto.** Permite ajustar tiempos de reacción

A continuación se muestra en forma esquemática las etapas del SBR, la cual conforman el llamado ciclo de operación.

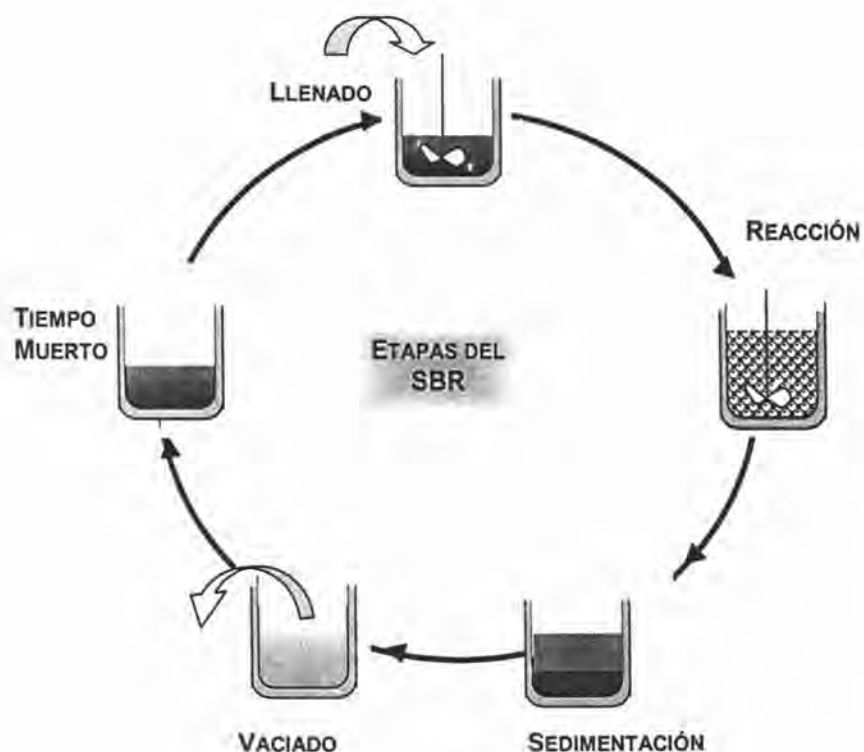


Fig. 1.3 Fases de operación del SBR

1.4.1 PROBLEMAS OPERATIVOS EN UN SBR

En un reactor SBR, la determinación de la duración óptima de cada fase es una tarea difícil. Generalmente, cada etapa es de duración fija basada en la experiencia del operador. Este logro es de uso limitado, debido a que sólo representa condiciones óptimas para un influente de composición específica (Buitrón *et al*, 2002 a). Cuando un SBR carece de estrategias de control pueden surgir los siguientes problemas operativos (Moreno y Buitrón 2002):

1. **Inhibición.** Necesidad de aclimatación para hacer la biomasa biodegradable, y fijar los tiempos de reacción suficientemente largos para asegurar la mineralización del tóxico.
2. **Choques de Concentración.** Si las concentraciones del tóxico son muy altas la biomasa puede verse seriamente afectada en sus características poblacionales y fisiológicas e incluso morir. En presencia de variaciones inusuales de concentración, el tiempo de degradación se incrementa y es posible que no se lleve a cabo la degradación completa, debido a que el tiempo de reacción es fijo.
3. **Desaclimatación.** Disminución de la capacidad de biodegradación de los microorganismos a causa de ayunos (ausencia de sustrato tóxico por largos períodos), provocados por los tiempos de reacción muy largos fijados para asegurar la degradación completa del sustrato.
4. **Ineficiencia y baja confiabilidad en la operación** La combinación de los factores anteriores y la forma de operación usual conducen a una baja eficiencia del reactor en términos de la cantidad de agua tratada por unidad de tiempo y por unidad de volumen.

II

Automatización y control de procesos de tratamiento de aguas residuales.

El objetivo del control automático de un proceso, es mantener en un determinado valor de operación las variables de este (*regulación*) (Smith y Corripio, 1997) o bien hacer que dichas variables sigan una trayectoria deseada (*seguimiento*).

El monitoreo y control de las plantas de tratamiento de aguas residuales, requiere principalmente de los siguientes elementos (Vanrolleghem y Lee, 2003):

- 1) Un modelo adecuado para el proceso
- 2) Un sensor que provea de datos en línea
- 3) Un adecuado monitoreo y estrategia de control, e
- 4) Implementación de un elemento final de control que lleve la decisión

Por décadas, avanzados métodos de control han sido empleados eficazmente para procesos de la industria química. Recientemente algunas estrategias de control han sido implementadas para los procesos biológicos (Komives y Parker, 2003). Estas estrategias permiten obtener una mejor operación del proceso y satisfacer las demandas de calidad del agua tratada.

2.1. Aspectos básicos sobre la teoría del control

En control, existen tres clases de necesidades que se buscan satisfacer (Smith y Corripio, 1997):

1. Suprimir la influencia de las perturbaciones
2. Asegurar la estabilidad del proceso
3. Optimizar el funcionamiento del proceso

Para poder introducirse un poco al control de sistemas, en este caso los sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales, es necesario conocer algunas definiciones de la teoría de control:

- a) **Dinámica.** El comportamiento del proceso depende del tiempo
- b) **Punto de Control.** Valor que se desea tenga la variable controlada
- c) **Variable de Control.** Variable que se mantiene o controla dentro de algún valor deseado, ya sea manteniéndola constante o cercana a un valor determinado (punto de ajuste o control).

- d) **Variable Manipulada.** Entradas o salidas del proceso que se pueden cambiar para controlar el proceso. Es la variable que se utiliza para mantener a la variable controlada en el punto de control.
- e) **Perturbaciones.** Cualquier variable que no se puede manipular, que ocasiona que la variable de control se desvíe del punto de control, aunque, el sistema de control debe ser capaz de aceptar esta perturbación, evitando que el proceso se altere.
- f) **Ley de Control.** Forma en que la información, proveniente de las mediciones, es utilizada por el controlador para ajustar las variables manipuladas
- g) **Tipos de Control.** Arreglos que se hacen atendiendo a la ley de control y al hardware disponible para obtener la respuesta deseada.

De acuerdo a Schoeb (2002), las grandes categorías de control basadas en niveles y sus subcategorías son:

- 1) Control simple por computadora:
 - 1.1) Control Digital Directo (DDC)
 - 1.2) Control por punto fijo ("set-point")
 - 1.3) Supervisor
- 2) Control PID "Proportional Integral Derivative" y sus variantes P, PD , PI
- 3) Control secuencial
- 4) Control por bucle simple ("simple loop"). Para el control de flujo, presión, temperatura y oxígeno disuelto.
- 5) Control Avanzado:
 - 5.1) Control "feedforward"
 - 5.2) Control adaptable
 - 5.3) Control difuso o borroso ("fuzzy")
 - 5.4) Control multi-bucles ("multi-loop")
 - 5.4.1) Cascada
 - 5.4.2) Proporcional

2.2. Técnicas de Estimación de Variables de Estado.

Las variables de estado de un procedimiento son las variables que especifican el estado de un proceso en cada instante. Sin embargo, en la práctica, las mediciones en continuo de cada una de las variables de estado son raramente posibles y/o disponibles (Schoeb, 2002). El uso de técnicas matemáticas en conjunto con mediciones puede facilitar la estimación de parámetros o variables del proceso que no pueden ser directamente medidas (Komives y Parker, 2003).

Numerosas técnicas de estimación de estados han sido propuestas en la literatura entre estas técnicas, cuatro son las que han sido reconocidas como las más adecuadas para la estimación en línea de los bioprocesos (de Assis y Filho, 2000).

Tabla 2.1. Principales técnicas de estimación de variables de estado. (de Assis y Filho, 2000)

Técnica de Estimación	Fundamento	Ecuación o Reacción Química involucrada
		$aC_{\alpha}H_{\beta}O_{\gamma} + bO_2 + cNH_3 \rightarrow C_{\delta}H_{\epsilon}O_{\zeta}N_{\eta} + dCO_2 + eH_2O$
Estimación por balances elementales	Es representada por la transformación biológica de sustrato a masa celular.	Formulas químicas: conocidos y constantes. Coefficientes Estequiométricos: determinados por balances elementales y dos Variables medibles: Rapidez de Consumo de Oxígeno y Evolución de CO ₂ .
Observador Adaptativo	Simulación del proceso a través de un modelo con un término correctivo proporcional a la diferencia entre la medición y la predicción por el modelo. El valor de los parámetros cinéticos es corregido en todo el tiempo de acuerdo a la predicción del error.	$\frac{dXe}{dt} = g(Xe, u, ke) + K_1(M - f(Xe, ke))$ estimado X $\frac{dke}{dt} = K_2(M - f(Xe, ke)) - k$ estimado k K_1 y K_2 son parámetros diseñados por el observador los cuales están definidos para asegurar la convergencia
Técnicas de filtrado filtro de Kalman (lineales) y filtro de Kalman extendido (no lineales)	Ecuaciones diferenciales que permiten al estimador hacer una predicción con la observación de los tiempos reales y de la corrección de una nueva observación. Los estados estimados convergen tan rápido como se desee siempre y cuando los valores iniciales de los estados estimados sean lo suficientemente cercanos a los reales.	El modelo no lineal puede ser expresado en forma general por: $\frac{dx_1}{dt} = f(x, t) + G(t)w_t, \quad t \geq t_0, \quad x_{t_0} \cong N(\hat{x}_{t_0}, P_{t_0})$ donde x es el vector de estado, describe la situación en el biorreactor. La función w , representa las perturbaciones aleatorias del sistema
Redes neuronales artificiales	Simulación del procedimiento cognoscitivo del ser humano. Se basa en el principio de deducción-aprendizaje del funcionamiento de un sistema para predecir los valores en línea sin necesidad del conocimiento de algún parámetro.	Algoritmos matemáticos provenientes de técnicas de inteligencia artificial.

2.3. Parámetros de control para reactores biológicos

Recientemente se ha realizado un gran esfuerzo por encontrar parámetros fácilmente medibles, confiables, sensibles y principalmente que representen el estado real del sistema; esto es, la capacidad de detectar cambios bruscos en el sistema, sin verse afectado.

Es entonces que el corazón del control de los bioprocesos, es la habilidad de monitorear las variables importantes del proceso, tales como pH, temperatura, oxígeno disuelto (OD), rapidez de consumo de oxígeno (OUR) y la rapidez de evolución de dióxido de carbono (Komives y Parker, 2003). Sin embargo el potencial de oxido-reducción (ORP) y el oxígeno disuelto han estado ganando campo de aplicación para monitorear en línea el comportamiento de los procesos biológicos, ya que presentan una relación muy estrecha con la actividad de los microorganismos y por la flexibilidad de poder estimar otras variables de estado.

2.3.1 POTENCIAL OXIDO REDUCCIÓN (ORP)

La escasa información que proporcionan otros parámetros en un proceso biológico en condiciones anóxicas y obviamente en procesos anaerobios, ha creado un nuevo interés en la medición del potencial de oxido reducción para el control del proceso (Plisson et al, 1996). Por ejemplo, Charpentier *et al*, (1998) y Vanrolleghem y Lee (2003), mencionan que la medición del ORP es más significativa en los procesos de nitrificación y desnitrificación que la medición del oxígeno disuelto, debido a que tanto en el catabolismo como en el anabolismo los microorganismos realizan reacciones de oxido reducción, por lo que el ORP puede ser un indicador de la actividad de los mismos. Generalmente se considera que el sustrato es el donador de electrones y en el caso de los procesos aerobios el oxígeno es el aceptor común de electrones (para el caso de procesos anaerobios es necesario en algunos casos la presencia de un cosustrato como donador de protones).

La interpretación de la medición del ORP está basada en la detección de un punto de quiebre o "codo" en la curva del ORP. El "codo" indica la aparición o desaparición de especies en un sistema de oxido-reducción (Vanrolleghem y Lee, 2003).

El monitoreo y control en línea del ORP, puede ser una herramienta práctica para el control de procesos de lodos activados, digestión de lodos, remoción de carbón, nitrógeno y contaminantes de fósforo de aguas residuales en un reactor de flujo continuo, procesos químicos de oxidación-reducción, (Yu et al, 1997), remoción de color usando procesos químicos de oxidación (Charpentier et al, 1998), degradación de compuestos nitroaromáticos en un SBR (Melgoza y Buitrón, 2002 b), también puede ser utilizado como un parámetro de control para un proceso en donde bacterias inmovilizadas son utilizadas en la remoción de nutrientes (Chen et al, 2002).

Se ha utilizado en los procesos de nitrificación-desnitrificación para estimar la eficiencia del proceso (Fuerhacker *et al.*, 2001; Plisson *et al.*, 1996; Zipper *et al.*, 1998).

Buitrón *et al.*, (2003), demostraron y discutieron que el ORP puede ser empleado como la variable que permite encontrar el fin de la etapa anaerobia de un proceso anaerobio-aerobio de degradación de compuestos nitro-aromáticos (ej. p-nitrofenol), si se utiliza con un algoritmo adecuado y suficientemente sensible para encontrar cuando sucede la máxima degradación del compuesto y dar por terminada la etapa anaerobia. En este estudio se probó la capacidad de un algoritmo de control (dORP-BioFR_eC) basado en la medición del potencial de óxido reducción para el control efectivo de la duración de la etapa anaerobia de degradación anaerobia-aerobia del p-nitrofenol a 25 mg/L (PNF) y con concentraciones molares sustrato:cosustrato de 1:12 y 1:18, con ácido propiónico. Se encontró que dependiendo de la concentración de biomasa en el reactor y la relación sustrato: cosustrato el potencial presentaba 3 diferentes comportamientos, como se muestra en la figura 2.1.

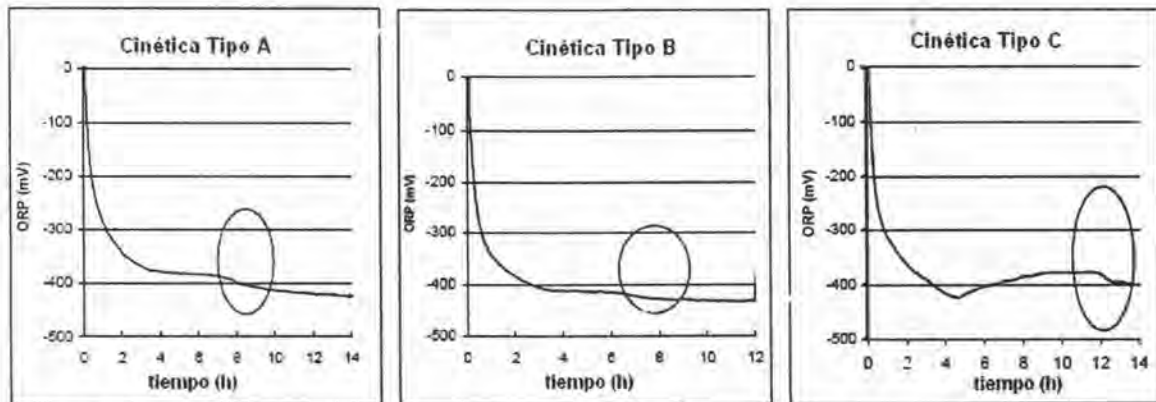


Figura 2.1 Diferentes comportamientos del ORP

Posteriormente, Moreno *et al.* (2005), demostraron que el algoritmo dORP-BioFR_eC, es confiable y robusto, ya que no se ve influenciado ni por las variaciones de la concentración de biomasa y cosustrato, ni por la presencia de sulfatos. En la figura 2.2 se muestra una cinética típica durante la degradación del p-nitrofenol, así como las etapas del algoritmo de control, denominadas como sigue:

Etapa 0. Llenado.

Durante esta etapa no se vigila el ORP

Etapa 1. Espera Estabilización de las Derivadas.

Da un intervalo de media hora de seguridad para que las lecturas de los instrumentos (sensores) puedan ser confiables.

Etapa 2. Espera Estabilización del ORP

Espera una serie de condiciones simultáneas:

$$\begin{aligned} \text{ORP} &< 0 \\ d\text{ORP}/dt &< 0 \\ d^2\text{ORP}/dt^2 &> 0 \end{aligned}$$

Etapa 3. Espera a que inicie la inflexión del ORP

Espera a que $d^2\text{ORP}/dt^2 < \text{Cota}_{d^2\text{ORP}}$ (usualmente -3)

En este momento se lee la derivada y se asigna como su mínimo a $\text{Min}_{d\text{ORP}}$

Etapa 4. Espera a que finalice la inflexión del ORP

En todo momento se lee la derivada y se asigna como su mínimo a $\text{Min}_{d\text{ORP}}$. Se espera hasta que la derivada que es negativa, crezca una $\text{Cota}_{d\text{ORP}}$ (usualmente 0.6) por encima de su mínimo. (Crecer significa acercarse a cero, es decir que el ORP tiende a un valor constante).

