



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**TRATAMIENTO BIOLÓGICO PARA LA REMOCIÓN
DE COMPUESTOS ORGANOCORADOS EN LOS
EFLUENTES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA
PETROQUÍMICA**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

AMBIENTAL - AGUA

P R E S E N T A :

ALEJANDRO CANUL CHUIL

TUTOR:

DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA



2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. González Martínez Simón
Secretario: Dr. Durán Moreno Alfonso
Vocal: Dra. Mijaylova Nacheva Petia
1^{er}. Suplente: Dra. Fernández Villagómez Georgina
2^{do}. Suplente: Dr. Buitrón Méndez Germán

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE INGENIERÍA CAMPUS MORELOS

TUTOR DE TESIS:

DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT, por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría.

A la DGEP por el apoyo económico recibido y por la participación en el XI congreso nacional de biotecnología bioingeniería, en Mérida, Yucatán.

A la Dra. Petia, por la dirección del presente trabajo, por sus valiosas enseñanzas y por su gran apoyo incondicional.

A la Biol. Yolanda Hornelas, por su ayuda en la realización de las pruebas de Microscopía Electrónica.

A mi comité de evaluación: Dra Petia Mijaylova, Dr. Alfonso Durán, Dr. Simón González, Dr. Germán Buitrón y la Dra. Georgina Fernández, por el tiempo dedicado en las observaciones y comentarios durante la revisión del documento.

A mis amigos de generación: Octavio, Mariana y Karla, por su gran apoyo y amistad.

A mariana y Fabi, gracias por todo.

A mis amigos y compañeros de la planta piloto del IMTA, porque cada uno de ellos me enseñó algo nuevo de la vida y por compartir grandes momentos.

A Dios.

A mis Padres.

ÍNDICE GENERAL

| | Página |
|---|-----------|
| Resumen..... | i |
| Abstract..... | ii |
| Índice general..... | iii |
| Índice de tablas..... | v |
| Índice de figuras..... | v |
| Introducción..... | vii |
| Justificación..... | viii |
| Objetivo..... | ix |
| Capítulo I. Antecedentes..... | 1 |
| 1.1 Procesos biológicos para tratamiento de aguas residuales..... | 1 |
| 1.1.1 Clasificación de sistemas biológicos..... | 1 |
| 1.1.1.1 Metabolismo aerobio..... | 3 |
| 1.1.1.2 Metabolismo anaerobio..... | 4 |
| 1.1.1.2.1 Factores ambientales relacionados con la digestión anaerobia... | 5 |
| 1.2 Biomasa suspendida | 6 |
| 1.3 Biomasa Fija | 7 |
| 1.3.1 Crecimiento de biopelículas..... | 7 |
| 1.3.2. Alimentación de biopelícula y depuración del agua residual..... | 8 |
| 1.4. Procesos de biodegradación..... | 8 |
| 1.4.1 Biodegradación anaerobia/aerobia..... | 10 |
| 1.4.2 Factores que afectan el proceso de biodegradación..... | 10 |
| 1.4.2.1 Efecto de la temperatura..... | 11 |
| 1.4.2.2 Efecto del pH..... | 11 |
| 1.4.2.3 Requerimiento de Oxígeno..... | 11 |
| 1.4.2.4 Toxicidad..... | 11 |
| 1.4.3 Contaminantes orgánicos prioritarios en los procesos biológicos..... | 11 |
| 1.4.4 Aclimatación de microorganismos..... | 12 |
| 1.4.4.1 Presencia de toxinas..... | 13 |
| 1.4.4.2 Desintoxicación..... | 14 |
| 1.4.4.3 Deshalogenación..... | 14 |
| 1.4.4.4 Mecanismos de activación y deshalogenación | 15 |
| 1.4.4.5 Proceso de crecimiento..... | 16 |
| 1.5 Mecanismos utilizados por los microorganismos para la degradación de compuestos orgánicos específicos | 16 |
| 1.6 Biodegradación de compuestos orgánicos específicos..... | 17 |
| 1.7 Biodegradación de compuestos xenobióticos..... | 18 |
| 1.7.1 Biotransformaciones de hidrocarburos alifáticos clorados..... | 18 |
| 1.7.2 Propiedades de compuestos clorados..... | 20 |
| 1.7.3 Biodegradación de compuestos clorados | 22 |
| 1.8 Tratamiento de agua de petroquímica..... | 24 |
| 1.8.1 Características del agua residual de la industria petroquímica y límites permisibles en las descargas | 24 |
| Capítulo II. Metodología..... | 27 |
| 2.1 Instalación experimental..... | 27 |

| | |
|--|----|
| 2.2 Caracterización de empaques..... | 30 |
| 2.3 Composición del agua modelo..... | 30 |
| 2.4 Nutrientes necesarios para el desarrollo de los procesos biológicos..... | 31 |
| 2.5 Operación y control del proceso | 32 |
| 2.5.1 Biofiltro anaerobio..... | 32 |
| 2.5.1.1 Inoculación y arranque, desarrollo de la biopelícula y adaptación de los microorganismos a los sustratos | 32 |
| 2.5.1.2 Aclimatación y evaluación a mayores COV..... | 32 |
| 2.5.1.2.1 Cromatografía de gases..... | 33 |
| 2.5.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido..... | 33 |
| 2.5.1.3 Control de proceso en los biofiltros..... | 33 |
| 2.5.1.3.1 Demanda química de oxígeno..... | 34 |
| 2.5.1.3.2 Conductividad eléctrica..... | 34 |
| 2.5.2.3.3 Determinación de pH..... | 35 |
| 2.5.2.3.4 Alcalinidad, relación alfa y contenido de ácidos grasos volátiles | 35 |
| 2.5.1.3.5 Cloruros..... | 35 |
| 2.5.1.3.6 SST y SSV..... | 35 |
| 2.5.1.4 Determinación de la cantidad de la biomasa en los biofiltros..... | 36 |
| 2.5.2 Lodos activados..... | 37 |
| 2.5.2.1 Control del proceso..... | 37 |
| Capítulo III Resultados | 38 |
| 3.1 Caracterización de los empaques..... | 38 |
| 3.2 Comportamiento del proceso de biofiltración anaerobia..... | 39 |
| 3.2.1 Remoción de la DQO en los biofiltros anaerobios..... | 39 |
| 3.2.2 Análisis de la remoción de los compuestos organoclorados por cromatografía de gases..... | 42 |
| 3.2.3 Comportamiento de la conductividad..... | 44 |
| 3.2.4 Análisis de cloruros..... | 45 |
| 3.2.5 Comportamiento de pH..... | 46 |
| 3.2.6 Control de alcalinidad..... | 48 |
| 3.2.7 Comportamiento de ácidos grasos volátiles (AGVs)..... | 49 |
| 3.2.8 Relación de alcalinidades alfa..... | 50 |
| 3.2.9 Potencial redox..... | 51 |
| 3.2.10 Control de los SST y SSV en los efluentes de los biofiltros..... | 52 |
| 3.2.11 Cantidad de biomasa en los biofiltros..... | 52 |
| 3.2.12 Control de temperatura..... | 53 |
| 3.2.13 Micrografía electrónica de barrido..... | 54 |
| 3.3 Resultados obtenidos en el sistema de biodegradación aerobia con biomasa suspendida durante la etapa de tratamiento anaerobio-aerobio..... | 57 |
| Conclusiones..... | 62 |
| 4. Bibliografía..... | 64 |
| Anexo A..... | 68 |
| Anexo B..... | 70 |
| Anexo C..... | 73 |
| Anexo D..... | 74 |

ÍNDICE DE TABLAS

| TABLA | Página |
|--|--------|
| 1.1 Principales mecanismos que pueden ocurrir durante la aclimatación..... | 14 |
| 1.2 Propiedades de compuestos clorados..... | 21 |
| 1.3 Toxicidades que presentan los compuestos a la biomasa..... | 22 |
| 1.4 Características del agua residual de la industria Petroquímica..... | 25 |
| 1.5 Contaminantes y límites máximos permisibles..... | 25 |
| 1.6 Contaminantes prioritarios que marca la EPA | 26 |
| 2.1 Propiedades típicas del carbón activado granular “Clarimex”..... | 30 |
| 2.2 Composición del agua sintética..... | 31 |
| 2.3 Parámetros de operación..... | 32 |
| 2.4 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases modelo CP 3800... | 33 |
| 2.5 Parámetros para el control de proceso anaerobio..... | 34 |
| 2.6 Parámetros de control para el proceso aerobio..... | 37 |
| 3.1 Características de los materiales de soporte..... | 38 |
| 3.2 Eficiencia de remoción de 1,2-dicloroetano con CAG y tezontle..... | 42 |
| 3.3 Resultados de cromatografía de gases..... | 43 |
| 3.4 Eficiencia de remoción de los compuestos clorados con CAG y tezontle durante la tercera etapa..... | 43 |
| 3.5 Promedios de los SST y SSV en los efluentes de los biofiltros durante la tercera etapa del trabajo experimental..... | 52 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| FIGURA | Página |
|---|--------|
| 1.1 Balance de carbono en el tratamiento aerobio y anaerobio..... | 3 |
| 1.2 Cadena de transporte electrónico para la respiración anaerobia..... | 4 |
| 1.3 Representación esquemática del flujo de carbono en el proceso de digestión anaerobia..... | 5 |
| 1.4 Sistema de lodos activados | 7 |
| 1.5 Ejemplos de reacciones de dechloración (reductiva) que ocurren bajo condiciones anaerobias..... | 19 |
| 1.6 Transformaciones de hidrocarburos clorados..... | 20 |
| 1.7 Biotransformación del 1,2-DCA..... | 23 |
| 2.1 Esquema de la instalación experimental..... | 28 |
| 2.2 Fotografías del arreglo experimental..... | 29 |
| 3.1 Fotografía de los poros de granulo de CAG y tezontle..... | 38 |
| 3.2 Comportamiento de la DQO en los biofiltros con CAG y tezontle..... | 39 |
| 3.3 Tasa de degradación de los compuestos organoclorados..... | 41 |
| 3.4 Comportamiento de la conductividad..... | 45 |
| 3.5 Análisis de cloruros..... | 46 |
| 3.6 Comportamiento del pH..... | 47 |
| 3.7 Comportamiento de la alcalinidad..... | 48 |
| 3.8 Comportamiento de AGVs..... | 50 |
| 3.9 Relación alfa..... | 51 |
| 3.10 Potencial óxido-reducción..... | 52 |
| 3.11 Comportamiento de la temperatura en los biofiltro..... | 53 |

| | |
|--|----|
| 3.12 Micrografía del análisis electrónico de los gránulos de CAG y tezontle... | 55 |
| 3.13 Micrografía del análisis electrónico de los gránulos de CAG y tezontle durante la tercera etapa..... | 56 |
| 3.14 Concentraciones de la DQO en los efluentes de los reactores aerobios instalados durante la tercera etapa del estudio..... | 58 |
| 3.15 Eficiencia de remoción de los lodos activados..... | 58 |
| 3.16 Concentraciones de SST y SSV en los reactores aerobios..... | 60 |
| 3.17 Conductividad de los sistemas de lodos activados..... | 61 |

RESUMEN

La Industria petroquímica que produce compuestos organoclorados genera aguas residuales que contienen hidrocarburos alifáticos clorados. Estos compuestos son tóxicos y cancerígenos; es por ello que existe el interés de biodegradar varios de estos compuestos tanto por microorganismos aerobios, como por anaerobios. En base a la caracterización del efluente de una industria petroquímica en México, se han determinado los principales compuestos clorados y sus concentraciones promedio. Para dar solución al tratamiento del efluente, se realizó este estudio para determinar la remoción y/o biotransformación de compuestos clorados mediante degradación anaerobia en biofiltros, seguido por reactores con biomasa suspendida tipo lodos activados; variando el medio de soporte, uno de ellos con tezontle y el otro con carbón activado granular.