Etapa 5. Tiempo Extra

Espera un tiempo especificado por el usuario como intervalo de seguridad de que se ha terminado completamente la reacción

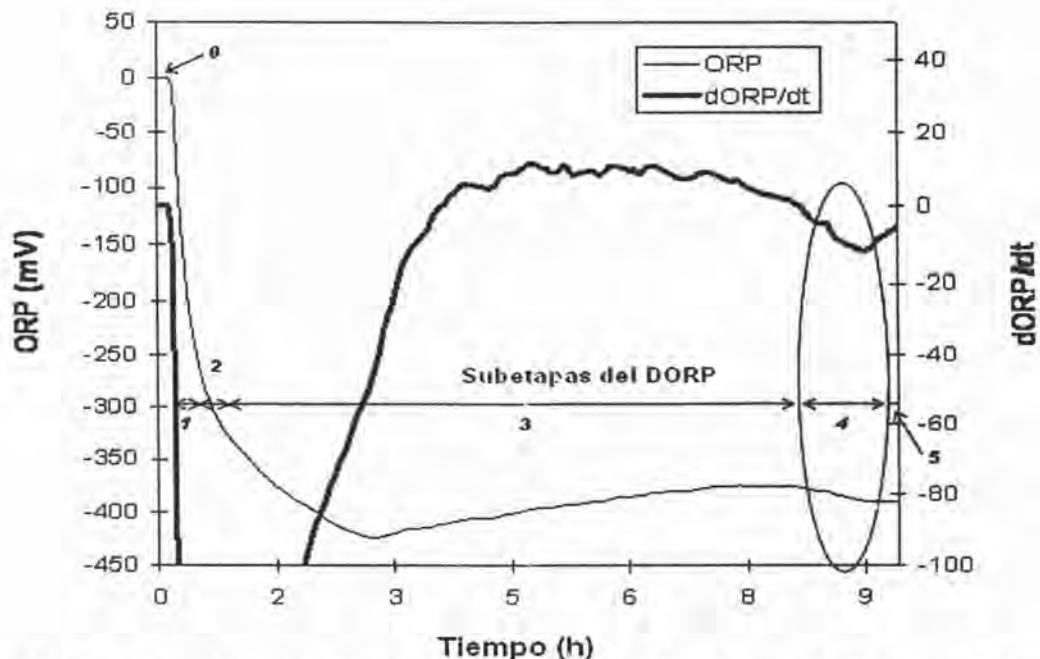


Fig. 2.2 Cinética típica de degradación del p-nitrofenol y las diferentes fases del algoritmo de control (Buitrón et al, 2002 a).

2.3.2 Respirometria

En procesos de tratamiento biológico de aguas residuales la información disponible en tiempo real acerca de la actividad biológica es de vital importancia para su adecuada manipulación. En los procesos aerobios, esto es representado por la rapidez de consumo de oxígeno (Marsili-Libelli y Vaggi, 1997).

La respirometría es la medición e interpretación de la rapidez de respiración de los microorganismos, y es definida como la concentración de oxígeno por unidad de volumen por unidad de tiempo que es consumido por los microorganismos (Vanrolleghem y Lee, 2003)

La rapidez de la respiración de bacterias aerobias es un indicador del crecimiento y metabolismo microbiano, esencialmente para el monitoreo de procesos de oxidación y contenido de carga orgánica (Tzoris et al, 2002). Esto es frecuentemente usado como una herramienta para la caracterización de aguas residuales y cinéticas de lodos activados (Vanrolleghem y Lee, 2003), así como para el control de una etapa aerobia.

Todos los respirómetros están basados en técnicas similares para la medición de la rapidez de respiración, por ejemplo, la rapidez con que la biomasa consume el oxígeno disuelto (OD) en el agua. Esto puede hacerse directamente por la medición de OD (químicamente y en algunos casos electroquímicamente), o indirectamente por la medición de oxígeno gaseoso (métodos manométricos, volumétricos) (Tzoris et al, 2002).

2.3.3 Concentración de oxígeno disuelto (OD)

El análisis del OD es una llave en el control del proceso de tratamiento de aguas residuales, debido a que es una variable fácil de medir, y que permite estimar las demás variables de estado (Galluzzo, et al, 2001). El consumo de oxígeno puede ser utilizado para remplazar la medición del consumo de sustrato (difícil de medir en línea) debido a la relación estequiométrica de los dos procesos para el crecimiento aerobio (Moreno y Buitrón, 1998; Tzoris et al, 2002).

La concentración de oxígeno disuelto se puede medir en línea fácilmente, mediante un oxímetro electrónico, que es un dispositivo económico, confiable, robusto y que no requiere personal especializado para su operación, factores muy importantes para asegurar una operación segura y confiable de la planta de tratamiento (Moreno y Buitrón, 2002).

Para determinar la concentración de oxígeno disuelto, es necesario considerar un sistema que contiene biomasa en la fase líquida en contacto con la fase gas estando mezcladas idealmente y teniendo entrada y salida. En el caso de fase líquida el balance de materia para el oxígeno disuelto es (Tzoris et al, 2002):

$$\left(\frac{dO_2 V_L}{dt} \right) = \underbrace{V_L K_{La} (O_2^* - O_2)}_{\text{Transferencia de masa del oxígeno de la fase gas a la fase líquida}} - \underbrace{V_L \cdot r}_{\text{Rapidez de respiración de los microorganismos}} + \underbrace{(F_e \cdot O_{2e}) - (F_s \cdot O_{2s})}_{\text{Flujo de la concentración de OD debido a la entrada y salida de líquido}}$$

donde:

O_2 = Concentración de oxígeno en la fase líquida

O_2^* = Concentración de oxígeno saturado

O_{2e} = Concentración de oxígeno a la entrada

O_{2s} = Concentración de oxígeno a la salida

V_L = Volumen de la fase líquida en el reactor

F_e = Flujo de entrada del líquido

F_s = Flujo de salida del líquido

K_{La} = Coeficiente de transferencia de masa

r = Rapidez de respiración de la biomasa

Para el caso de la concentración de OD en la fase gas se tiene (Tzoris et al, 2002):

$$\left(\frac{dO_{2g}}{dt} \right) V_g = \underbrace{(F_{ge} \cdot O_{2ge}) - (F_{gs} \cdot O_{2gs})}_{\text{Flujo de entrada y salida de oxígeno en la fase gas}} - \underbrace{\frac{V_L}{V_g} K_{La} (O_2^* - O_2)}_{\text{Transferencia de masa de la fase gas a la fase líquida}}$$

Comportamiento ideal del gas

donde:

F_{ge} = Flujo de gas a la entrada

F_{gs} = Flujo de gas a la salida

O_{2g} = Concentración de oxígeno en la fase gas

O_{2ge} = Concentración de oxígeno a la entrada

O_{2gs} = Concentración de oxígeno a la salida

V_g = Volumen de la fase gas

2.4. Estrategias de control implementadas en un SBR

Diferentes estrategias de control pueden ser empleadas para las fases de llenado y reacción en un SBR. La primera estrategia es la forma usual de operar un SBR, de la segunda a la cuarta se refieren al control de un reactor aerobio, y la última estrategia es para un reactor SBR acoplado anaerobio-aerobio. Cabe mencionar que numerosos estudios se han realizado para alcanzar el control del SBR, pero únicamente se ha realizado el monitoreo en línea y únicamente en la remoción de nitrógeno y fósforo. Las estrategias que se mencionan a continuación son las únicas que recientemente han logrado el control y automatización del SBR, para diferentes efluentes industriales:

1. **Control de Tiempos Fijos (FTC Fixed Timing Control).** Es la forma usual de operar un SBR, la duración de cada una de las fases es constante y fijada con base en la experiencia del operador. En particular el llenado se realiza en el menor tiempo posible y la fase de reacción se fija lo suficientemente larga para asegurar que las sustancias tóxicas hayan sido degradadas (Moreno y Buitrón, 2002), independientemente de la concentración inicial.
2. **Control de Tiempos Variables (VTC Variable Timing Control).** La fase de llenado es muy rápida. El sistema detecta cuando el consumo de oxígeno disminuye debido a que ya se ha terminado el sustrato. Entonces se da un margen de seguridad y se termina automáticamente la reacción, pasando a sedimentación, y continuando con la repetición cíclica del proceso (Buitrón *et al.*, 2005)
3. **Control de Tiempos Variables basados en un observador (OB-TOC Time Optimal Control Observed Based).** El flujo se administra gradualmente para mantener constante dentro del reactor la concentración de sustrato óptima a la cual sucede el máximo consumo de sustrato. De esta forma, la velocidad de reacción es máxima en todo instante de tiempo durante la reacción, y por ende el tiempo total para degradar todo el sustrato será mínimo. Para estimar la concentración de sustrato utiliza un observador (filtro de Kalman extendido), con base en el flujo de entrada, concentración de entrada y medición de oxígeno disuelto en el líquido. La desventaja de esta estrategia es que es necesario conocer exactamente la concentración del sustrato del influente y las constantes del modelo de Haldane así como otros parámetros del modelo, lo que podría ser una dificultad en la aplicación práctica (Vargas *et al.*, 2000; Buitrón *et al.*, 2005).

4. **Control de Tiempo Optimo por Eventos Controlados (ED-TOC *Event Driven Time Optimal Control*)**. Esta estrategia encuentra una variable que esta relacionada con la rapidez de reacción. Esta variable puede ser estimada en tiempo real usando la concentración de oxígeno disuelto y el volumen del reactor. La rapidez del flujo del influente es controlada de manera que la rapidez de degradación permanece alrededor del máximo valor (Buitrón *et al*, 2004 a).

5. **Control dORP**. Algoritmo secuencial desarrollado para el control de un proceso anaerobio en un reactor secuenciado anaerobio-aerobio, el cual se basa en la utilización del potencial redox y sus derivadas. La meta principal del algoritmo es identificar dos puntos en el tiempo. El primero es el inicio de la inflexión, caracterizada por un descenso repentino del ORP (cerca de 30 mV). El segundo es el final de la inflexión, caracterizado por la estabilización del potencial. Para hacer esto se necesitan los valores directos filtrados del sensor del potencial redox y sus derivadas (Buitrón, et al., 2003).

III

Metodología

A continuación se describen las diferentes pruebas realizadas para acoplar una estrategia de control aerobia en un reactor SBR anaerobio-aerobio, controlado en su fase anaerobia por el potencial redox (ORP), así como los análisis realizados para analizar el comportamiento de dos sistemas diferentes como pruebas exploratorias en el funcionamiento del reactor acoplado. Estas pruebas se llevaron a cabo en los laboratorios de la Coordinación de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

3.1 Sistema Piloto

Se utilizó un reactor discontinuo secuencial (SBR Sequential Batch Reactor) de ocho litros de trabajo con un volumen de intercambio del 75%, cubierto con una chaqueta de acrílico para mantener la temperatura constante, mediante un flujo de agua. El sistema fue equipado con tres bombas peristálticas para la alimentación, extracción y control de temperatura, además de un agitador para homogeneizar el sistema. Se utilizó un electrodo de medición de platino (Pt) y de Ag/AgCl de referencia, así como un transmisor de ORP. Para la fase aerobia se instaló un difusor ubicado en el fondo del reactor y un medidor de flujo másico para mantener el flujo de aire constante a 3.5 L/min.

Las características del equipo son las siguientes:

Tabla 3. 1 Características del Equipo

Equipo	Tipo	Característica y/o condiciones de operación
Tanque de reacción	Poly Science®, Modelo 210	Tanque cubierto de una doble chaqueta de acrílico
Bomba Peristáltica	Cole Parmer®	6-600 rpm
Agitador	Cole Parmer®, modelo Servodyne®	150 rpm
Controlador de Flujo Masico	CGF 17 Aalborg®	3.5 L/min
Electrodo	ENDRESS-Hauser®, modelo Orbipac CPF 82.	Electrodo de medición de platino (Pt) y el electrodo de referencia es una doble cámara de KNO ₃ y KCl/AgCl.
Transmisor ORP	Endress-Hauser (Lyquisis)	.

La siguiente fotografía y esquema muestra el equipo utilizado:

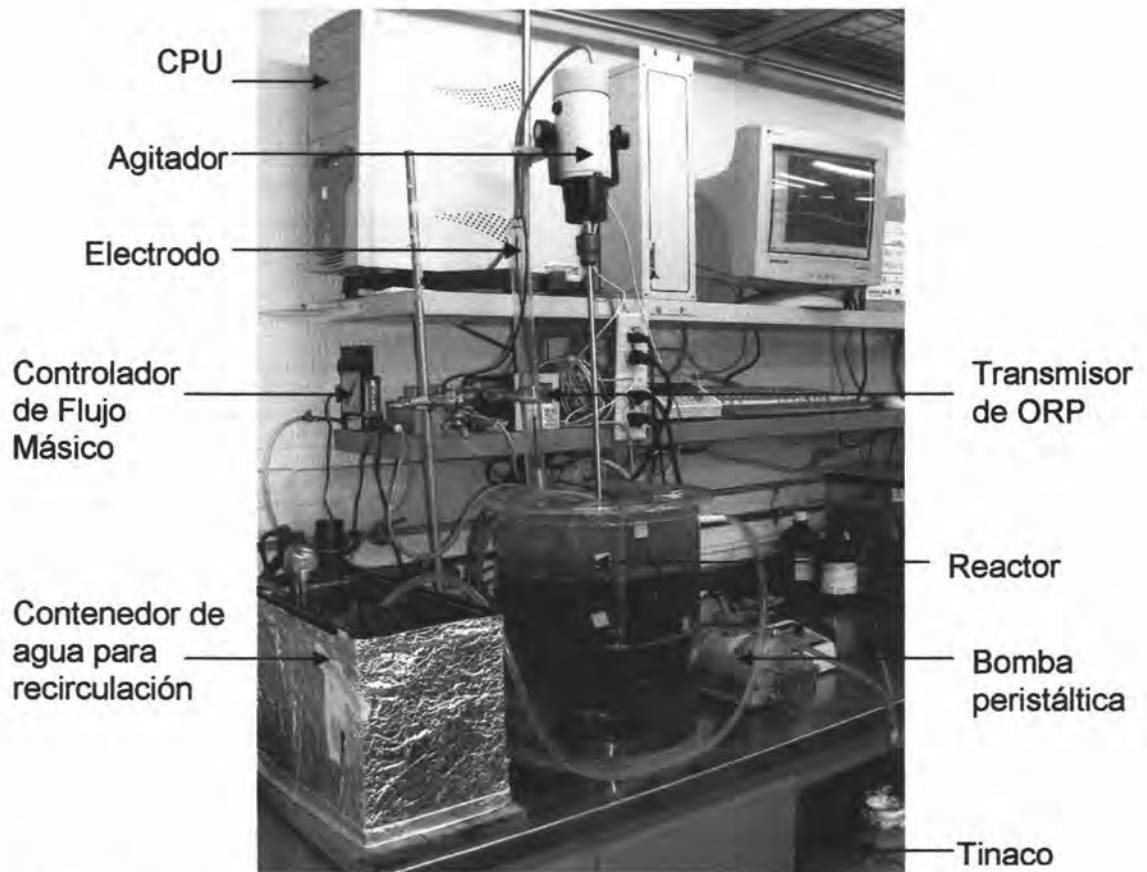
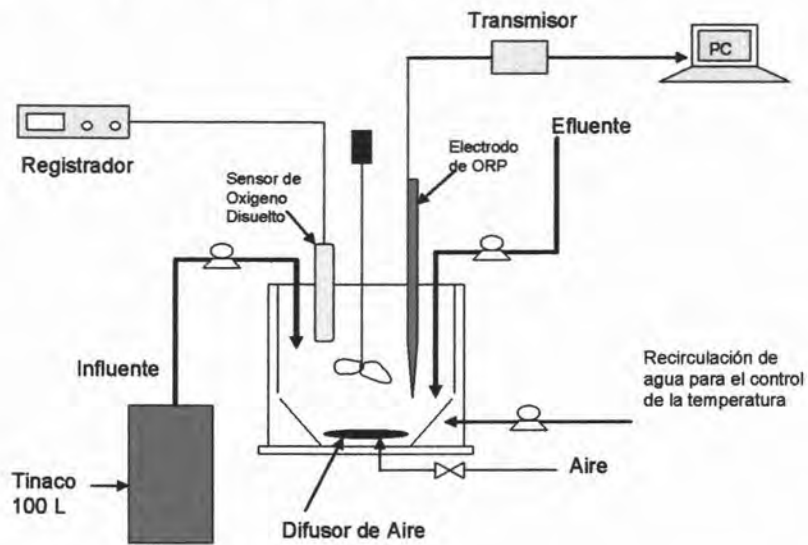


Fig. 3.1 Fotografía y esquema del reactor piloto

3.2 Diseño Experimental

El trabajo se dividió en dos etapas. La primera consistió en el acoplamiento de la estrategia aerobia al sistema acoplado anaerobio-aerobio, controlado en un principio en su fase anaerobia por el algoritmo de control dORP-BioFReC que posteriormente fue modificado. Para esto, se realizaron variaciones en la relación molar de sustrato:cosustrato, siendo el compuesto modelo a degradar el p-nitrofenol como sustrato y ácido propiónico como cosustrato. La segunda etapa consistió en la realización de pruebas exploratorias con el colorante naranja ácido 7, y el 2,4-diclorofenol. La estrategia experimental que se llevó a cabo fue la siguiente:

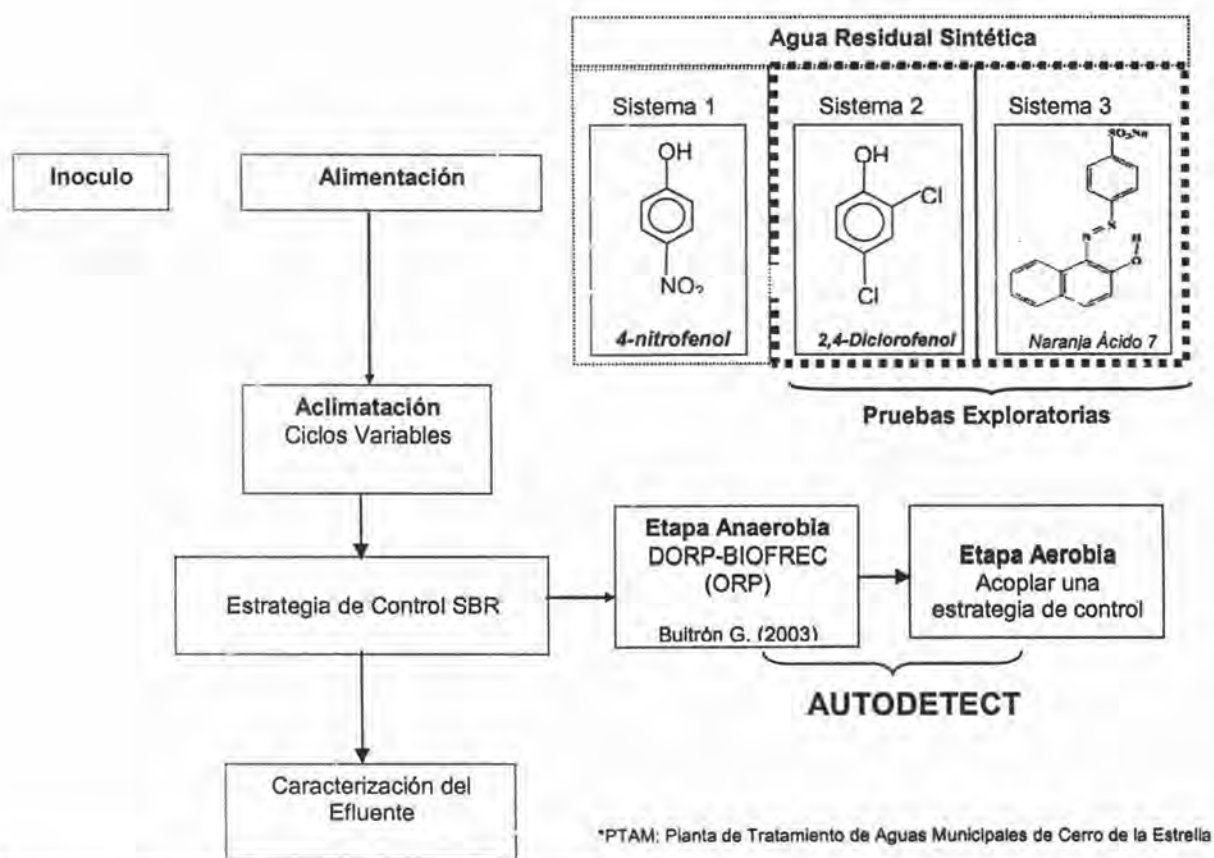


Figura 3.2 Esquema del diseño experimental

3.2.1 Definición de Variables

Para poder dar seguimiento al comportamiento del sistema anaerobio-aerobio con el objetivo de establecer la estrategia de control aerobia, fueron seleccionadas las siguientes variables:

Variable de Respuesta	Carbono orgánico total (COT)
Variable Manipulada	Relación molar sustrato-cosustrato
Variable de Control	Potencial redox (ORP)

El pH, la temperatura y la concentración de biomasa permanecieron en valores constantes durante la operación del reactor.