El estudio se dividió en tres etapas. En la primera etapa se utilizó una carga orgánica volumétrica (COV) de $0.58 \text{ kgm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. En la segunda etapa se incrementó a $1.22 \text{ kgm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Finalmente, en la tercera etapa se incrementó a $1.82 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Durante la tercera etapa experimental, para complementar el tratamiento se instalaron dos sistemas de biodegradación aerobia con biomasa suspendida, tipo lodos activados, una para el efluente de cada biofiltro anaerobio. Esto debido a que en los biofiltros anaerobios la remoción de organoclorados y de DQO disminuyó.

Al aplicar las cargas orgánicas hasta $1.22 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ en el biofiltro con CAG se obtuvieron remociones de DQO de 95%, mientras que en el biofiltro con tezontle se obtuvo un 88%. En el caso de la remoción de los compuestos clorados, éstos fueron mayores al 99.9% en el biofiltro con CAG y mayores de 99.6% en el biofiltro con tezontle. El biofiltro con CAG operado con cargas orgánicas hasta $1.22 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ puede ser utilizado como único sistema de tratamiento para remover compuestos alifáticos clorados. Con el aumento de la carga orgánica a $1.82 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ la remoción de DQO en los biofiltros anaerobios disminuyó: 89% en el biofiltro con CAG y 80% en el biofiltro con tezontle. Disminuyó y la remoción de los compuestos clorados en ambos biofiltros, siendo la remoción del 1,2-dicloroetano de sólo 54% y las remociones de 1,1,1- tricloroetano, tricloroetileno, y tetracloruro de carbono entre 83 y 99.6%.

Finalmente, se comprobó que el sistema acoplado anaerobio-aerobio permite lograr remociones de DQO mayores de 95% en los casos cuando los biofiltros anaerobios se operan con la mayor carga orgánica, de $1.82 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$; mientras que los remanentes de los compuestos organoclorados presentes en los efluentes de los biofiltros anaerobios, se remueven por completo en los reactores aerobios.

Abstract

The petrochemical industries produce chlorinated organic compounds generate wastewaters that contain chlorinated aliphatic hydrocarbons. These compounds are toxic and carcinogenic. The one possibility has been reported as biodegradable by microorganisms under both aerobic and anaerobic conditions. With base in the characterization of the effluent of a petrochemical industry in Mexico, the main chlorinated compounds and their concentrations have been determined average. In order to give solution to the treatment of the effluent, the goal of the present study consist to determine the removal and/or biotransformation of chlorinated compounds was utilizing anaerobic degradation in biofilters followed by reactors with suspended biomass type activated sludge process. The difference between both biofilters used was the means of used support (puzolane and activated *carbon*).

The study was dividing in three stages (*steps*). In the first, a volumetric organic loading (VOL) of $0.58 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ was using. In the second stage was increasing to $1.22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Finally in the third stage was increasing to $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. During the third experimental stage, to complement the treatment because in chlorinated organic compounds the anaerobic biofilters the removal of and COD diminished, settled two systems of aerobic biodegradation with suspended biomass, type activated sludge process, one for the effluent of each biofilter anaerobic.

Applying VOL up to $1.22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ in biofilter with CAG removed of COD of 95% was obtained, whereas in biofilter with puzolane 88% are obtained. The removal of chlorinated compounds was greatening to the 99.9% in biofilter with CAG and 99.6% in biofilter with puzolane. Biofilter with CAG operated with VOL up to $1.22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ can be used like only system of treatment to remove chlorinated aliphatic hydrocarbons.

The removal of COD in the anaerobic biofilters diminishes was applying to a greater load of $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Biofilter with CAG a removal of COD was 89% whereas the removal of COD was 80% with puzolane. The remotion of chlorinated compounds in both biofilters was also affecting, being the removal of the 1,2-dichloroethane of only 54% and the remotion of 1,1,1- trichloroethane, trichloroethylene, and carbon tetrachloride between 83 and 99.6%.

The connected system anaerobic-aerobic allows obtained greater remotion of COD of 95% and in this cases the anaerobic biofilters operate with the greater volumetric organic loading, of $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. The surpluses of present chlorinated organic compounds in the effluents of the anaerobic biofilters was removing completely in the aerobic reactors.

Introducción

Debido al peligro que representan los diversos contaminantes xenobióticos que se han estado disponiendo sin ningún tratamiento previo en los diferentes elementos del medio ambiente, es muy conveniente hacer hincapié en la necesidad de llevar a cabo el control apropiado de estos contaminantes tóxicos y difíciles de biodegradar (Melgoza, 2002).

Los compuestos clorados son un grupo importante de contaminantes encontrados en sedimentos, aguas residuales industriales y suelos. Muchos de estos compuestos están presentes en la lista de U.S. EPA de contaminantes prioritarios que indican su potencial peligro para el medio ambiente.

La remediación de cuerpos de agua y de sitios, que se encuentran contaminados con compuestos clorados están siendo extensamente investigados, y la posibilidad de aplicación de microorganismos para la limpieza de la contaminación bajo condiciones aerobias y anaerobias están siendo reconocidas (Van Eeckert, 2001).

Bajo condiciones anaerobias muchos de los compuestos alifáticos clorados (considerados como compuestos xenobióticos) son transformados por deshalogenación a compuestos menos clorados; tales como el tricloroetileno, dicloroetileno, etc. Así, de esta manera, los procesos de transformación anaerobia convierten a los compuestos alifáticos clorados a especies menos cloradas que son más fáciles de transformar posteriormente por microorganismos aerobios, llegando incluso hasta mineralización completa del compuesto (Norris, 1994).

En el presente trabajo se enfocó la atención sobre la biodegradación de compuestos clorados que presenta una industria petroquímica mexicana en sus aguas residuales, tales como el 1,1,1-tricloroetano, tetracloruro de carbono, tricloroetileno y 1,2-dicloroetano, siendo éste el compuesto que presenta una mayor concentración.

Justificación

El 1,2-dicloroetano es un compuesto clorado que ha sido reportado como tóxico pero biodegradable por ciertos microorganismos bajo condiciones anaerobias y aerobias. También ha sido reportado que algunos productos intermediarios del 1,2-dicloroetano son tóxicos y mutagénicos, especialmente los aldehídos halogenados (Garzón-Zuñiga *et al.*, 2004).

En México existe una industria petroquímica que produce etilenos y compuestos clorados orgánicos (especialmente cloruro de vinilo). Uno de los problemas que presenta esta industria es que tiene una concentración alta de 1,2-dicloroetano en sus aguas residuales. Para la solución de este problema se pueden recurrir a métodos que involucran microorganismos debido a que son eficientes y más económicos que otras tecnologías fisico-químicas (Yerushalmi, 2003).

Así, de esta manera, la biotecnología ha demostrado que la biodegradación de compuestos orgánicos específicos es una buena alternativa para el control de la contaminación, ya que el uso de una biomasa adaptada a los compuestos orgánicos recalcitrantes y tóxicos, permite su degradación o biotransformación (Altamirano, 1997).

Por lo anterior, el empleo de microorganismos es una herramienta satisfactoria para tratar las aguas residuales de los complejos petroquímicos del país, que contienen compuestos tales como el 1-1 Dicloroetano, 1-2 Dicloroetano, Tricloroetileno, Benceno, Tetracloruro de Carbono, Percloroetileno, Tricloroetileno, etc.

Objetivo

Determinar la remoción y/o la biotransformación de compuestos organoclorados mediante un tratamiento biológico anaerobio en biofiltros o anaerobio-aerobio, usando como segunda etapa un sistema de biomasa suspendida.

Objetivos particulares

- Aplicar tres diferentes cargas orgánicas volumétricas (COV) para la remoción y/o transformación de los compuestos clorados.
- Comparar los dos sistemas de tratamiento biológicos anaerobios o sistema anaerobio-aerobio.

CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES

1.1 Procesos biológicos para tratamiento de aguas residuales

El tratamiento biológico consiste en reducir el contenido en materia orgánica de las aguas residuales, reducir su contenido en nutrientes y eliminar los patógenos y parásitos (Cheremisinoff, 1994).

Una ventaja en el uso de estos tratamientos es que los costos pueden ser menores que otras tecnologías, como es la incineración. Una desventaja es la duración del tiempo de proceso implicado en el tratamiento biológico (Cheremisinoff, 1994).

La biorremediación es una de las nuevas tecnologías prometedoras para eliminación de contaminantes, debido a que destruye completamente a los contaminantes en bajo costo. Existen muchos reportes acerca del uso de la degradación por bacterias aerobias en la biorremediación. Estas bacterias incluyen, la bacteria metano-oxidativas, bacterias propano-oxidativas y bacterias degradantes de tolueno y fenol (Fair, 1993, Cheremisinoff, 1994 y Brungard, 2003).

Por lo que existen diferentes mecanismos que pueden ser utilizados para la degradación de compuestos. La selección está basada en el tipo de contaminante, el tipo de degradación (aerobia o anaerobia) (Cheremisinoff, 1994).

De esta manera, los procesos biológicos aerobios o anaerobios convierten parcialmente la materia orgánica biodegradable en sólidos (biomasa) usando reactores o sistemas de tratamiento a base de biomasa fija o biomasa suspendida. En un reactor biológico pueden llevarse a cabo procesos que remuevan contaminantes específicos o que remuevan en forma significativa la carga contaminante (Cheremisinoff, 1994).