3.2.2 Aclimatación.

La biomasa fue aclimatada usando la estrategia de ciclos variables (Moreno y Buitrón 2004), es decir, la duración de la fase de reacción fue variable y terminada cuando la eliminación del contaminante fue igual o mayor al 90%. Cuando el tiempo de degradación se mantuvo constante, el reactor fue operado bajo las estrategias de control del sistema.

3.2.3 Inóculo del Sistema

El reactor fue inoculado con lodos activados provenientes del tanque de aireación de la planta de tratamiento de agua residual municipal "Cerro de la Estrella" en Iztapalapa, D.F.

3.2.4 Composición del influente

Se utilizó agua residual sintética compuesta de p-nitrofenol (PNF) en las primeras pruebas, posteriormente con el 2,4-diclorofenol (2-4 DCP), y finalmente con un colorante (naranja ácido 7 (NA7)).

Como pruebas preliminares se utilizaron las mejores condiciones de operación con el p-nitrofenol, propuestas por los estudios realizados anteriormente por el equipo de trabajo (Moreno et al, 2005).

Tabla 3. 2 Condiciones iniciales del reactor SBR

PARÁMETRO	VALOR
Concentración de biomasa	2500 mg/L
Sustrato/Cosustrato	1:20
Concentración. Sustrato.	25* mg/l
Temperatura	27±1°C
pH	7.2

*Concentración dentro del reactor

Las condiciones anteriores fueron empleadas para mantener estable al sistema y de esta forma encontrar una estrategia de control adecuada para la etapa aerobia. Así mismo con estas condiciones se probó inicialmente la estrategia implementada. Posteriormente se incrementó la relación de sustrato:cosustrato para determinar si las variables de control mantenían una tendencia constante o similar al cambio de condiciones. Las condiciones de operación para el caso de las pruebas exploratorias del 2,4-diclorofenol y el colorante se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3. 3 Condiciones de operación del reactor para los tres diferentes sistemas

PARÁMETRO	PNF	2,4-DCP	NA7
Concentración de biomasa	2500 mg/L	2500 mg/L	3000 mg/L
Concentración. Sustrato*	25mg/l	25mg/l	25 y 50 mg/L
Sustrato/Cosustrato	1:x (p)	1:20	1:20 (p) y
Cosustrato: propiónico(p) glucosa (g)	X=20,40,75	(p)	1:40 (g)
Temperatura	27±1	27±1	30±1

*Concentración dentro del reactor

Todas las pruebas se realizaron por duplicado una vez que el sistema se mantuvo estable.

3.2.5 Nutrientes

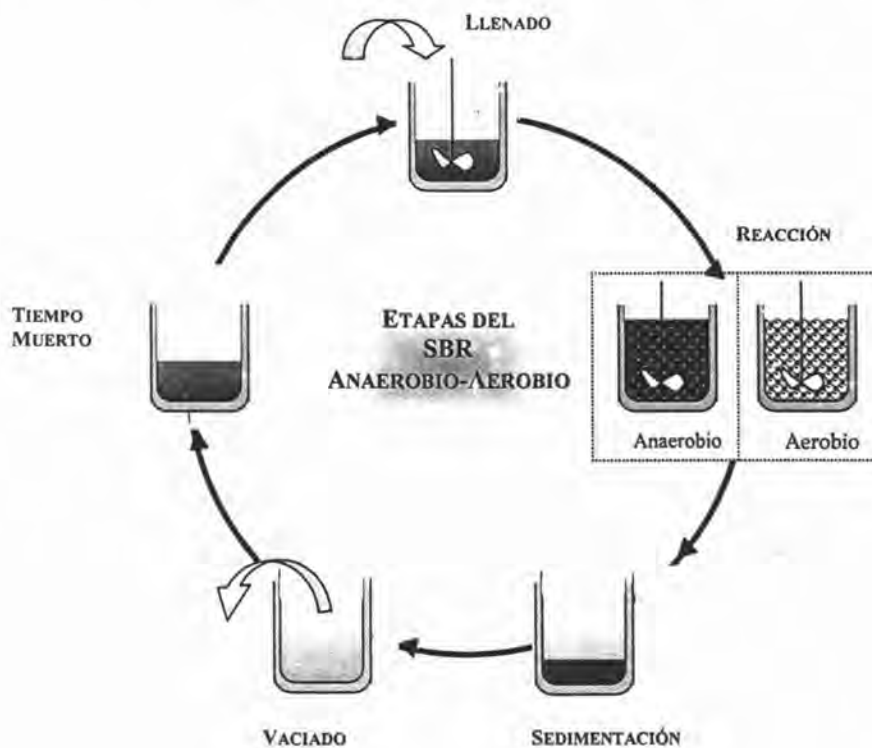
Se utilizaron cinco soluciones de acuerdo a la norma AFNOR (1995):

Solución	Nutriente	(g/l)	Solución	Nutriente	(g/l)
A	KH_2PO_4	8.5	D	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.25
	K_2HPO_4	10.875		E	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25.152	H_3BO_4		0.0572
	NH_4Cl	2.5	ZnCl_2		0.0203
B	MgCl_2	8.67	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$		0.0347
C	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.4	EDTA	0.0555	
			$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0540	

La relación entre las soluciones fue 3:1:1:1:1 (A:B:C:D:E) ml/L.

3.3 Estrategia de Operación

La duración de cada fase del reactor fue fija, excepto durante la etapa de reacción la cual fue controlada por el algoritmo de control basado en el potencial redox.



6 min	Inflexión ORP	Estabilización ORP	30 min	6 min	10 min
Llenado	Anaerobia	Aerobia	Sedimentación	Vaciado	Tiempo Muerto
	Reacción				

Fig. 3.3 Duración de las fases del reactor SBR

3.4 Estrategia de Control

Inicialmente se utilizó el algoritmo de control BioFReC-dORP, para la etapa anaerobia, posteriormente se realizaron algunas modificaciones a dicho algoritmo para mejorar la señal del ORP (Martínez *et al.* 2005), y finalmente se acopló la estrategia de control aerobia, para esto se realizaron una serie de secuencias para encontrar el indicador que determinara el final de la etapa aerobia:

Etapa 1:

- Búsqueda de la variable de control para la fase aerobia. Las variables a monitorear fueron el oxígeno disuelto y el potencial oxido-reducción (ORP).
- Monitoreo de la variable de control a utilizar en la fase aerobia. Comparación de las variables de control propuestas para su selección.

Etapa 2

- Determinación del final de la etapa aerobia. Se realizaron cinéticas de carbono orgánico total (COT), hasta lograr una eficiencia de remoción arriba del 90%.

Etapa 3.

- Implementación de la estrategia de control, denominando al algoritmo de control anaerobio-aerobio **AUTO-DETECT**.
- Monitoreo de la estrategia de control propuesta. Seguimiento del COT.

3.5 Técnicas de Análisis

Los análisis realizados durante la degradación de los tres diferentes compuestos modelo fueron los siguientes:

- **Temperatura:** se utilizó un termómetro de bulbo.
- **Oxígeno disuelto:** la determinación fue realizada a través de un oxímetro, determinando la cantidad de oxígeno disuelto en mg/L. El equipo fue calibrado con agua destilada saturada (7mg/L).
- **Carbono orgánico total:** se utilizó un método espectrofotométrico realizando las mediciones en un equipo Shimadzu 5050.
- **Sólidos suspendidos totales (SST)** Gravimétrico horno y mufla
- **Sólidos suspendidos volátiles (SSV)** Gravimétrico horno y mufla
- **Análisis espectrofotométricos.**

Algunas técnicas en particular para seguir la degradación de los tóxicos fueron las siguientes:

3.5.1 Determinación del p-nitrofenol

Se utilizó un método espectrofotométrico, se observó el pico de máxima absorbancia del p-nitrofenol a 400 nm y del p-aminofenol a 290 y 230 nm, aproximadamente. Las muestras fueron preservadas con 90 μ L de una solución de ácido fosfórico 1:20 y una solución de 15g/L de ácido ascórbico.

3.5.2 Determinación de fenol y metabolito.

La determinación de degradación del fenol se realizó a través de un método colorimétrico a través de la reacción de los compuestos fenólicos con la 4-aminoantipiridina a pH 7.9 en presencia de ferrocianuro de potasio para formar un compuesto de antipirina coloreado. Las muestras fueron conservadas con una solución de ácido fosfórico 1:20 para un volumen de muestra de 10 ml. La medición se realizó en un equipo fotométrico HACH, realizando la lectura a 500 nm, longitud de máxima absorbancia para la mezcla de fenol. La medición del metabolito formado durante la etapa aerobia se realizó a 380 nm directamente.

3.5.3 Determinación de la concentración del colorante naranja ácido 7

Para determinar la concentración del colorante se tomaron 5 ml de muestra se centrifugaron durante 20 min a 3000 rpm. Para extraer el colorante adsorbido en la biomasa, se adicionaron 5 ml de metanol a la pastilla de biomasa acumulada después del centrifugado. Para observar la posible formación de metabolitos, se hizo un barrido de 200 a 800 nm, para la muestra líquida y la parte extraída con el metanol, observando el pico de mayor concentración de colorante a 484 y 480 nm respectivamente. Para determinar la concentración del colorante se realizó una curva de calibración.

IV

Resultados y su evaluación

4.1 Implementación de la estrategia aerobia

Se utilizó la degradación del p-nitrofenol como compuesto modelo a seguir, para implementar la estrategia aerobia al sistema anaerobio-aerobio, la degradación del p-nitrofenol, según Spain (1995), sigue el siguiente mecanismo de degradación, en donde en un medio anaerobio (condiciones reductoras), el p-nitrofenol se reduce a su respectiva amina, el p-aminofenol, la cual es mineralizada completamente en un medio aerobio u oxidativo:

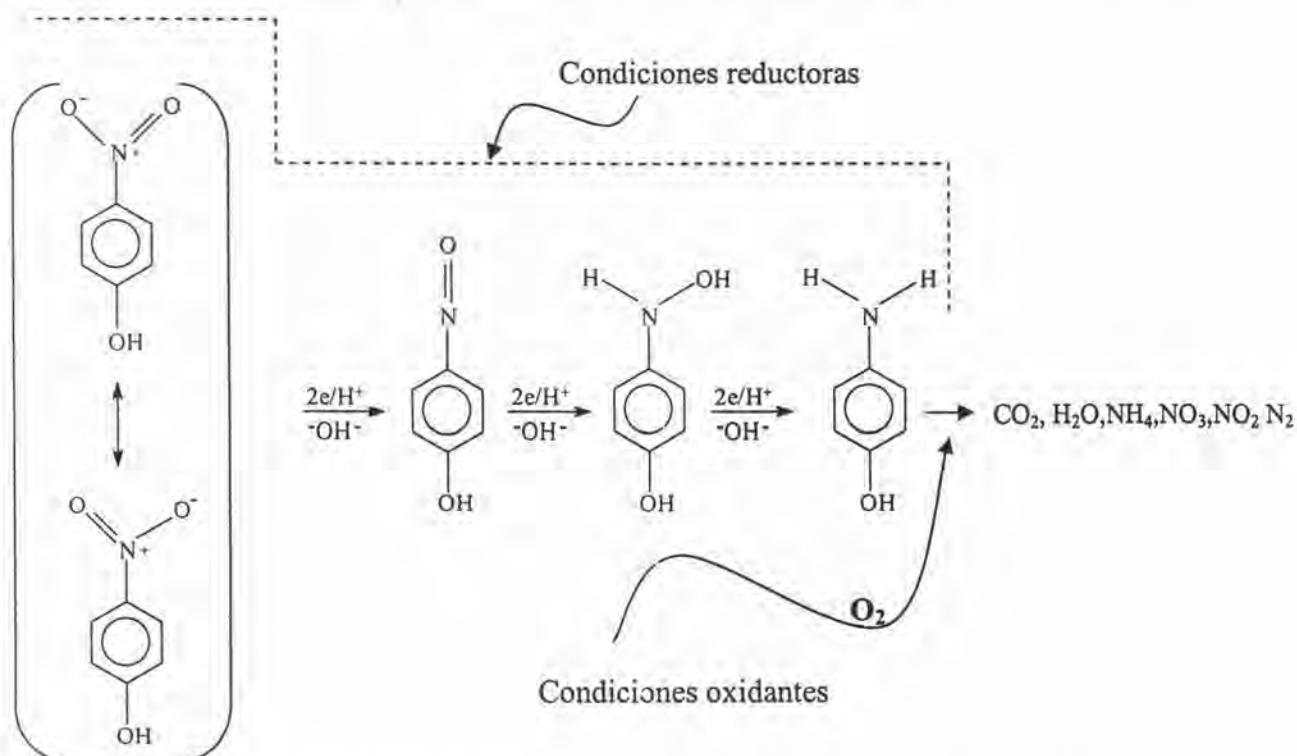


Fig.4.1 Degradación del p-nitrofenol en un medio combinado anaerobio-aerobio

Como se observa en el mecanismo de degradación, existe un intercambio de electrones en ambas condiciones. Este mecanismo puede ser benéfico para dar seguimiento a la reacción si se encuentra una variable medible cuya sensibilidad sea capaz de detectar cuando se ha llevado totalmente a cabo la transformación de la molécula.

Como se ha discutido en los antecedentes, el potencial redox es una variable útil para determinar el final de la reacción en un reactor SBR anaerobio-aerobio, sin embargo durante la etapa aerobia, el oxígeno disuelto es otra variable que puede ser viable para determinar el final de la reacción oxidante ya que dicha variable esta íntimamente ligada con el metabolismo de los microorganismos. A continuación se discute la forma de controlar la etapa aerobia y acoplarla a la fase anaerobia para obtener el reactor combinado anaerobio-aerobio totalmente controlado y automatizado.

4.1.1 Etapa 1. Búsqueda de la variable de control para la fase aerobia

Inicialmente se pretendía utilizar la estrategia de control denominada "Sub-óptima" o de "Tiempos Variables" (Buitrón et al, 2005), a través del seguimiento de la concentración del oxígeno disuelto, sin embargo, esta estrategia se evaluó para un sistema aerobio con condiciones iniciales de OD a la saturación, condiciones que no pueden darse en un sistema acoplado anaerobio-aerobio, debido a que la concentración inicial de oxígeno disuelto en la etapa aerobia es cero, proveniente de la etapa anaerobia; por lo que se dio la tarea de encontrar una nueva estrategia para la fase aerobia.

Se estudió la relación entre el oxígeno disuelto y el potencial redox, encontrando el siguiente comportamiento:

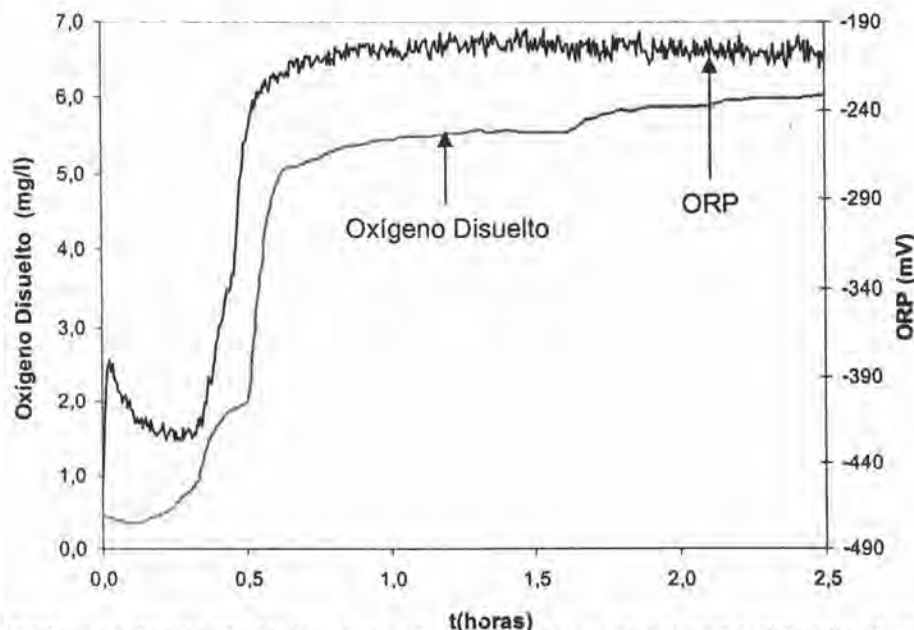


Figura 4.2 Comportamiento típico del potencial redox y el oxígeno disuelto durante la fase aerobia del reactor anaerobio-aerobio

Se observó que el potencial redox y el oxígeno disuelto, tienen una tendencia similar, dando flexibilidad en la utilización de cualquiera de ellos como variable de control. Se eligió el potencial redox ya que facilita el control del sistema, debido al manejo de una sola variable en todo el sistema, y la utilización de un solo sensor, lo cual puede traer sustanciosos beneficios económicos y de operación para la implementación a gran escala.

4.1.2 Etapa 2. Determinación del final de la etapa aerobia

Se dio seguimiento al carbono orgánico total (COT) durante la etapa aerobia, encontrando que al estabilizarse el potencial redox en cierto valor positivo, se lograban remociones arriba del 90% como COT (fig. 4.3). Para confirmar la validez del punto encontrado para finalizar la etapa aerobia se realizaron pruebas a tres diferentes relaciones molares sustrato/cosustrato (1:20, 1:40 y 1:75), resultando porcentajes de remoción similares (fig. 4.4). A continuación se muestra el comportamiento del ORP y del COT para una relación molar de 1:20:

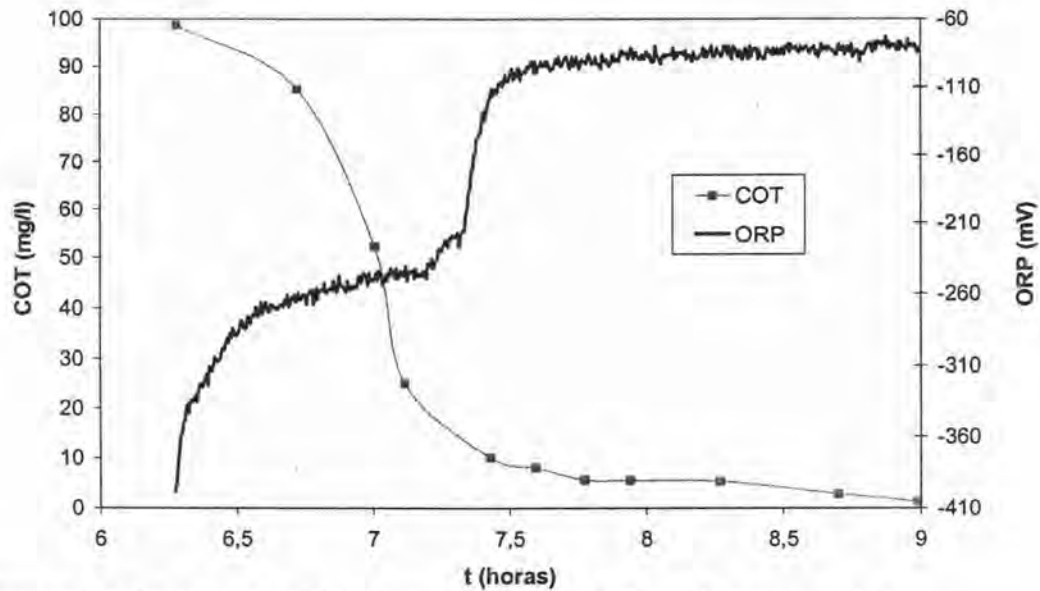


Figura 4.3 Cinética del COT para una relación 1:20 en la fase aerobia

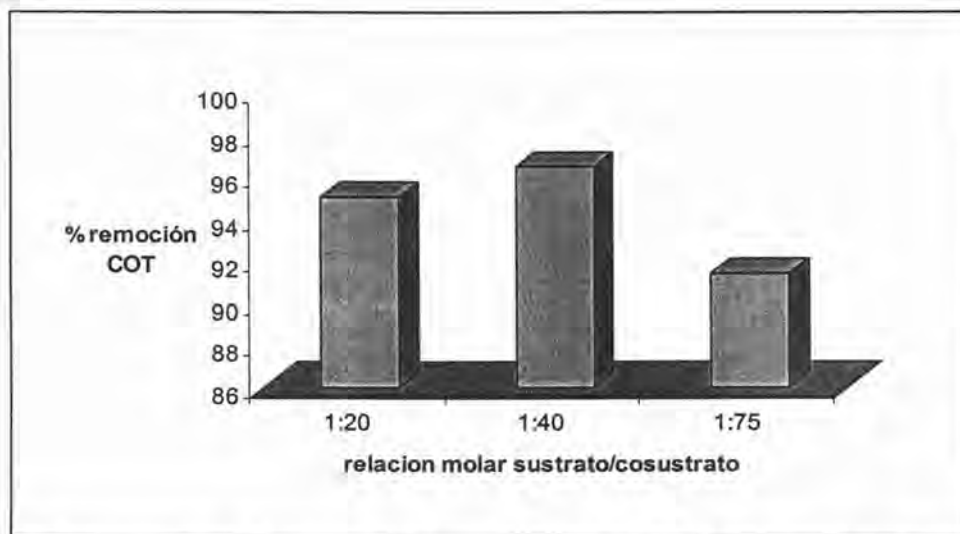


Figura 4.4 Comparación del porcentaje de remoción de COT para las relaciones probadas

4.1.3 Etapa 3. Implementación de la estrategia aerobia

En esta última etapa se logró la implementación de la estrategia de control aerobia al sistema, obteniendo totalmente controlado y automatizado el reactor SBR anaerobio-aerobio. Cabe mencionar que inicialmente se utilizó en el control de la etapa anaerobia el algoritmo de control BioFReC-dORP (Buitrón et al, 2003), sin embargo, este algoritmo, fue modificado (Martínez., *et al.*, 2005), con motivo de mejorar la señal del ORP. Al algoritmo de control anaerobio-aerobio, se le denominó AUTODETECT, el cual se basa en detectar cuando la señal del ORP manifiesta un cambio muy particular en cada una de las fases que significa la máxima degradación del tóxico.

El algoritmo AUTODETECT, emplea una serie de parámetros los cuales están definidos por el usuario y variables internas y medidas que le permiten determinar el final de cada una de las etapas. La fig. 4.5 nos muestra la composición de variables y parámetros del algoritmo de control en cada una de las fases del reactor.

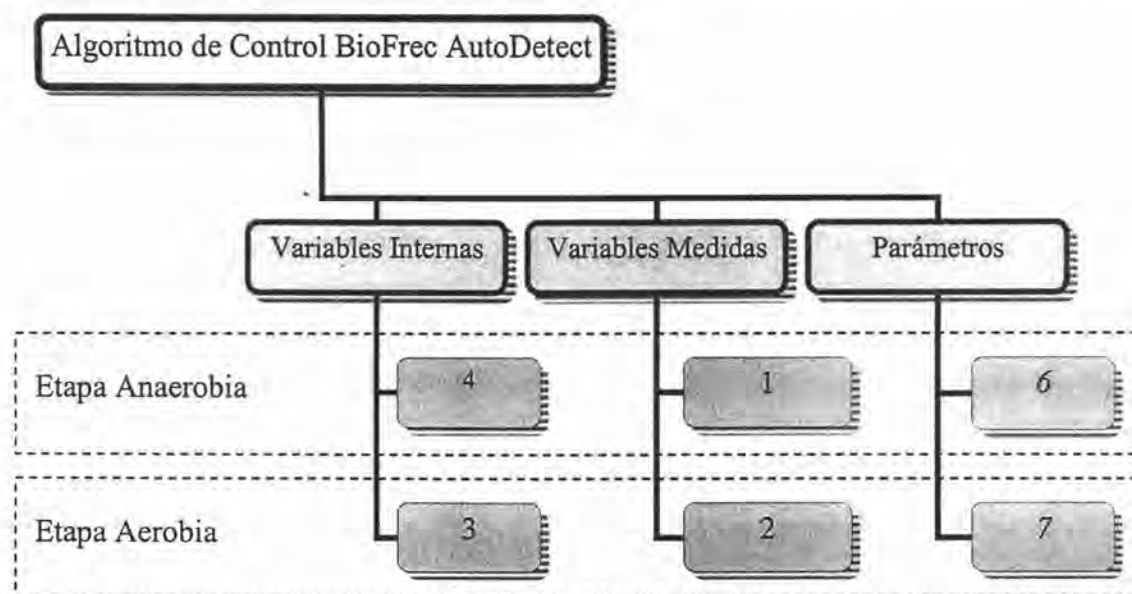


Fig.4.5 Número de variables y parámetros del AUTODETECT

Dentro del algoritmo existen dos parámetros esenciales para definir los intervalos del tiempo de reacción ($T_{min,A}$ y $T_{max,A}$), los cuales el usuario puede manipular de acuerdo a las exigencias del sistema, a través de la pantalla inicial del algoritmo AUTODETECT los cuales están definidos como "Mínimo Anaerobio o Aerobio y Límite Anaerobio o Aerobio" (fig. 4.6), así mismo en esta pantalla son definidos el tiempo para las etapas de llenado, sedimentación, vaciado y tiempo muerto.

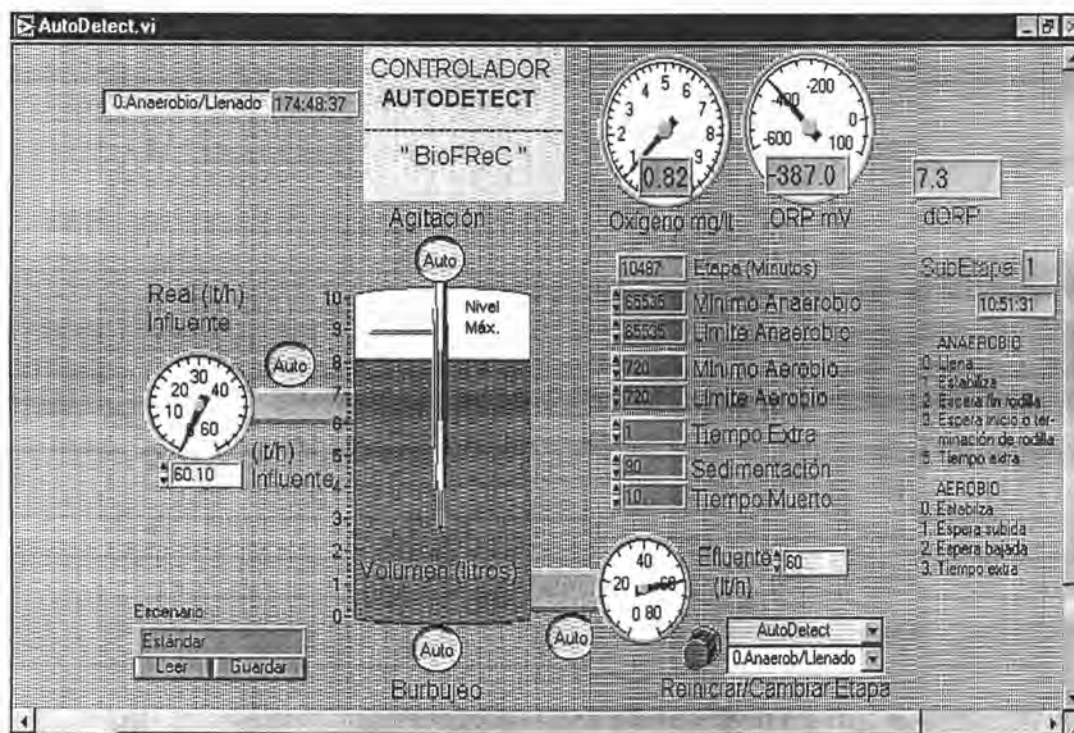


Fig.4.6 Pantalla inicial del AUTODETECT

El programa diseñado, presenta una pantalla de registro de proceso del reactor (fig. 4.7), mostrando el registro del potencial redox y su primera derivada de dos ciclos consecutivos, la línea roja muestra el ORP y la línea amarilla la primera derivada del ORP con respecto al tiempo, así mismo es registrado el valor de la segunda derivada con respecto al tiempo en color verde, aunque no es empleada por el actual algoritmo de control denominado AUTODETECT (el color de las variables puede ser elegido por el usuario).

El valor de la primera derivada es registrada debido a que el algoritmo de control se basa en ésta para determinar cuando aparece la inflexión del ORP y posteriormente iniciar la aeración, así mismo es utilizada en la etapa aerobia para detectar que el ORP se ha mantenido en un valor constante y dar comienzo a la fase de sedimentación.

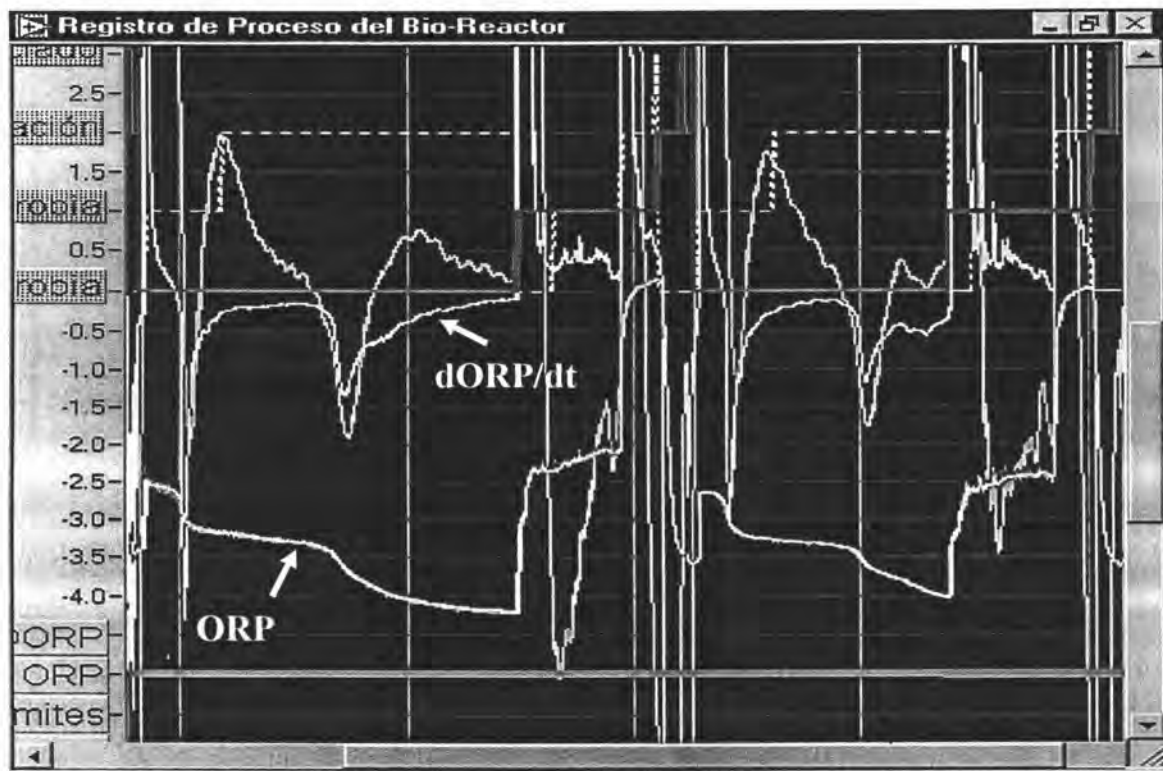


Fig. 4.7 Registro del potencial redox y su primera derivada con el AUTO-DETECT

A continuación se describe a detalle el algoritmo de control para cada una de las etapas.

4.1.3.1 Etapa Anaerobia

Básicamente lo que busca el algoritmo es detectar una "rodilla" de inflexión en la señal del potencial redox. Por "rodilla" se entiende un cambio brusco en la derivada del potencial. La derivada antes de la rodilla es casi constante (negativo), pero durante la rodilla alcanza un valor mínimo negativo, para luego tender a cero. Es importante mencionar que este algoritmo deriva de la modificación del algoritmo dORP-BioFREc. Las modificaciones realizadas permiten encontrar más de una inflexión en el potencial redox, para sistemas que presenten este comportamiento, incrementando la robustez del algoritmo de control.