1.1.1 Clasificación de los sistemas biológicos

Los objetivos del tratamiento biológico del agua residual son la coagulación y eliminación de los sólidos coloidales no sedimentables y la estabilización de la materia orgánica. En el caso del agua residual doméstica, el principal objetivo es la reducción de la materia orgánica presente y, en muchos casos, la eliminación de nutrientes (como el nitrógeno y el fósforo). A menudo, la eliminación de compuestos a nivel traza que puedan resultar tóxicos, también constituyen un objetivo de importancia en el tratamiento. En el caso de aguas residuales industriales, el principal objetivo es la reducción de la concentración de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. A menudo, puede ser necesario llevar a cabo un pretratamiento previo, debido a la potencial toxicidad de estos compuestos para los microorganismos (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

En los procesos biológicos, la materia orgánica contaminante es utilizada como alimento por los microorganismos presentes en los tanques o reactores. De esta forma pueden obtener la energía necesaria para reproducirse y llevar a cabo sus funciones vitales y la materia orgánica es transformada en nuevas células y otros productos que pueden ser más fácilmente separados del agua (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

La principal división entre los procesos biológicos para el tratamiento de las aguas residuales, se hace con base en la forma en que los microorganismos utilizan el oxígeno. Así se tienen los procesos aerobios (los requieren oxígeno) y los anaerobios (los requieren ausencia total de oxígeno). Esto se traduce en sistemas muy diferentes entre sí, tanto en su microbiología, como en sus aplicaciones, su ingeniería y su control (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

Dado que los microorganismos son los responsables de llevar a cabo el proceso biológico, sus características metabólicas determinarán el tipo de aplicación, así como sus ventajas y desventajas. Las principales características de los procesos aerobios y anaerobios desde el punto de vista energético se esquematizan en la figura 1.1. En ésta se observa que la energía contenida en la materia orgánica contaminante, utilizada por los microorganismos como demanda química de oxígeno (DQO) o como demanda bioquímica de oxígeno (DBO), es transformada

en diversos productos dependiendo del metabolismo aerobio o anaerobio de la célula. En general, las bacterias anaerobias utilizarán el 10% de la energía contenida en su alimento o sustrato para funciones de reproducción, lo que da origen a nuevas células y el 90% restante lo dirigirá a la producción de metano y bióxido de carbono. Por su parte, las bacterias aerobias emplearán en presencia del oxígeno, de un 60 a 65% de la energía del sustrato en la síntesis de nuevas células, mientras que la fracción restante es disipada en forma de calor (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

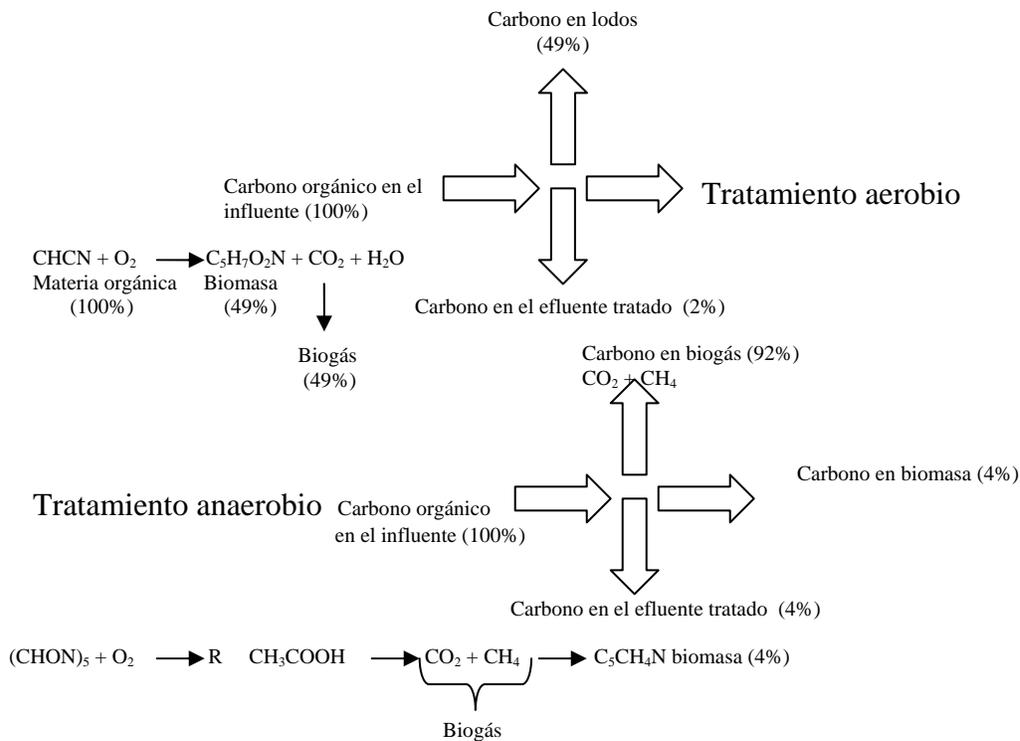


Figura 1.1 Balance de carbono en el tratamiento aerobio y anaerobio. Fuente: Ramírez-Camperos *et al*, 2003.

1.1.1.1 Metabolismo aerobio

La descomposición de la materia orgánica por vía aerobia se divide en tres fases principales: la hidrólisis de las moléculas orgánicas complejas en sus respectivos monómeros, la descomposición de estos monómeros en intermediarios comunes y la final en la que se realiza el ciclo de Krebs y la cadena respiratoria, en donde el

aceptor final de electrones es el oxígeno molecular, para formar agua como producto final, junto con el bióxido de carbono y el amoníaco (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

La tecnología del tratamiento de aguas residuales por vía aerobia está bien desarrollada y es sin duda la más comúnmente aplicada. La experiencia acumulada y las altas eficiencias en la remoción de materia orgánica son algunas de las razones de su aceptación (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

1.1.1.2 Metabolismo anaerobio

En el metabolismo anaerobio los compuestos orgánicos generados internamente por descomposición de la materia orgánica, el bióxido de carbono, los nitritos y nitratos o los sulfatos se usan como aceptores finales de electrones en una serie de reacciones complejas en serie (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

La figura 1.2 presenta la cadena de transporte electrónico para la respiración anaerobia con los diferentes aceptores de electrones y productos finales formados.

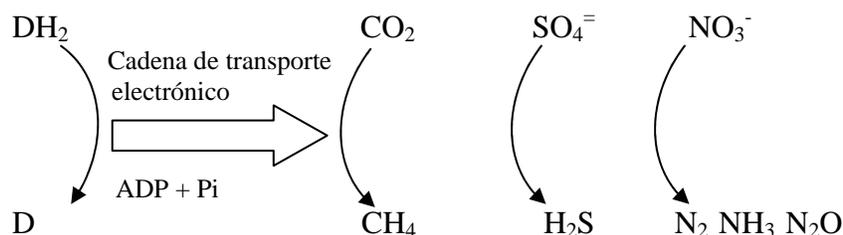


Figura 1.2 Cadena de transporte electrónico para la respiración anaerobia. Fuente: Ramírez-Camperos *et al*, 2003.

La conversión biológica de la materia orgánica por vía anaerobia se produce en tres etapas (Figura 1.3). El primer paso del proceso es la transformación por vía enzimática (hidrólisis) de los compuestos de alto peso molecular en compuestos que puedan servir como fuentes de energía y de carbono celular. El segundo paso (acidogénesis), implica la conversión bacteriana de los compuestos producidos en la primera etapa en compuestos intermedios identificables de menor peso

molecular. El tercer paso (metanogénesis), supone la conversión bacteriana de los compuestos intermedios en productos finales más simples, principalmente metano y dióxido de carbono (Metcalf, 1996).

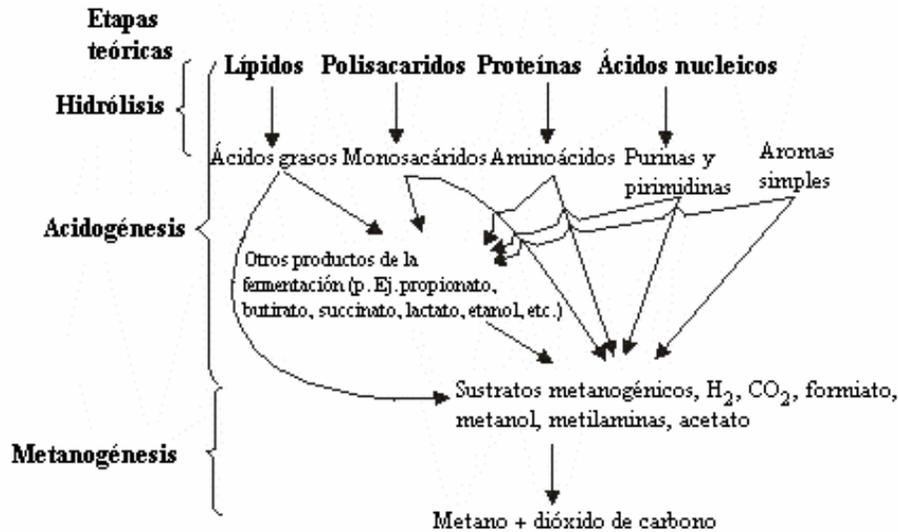


Figura 1.3 Representación esquemática del flujo de carbono en el proceso de digestión anaerobia. Fuente: Metcalf, 1996.

1.1.1.2.1 Factores ambientales relacionados con la digestión anaerobia

a) Temperatura

La temperatura a la que opera un reactor influye de manera importante en la actividad de la biomasa, dado que las reacciones bioquímicas son directamente afectadas por este parámetro (Melgoza, 2002).

Los microorganismos anaerobios se dividen, de acuerdo con su temperatura, en tres categorías: psicrófilos (inferior a 20°C), mesófilos (20 a 40°C) y termófilos (45 a 65°C) (Melgoza, 2002).

No es aconsejable incrementar la temperatura de reactores mesófilos por encima de 40°C, ya que a temperaturas más altas ocurre un rápido deterioro de las bacterias. Los procesos anaerobios generalmente, se operan en el intervalo mesófilo de 25 a 40°C (Melgoza, 2002).

b) pH y alcalinidad

El pH óptimo para la actividad de los diferentes grupos involucrados en la digestión anaerobia, depende al grupo al que pertenecen; sin embargo, se sabe

que el intervalo en el que todas las bacterias pueden interactuar es alrededor de la neutralidad (6.2-7.8) con presencia entre 7.0 y 7.2 (Melgoza, 2002).