El algoritmo se divide en varias subetapas (fig.4.9), y en él existen variables internas, variables medidas, y parámetros que el usuario puede ajustar. Dos parámetros importantes son $T_{min,An}$ y $T_{max,An}$, que corresponden respectivamente a los tiempos mínimo y máximo que se permite que dure la etapa anaerobia. La etapa dura al menos $T_{min,An}$ y cuando mucho $T_{max,An}$. Una variable interna importante es T_s , el tiempo de subetapa, que indica cuánto tiempo ha durado cada subetapa (se inicializa en cero al inicio de cada subetapa). Finalmente el algoritmo para la etapa anaerobia se estableció como sigue:

Etapa Anaerobia

Auto Detect

ETAPA ANAEROBIA

VARIABLES MEDIDAS:
 dORP: derivada numérica filtrada del ORP
 (dORP = dORP / dt)

PARÁMETROS DE CONTROL:
 F_s: factor para esperar estabilización de derivadores numéricos (F_s = 0.3)
 F_{dORP}: factor para detectar el fin de rodilla
 C_{dORP}: cota mínima para detectar inicio de rodilla
 T_{min,An}: tiempo mínimo que puede durar la etapa anaerobia
 T_{max,An}: tiempo máximo que puede durar la etapa anaerobia
 T_{E,An}: tiempo extra antes de finalizar etapa anaerobia

VARIABLES INTERNAS:
 T_s: tiempo transcurrido de subetapa (=0 al inicio de c/ subetapa)
 T_R: tiempo extra posterior al fin de la rodilla
 dORP_{min}: valor mínimo de dORP
 dORP_{max}: valor máximo de dORP

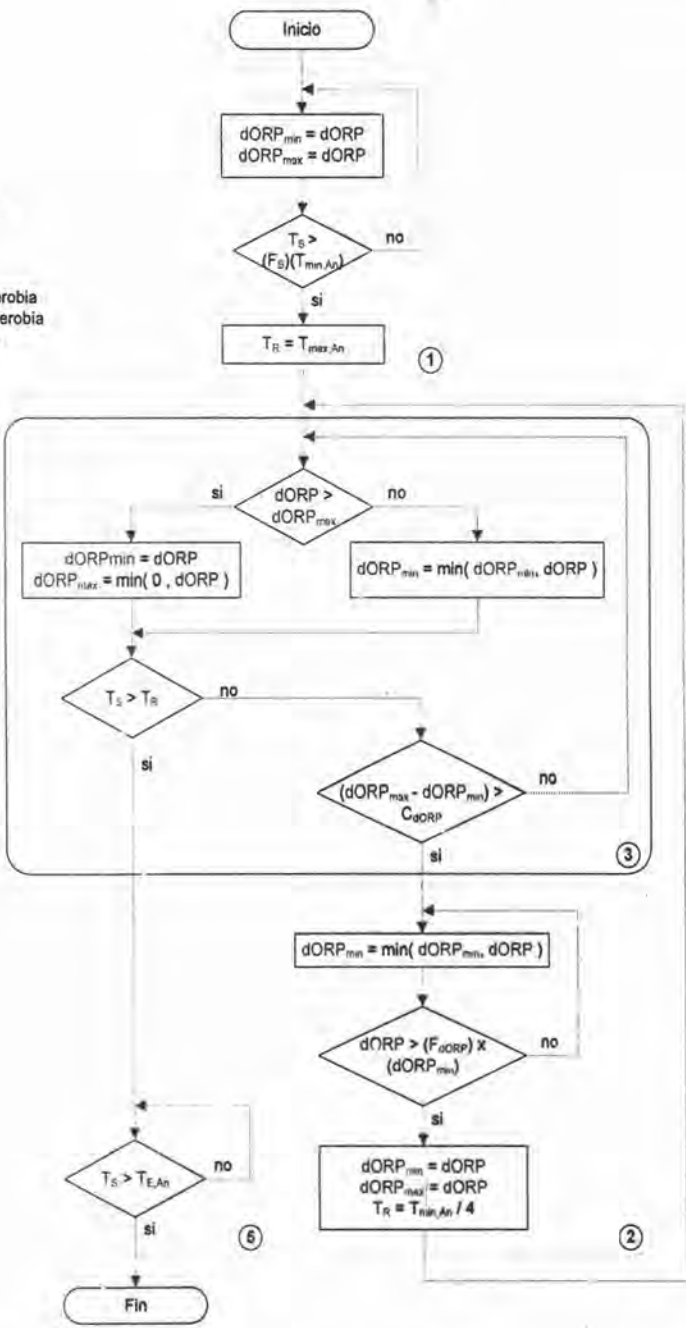


Fig. 4.8 Diagrama de Flujo del algoritmo de Control de la etapa anaerobia
 dORP = primera derivada del ORP respecto al tiempo

Subetapa 0 Llenado. Se espera a que el reactor se llene hasta su volumen máximo.

Subetapa 1 Estabilización. Simplemente se espera un tiempo a que las señales se estabilicen, ya que los filtros requieren un tiempo para converger. El tiempo que se espera puede ser fijado por el usuario empleando el parámetro F_S , tal que esta subetapa dura $F_S \cdot (T_{min,An})$. Durante la etapa se fijan las variables internas $dORP_{min}$ y $dORP_{max}$ ambas iguales al valor de $dORP$ medido y al final se asigna el valor $T_{max,An}$ a la variable interna T_R (véase la subetapa 3). Al final de la subetapa se pasa siempre a la subetapa 3 (no a la 2).

Subetapa 3 Inicio de rodilla. Esta subetapa tiene como finalidad esperar el inicio de una rodilla, o bien dejar pasar un tiempo tras el fin de una rodilla detectada en la subetapa 2. Continuamente se actualizan el mínimo y máximo relativos $dORP_{min}$ y $dORP_{max}$ de la siguiente manera:

- Cuando $dORP > dORP_{max}$, entonces tanto $dORP_{max}$ como $dORP_{min}$ toman el valor de $dORP$, pero $dORP_{max}$ no se permite positivo;
- Cuando $dORP < dORP_{min}$, $dORP_{min}$ toma el valor mínimo alcanzado hasta entonces y se mantiene el valor de $dORP_{max}$.

Cuando la diferencia ($dORP_{max} - dORP_{min}$) es mayor que una cierta cota fijada por el usuario a través del parámetro C_{dORP} , entonces se supone que ha iniciado una rodilla, pues esto implica que el valor de $dORP$ empieza descender y es negativo. Entonces se pasa a la subetapa 2 y termina esta subetapa.

La subetapa 3 puede terminar también -independientemente de los valores de $dORP_{min}$ y $dORP_{max}$ - si el tiempo T_S transcurrido durante la subetapa rebasa el tiempo establecido por la variable interna T_R , en cuyo caso pasa a la subetapa 5 (por razones históricas no hay subetapa 4). Nótese que si se llega a esta subetapa desde la subetapa 1 (como siempre sucede inicialmente), $T_R = T_{max,An}$, y por lo tanto sólo se puede esperar el inicio de rodilla como se describe en el párrafo anterior.

Subetapa 2 Fin de rodilla. Esta subetapa detecta el fin de la rodilla de la siguiente manera. Continuamente se actualiza el valor de $dORP_{min}$ (el cual siempre será negativo) y en cuanto $dORP$ es mayor que una fracción de $dORP_{min}$, establecida mediante el parámetro F_{dORP} ($0 < F_{dORP} < 1$), entonces finaliza la subetapa y pasa a la subetapa 3 no sin antes inicializar los valores de $dORP_{min}$ y $dORP_{max}$ al valor de $dORP$ y establecer T_R en un cuarto del tiempo $T_{min,An}$, para que en la subetapa 3, o espere una nueva rodilla o termine tras transcurrir el tiempo $T_{min,An}/4$.

Subetapa 5 Tiempo extra. Esta subetapa simplemente espera un tiempo extra de seguridad para finalizar la etapa anaerobia. Espera que T_S sea mayor que $T_{E,An}$, un parámetro establecido por el usuario.

4.1.3.2 Etapa aerobia

El algoritmo empleado para controlar la etapa aerobia se basa en detectar cuándo la señal del ORP ha subido lo suficiente desde su valor negativo inicial y se mantiene más o menos constante en un valor (idealmente positivo). Igual que para la etapa anaerobia existen variables internas, variables medidas, y parámetros. Nuevamente existen los parámetros $T_{min,Aer}$ y $T_{max,Aer}$, tal que la etapa dura al menos $T_{min,Aer}$ y cuando más $T_{max,Aer}$. En esta etapa se emplea una variable interna que funge como contador, llamada Ct , y que cuando incrementa su valor lo hace cada tiempo de muestreo. A continuación se describen las subetapas de las que se compone.

Subetapa 0 Estabilización. En esta subetapa se espera que se estabilicen los filtros. La subetapa dura un cuarto de $T_{min,Aer}$ y al final se fija la variable interna ORP_{inic} en el valor actual de ORP . Durante esta subetapa es claro que el valor de ORP incrementará y se estabilizará en cierto valor simplemente porque el medio cambiará de anaerobio a aerobio.

Subetapa 1 Espera subida del ORP. En esta subetapa se espera que el valor de ORP inicie una segunda subida. Para ello se espera a que $dORP$ sea positivo y mayor que una cierta cota $C_{max,dORP}$. Al final de la subetapa se inicializa el contador Ct en cero.

Subetapa 2 Espera bajada y estabilización del dORP. En principio en esta subetapa sólo basta esperar que $dORP$ disminuya lo suficiente (es decir, que tienda a cero) para intuir que ORP se mantiene en un valor más o menos constante. Sin embargo lo que se hace es que una vez que $dORP$ es inferior que la cota $C_{min,dORP} < C_{max,dORP}$, contador Ct incrementa con cada muestreo. Si antes de que Ct rebese un valor preestablecido por el usuario Ct_{max} , hubiera otra subida (es decir, si $dORP > C_{max,dORP}$), entonces se tendría que esperar nuevamente una bajada y reiniciar el contador. En cambio, si Ct llega al valor Ct_{max} , entonces la subetapa termina, pero sólo si también ORP ha subido lo suficiente. Para esto se compara la diferencia $ORP - ORP_{inic}$ con un parámetro ΔORP_{min} establecido por el usuario.

Subetapa 3 (Tiempo extra). Esta subetapa simplemente espera un tiempo extra de seguridad para finalizar la etapa aerobia. Espera que T_S sea mayor que $T_{E,Aer}$, un parámetro establecido por el usuario.

En la figura 4.10 se detectan claramente las cuatro subetapas de la fase aerobia, cabe hacer notar el efecto del crecimiento del valor del potencial redox a valores por arriba del cero, debido en primera instancia al suministro de aire y consecuentemente a las condiciones oxidativas que se presentan en el medio.

Etapa Aerobia

Auto-Detect

ETAPA AEROBIA

Variables medidas:

ORP: potencial redox medido y filtrado
 dORP: derivada numérica filtrada del ORP
 ($dORP = dORP / dt$)

Parámetros de control:

$C_{min,dORP}$: cota mínima de curva de histéresis
 $C_{max,dORP}$: cota máxima de curva de histéresis
 Ct_{max} : máximo valor del contador interno
 ΔORP_{min} : diferencia mínima en ORP medido para terminar
 $T_{min,Aer}$: tiempo mínimo que puede durar la etapa aerobia
 $T_{max,Aer}$: tiempo máximo que puede durar la etapa aerobia
 $T_{E,Aer}$: tiempo extra antes de finalizar etapa aerobia

Variables internas:

T_s : tiempo transcurrido de subetapa (=0 al inicio de c/ subetapa)
 Ct : valor de un contador interno
 ORP_{inc} : valor de ORP inicial

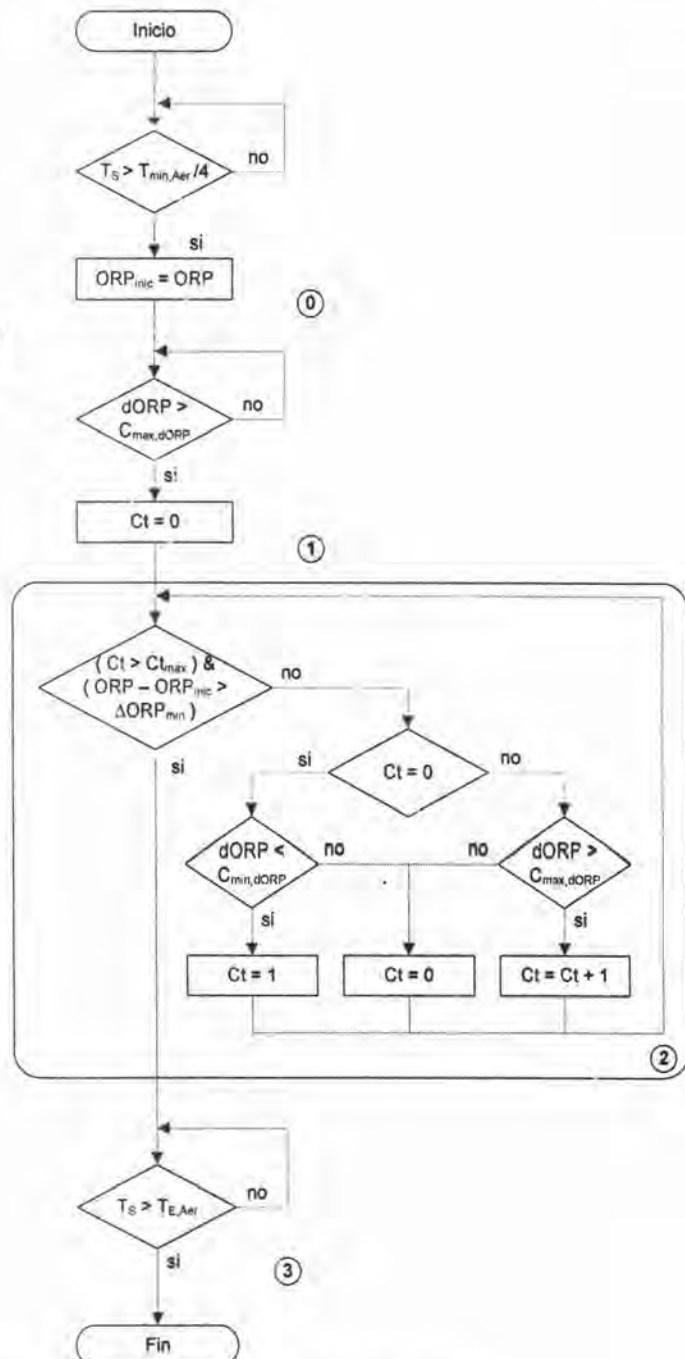


Fig. 4.11 Diagrama de Flujo del algoritmo de Control de la etapa aerobia

Cuando el sistema estuvo estable se obtuvieron porcentajes de remoción del carbono orgánico total arriba del 90%, así como la degradación total del p-nitrofenol y el p-aminofenol (fig. 4.13). Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.1 Valores promedio de la duración de cada etapa y del carbono orgánico total en el reactor anaerobio-aerobio (valores promedio de tiempo y porcentaje de remoción para seis y dos ciclos de operación respectivamente)

PNP:PA relación	Fase Duración (h)		% de remoción del Carbono Orgánico Total (COT)		
	Anaerobio	Aerobio	Anaerobio	Aerobio	Total
1:20	5,9 ± 0,20	2,7 ± 0,24	23,91 ± 3,90	76,09 ± 3,90	100
1.40	7,5 ± 0,33	3,0 ± 0,20	20,14 ± 0,28	79,63 ± 0,20	99,77 ± 0,08
1:75	8,1 ± 0,64	3,4 ± 0,12	25,04 ± 0,53	58,39 ± 3,27	83,42 ± 2,74

La figura 4.12 muestra una cinética típica, mostrando la completa mineralización del p-nitrofenol. Durante la fase anaerobia el carbón orgánico total (COT) no sufrió un cambio significativo debido a que únicamente el sustrato (PNP) es biotransformado a su especie reducida, el p-aminofenol (PAP). El bajo incremento del COT observado es debido al consumo del cosustrato (ácido propiónico). La mineralización se llevó a cabo durante la etapa aerobia.

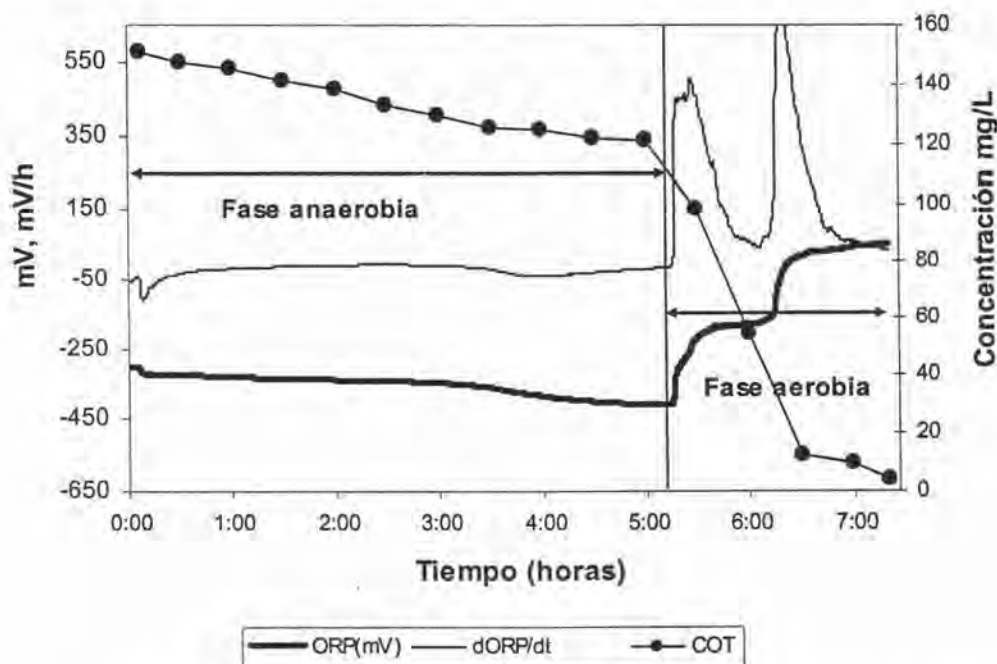


Fig. 4.12 Cinética típica del comportamiento del COT, ORP y dORP/dt, durante la degradación del p-nitrofenol

Es importante mencionar que durante la etapa anaerobia se logró la decoloración del influente pasando de un color amarillo-verdoso a incoloro, debido a la disociación del p-nitrofenol en condiciones reductoras (fig. 4.13).

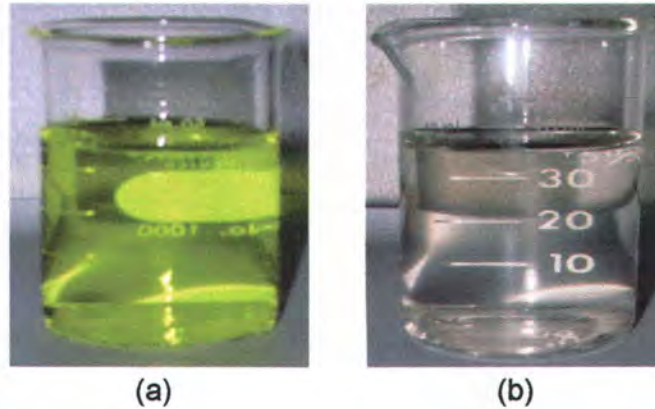


Fig. 4.13 Aspecto del agua residual sintética al inicio (a. influente-p-nitrofenol) y en el efluente (b).

Se realizó un barrido en el espectrofotómetro de las muestras tomadas al reactor en un intervalo de 200 a 500 nm, donde se observó el pico de mayor absorbancia del p-nitrofenol a 400 nm y para el p-aminofenol a 230 y 290 nm. En la figura 4.14 se observa claramente que al final de la etapa anaerobia ya no se presenta absorción en la longitud de onda del p-nitrofenol, mostrándose únicamente los picos de máxima absorción de su respectiva amina, lo cual indica que la etapa de reducción ha finalizado. Así mismo en el efluente no se observa ninguna absorción en el rango de medición, afirmando entonces que la biodegradación del contaminante fue finalizada mediante la oxidación de la amina en la etapa aerobia.