Si el proceso de digestión anaerobia no se controla, la producción biológica de los AGVs y del CO₂ tiende a incrementar la acidez en el reactor con la consecuente reducción del pH (Melgoza, 2002).

c) Nutrientes

La digestión anaerobia por ser un proceso biológico requiere además de la fuente de carbono, nutrientes inorgánicos esenciales para el desarrollo de las bacterias y la síntesis de nueva biomasa, así como para incrementar la actividad específica de utilización del sustrato. Los nutrientes esenciales son el nitrógeno y el fósforo.

Además de estos nutrientes, se han identificado otros elementos necesarios para la actividad de las bacterias metanógenas denominados micronutrientes tales como Ca, K, Mg, Fe, Ni, Co, Mo, Zn, Mn y Cu. (Melgoza, 2002 y Cheremisinoff, 1994).

1.2 Biomasa suspendida

Sistema de lodos activados

El sistema de tratamiento biológico con biomasa en estado suspendido, llamado “lodos activados” utiliza una gran variedad de microorganismos capaces de remover materia orgánica presente en el agua, esto se ve favorecido por el uso de reactores que proveen de las condiciones necesarias para la biodegradación (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

El proceso involucra la generación de una masa suspendida de bacterias en un reactor.

La parte fundamental del sistema de lodos activados es el reactor. Su diseño y operación está en función de la carga orgánica, temperatura, presencia de sustancias inhibitorias entre otras (Ramírez-Camperos *et al*, 2003 y Eckenfelder, 2000).

Descripción del proceso. El agua residual entra al reactor en el que se encuentra un cultivo de microorganismo constituido principalmente por bacterias en

suspensión, las cuales en su conjunto se les conoce como licor mezclado (López, 2004).

Las condiciones aerobias y la materia en suspensión se mantienen por el suministro de aire, por medio de sistemas de difusión o de aeración mecánica. Después de un determinado tiempo de retención, el licor mezclado pasa a un tanque de sedimentación secundaria, donde se realiza la separación del agua tratada. Ésta sale por la parte superior del tanque y los microorganismos y otros productos de la degradación se separan en forma de flóculos (Eckenfelder, 2000 y López, 2004).

Una parte de la biomasa sedimentada se retorna al tanque de aireación o reactor para mantener una concentración deseada de sólidos suspendidos volátiles (microorganismos) en el licor mezclado, y la otra parte se retira del sistema como desecho, denominado lodo residual (figura 1.4) (Ramírez-Camperos *et al*, 2003 y López, 2004).



Figura 1.4 Sistema de lodos activados

1.3 Biomasa Fija

Son sistemas en los cuales los microorganismos crecen sobre la superficie del algún material y crean una película biológica. En los sistemas con biomasa fija o adherida, los microorganismos son retenidos dentro del reactor a diferencia de los sistemas con biomasa suspendida en los cuales los sólidos suspendidos volátiles (SSV) salen con el efluente (Alexander, 1994 y Ramírez-Camperos *et al*, 2003)

1.3.1 Crecimiento de biopelículas

El material de soporte para los microorganismos debe poseer ciertas características de retención de humedad y de adsorción para que inicialmente ciertos nutrimentos orgánicos y sales sean absorbidos por el material de soporte antes que los microorganismos puedan colonizar la superficie de éste. Posteriormente dichos microorganismos son también absorbidos (por fuerzas electrostáticas entre el material de soporte y los microorganismos). Estos primeros organismos excretan una serie de polímeros que les sirven para adherirse de forma más sólida al material de soporte y a la vez forman una capa gelatinosa en la cual pueden quedar atrapados otros nutrimentos de mayor tamaño y más microorganismos (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

1.3.2 Alimentación de biopelícula y depuración del agua residual

Los microorganismos toman de la fase líquida las sustancias contaminantes que les sirven de nutrimentos C, N, P, así como el oxígeno disuelto para degradar la materia orgánica y también los elementos traza que necesitan. Estas sustancias reaccionan en la superficie de la biopelícula y luego viajan hacia el interior de la misma por difusión donde son finalmente digeridas y metabolizadas, creándose así un gradiente de concentración que permite una difusión continua. Los productos finales del metabolismo de los microorganismos (por ejemplo CO₂ y H₂O) son expulsados a la capa de agua en contacto con la biopelícula. Las sustancias orgánicas de gran tamaño como materia coloidal o en suspensión son atrapadas por las sustancias gelatinosas de la biopelícula y luego los microorganismos excretan enzimas para hidrolizar estos compuestos a moléculas más pequeñas que luego siguen un curso similar al de las moléculas de bajo peso molecular (Ramírez-Camperos *et al*, 2003).

1.4 Procesos de biodegradación

La biodegradación ocurre porque los microorganismos son capaces de metabolizar la materia orgánica a través de sistemas enzimáticos para producir dióxido de carbono, agua y energía. La energía es utilizada para la síntesis, la movilidad y respiración (Cheremisinoff, 1994).

La estabilización de la materia orgánica presente en un agua residual se logra biológicamente utilizando una variedad de microorganismos, principalmente bacterias. En esta forma la biodegradación es el método más económico para la remoción orgánica del agua residual (Cheremisinoff, 1994).

Los microorganismos generalmente utilizan diferentes sustancias químicas sintéticas para su crecimiento. Ellos utilizan estas moléculas como fuente de energía, C, N, P, S y otros elementos necesarios para las células. Mucha de la atención ha sido enfocada en la adquisición de fuentes de carbono y energía como sustancia de crecimiento para hongos y bacterias. Para los sustratos sintéticos que son degradados, la molécula es otro sustrato orgánico, del cual la población puede obtener los elementos necesarios o energía requerida para sus reacciones biosintéticas (Alexander, 1994 y Melgoza, 1998).

La mineralización de compuestos orgánicos es característica del aumento en la biodegradación, en el cual los organismos convierten el sustrato hasta CO_2 , componentes celulares, y productos típicos catabólicos. Sin embargo la mineralización ocasionalmente en la naturaleza no puede incitar el crecimiento de las cepas, pero pueden servir para control de la población de las mismas. Inversamente, algunas especies que crecen a expensas de compuestos de carbono pueden no mineralizar y producir compuestos de CO_2 a partir del sustrato, sin embargo, si el O_2 está presente, los productos orgánicos excretados por estas especies probablemente puedan ser convertidos a CO_2 por otras especies. Así, de esta manera, si la población inicial no produce CO_2 , la segunda especie lo hará. El efecto neto resulta ser una mineralización (Alexander, 1994 y Melgoza, 1998).

Un compuesto en particular como muchos otros contaminantes ambientales, puede presentarse como una nueva fuente de carbono y de energía para una población específica, transformando por la vía metabólica las cuales son características de los microorganismos heterotróficos (Alexander, 1994).

Varios estudios han demostrado que el número de células microbianas o la biomasa de especies actúan sobre el compuesto químico de interés, incrementando el proceso de degradación. Durante un crecimiento típico por mineralización debido a las bacterias, las células utilizan algunas veces la energía

y el carbono del sustrato orgánico para realizar la formación de nuevas células, y esto por lo tanto, incrementa la población debido a una rápida mineralización (Alexander, 1994).

1.4.1 Biodegradación anaerobia/aerobia

Muchos compuestos xenobióticos que son refractarios bajo condiciones aerobias, pueden ser transformados anaerobiamente. Los productos transformados y/o parcialmente degradados pueden ser completamente mineralizados por microorganismos aerobios. Estos hechos sugieren que los tratamientos anaerobios y aerobios son complementarios y que la mineralización total de compuestos xenobióticos puede realizarse a través de una serie de etapas reductivas y oxidativas por procesos secuenciales anaerobios/aerobios, en los que la digestión anaerobia es un tratamiento primario para suministrar parcial o completamente compuestos destoxificados para el pulimento aerobio (Melgoza, 2002).

1.4.2 Factores que afectan el proceso de biodegradación

El ambiente físico en donde se desarrollan los microorganismos influye de manera determinante en su proceso de crecimiento. Así, para asegurar una eficiencia óptima en el tratamiento del agua residual, se debe proporcionar un ambiente apropiado en los procesos de tratamiento biológicos. Así de esta forma, el nitrógeno y fósforo en la biomasa, son importantes nutrientes para realizar la síntesis, metabolismo, y remoción de materia orgánica en el proceso de tratamiento. Además de estos macronutrientes se requieren de otros nutrientes en pequeñas cantidades llamados micronutrientes como Mn, Cu, Fe, Mg, Mo, Se, Co, y Ca (Zurita, 1997).

Para algunos efluentes es necesario agregar nitrógeno y fósforo. Se recomienda para garantizar los nutrientes necesarios una relación de DBO_5 : N:P de 100:5:1 (Zurita, 1997 y Fair, 1993).

1.4.2.1 Efecto de la temperatura

Los cambios en la temperatura afecta a todos los procesos biológicos. No sólo influye en las actividades metabólicas de los microorganismos, sino también tiene un efecto sobre la velocidad de transferencia de gases y las características de sedimentación de los sólidos biológicos (Alexander, 1994 y Zurita, 1997).

1.4.2.2 Efecto del pH

El pH es un factor clave en el crecimiento de la población microbiana. La mayoría de las bacterias no pueden tolerar niveles de pH por arriba de 9.5 o por debajo de 4.0. Generalmente el pH óptimo para el crecimiento bacteriano varía entre 6.5 y 7.5; y así para la mayoría de los tratamientos biológicos aerobios, en los que las bacterias son la población predominante (Zurita, 1997).

1.4.2.3 Requerimiento de Oxígeno

El oxígeno libre disuelto es el reactivo esencial para los procesos aerobios, y cuando los microorganismos aerobios utilizan los nutrientes orgánicos, consumen al mismo tiempo el oxígeno disuelto. Si no se repone el oxígeno disuelto, el crecimiento aerobio se detiene cuando se agota el oxígeno, produciendo como consecuencia procesos anaerobios, lentos y malolientes (Zurita, 1997).

1.4.2.4 Toxicidad

La toxicidad en los sistemas de oxidación biológica pueden deberse a una de las siguientes causas (Zurita, 1997):

- una sustancia orgánica, como fenol, que es tóxica en altas concentraciones, pero biodegradable en bajas concentraciones.
- Sustancias, como metales pesados.
- Sales inorgánicas y amoníaco que producen cierta inhibición a altas concentraciones.

1.4.3 Contaminantes orgánicos prioritarios en los procesos biológicos

Cuando los compuestos orgánicos prioritarios entran a un sistema de tratamiento biológico aerobio o anaerobio, pueden suceder los siguientes fenómenos (Zurita, 1997):

- a) Inhibición: el compuesto orgánico interfiere con los procesos biológicos, resultando en una biodegradación pobre. El hexaclorobenceno muestra este comportamiento.
- b) No biodegradados: la molécula orgánica es esencialmente resistente a la degradación y pasa por el proceso sin cambio alguno. Por ejemplo los organoclorados.
- c) Conversión química: el contaminante orgánico es parcialmente degradado a moléculas químicas menos complejas.
- d) Biodegradación: el compuesto orgánico es biodegradado a productos finales como agua y CO₂. El fenol, naftaleno, tolueno y hexacloroetano son fácilmente degradados con una rápida adaptación de la población microbiana.
- e) Aclimatación/degradación: inicialmente existe degradación mínima o nula del contaminante orgánico, pero después de la aclimatación existe remoción eficiente y rápida. Algunos ejemplos son el pentaclorofenol, diclorobenceno y antraceno.
- f) Sorción: el compuesto orgánico es adsorbido en las partículas pero sin que ocurra biodegradación.

1.4.4 Aclimatación de los microorganismos

Cuando se tratan de aguas residuales industriales, particularmente para la remoción de compuestos orgánicos específicos, es necesario aclimatar la biomasa al agua residual (Zurita, 1997).

El período de aclimatación se define como la duración de tiempo entre la adición de un compuesto en un ambiente y una evidencia de su pérdida detectable (Zurita, 1997).

La aclimatación de los microorganismos a los compuestos orgánicos es una fase importante en el proceso de biodegradación, especialmente para los compuestos

difíciles de biodegradar. Su duración cuando los cultivos mixtos son expuestos a compuestos químicos nuevos o inusuales, varía desde unas pocas horas hasta varias semanas o meses. La duración depende del tipo de compuesto y un número de condiciones ambientales. Cuando están implicadas las enzimas inducibles, la inducción ocurre en períodos relativamente cortos (de minutos a días), mientras que los cambios más fundamentales, tales como la modificación de la estructura enzimática o la aparición de mutantes generalmente necesita períodos mucho más largos (semanas o años) (Alexander, 1994).

La fase de aclimatación se considera que termina con el inicio del período de la biodegradación (Zurita, 1997).

En la tabla 1.1 Se presentan los diferentes fenómenos que pueden participar en esta fase (Buitrón y Capdeville, 1995).

La duración de la aclimatación es afectada severamente por factores ambientales (Alexander, 1994).

La temperatura tiene un mayor impacto sobre el tiempo de duración del periodo antes de la fase activa. El pH y el estado de aireación del ambiente también afectan los periodos de aclimatación en algunos compuestos. La concentración de N, P o ambos puede ser importante en algunos medios, como en algunas aguas naturales en donde una concentración baja de estos elementos, limita el crecimiento microbiano (Alexander, 1994).

La concentración de los compuestos que son metabolizados, afecta grandemente los tiempos antes de detectar una declinación de la concentración de éstos. La duración de los periodos de aclimatización no es fijo a una concentración fija, ya que varía según el sitio, debido que algunas comunidades microbianas se aclimatan a un compuesto particular, mientras que otras no (Alexander, 1994).

1.4.4.1 Presencia de toxinas

Dos circunstancias son comunes en los cuales la presencia de inhibidores podría afectar la longitud de los periodos anteriores al inicio de la biodegradación rápida. Primero, el compuesto químico de interés puede presentar altos niveles que con algunos microorganismos biodegradantes son capaces de crecer o metabolizar, y

la biodegradación puede no ser detectable en algunas especies raras, es capaz de multiplicarse hasta alcanzar la biomasa suficiente para causar una pérdida química apreciable. Altas concentraciones se encuentran en las descargas de residuos de manufactura de químicos o en derrames accidentales. Segundo, muchos sitios contienen mezclas de compuestos químicos tóxicos y uno o más de los compuestos presentes en esta mezcla puede inhibir el desarrollo de los microorganismos, destruyendo la sustancia de prueba (Alexander, 1994).

Tabla 1.1 Principales mecanismos que pueden ocurrir durante la aclimatación.

| Mecanismo | Descripción |
|--|--|
| Enzimático | El organismo no posee la enzima inductiva a menos que el componente esté presente en el medio. Se produce un metabolismo fortuito cuando una enzima existente llega a tener una actividad catalítica adecuada hacia el sustrato nuevo. |
| Multiplicación de microorganismos especializados | La aclimatación es el período necesario para la multiplicación de una población pequeña inicialmente de microorganismos activos. De toda la gama de bacterias con distintas funciones alguna es apropiada para adaptarse a un medio ambiente determinado y sobrevive. Las otras, morirán. En esta fase hay una selección de degradadores |
| Cambios genéticos | Las mutaciones o cambios genéticos se han asociado a ciertos casos de aclimatación. La aclimatación puede ser fenotipo o genotipo. En el proceso fenotipo la información genética permanece sin cambio, sólo se modifica el grado de expresión en los genes. En el proceso genotipo se produce modificación genética y los genes modificados son transmitidos a las células hijas. |
| Limitación de nutrientes inorgánicos. | La ausencia de CO ₂ en el medio de cultivo puede ser responsable de la aclimatación debido a que éste es usado por las células en la biosíntesis de moléculas complejas (purinas, aminoácidos, etc.). Otros nutrientes necesarios son el nitrógeno y las sales de fosfato. |
| Toxicidad | Durante la aclimatación los degradadores se acostumbran a las toxinas o inhibidores en su ambiente. |

Fuente: Buitron y Capdeville, 1995.

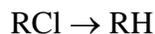
1.4.4.2 Desintoxicación

El más importante papel de los microorganismos en la transformación de contaminantes es que tienen la capacidad de inducir la desintoxicación. La desintoxicación se refiere a los cambios en la molécula que disminuye el daño a una o más especies susceptibles. Las especies susceptibles pueden ser humanos, animales, plantas u otros microorganismos (Alexander, 1994).

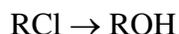
Varios procesos pueden resultar en la destoxicación como: hidrólisis, hidroxilación, deshalogenación, desmetilación u otros como desalquilación, metilación, nitrorreducción, desaminación, conjugación, y conversión de nitritos en aminas (Alexander, 1994).

1.4.4.3 Deshalogenación

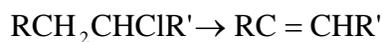
Muchos plaguicidas y residuos peligrosos industriales, contienen cloruros u otros halógenos, y remover a los halógenos, frecuentemente convierte a los tóxicos en productos inocuos. Las enzimas son denominadas deshalogenasas. Esta deshalogenación implica el reemplazo de los halógenos por H (deshalogenación reductiva) (Alexander, 1994).



o por OH (deshalogenación hidrolítica)



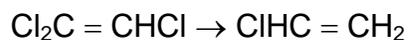
o por la remoción del halógeno y un H adyacente (deshidrohalogenación).



El halógeno es liberado en estas reacciones como cloruro inorgánico, fluoruro, bromuro y yoduro.

1.4.4.4 Mecanismos de activación y deshalogenación

Una mayor activación ocurre durante el metabolismo microbiano del tricloroetileno (TCE). Debido a que el TCE es metabolizado por muchas bacterias esta eliminación por biorremediación está siendo una alternativa muy alentadora, desafortunadamente frecuentemente se encuentra un producto potencialmente cancerígeno, el cloruro de vinilo:



Este carcinógeno puede ser formado durante el metabolismo aerobio del 1,1 y trans 1,2-dicloro etileno (Alexander, 1994).

El conocimiento de la cinética de la biodegradación es esencial para la evaluación de la persistencia del contaminante orgánico y la determinación de la exposición en humanos, animales y plantas. Una vez que la degradación del compuesto

químico comienza, disminuye la cantidad a través del tiempo y la forma de la curva de desaparición puede ser una función del compuesto en cuestión, de la concentración, el organismo responsable y una variedad de factores ambientales (Li, 2002 y Weaver *et al.*, 1996).

1.4.4.5 Proceso de crecimiento

La biodegradación de un sustrato particular orgánico, puede llevarse a cabo por microorganismos que presenten: a) un crecimiento que esté a expensas del sustrato utilizándolo como fuente de energía, C, o posiblemente otro nutriente que necesita para su proliferación, b) crecimiento a expensas de otro nutriente orgánico que es utilizado como fuente de carbono, energía o ambas para metabolizar el sustrato de interés; o c) o disminución del compuesto químico metabolizado a través del crecimiento de los microorganismos (Alexander, 1994).

1.5 Mecanismos utilizados por los microorganismos para la degradación de compuestos orgánicos específicos

Los microorganismos tienen una extraordinaria versatilidad catabólica y capacidad de aclimatación. Los siguientes medios son una forma en que los microorganismos degradan los compuestos orgánicos específicos, y en general, xenobióticos (Zurita, 1997).

a) Uso de enzimas constitutivas. En todos los microorganismos, un número mínimo de enzimas es necesario para el mantenimiento y crecimiento. Estas enzimas que siempre están presentes son constitutivas, es decir, se forman independientemente de las condiciones del medio. Si un compuesto sintético es suficientemente similar en estructura a un producto natural, entonces existe la probabilidad de que las enzimas puedan atacar los enlaces químicos comunes.

b) Inducción de enzimas. Los compuestos xenobióticos pueden ser capaces de inducir los procesos enzimáticos necesarios. Estos grupos inducibles de enzimas son sintetizados solamente en respuesta a la presencia de sustratos específicos conocidos como inductores. El inductor es el sustrato cuya presencia provoca la aparición de una enzima capaz de actuar sobre él. Los mecanismos para la

inducción de la síntesis enzimática involucran a genes reguladores en el DNA del cromosoma.

c) Co-metabolismo. Se refiere a la capacidad de los microorganismos a metabolizar un compuesto que no puede utilizarse como fuente independiente de energía o crecimiento. El co-metabolismo es un proceso en el cual los microorganismos mientras crecen a expensas de un sustrato también tienen la capacidad de transformar otro compuesto sin obtener algún beneficio de su metabolismo. Una proporción importante de la actividad biodegradativa de los compuestos xenobióticos puede involucrar el co-metabolismo.

d) Mejoría en la biodisponibilidad del contaminante. Con frecuencia, la insolubilidad de algunos contaminantes pueden ser el paso limitante para su biodegradación. Algunos microorganismos han desarrollado la capacidad de producir surfactantes que pueden emulsificar el contaminante y mejorar su biodisponibilidad, tal es el caso de la *Pseudomona cepacia*.