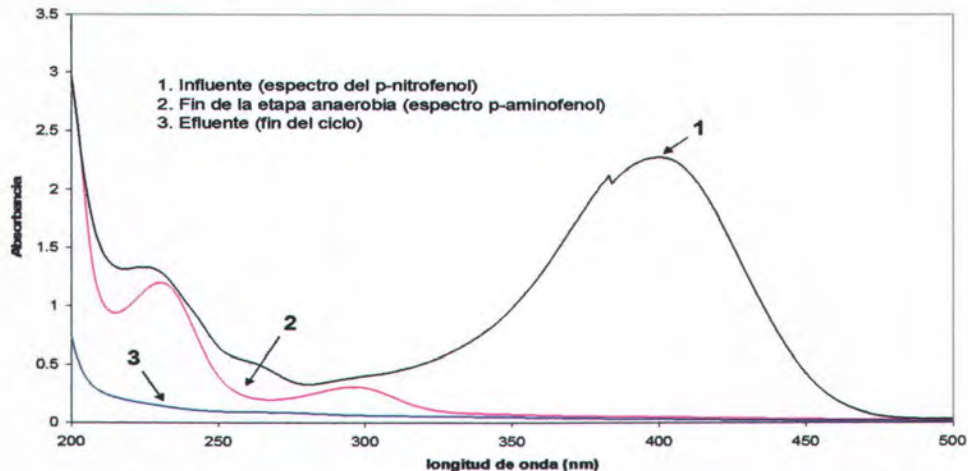


Fig. 4.14 Barrido de las muestras tomadas al reactor anaerobio-aerobio, para un efluente de 25 mg/L de p-nitrofenol y una relación molar sustrato/cosustrato 1:20.

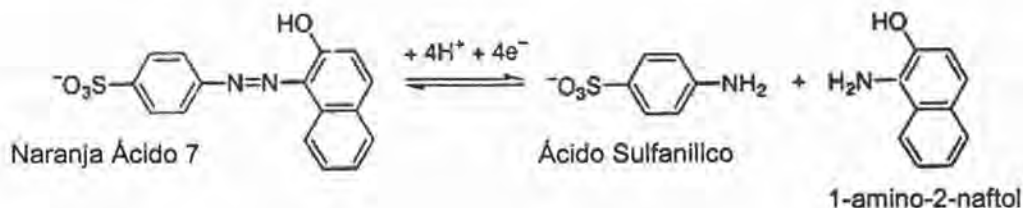
V

Pruebas Exploratorias

5.1 Degradación del colorante naranja ácido 7 (NA7)

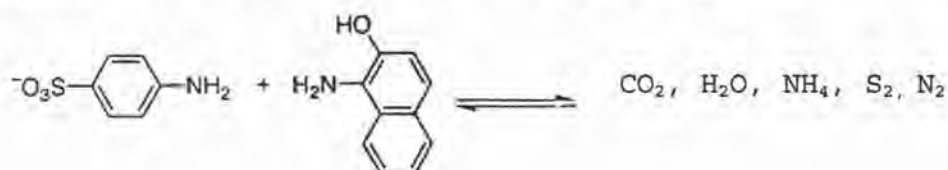
Uno de los principales problemas en el tratamiento de las aguas residuales de la industria papelera, alimenticia, cosmética, farmacéutica y principalmente en la industria textil es la presencia de colorantes mono-azo. Existen numerosos tipos de tratamientos para la remoción de colorantes tales como coagulación, ozonación, procesos de membrana, filtración con coagulación, ozonación con coagulación, y adsorción. Sin embargo este tipo de tratamientos fisicoquímicos, suelen ser costosos y en algunos casos se requieren compuestos químicos que son peligrosos para el ambiente y para la salud, además de que los residuos que generan requieren de tratamientos posteriores o disposición (López et al, 2004; Ong et al, 2005). En cuanto a los métodos biológicos convencionales, hay problemas debido a la adsorción en la biomasa, que se presenta en gran medida en los procesos aerobios, y a la biotransformación del colorante a compuestos potencialmente cancerígenos y mutagénicos en los procesos anaerobios (Coughlin et al 2002, Lourenço et al, 2000; Méndez-Paz et al, 2005; van der Zee et al 2003). Sin embargo, se ha reportado que el acoplamiento de un proceso anaerobio seguido de un aerobio es una alternativa viable para el tratamiento de colorantes azo (Cruz y Buitrón 2001; Ong et al, 2005; Shaw et al, 2002). El colorante naranja ácido 7 (NA7), es un compuesto representativo de la gran variedad de colorantes utilizados comercialmente, por lo que a continuación se discutirá su biodegradación en un ambiente combinado anaerobio-aerobio, así como el control y automatización del sistema.

La ruta de biodegradación anaerobia del colorante NA7, se lleva a cabo mediante el rompimiento del enlace azo provocando la transformación de dos aminas muy características, como se muestra a continuación:



Aún cuando los productos resultantes de la reducción del colorante son más tóxicos que éste, es indispensable realizar este mecanismo para lograr la mineralización completa del contaminante, ya que una vez reducida la molécula, es posible llegar a su mínima expresión mediante un ambiente oxidativo, tarea que no es posible lograr con un solo proceso ya sea anaerobio o aerobio, debido a los problemas de toxicidad que presentan los microorganismos en presencia de altas concentraciones de colorante.

Es así que durante la etapa aerobia se llega a lo siguiente:



Los lodos fueron aclimatados inicialmente con ácido propiónico como cosustrato en una relación molar 1:20 con el colorante. La duración de la fase de aclimatación fue de 20 días esto es, en 4 ciclos de operación con eficiencias superiores al 80% de eliminación del NA7. En este momento se consideró completada la aclimatación del consorcio microbiano al NA7. En la Tabla 5.1 se presenta los tiempos típicos de duración de los ciclos de la degradación del NA7 en la fase estable de operación del reactor. Las eficiencias de remoción de sustrato, como COT fueron superiores al 70 y 80% respectivamente durante 28 ciclos de operación,

Tabla 5.1 Tiempos de degradación del colorante naranja ácido 7 y concentración del carbono orgánico total (valores promedio de 11 ciclos)

Etapa	Tiempo (h)	% remoción
		COT
Anaerobia	27,35 ± 2,28	19,43 ± 3,1
Aerobia	9,65 ± 2,45	62,58 ± 5,4

Sin embargo, Méndez-Paz et al, (2005), discute y demuestra que la glucosa es el mejor donador de protones para la degradación del colorante NA7 en un medio anaerobio con una relación molar de 1:40. En base a este estudio, se realizó el cambio de cosustrato y la concentración de colorante de 25 a 50 mg/L, para mejorar los tiempos de reacción, aumentar la eficiencia de remoción y finalmente automatizar y controlar el reactor. El reactor se mantuvo operando durante 34 ciclos de operación bajo estas condiciones. Los lodos adaptados al ácido propiónico como cosustrato fueron aclimatados a la glucosa. La duración de la reacción durante el período de aclimatación fue variable, el tiempo de reacción estuvo delimitado por la eficiencia de remoción. Durante esta fase de aclimatación el final de la etapa anaerobia fue determinado al obtener eficiencias del 80% o más de la concentración inicial del colorante, y para el caso de la etapa aerobia al obtener eficiencias del 80% o más de remoción del carbono orgánico total.

Al término de la fase de aclimatación, el reactor se estabilizó en ciclos de aproximadamente 27 horas (6min. de llenado, 17 h de reacción anaerobia, 9h de reacción aerobia, 40 minutos de sedimentación). Como resultado del control del proceso se alcanzaron eficiencias del 85% de remoción del colorante. La figura 5.1, muestra un comportamiento típico del comportamiento del ORP y del carbono orgánico total (COT) durante un ciclo típico. El COT no varió significativamente durante la fase anaerobia ya que sólo hay una transformación del colorante a sus respectivas aminas, las cuales son degradadas durante la etapa aerobia eliminando el 75% del COT inicial. En la fase aerobia se observa que en todas las cinéticas al tener el ORP un segundo quiebre, se logra la máxima eficiencia de remoción del COT, por lo que es posible realizar un algoritmo de control que detecte el final de esta fase, pero esto ya no fue implementado.

Tabla 5.2 Tiempos promedio de operación y porcentajes de remoción del reactor SBR

Etapa	Tiempo de Reacción	% remoción COT	% remoción (NA7)	SSV (mg/L)
Anaerobia	17±4,2	22.6±3.01	80,7±2,3	
Aerobia	9±3,8	69.0±2.71	2,3±,07	
Reacción Total	26±1,9	91.6±0.31	85±2,2	2990±167.5

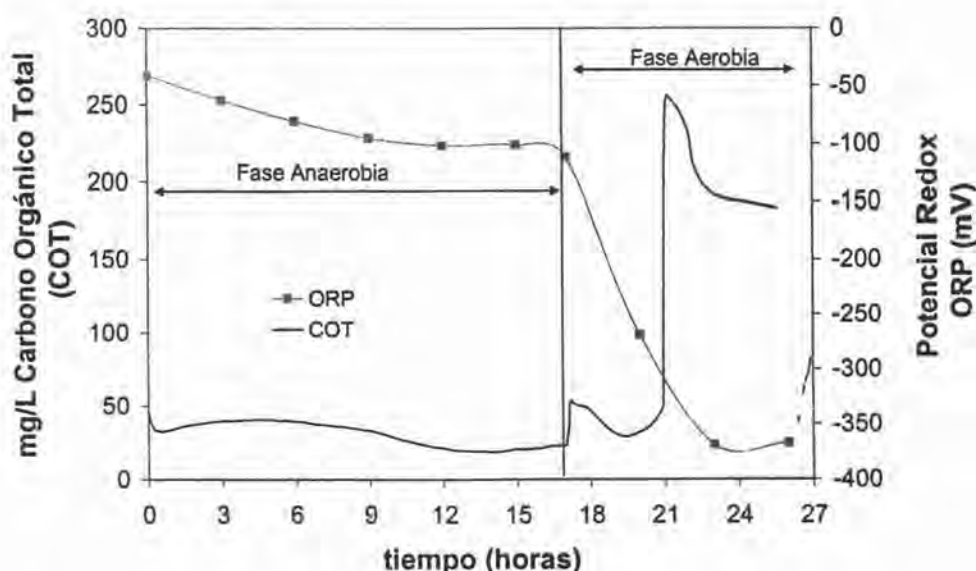


Fig. 5.1 Evolución del potencial redox y del COT durante un ciclo típico (3 g/L SSV)

Se realizó un barrido de 200 a 800 nm de las muestras tomadas del reactor para identificar las especies formadas durante cada fase. Se encontró un intermediario a una longitud de onda de 250 nm. Se observó el pico de máxima absorbancia a 484 nm representativo del colorante. Al final de la etapa anaerobia se presentaron dos picos de las aminas formadas (1-amino 2 naftol y el 4-aminobencensulfonato de sodio), debido al rompimiento del enlace azo presente en la estructura del colorante. Finalmente al término de la etapa aerobia se presentó nuevamente un ligero pico en el rango del colorante indicando una desorción del colorante y la ausencia de las aminas formadas. La visualización del espectro junto con el COT indica que hubo una mineralización siendo esta del 80 al 90%.

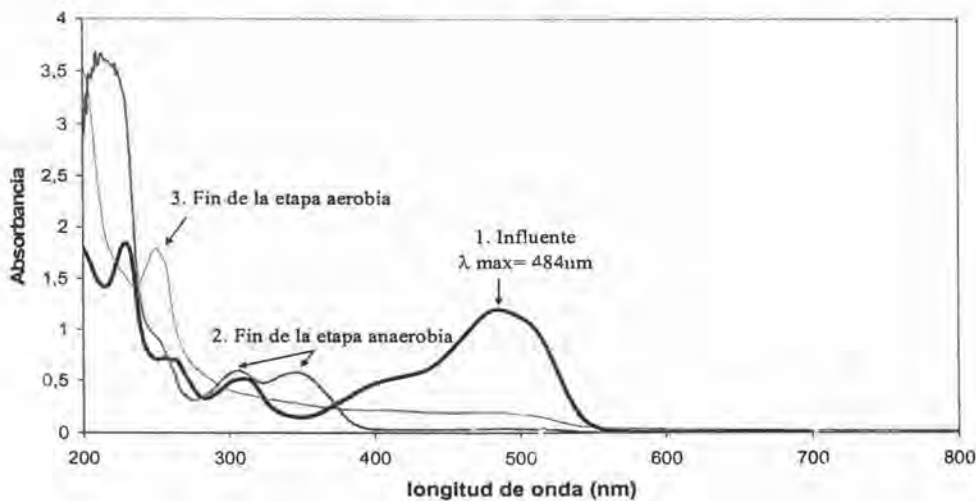


Fig. 5.2 Espectro del UV-Vis para las muestras del reactor tomadas al inicio del ciclo (1), al final de la etapa anaerobia (2) y aerobia (3).

La disociación del colorante en la fase anaerobia dio como resultado la ausencia de color en el líquido. En la figura 5.3 se muestran varias muestras tomadas del reactor, en donde se observan los cambios de color durante la evolución de la reacción anaerobia, así como el aspecto de la biomasa. Cabe hacer notar que en un inicio el colorante es adsorbido en la biomasa presentando esta un color café ladrillo y finalmente al desorberlo vuelve a tomar su apariencia normal antes de estar expuesto al colorante; el último tubo (de izq. a der.) muestra un blanco de agua destilada y lodos antes de la exposición con el colorante, para realizar la comparación.

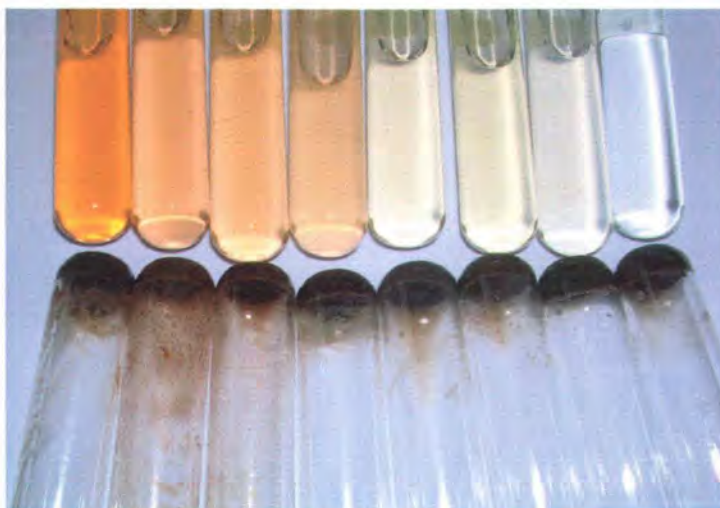
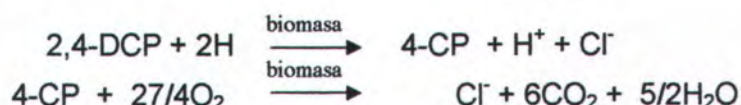


Fig. 5.3 Aspecto del agua residual sintética de muestras filtradas tomadas del reactor durante la reacción anaerobia.

5.2 Degradación del 2,4-diclorofenol

Los compuestos tales como los clorofenoles, constituyen uno de los principales problemas en la descarga de las aguas residuales de la industria papelera, producción de plaguicidas, refinación de petróleo, resinas poliméricas, etc., debido a su persistencia en el ambiente y su difícil degradación, principalmente para compuestos altamente clorados (Kargi y Serkan., 2004; Armenante *et al.*, 1999).

En estudios anteriores se ha demostrado que en ambientes reductores o anaerobios, es posible la degradación de compuestos clorados hasta su mínima forma clorada, en este caso el monoclorofenol, el cual puede ser fácilmente degradado en un medio aerobio hasta lograr la mineralización completa (Armenante *et al.*, 1999). Esta degradación sigue los siguientes pasos:



El reactor estuvo operando durante 23 ciclos de tiempo variable. Durante los primeros ciclos de degradación del 2,4-diclorofenol en la etapa anaerobia, el ORP presentó un comportamiento similar al del p-nitrofenol, se presentó la inflexión y se dio por terminada la fase reductora, sin embargo durante la fase aerobia, no se obtuvieron resultados semejantes, por lo que no es posible utilizar la misma estrategia de control establecida. En la figura 5.4 se observa el comportamiento del potencial redox durante la biodegradación del 2-4-diclorofenol.

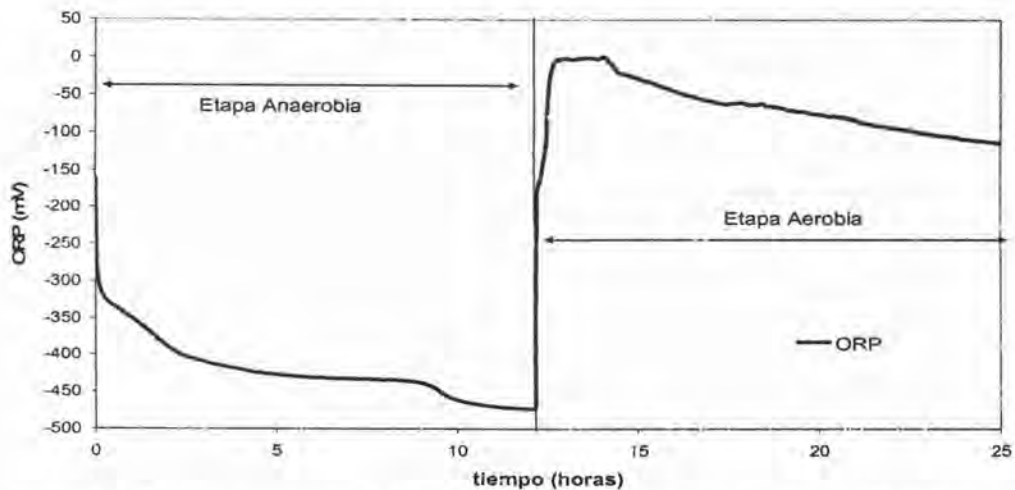


Figura 5.4 Comportamiento del ORP durante la biodegradación del 2-4-diclorofenol

En la etapa aerobia del 4-CP se presentó un compuesto cuyo aspecto físico presentaba un color verdoso. Este compuesto se encuentra reportado en la literatura como un metabolito (compuesto intermediario) generado en la ruta metabólica de degradación del 4-CP en condiciones oxidantes denominado como ácido semialdehído 5-cloro-2-hidroximuconico (Schoeb, 2002). La producción del metabolito en la etapa aerobia fue acumulándose en el sistema, lo que provocó problemas inhibitorios en los sucesivos ciclos, haciendo el tiempo de reacción más largo, y finalmente colapsando el sistema (fig. 5.5).