1.6 Biodegradación de compuestos orgánicos específicos

Un número importante de compuestos orgánicos (xenobióticos) presentes en las aguas residuales industriales, se biodegradarán si los microorganismos adquieren las enzimas necesarias. Esto depende de dos factores (Zurita, 1997):

- La estructura de los compuestos y la habilidad de las enzimas microbianas para aceptar estos como sustrato.
- De los compuestos para inducir o inhibir las enzimas catabólicas necesarias en los microorganismos.

Un gran porcentaje de estos compuestos es extraño a los microorganismos activos; debido a ello, los microorganismos deben ser adaptados a ellos para degradarlos exitosamente a intermedios no tóxicos o mineralizarlos (Zurita, 1997).

Por lo general, muchos de los compuestos xenobióticos se diseñan para soportar ciertas reacciones biológicas, físicas y químicas para maximizar su efectividad. Por esta razón su biodegradación es con frecuencia difícil. Sin embargo, se puede maximizar la velocidad de biodegradación del contaminante favoreciendo el

proceso mediante el control de las condiciones ambientales y aplicando los esquemas de tratamiento adecuados (Zurita, 1997).

1.7 Biodegradación de compuestos xenobióticos

No todos los compuestos son biodegradables. Los compuestos xenobióticos son compuestos químicos sintetizados por el hombre que tienen estructuras moleculares y enlaces químicos secuenciales que no están reconocidos por las enzimas degradativas existentes. Debido a esto algunos compuestos xenobióticos están siendo acumulados en el medio ambiente (Alexander, 1994).

Ejemplos de estos compuestos son plaguicidas (DDT) y plásticos, que con frecuencia persisten en el medio ambiente (Alexander, 1994).

Los compuestos xenobióticos pueden ser recalcitrantes (totalmente resistentes) a la biodegradación tales como el DDT. Son recalcitrantes por muchas razones: sustituciones inusuales (moléculas con cloro y otros halogenados), enlaces inusuales (como átomos de carbono terciarios y cuaternarios), y tamaños moleculares excesivos (como el polietileno y otros plásticos) (Alexander, 1994).

Investigaciones actuales demuestran que el DDT no es recalcitrante en el sentido absoluto. El hongo *Phanaerochaete chrysosporium*, es capaz de atacar al DDT y que una especie de *Antrobacter* puede llegar a mineralizarlo (Alexander, 1994).

La degradación de los BPCs es llevada a cabo por hongos *Phanerochaete*, aeróbicamente por *Acinetobacter* y *Alcaligenes* y anaeróbicamente por deshalohegación reductiva (Alexander, 1994).

En muchos casos una porción de una molécula es susceptible a la degradación, mientras que la otra es recalcitrante (Alexander, 1994).

1.7.1 Biotransformaciones de hidrocarburos alifáticos clorados

Los mecanismos de degradación microbiológica de compuestos dependen de la naturaleza de las condiciones redox, pero también de la presencia y actividad de las (co)enzimas requeridas para la transformación. La degradación de compuestos clorados ha sido observado bajo diferentes condiciones redox, siendo más susceptibles la descloración reductiva para los compuestos más clorados.

Consecuentemente, los compuestos altamente clorados son más fáciles de declorar bajo condiciones anaerobias que bajo condiciones aerobias (Van Eeckert y Shraa, 2001).

Los mecanismos de descloración más comúnmente observados bajo condiciones anaerobias son la reducción, dehidrocloración y sustitución. Las reacciones de reducción requieren de la introducción de electrones y principalmente ocurre vía reacciones mediadas biológicamente. Se distinguen cuatro tipos de reacciones de reducción: hidrogenólisis reductiva, dicloroeliminación, reducción hidrolítica y copulación. La hidrogenólisis reductiva requiere de la introducción de dos electrones, y un átomo de hidrógeno reemplaza a un átomo de cloro (Figura 1.5). En la reacción de dicloroeliminación, dos átomos de cloro pueden ser removidos de dos átomos de carbono adyacente con la formación subsecuente de un doble enlace entre los átomos de carbono. La reducción hidrolítica y de copulación son procesos observados durante la decloración de clorometanos y cloroetanos (Van Eeckert y Shraa, 2001).

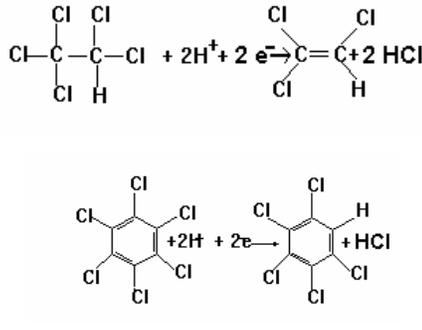
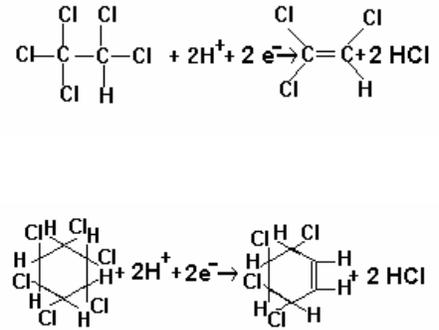
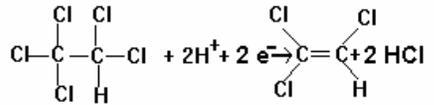
| Hidrogenólisis reductiva $RX_n + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RHX_{n-1} + HX$ | Dicloroeliminación $RX_n + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RX_{n-2} + 2HX$ | Dehidrocloración $RX_n + RX_{n-1} + HX$ |
|---|--|---|
|  |  |  |

Figura 1.5 Ejemplos de reacciones de decloración (reductiva) que ocurren bajo condiciones anaerobias. Fuente: Van Eeckert y Schraa, 2001.

Las transformaciones biológicas aeróbicas generalmente son oxidaciones y están clasificadas como hidroxilación, o sustitución de grupos hidroxilos en la molécula, o epoxidación, en caso de hidrocarburos clorados alifáticos (Norris *et al.*, 1994) (Figura 1.6).

| Reacciones | Ejemplos |
|---|---|
| <p>I. Sustitución</p> <p>a. Solvolisis, hidrólisis $RX + H_2O \rightarrow ROH + HX$</p> <p>b. Reacciones nucleofílicas $RX + N^- \rightarrow RN + X^-$</p> | <p>$CH_3CH_2CH_2Br + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + HBr$</p> <p>$CH_3CH_2Br + HS^- \rightarrow CH_3CH_2SH + Br^-$</p> |
| <p>II. Oxidación</p> <p>a. α-hidroxilación</p> $\begin{array}{c} \\ -C-X + H_2O \rightarrow -C- + 2H^+ + 2e^- \\ \\ H \qquad \qquad \qquad OH \end{array}$ <p>b. Epoxidación</p> $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C + H_2O \rightarrow \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + 2H^+ + 2e^- \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ | <p>$CH_3CHCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CCl_2OH + 2H^+ + 2e^-$</p> <p>$CHClCCl_2 + H_2O \rightarrow CHClOCCl_2 + 2H^+ + 2e^-$</p> |

Figura 1.6 Transformaciones de hidrocarburos clorados. Fuente: Norris *et al.* 1994.

1.7.2 Propiedades de compuestos clorados

En la tabla 1.2 se muestran las propiedades de los compuestos clorados que se encuentran en el agua residual en la industria petroquímica (down.com y toxnet.nlm.nih.gov, dirección en internet). En la tabla 1.3 se encuentra el listado sobre las toxicidades que presentan estos compuestos a la biomasa.

Tabla 1.2 Propiedades de compuestos clorados.

| Propiedades | 1,2-Dicloroetano | 1,1,1-Tricloroetano | Tricloroetileno | Tetracloruro de Carbono |
|----------------------------------|---|--|---|--|
| Sinónimos | cloruro de etileno o dicloruro de etileno. | cloroetano, metil triclorometano | tricloruro de acetileno, algylen, y benzinol, entre otros. | benzinoform, carbona, fasciolin, perclorometano, entre otros. |
| Peso molecular (g/mol) | 98.96 | 133.4 | 131.39 | 153.8 |
| Estado físico | Es un líquido aceitoso, incoloro, transparente, de olor a cloroformo sabor dulce. | Es un líquido incoloro. | es un líquido incoloro, estable, relativamente volátil, no inflamable a temperatura ordinaria | es un líquido incoloro |
| Punto de ebullición | 83.5 °C | 74°C | 87.2 °C | 76.8 °C |
| Temperatura de fusión | -35.4 °C | -30.4 °C | -84.7 °C | -23°C |
| Gravedad específica | 1.24 | 1.34 | 1.47 | 1.594 |
| Calor específico (25° C cal/g°C) | 1.288 a 20°C | 0.259 | 0.226 | |
| Índice de refracción | 1.444 | 1.434 | 1.478 | 1.4607 |
| Solubilidad | Ligeramente soluble en agua, miscible en solventes comunes y en otros solventes clorados y en general en otros solventes orgánicos. | Soluble en acetona, benceno, metanol y CCl ₄ , soluble en todos los solventes orgánicos | Soluble en etanol, dietil eter, cetona, y cloroformo, miscible en aceite. | miscible con alcohol, benceno, cloroformo y éter |
| Densidad de vapor | 3.42 | 4.6 | 4.53 | 5.32 |
| Toxicidad | Es tóxico por ingestión, inhalación y absorción en la piel. Muy irritante a los ojos y a la piel, cancerígeno. Tolerancia: 50 ppm. | En caso de ingestión produce náuseas y diarrea con o sin síntomas de intoxicación. | En contacto puede irritar o quemar la piel y ojos. Produce mareos y sofocación. | Altamente tóxico, puede ser fatal si es inhalado, es absorbido a través de la piel, evite el contacto con la piel. |

Fuente: Toxnet.nlm.nih.gov y dow.com.