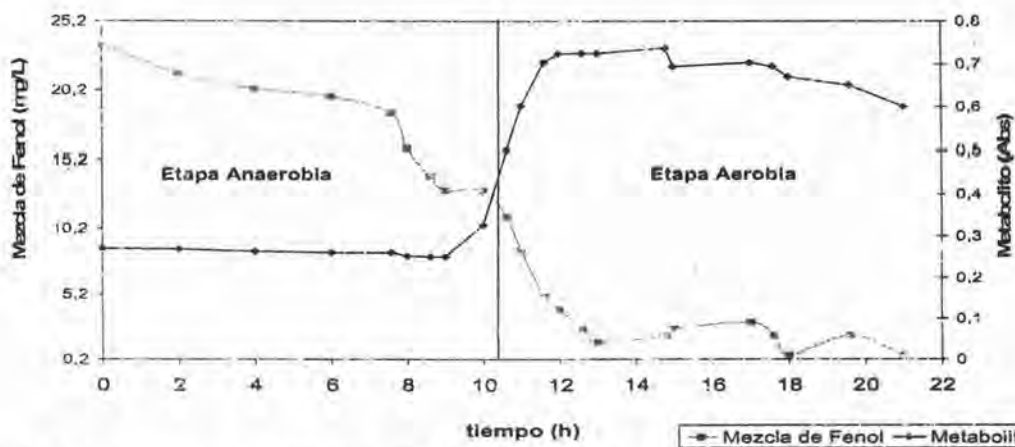


Fig 5.5 Seguimiento del metabolito y mezcla de fenol en la etapa anaerobia y aerobia

El comportamiento del ORP, así como los tiempos de reacción con la presencia del metabolito acumulado, fueron variables por lo que no se logró el control del reactor. La fig. 5.6 muestra como fue la variación del comportamiento en cada ciclo del reactor durante la degradación anaerobia del 2-4-diclorofenol.

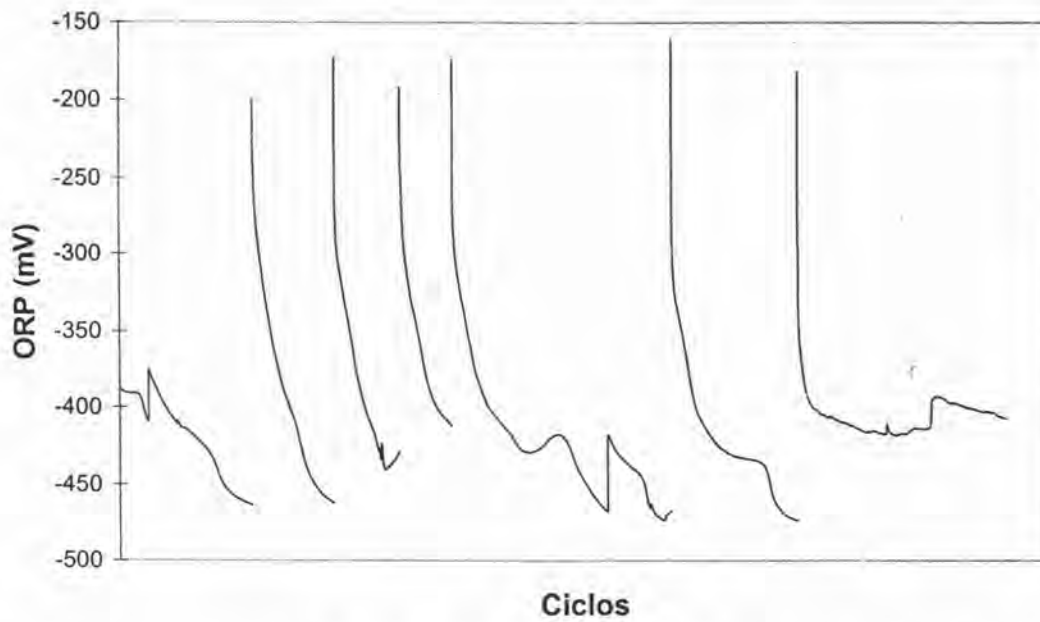


Fig. 5.6 Comportamiento del ORP en varios ciclos de reacción durante la etapa anaerobia.

Durante la fase aerobia no se obtuvieron valores positivos altos del potencial, indicando que el medio, no fue completamente oxidante. Esto provocó que no se lograra una remoción total del 4-clorofenol y del metabolito formado durante esta fase (fig. 5.7).

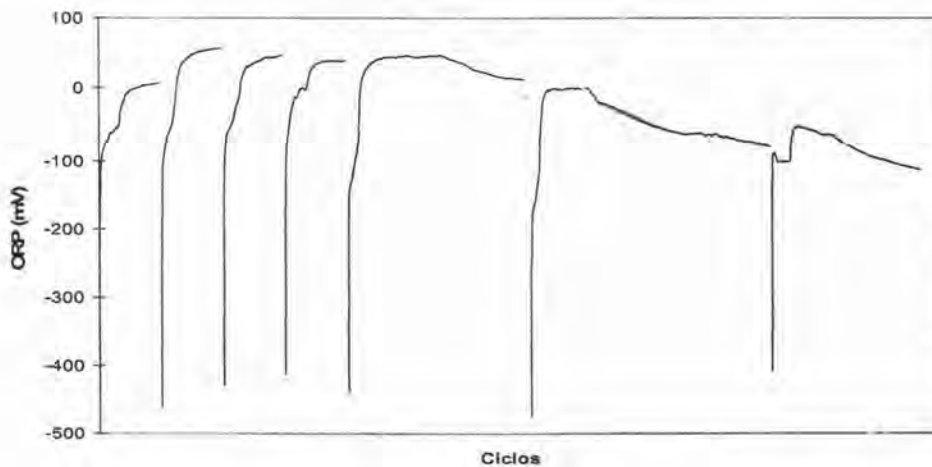


Fig. 5.7 Comportamiento del ORP en varios ciclos de reacción durante la etapa aerobia

Conclusiones

El potencial redox es una variable de control adecuada para indicar el final de las etapas anaerobia y aerobia en un reactor discontinuo secuencial (SBR) para la degradación de compuestos difíciles de degradar, ya que éste presenta un notorio y consecutivo comportamiento al tener la máxima transformación del tóxico a sus especies reducidas durante condiciones anaerobias y durante la mineralización en condiciones aerobias. Por lo tanto se acepta la hipótesis propuesta.

La estrategia de control durante la etapa aerobia se basó en detectar cuando la señal del ORP incrementaba su valor negativo inicial, hasta mantenerse en un valor relativamente constante (idealmente positivo), mientras su derivada con respecto al tiempo ($dORP/dt$) tendía a un valor próximo a cero, lo cual indicaba el termino de la etapa aerobia e inicio de la sedimentación.

A través del algoritmo de control denominado "AUTODETECT", el cual utiliza el potencial redox como variable de control, se logró automatizar y controlar el sistema acoplado anaerobio-aerobio en un SBR, al utilizar relaciones sustrato-cosustrato (p-nitrofenol/ácido propiónico) 1:20, 1:40 y 1:75. Las eficiencias de remoción obtenidas fueron arriba del 90% como carbono orgánico total, demostrando la robustez del algoritmo al operar eficientemente el reactor aún con variaciones en el influente.

El control del reactor durante la biodegradación del 2-4-diclorofenol no se obtuvo satisfactoriamente debido a que el consorcio de microorganismos utilizados no logró adaptarse a las condiciones que manifestaba el sistema. La acumulación de un metabolito generado en la etapa aerobia provocó desestabilización e inhibición de los microorganismos, lo que condujo a que el comportamiento del potencial fuera inestable y no se logrará controlar y automatizar el reactor. Se sugiere continuar realizando estudios con diferentes condiciones de operación, tal como el manejo de otro cosustrato y/o cambio de temperatura para crear las condiciones óptimas de operación y consecutivamente lograr el control del reactor.

En el caso del colorante naranja ácido 7, el algoritmo AUTODETECT detectó y controló adecuadamente la transición de la fase anaerobia a la fase aerobia con 85% de remoción del colorante. Aún cuando no fue controlada la etapa aerobia, es posible controlar esta etapa ya que se presenta un comportamiento consecutivo en todos los ciclos. Principalmente solo es necesario esperar a que el valor del potencial se mantenga constante una vez que ha llegado a un cierto valor positivo. Se encontró que en este momento la remoción de carbono orgánico total presenta eficiencias alrededor del 80 y 90%. Se sugiere realizar más investigaciones utilizando la misma estrategia de control que fue empleada en la degradación del p-aminofenol cambiando los valores de los parámetros del algoritmo AUTODETECT.

Trabajo a Futuro

Se pretende realizar un modelado matemático fenomenológico de cada una de las etapas del reactor acoplado anaerobio-aerobio donde involucre el metabolismo de los microorganismos, la producción de metabolitos generados, y la variación de las condiciones de operación.

El estudio de la implementación de un sistema de control inteligente o adaptable sería el siguiente paso para tener mayor flexibilidad con las repentinas variaciones que comúnmente se presentan en los efluentes industriales y realizar un óptimo control del sistema.

Referencias

- Aggelis G. G., Gavala H. N. and Lyberatos G. (2001). *Combined and Separate Aerobic and Anaerobic Biotreatment of Green Olive Debittering*. Wastewater Journal Ag. Eng. Res. 80(3), 283-292.
- Akin B.S., and Ugurlu A. (2005) *Monitoring and control of biological nutrient removal in a Sequencing Batch Reactor*. Process Biochemistry. Article in press.
- Armenante P.M., Kafkewitz D., Lewandowski G.A., and Jou C. (1999). *Anaerobic-Aerobic Treatment of Halogenated Phenolic Compounds*. Water Research. 33(3), 681-692.
- Association Française de Normalisation, AFNOR (1985). *Evaluation en milieu aqueux de la biodégradabilité aérobie « ultime » des produits organiques solubles*. Norme Française NF T 90-312
- Baumann B., Snozzi M., Van Der Meer J.R., and Zehnder A.J.B. (1997). *Development of Stable Denitrifying Cultures During Repeated Aerobic-Anaerobic Transient Periods*. Water Research. 31(8), 1947-1954.
- Bernet N., Delgenes N., Akunna J.C., Delgenes J.P. and Moletta R. (2000). *Combined Anaerobic-Aerobic SBR for the Treatment of Piggery Wastewater*. Water Research. 34 (2), 611-619.
- Betancur M.J. (2002 a). *Bio Facultative Reactor Control (BIOFREC 1.9). Manual del Usuario*. Instituto de Ingeniería. UNAM. México
- Betancur M.J., (2002 b). *BioReactor Virtual (BioReV 3.8b). Manual del Usuario*. Instituto de Ingeniería. UNAM. México.
- Bodík I., Kratochvíl K., Gašparíková E. and Hutňan M. (2003). *Nitrogen Removal in an Anaerobic Baffled Filter Reactor with Aerobic Post-Treatment*. Bioresource Technology. 86, 79-84.
- Borja J., Taleon D.M., Auresenia J. and Gallardo S. (2005) *Polychlorinated biphenyls and their biodegradation*. Process Biochemistry, 40(6), 1999-2013.
- Brás R., Ferra M.I.A. and Pinheiro H. M. (2001). *Batch test for assessing decolourisation of azo dyes by methanogenic and mixed cultures*. Journal of Biotechnology 89, 155-162.
- Buitrón G., Betancur M., Moreno G., and Moreno J. (2002 a). *Oxidation/Reduction Potential as Control Variable for the Anaerobic Stage During the Anaerobic/Aerobic p-nitrophenol Degradation*. VII Taller y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia, Mérida Yucatán, México, 173-180.
- Buitrón, G., Betancur, M.J., Moreno, G., and Moreno, J.A. (2003) *Oxidation-reduction potential as a control variable for the anaerobic stage during anaerobic-aerobic p-nitrophenol degradation*. Biotechnol. Prog. 19, 1822-1827.
- Buitrón G., Melgoza R.M., Jiménez L. (2002 b). *Pharmaceutical Wastewater Treatment Using an Anaerobic/Aerobic Sequencing Batch Biofilter*. 5th Specialized Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems. Istanbul-Turkey, 429-436

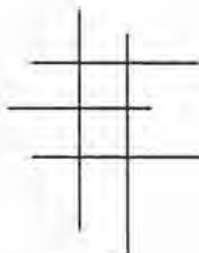
- Buitrón G., Moreno A. I., Betancur M. J., and Moreno J. A. (2004 a). *Application of the event-driven time optimal Control Strategy for the Degradation of Inhibitory Wastewater in a Discontinuous Bioreactor*. 4th IWA World Water Congress, Marrakech, 19-24 September
- Buitrón G., Moreno J.A., Betancur M. J., and Moreno A.I. (2004 b). *Aerobic Treatment of Toxic Wastewater: problems, solutions, and open questions*. 3rd. IWA Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology-SBR3, 22-26. Noesa, Australia.
- Buitrón G., Schoeb M-E, Moreno-Andrade I. and Moreno J.A. (2005) *Evaluation of two control strategies for a sequencing batch reactor degrading high concentration peaks of 4-chlorophenol*. Water Research, 39 (6), 1015-1024
- Chang C-N., Ma Y-S. and Lo C-W. (2002). *Application of Oxidation-Reduction Potential as a Controlling Parameter in Waste Activated Sludge Hydrolysis*. Chemical Engineering Journal. 90, 273-281.
- Charpentier J., Martin G., Wacheux H., and Gillet P. (1998). *ORP Regulation and Activated Sludge: 15 years of Experience*. Water Science and Technology. 38(3), 197-208.
- Chen K., Chen C., Peng J. and Houg J. (2002). *Real time control of an immobilized-cell reactor for wastewater treatment using ORP*. Water Research. 36, 230-238.
- Cohen A., Hegg D., de Michele M., Song Q. and Kasabov. (2003). *An intelligent controller for automated operation of sequencing batch reactors*. Water Science and Technology. 47 (12), 57-63.
- Coughlin M.F., Kinkle B.K. and Bishop P.L. (2002). *Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm*. Chemosphere 46, 11-19.
- Coughlin M.F., Kinkle B.K. and Bishop P.L. (2003). *High performance degradation of azo dye Acid Orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultures bacterial strains*. Water Research 37, 2757-2763.
- Cruz A. and Buitrón G. (2001) *Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters*. Water Science and Technology 44 (4) 159-166.
- Del Pozo R. and Diez V. (2003) *Organic matter removal in combined anaerobic-aerobic fixed-film bioreactors*. Water Research, 37(15), 3561-3568.
- Del Pozo R. and Diez V. (2005) *Integrated anaerobic-aerobic fixed-film reactor for slaughterhouse wastewater treatment*. Water Research, 39(6), 1114-1122.
- De Assis J. A. and Filho R. M. (2000). *Soft Sensors Development for On-Line Bioreactor State Estimation*. Computers&Chemical Engineering. 24, 1099-1103.
- Fahmy M., Kut O. M. and Heinzle E. (1994) *Anaerobic-aerobic fluidized bed biotreatment of sulphite pulp bleaching effluents—II. Fate of individual chlorophenolic compounds*. Water Research, 28(9), 1997-2010.
- Feitkenhauer H., and Meyer U. (2003). *Software sensors based on Titrimetric Techniques for the Monitoring and Control of Aerobic and Anaerobic Bioreactors*. Biochemical Engineering Journal. (article in press).
- Fernandes A., Morão A., Magrinho M., Lopes A. and Gonçalves I. (2004). *Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7*. Dyes and Pigments 61, 287-296.

- Fuerhacker M., Bauer H., Ellinger R., Sree U., Schmid H., Zibuschka F., and Puxbaum H. (2000). *Approach for a Novel Control Strategy for Simultaneous Nitrification/Denitrification in Activated Sludge Reactors*. Water Research. 34(9), 2499-2506.
- Fuerhacker M., Bauer H., Ellinger R., Sree U., Schmid H., Zibuschka F. and Puxbaum H. (2001). *Relationship between release of nitric oxide and CO₂ and their Dependence on Oxidation Reduction Potential in Wastewater Treatment*. Chemosphere. 44, 1213-1221.
- Galluzzo M., Ducado R., Bartolozzi V. and Picciotto A. (2001) *Expert control of DO in the aerobic reactor of an activated sludge process*. Computers & Chemical Engineering, Vol. 25, 619-625.
- Gerritse J. and Gottschal J.C. (1992) *Mineralization of the herbicide 2,3,6-trichlorobenzoic acid by a co-culture of anaerobic and aerobic bacteria*. FEMS Microbiology Ecology 10 (2), 89-98.
- Goel R., Mino T., Satoh H., and Matsuo T. (1998). *Enzyme Activities Under Anaerobic and Aerobic Conditions in Activated Sludge Sequencing Batch Reactor*. Water Research. 32 (7), 2081-2088.
- Jimenez A. M., Borja R. and Martín A. (2003) *Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater*. Process Biochemistry (38), 1275-1284.
- Jimenez Cisneros B. (2001). *La contaminación Ambiental en México causa, efectos y tecnología apropiada*. Ed. Limusa, México, D.F.
- Kapdan I.K. and Alparslan S. (2005) *Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal*. Enzyme and Microbial Technology. 36 (2-3), 273-279.
- Kargi F. and Serkan E. (2004) *Toxicity and batch biodegradation kinetics of 2,4 dichlorophenol by pure Pseudomonas putida culture*. Enzyme and Microbial Technology. 35 (5-6) 424-428.
- Komives C. and Parker R.S. (2003). *Bioreactor State Estimation and Control*. Biochemical Engineering. 14, 468-474.
- Lester, N. J. (1987). *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Process. Vol. III. Treatment and Disposal*. CRC. Pres. Inc. Boca Ratón Florida. pp. 47.
- López C., Valade A-G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B. and Lema J.M. (2004) *Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ N nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry*. Analytical Biochemistry 335, 135-149.
- Lourenço N. D., Novais J.M. and Pinheiro H. M. (2000) *Reactive textile dye colour removal in a sequencing batch reactor*. Water Science and Technology 42 (5-6) 321-328.
- Mace S. and Mata-Alvarez J. (2002). *Utilization of SBR Technology for Wastewater Treatment: An Overview*. Ind. Eng. Chem. Res. 41 5539-5553.
- Marsili-Libelli S. and Vaggi A. (1997). *Estimation of Respiriometric Activities in Bioprocesses*. Journal of Biotechnology. 52, 181-192.