Tabla 1.3 Toxicidades que presentan los compuestos a la biomasa.

| Compuestos | EC ₅₀ , mg/L (heterótrofos) | EC ₅₀ , mg/L (Nitrosomonas) |
|-------------------------|---|---|
| 1,2-Dicloroetano | 470 | 29 |
| Tricloroetileno | 130 | 0.81 |
| 1,1,1-Tricloroetano | 450 | 8.5 |
| Tetracloruro de carbono | 130 | 51 |
| 1,1-Dicloroetano | 620 | 0.91 |

Fuente: Eckenfelder, W. 2000. Pág. 285

1.7.3 Biodegradación de compuestos clorados

El 1,2-dicloroetano (1,2-DCA), conocido también como dicloruro de etileno (DCE) es usado como intermediario químico para la producción de cloruro de vinilo (CV) y otros químicos clorados utilizados como fumigantes o como solventes para productos farmacéuticos. El 1,2-DCA es soluble en agua y se infiltra rápidamente en el suelo. La transformación de 1,2-DCA ocurre bajo condiciones aerobias y anaerobias (Long *et al.*, 1993, Zhang *et al.*, 1997 y Andrea, 1999,). El 1,2-DCA es usado como sustrato de crecimiento para las bacterias aerobias como por ejemplo las cepas de *Xanthobacter*, *Ancylobacter* y *Pseudomonas*, las cuales oxidan completamente el 1,2-DCA a CO₂, H₂O y Cloruro (Andrea, 1999 y Van Der, 1994). Alternamente, la bacteria metanotrófica puede co-metabolizar el 1,2-DCA (Wijngaard *et al.*, 1992). La mineralización aerobia del 1,2-DCA se aplica en varios sistemas de biorreactores para tratamiento de aguas residuales y aguas subterráneas (Stucki y Thue, 1995). Bajo condiciones acetogénicas, metanogénicas o sulfatorreductoras, el 1,2-DCA es deshalogenado reductivamente hasta etano (Egli, 1987). Esta deshalogenación se cree que es debido a la transformación co-metabólica por las bacterias metanogénicas. El CV, cloroetano y etano pueden ser subproductos formados. Aunque la degradación microbiana oxidativa con nitrato, óxido de manganeso o hierro han sido demostrados para los mono y dicloroalifáticos, la información acerca de la transformación del 1,2-DCA aún se desconoce. La transformación abiótica del 1,2-DCA incluyendo hidrólisis alcalina a CV y sustitución hidrolítica produciendo etilen glicol, también ocurre bajo condiciones anaerobias, pero comparado con la

transformación microbiana del 1,2-DCA estos procesos son relativamente lentos con períodos de realización de 10 a 70 años (Andrea L, 1999).

El 1,2-DCA puede ser transformado por diferentes vías dependiendo de las condiciones redox propuestas como se muestra en la figura 1.7 (Li, 2002).

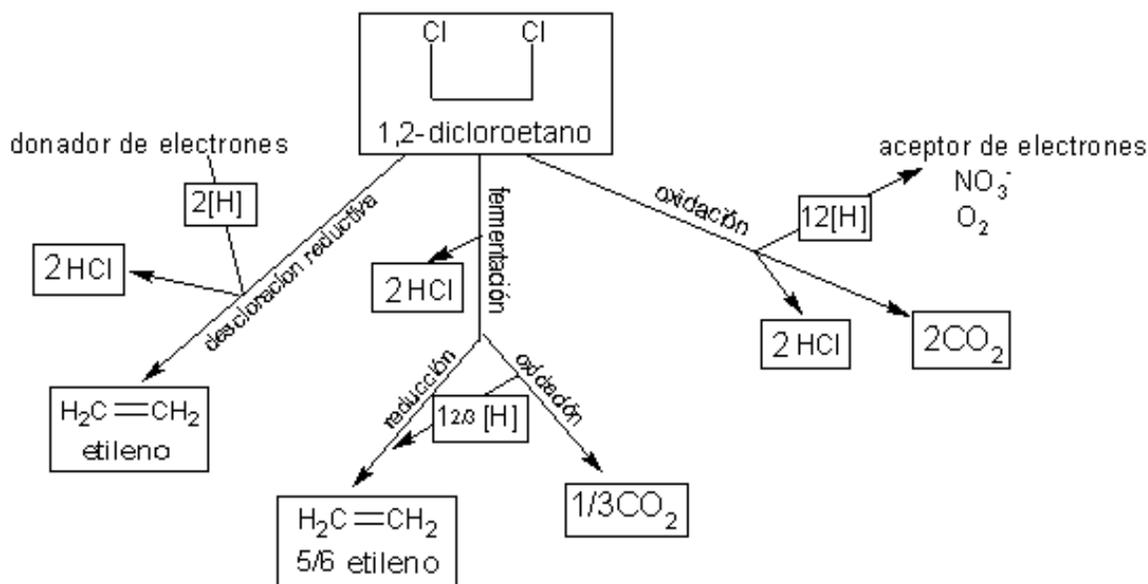


Figura 1.7 Biotransformación del 1,2-DCA. Fuente: Li, 2002.

Diferentes estudios indican la biodegradación del cloruro de vinilo y el *cis*-1,2-dicloroetileno (*Cis*-1,2-DCE) bajo condiciones aerobias en presencia de una fuente de energía primaria como metano, propano, amonio o tolueno (Davis, 1990). La biodegradación del CV puede ocurrir también sin la presencia de sustratos primarios. Sin embargo sólo algunos estudios han demostrado la biodegradación del CV y el *Cis*-1,2-DCE (Nielsen, 1995 y Bradley, 2002).

El co-metabolismo aerobio es un método potencial para la remediación de acuíferos contaminados con hidrocarburos clorados alifáticos (CAHs). Los microorganismos crecen sobre una variedad de sustratos por medio de las enzimas oxigenasas que son capaces de transformar los CAHs. El intervalo de los CAHs que pueden ser transformados por el crecimiento de organismos sobre diferentes sustratos resultan ser interesantes en estudio de la biorremediación. Se

han realizado estudios con *Methylosinums trichosporium* O3B, *nitrosomonas europaea*, *Xantobacter*, y mezcla de cultivos metanotróficos. (Norris, 1994).

El cloroformo (CF), 1,1,1,-tricloroetano (1,1,1,-TCA), y 1,1,-dicloroetileno (1,1-DCE), han demostrado que tiene un potencial limitado para el cometabolismo aerobio por el sistema conocido a través del tiempo. Esta identificación del sistema co-metabólico hace a estos compuestos interesantes (Kastner, 2000).

En estudios microcósmicos a largo plazo en acuíferos el butano se ha presentado como un sustrato efectivo para el co-metabolismo aerobio del CF y el 1,1,1-TCA (Norris, 1994).

1.8 Tratamiento de agua de petroquímica

La industria petroquímica normalmente se encuentra en zonas tropicales, donde una gran cantidad de aguas residuales son liberadas en cuerpos de agua y suelos. Aunque estas aguas residuales son tratadas para reducir la carga orgánica contaminante, las descargas todavía contienen altas concentraciones del contaminante (García-Rojas *et al.*, 2003).

En México existe una industria petroquímica que produce etileno y compuestos clorados orgánicos (especialmente cloruro de vinilo), el cual solamente tiene un sistema de tratamiento primario para la descarga de sus aguas residuales. El efluente de esta industria tiene una alta concentración de 1,2-dicloroetano mayor que la concentración máxima permisible por la legislación del país (NOM-052-SEMARNAT-1993) (Garzón-Zuñiga *et al.*, 2004).

1.8.1 Características del agua residual de la industria petroquímica y límites permisibles en las descargas

En la tabla 1.4 se presentan las características de las aguas residuales de la petroquímica que produce etileno y compuestos clorados orgánicos. Se observa que los compuestos clorados que se presentan en mayor concentración son: 1,2-Dicloroetano, 1,1,1-Tricloroetano y Tricloroetileno (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2004)

Tabla 1.4 Características del agua residual de la industria petroquímica.

| Parámetro | Máximo | Mínimo | Promedio |
|------------------------------------|--------|--------|----------|
| Temperatura °C | | | 28.5 |
| Grasas y Aceites (mg/L) | | | 6.6 |
| Sólidos sedimentables (mL/L) | | | 1.1 |
| Sólidos suspendidos totales (mg/L) | | | 51.3 |
| DBO (mg/L) | | | 48.21 |
| Coliformes (NMP/100 mL) | | | 14 |
| Cadmio total (mg/L) | | | <0.040 |
| Cobre total (mg/L) | | | 0.225 |
| Cromo total (mg/L) | | | <1.100 |
| Níquel total (mg/L) | | | <0.200 |
| Plomo total (mg/L) | | | <0.100 |
| Zinc total (mg/L) | | | 0.737 |
| pH | | | 9.5 |
| 1,1-dicloroetano (mg/L) | 0.176 | 0.001 | 0.032 |
| 1,2-dicloroetano (mg/L) | 169 | 0.296 | 11 |
| 1,1,1-tricloroetano (mg/L) | 0.274 | 0.001 | 0.11 |
| Tricloroetileno (mg/L) | 0.931 | 0.001 | 0.1 |
| Percloroetileno (mg/L) | 0.379 | 0.001 | 0.028 |
| Tetracloruro de carbono (mg/L) | 0.352 | 0.001 | 0.075 |
| Benceno (mg/L) | 0.135 | 0 | 0.021 |
| DQO (mg/L) | 5620 | 38 | 250 |

Fuente: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2004.

En la tabla 1.5 se muestra el listado y las características de lixiviados que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente, de acuerdo a la legislación aplicable en México (NOM-052-SEMARNAT-1993, anexo 5).

Tabla 1.5 Contaminantes y límites máximos permisibles

| Parámetro | Límite máximo permisible (mg/L) |
|-------------------------|---------------------------------|
| Cadmio total | 1.0 |
| Cromo total | 0.5 |
| Níquel total | 5.0 |
| Plomo total | 5.0 |
| 1,2 dicloroetano | 0.5 |
| 1,1,1 tricloroetano | 30 |
| Tricloroetileno | 0.5 |
| Tetracloruro de carbono | 0.5 |
| Benceno | 0.5 |

De acuerdo a la tabla 1.5 uno de los principales parámetros que deben ser controlados en la descarga es el compuesto orgánico 1,2-dicloroetano ya que

tiene una importante presencia y concentración en la descarga (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2004).

En la tabla 1.6 se encuentra el listado de los contaminantes prioritarios que marca la U.S. EPA y sus límites máximos permisibles (Raymond, 1994).

Tabla 1.6 Contaminantes prioritarios que marca la U.S. EPA

| Contaminante | Máximo para un día ($\mu\text{g/L}$) | Máximo para promedio de un mes ($\mu\text{g/L}$) |
|-------------------------|---|---|
| 1,2-dicloroetano | 574 | 180 |
| 1,1-dicloroetano | 59 | 22 |
| 1,1,1- tricloroetano | 59 | 22 |
| Tetracloruro de carbono | 380 | 142 |
| Tricloroetileno | 69 | 26 |

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1 Instalación experimental

En la Figura 2.1 se presenta el esquema de la instalación experimental utilizada para la realización del estudio.

Ambos trenes de tratamiento consideran biodegradación en dos etapas, anaerobia-aerobia, realizada en reactores o biofiltros anaerobios seguidos por reactores con biomasa suspendida tipo lodos activados. La diferencia entre los dos biofiltros se encuentra en el tipo de empaque a utilizar (tezontle y carbón activado mineral).