- Martínez K., Vargas A. and Buitrón G. (2005) *Using ORP as control variable in an anaerobic/aerobic SBR for p-nitrophenol biodegradation*. 3rd IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies", Sapporo, Japón, 6-8 junio, 2005.
- McCue T., Hoxworth S., and Randall A.A. (2003). *Degradation of halogenated aliphatic compounds utilizing sequential anaerobic/aerobic treatments*. Water Science Technology. 47 (10), 79-84.
- Melgoza R.M. (2002 a) *Tesis Doctorado. Biodegradación de Compuestos Nitroaromáticos y un colorante azo por medio de un biofiltro discontinuo anaerobio-aerobio*. Instituto de Ingeniería. UNAM.
- Melgoza, R.M. and Buitrón, G. (2002 b). *Degradation of p-nitrophenol in a batch biofilter under sequential anaerobic/aerobic environments*. Water Science and Technology. 44 (4), 151-157
- Melgoza R.M., Chew M., and Buitrón G. (2000). *Star-up of a Sequential Anaerobic/Aerobic Batch Reactor for the Mineralization of p-nitrophenol*. Water Science and Technology. 42(5-6), 289-292.
- Méndez-Paz D., Omil F. and Lema J.M. (2005). *Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions*. Enzyme and Microbial Technology 36, 254-272.
- Mielczarski J.A., Atenas G. M. and Mielczarski E. (2005). *Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions*. Applied Catalysis B. Environmental 56, 289-303.
- Moreno G. and Buitrón G. (2004). *Influence of the origin of the inoculum and the acclimation strategy on the degradation of 4-chlorophenol*. Bioresource Technology 94, 215-218.
- Moreno G, Buitrón G, García M. and Moreno J. (2005) *Effect of co-substrate, biomass and sulfate concentration on the performance of a control strategy used to determine the anaerobic stage length of an anaerobic/aerobic SBR degrading p-nitrophenol*. Water Science and Technology, in press.
- Moreno J. y Buitrón G. (2002). *Optimización de un Biorreactor Aerobio para el Tratamiento de Aguas Residuales Industriales*. Computación y Sistemas. Número Especial pp. 074-082.
- Moreno J. and Buitrón G. (1998). *Respirometry Based Optimal Control of an Aerobic Biorreactor for the industrial Wastewater Treatment*. Water Science Technology, 38(3), 219-226.
- Novak J.T., Sadler M.E. and Murthy S.N. (2003). *Mechanisms of Floc Destruction During Anaerobic and Aerobic Digestion and the Effect on Conditioning and Dewatering of Biosolids*. Water Research. 37, 3136-3144.
- Noyola Robles A. (1990). *Introducción y Generalidades del Tratamiento Biológico de Aguas Residuales*. Instituto de Ingeniería UNAM, Curso de Capacitación.
- Ong S-A., Toorisaka E., Hirata M. and Hano T. (2005). *Treatment of azo dye Orange II in aerobic and anaerobic SBR systems*. Process Biochemistry 40, 2907-2914.
- Plisson-Saune S., Capdeville B., Mauret M., Deguin A., and Baptiste P. (1996). *Real-Time Control of Nitrogen Removal Using Three ORP Bending-Points: Signification, Control Strategy and Results*. Water Science and Technology 33(1), 275-280.
- Rittman B.E. and McCarty P.L. (2001) *Biología del Medio Ambiente. Principios y Aplicaciones*. Ed. McGraw Hill. Madrid España.

- Romero Rojas J.A. (2002). *Tratamiento de Aguas Residuales. Teoría y Principios de Diseño*. Ed. Escuela Colombiana de Ingeniería, 2ª.ed., Colombia
- Rosales Carreón J. (1999). *Empleo del Oxígeno Disuelto para el Monitoreo y Control de un Reactor Discontinuo utilizado para el Tratamiento de Aguas Residuales*. Tesis de Licenciatura. UNAM. Facultad de Química
- Schmidt I., Sliemers O., Schmid M., Cirpusl., Strous M., Bock E., Kuenen G.J. and Jetten M.S.M. *Aerobic and Anaerobic Ammonia Oxidizing Bacteria-Competitors or Natural Partners?*. FEMS. Microbiology Ecolog y 39, 175-181.
- Schoeb Marie-Eve (2002). *Comportement d'un RBS soumis á des pics de concentration de 4-chlorophénol. Mémoire Présenté en vue de l' obtention du Diplôme de maitrise es sciences appliqués (Génie Civil) Aout 2002. Département des genes Civil, Géologique et des Mines École Polytechnique de Montreal*
- Seborg D.E. (1989). *Process Dynamics and Control*. Ed. John Wiley & Sons, USA.
- Shaw C.B., Carliell C.M. and Wheatley A.D. (2002) *Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors*. Water Research 36, 1993-2001.
- Smith A.C. and Corripio A.B. (1997). *Principles and Practice of Automatic Process Control*, 2th ed. John Wiley & Sons Inc. USA.
- Spain J.C. (1995) *Biodegradation of nitroaromatic compounds*. Annual Review Microbiology. 49, 523-555.
- Sponza D.T. and Atalay H. (2005) *Treatment of trichlorotoluene in an anaerobic/aerobic sequential reactor system*. Process Biochemistry, 40 (1), 69-82.
- Sponza D.T. and Işık M. (2002). *Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process*. Enzyme and Microbial Technology, 31(1-2), 102-110.
- Sponza D. T. and Işık M. (2005 a) *Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment*. Process Biochemistry, 40 (8), 2735-2744.
- Sponza D.T. and Işık M. (2005 b) *Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequential*. Process Biochemistry, 40 (1), 35-44.
- Sponza D.T. and Kuşçu O. S. (2005) *p-Nitrophenol removal in a sequential anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)/aerobic completely stirred tank reactor (CSTR) system*. Process Biochemistry, 40 (5), 1679-1691.
- Sponza D. T. and Uluköy A. (2005) *Treatment of 2,4-dichlorophenol (DCP) in a sequential anaerobic (upflow anaerobic sludge blanket) aerobic (completely stirred tank) reactor system*. Process Biochemistry, In Press, Corrected Proof, Available online 24 May 2005.
- Stephenson R. J., Patoine A. and Guiot S. R. (1999). *Effects of Oxygenation and Upflow Liquid Velocity on a Coupled Anaerobic/Aerobic Reactor System*. Water Research 33(12), 2855-2863.
- Steyer J-P., Buffière P., Rolland D. and Moletta R. (1999) *Advanced Control of anaerobic digestion proceses through disturbances monitoring*. Water Research, 33, (9), 2059-2068.
- Stryer L. (1995). *Biochemistry*. Ed. Reverte. 4a. ed.

- Stylidi M., Kondarides D.I. and Verykios X.E. (2004) *Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous Ti O₂ suspensions*. Applied Catalysis B. Environmental 47, 189-201.
- Tartakovsky B., Michotte A., Cadieux J-C. A., Lau P. C. K., Hawari J. and Guiot S. R. (2001) *Degradation of Aroclor 1242 in a single-stage coupled anaerobic/aerobic bioreactor*. Water Research, 35(18), 4323-4330.
- Tzoris A., Cane D., Maynard P. and Hall E.A.H. (2002). *Tuning the Parameters for Fast Respirometry*. Analytica Chimica Acta. 460, 257-270.
- Van der Zee F.P., Bisschops I.A.E., Blanchard V.G. Bouwman R.H.M., Lettinga G. and Field A.J. (2003) *The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge*. Water Research 37, 3098-3109.
- Van der Zee F.P. and Villaverde S. (2005) *Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies*. Water Research, 39(8), 1425-1440.
- Vanrolleghem, P.A., and Lee, D. S. (2003). *On line monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of art*. Water Science and Technology. 47(2), 1-34.
- Vargas A., Soto G., Moreno J. and Buitron G. (2000). *Observer-based time-optimal control of aeróbic SBR for Chemical and Petrochemical Wastewater Treatment*. Water Science and Technology. 42, (5-6), 163-170.
- Venkata M.S., Chandrashekara R.N., Krishna P. K., Madhavi B.T.V. and Sharma P.N. (2005). *Treatment of complex chemical wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with an aerobic suspended growth configuration*. Process Biochemistry 40, 1501-1508.
- Yu R.-F., Liaw S.-L., Chang C.-N., Lu H.-J., and Cheng W.-Y. (1997). *Monitoring and Control Using On-Line ORP on the Continuous-Flow Activated Sludge Batch Reactor System*. Water Science and Technology. 35(1) 57-66.
- Zipper T., Fleischmann N., and Haberl R. (1998). *Development of a New System for Control and Optimization of Small Wastewater Treatment Plants Using Oxidation-Reduction Potential (ORP)*. Water Science and Technology. 38(3), 307-314.



Anexo 1

CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DEL p-NITROFENOL

Relación 1:20

Etapa	Tiempo (h)	PNF (mg/L)	COT (mg/L)
ANAEROBIA	0,1	25,4	151,3
	2	19,6	142,1
	3	12,3	131,3
	4	4,5	124,6
	5	2,1	123,1
	5,5	0,98	121
	6	0	119,3
AEROBIA	6,5		79,9
	7		44,3
	7,5		34,13
	8		12,13
	8,5		8,71
	9		0

Etapa	Tiempo (h)	PNF (mg/L)	COT (mg/L)
ANAEROBIA	0,1	25,3	149,6
	1,5	19,3	143,7
	2	14,3	133,4
	3	6,2	131,6
	4	4,1	129,7
	5	1,6	121,3
	5,5	0,87	118,4
6	0	109,7	
AEROBIA	6,5		73,06
	7		52,65
	7,5		28,71
	8		11,93
	8,5		6,4
	9		0

Relación 1:40

Etapa	Tiempo (h)	PNF (mg/L)	COT (mg/L)
ANAEROBIA	0,1	25,1	316,5
	1,5	21,8	309,1
	2,5	17,3	296,5
	3,5	7,4	294,7
	4,5	3,4	291,3
	5,5	1,3	287,5
	6,5	0,93	286,5
	7,6	0	253,4
AEROBIA	8,5		121,4
	9,5		22,8
	10,5		0,92

Etapa	Tiempo (h)	PNF (mg/L)	COT (mg/L)
ANAEROBIA	0,1	25,7	332,5
	1	21,8	301,8
	2	17,3	297,1
	3	12,1	292,2
	4	9,6	281,3
	5	4,7	279,4
	5,5	2,3	273,8
	6,5	1,3	266,6
	7,7	0	264,9
AEROBIA	8,5		101,4
	9,5		33,6
	10,5		0,61

Relación 1:75

Etapa	Tiempo (h)	PNF (mg/L)	COT (mg/L)
ANAEROBIA	0,1	25,5	493,5
	1	24,1	489,6
	2	19,8	467,8
	3	17,3	449,8
	4	15,4	439,9
	5	14,3	401,5
	6	12,1	398,4
	7	9,8	381,7
	8	3,8	379,3
	8,3	0	368,1
AEROBIA	9		321,7
	9,5		297,5
	10		261,9
	10,5		189,7
	11		123,4
	11,3		91,4

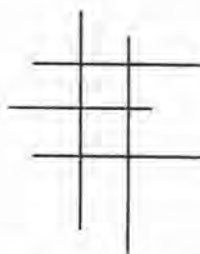
Etapa	Tiempo (h)	PNF (mg/L)	COT (mg/L)
ANAEROBIA	0,1	25,7	501,3
	1	23,1	497,4
	2	19,7	484,3
	3	13,8	473,1
	4	11,7	468,4
	5	9,8	447,9
	6	7,6	431,2
	7	6,5	389,9
	8	4,3	381,3
	8,4	0	377,7
AEROBIA	9		321,4
	9,5		298,4
	10		212,9
	10,5		154,3
	11		112,8
	11,7		73,4

Tiempos de Degradación una vez estabilizado el sistema

	Relación 1:20					
Anaerobia	5,6	5,9	6,0	6,0	6,1	5,9
Aerobia	3,0	3,0	2,6	2,6	2,6	2,7

	Relación 1:40					
Anaerobia	7,0	7,7	7,8	7,7	7,3	7,5
Aerobia	3,0	2,9	2,9	3,0	3,4	3,0

	Relación 1:75					
Anaerobia	8,2	8,3	8,5	8,4	6,9	8,1
Aerobia	3,4	3,3	3,4	3,2	3,5	3,4



Anexo 2

CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 7

Sustrato: Naranja Ácido 7 (25mg/L)

Cosustrato: Ácido Propiónico

Relación Molar: 1:20

Ciclo	Tiempo de reacción anaerobio (h)	Tiempo de reacción aerobio (h)	NA7 mg/L (líquido) So	NA7 mg/L (biomasa) So	So Total	NA7 mg/L (líquido) Sf	NA7 mg/L (biomasa) Sf	Sf Total
1	90,20	25,20	22,63	3,12	25,75	4,31	2,45	6,76
2	196,12	22,37	26,31	2,68	28,98	6,58	5,76	12,34
3	114,34	19,07	18,57	11,79	30,35	5,97	4,94	10,91
4	71,53	78,54	16,83	12,28	29,11	7,49	4,00	11,49
5	71,53	7,02	16,61	10,59	27,20	3,44	2,53	5,97
6	50,00	7,00	18,32	9,63	27,96	4,12	3,27	7,39
7	51,38	0,81	17,45	9,33	26,77	3,15	4,16	7,30
8	71,53	7,02	18,55	10,33	28,88	4,26	4,85	9,11
9	12,03	8,00	14,22	9,10	23,32	3,86	3,85	7,71
10	47,47	9,00	15,33	11,37	26,70	4,66	6,15	10,80
11	14,85	7,66	18,33	9,33	27,65	2,90	5,66	8,56
12	84,00	9,00	17,60	11,33	28,92	3,79	6,46	10,25
13	72,00	12,00	18,32	9,21	27,54	5,46	1,26	6,72
14	72,00	12,00	21,24	8,33	29,56	5,79	1,33	7,12
15	72,00	12,00	20,36	7,33	27,68	6,89	1,10	7,99
16	33,33	6,00	19,37	8,33	27,70	7,16	1,55	8,70
17	25,00	5,00	18,32	12,46	30,78	6,82	2,37	9,19
18	29,65	12,00	17,57	11,24	28,81	7,58	1,26	8,84
19	24,18	7,30	18,33	9,37	27,69	8,42	2,37	10,79
20	28,33	7,00	16,46	11,32	27,78	8,76	2,79	11,55
21	25,10	9,00	17,70	13,33	31,02	7,90	6,46	14,36
22	29,51	13,00	18,37	15,65	34,02	8,76	6,57	15,33
23	18,29	16,25	16,04	17,21	33,25	2,36	8,26	10,62
24	19,77	7,00	18,95	13,66	32,61	3,26	7,16	10,42
25	20,00	7,00	17,40	14,86	32,25	2,15	7,22	9,36
26	20,00	7,00	18,55	12,22	30,76	6,26	5,90	12,16
27	24,00	5,00	14,37	14,79	29,16	2,26	13,26	15,52
28	69,30	3,79	19,99	18,75	38,74	4,53	14,16	18,69

*So =concentración inicial dentro del reactor

*Sf =concentración al final de la reacción aerobia

Sustrato: Naranja Ácido 7 (50mg/L)

Cosustrato: Glucosa

Relación Molar: 1:40

Tiempo de reacción (h)	NA7 mg/L (líquido) A	NA7 mg/L (biomasa) A	NA7 mg/L (líquido) So	NA7 mg/L (biomasa) So	So Total	COT (mg/L)
0	2,09	1,18	38,76	23,17	61,93	268,60
3	0,51	1,57	9,71	30,81	40,52	252,80
6	0,40	0,72	7,82	14,33	22,15	239,20
9	0,31	0,37	6,16	7,49	13,65	228,40
12	0,13	0,40	2,76	8,11	10,87	223,60
15	0,13	0,39	2,78	7,78	10,56	224,00
17	0,13	0,30	2,76	6,11	8,87	216,20
20	0,14	0,33	3,07	6,71	9,79	98,40
23	0,20	0,34	4,10	6,81	10,91	23,44
26	0,10	0,35	2,17	7,02	9,20	24,60

Tiempo de reacción (h)	NA7 mg/L (líquido) A	NA7 mg/L (biomasa) A	NA7 mg/L (líquido) So	NA7 mg/L (biomasa) So	So Total	COT (mg/L)
0,1	1,65	1,15	30,82	22,57	53,39	205,30
3	1,69	0,40	31,48	8,07	39,56	198,10
6	0,43	0,93	8,24	18,39	26,63	192,00
9	0,64	0,56	12,21	11,10	23,32	184,80
12	0,46	0,54	8,81	10,74	19,55	190,90
14	0,35	0,46	6,79	9,28	16,07	187,40
15	0,31	0,43	6,14	8,62	14,76	189,50
16	0,27	0,63	5,37	12,58	17,95	196,50
18	0,24	0,78	4,91	15,48	20,39	57,08
20	0,27	0,61	5,41	12,12	17,52	40,78
22	0,28	0,51	5,54	10,19	15,73	33,03
23	0,29	0,75	5,67	14,80	20,46	28,99
24,35	0,06	0,24	1,51	4,87	6,38	23,49