El influente (Q_i) que contiene el agua de estudio (mezcla de organoclorados) se introduce a ambos biofiltros anaerobios por la parte inferior de forma continua y ascendente. Los biofiltros son cilíndricos, están hechos de acrílico y tienen una capacidad de 4.7 litros, con una altura de 60 cm y un diámetro de 10 cm. La altura efectiva es de 40 cm y el volumen efectivo de 3.14 litros. Una porción del efluente del biofiltro que sale de su parte superior se recircula (50%) y la otra parte se dirige al sistema de lodos activados.

La operación del reactor de lodos activados, así como la de los biofiltros se lleva a cabo en un régimen continuo. El reactor de lodos activados está conformado por un compartimiento de aireación y otro de sedimentación. La entrada de agua al compartimiento de aireación está controlada por una válvula de control de flujo. También está conectada al reactor una entrada de aire ubicada en el fondo. La dispersión del aire se realiza a través de un difusor de piedra porosa.

El objetivo de la combinación de estos sistemas de tratamiento es que mediante el sistema anaerobio se logre la remoción o la biotransformación de los organoclorados, evitando su volatilización, y por otra parte el sistema aerobio se utilizará para la biodegradación de los subproductos formados en los biofiltros anaerobios proporcionando así un pulimento y una mejor eficiencia del tratamiento.

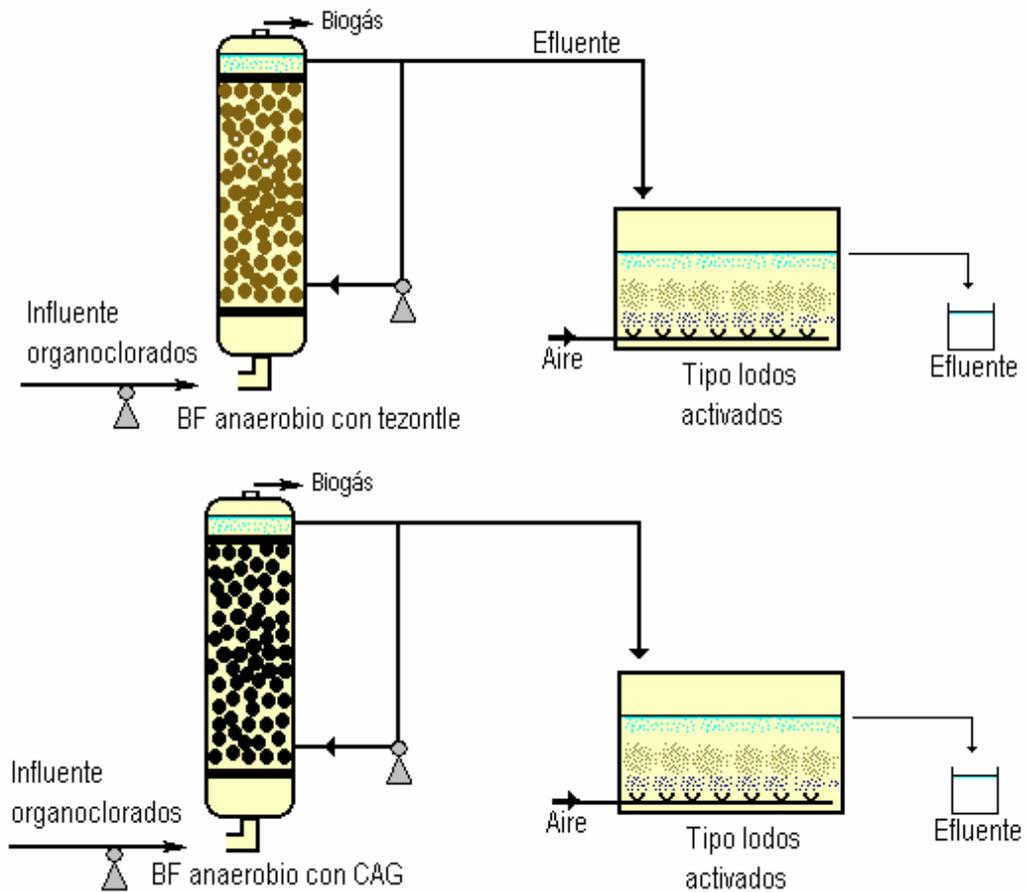


Figura 2.1 Esquema de la instalación experimental

En la figura 2.2 se muestran las fotografías del arreglo experimental.

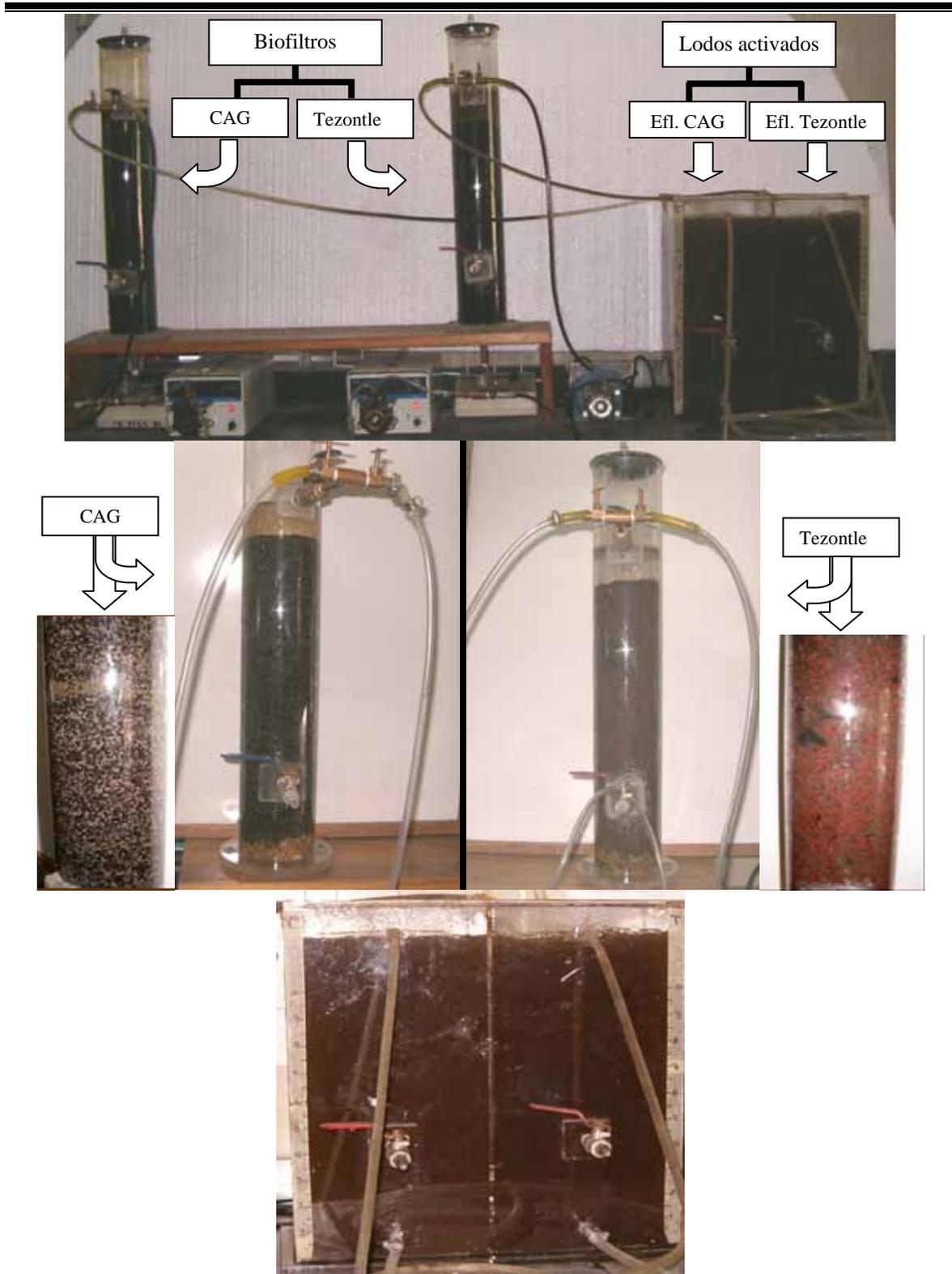


Figura 2.2. Fotografías del arreglo experimental

2.2 Caracterización de los empaques

Uno de los materiales que se utiliza como empaque fue tezontle rojo (obtenido de la mina Tetilla, en Morelos; que fue previamente triturado). El otro material que se utilizó fue carbón activado granular mineral (CAGR 8 x30) fabricado por CLARIMEX. En la Tabla 2.1 se muestran las propiedades del carbón activado granular “CLARIMEX”.

Tabla 2.1 Propiedades típicas del carbón activado granular “CLARIMEX”.

| Propiedad | CAGR 8 x 30 |
|---------------------------------------|-------------|
| pH | 5-7 |
| Humedad al envasar, % Max | 10 |
| Actividad relativa de melazas, % min | 97 |
| Número de Yodo, mg I ₂ / g | 600 |
| Actividad azul de metileno, g/100 g | 25 |
| Soluble en agua, % Max | 2.0 |
| Densidad aparente g/cm ³ | 0.37-0.40 |
| Área superficial, m ² /g | 650 |
| Diámetro de poro, Å | 56 |

Fuente: Catalogo CLARIMEX

Para tener una distribución homogénea, tanto el tezontle como el carbón activado fueron tamizados. El tamaño de partícula seleccionado fue de 1.52-1.73 mm. Este proceso se llevó a cabo en una máquina vibradora.

Posteriormente el material de relleno se caracterizó determinando también su densidad real, densidad aparente y porosidad (Arboleda, 1981). Ver anexo B.

2.3 Composición del agua modelo

Para la realización del estudio se utilizó un agua sintética, la cual se preparó disolviendo cuatro compuestos clorados (1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y tetracloruro de carbono) en agua cruda. Tanto la concentración de la mezcla, como la composición y las proporciones entre los cuatro compuestos permanecieron constantes durante la experimentación. Los compuestos (con pureza del 100%) fueron mezclados en 20 litros hasta disolución completa y las cantidades se encuentran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición del agua sintética

| Compuesto | Concentración (mg/L) | Volumen |
|--|----------------------|---------|
| 1,2-Dicloroetano (de Mallinckrodt) | 400 | 6.4 mL |
| Tricloroetileno (de Baker) | 20 | 0.27 mL |
| 1,1,1-Tricloroetano (de Baker) | 20 | 0.3 mL |
| Tetracloruro de carbono (de Productos Analíticos Reasol) | 20 | 0.25 mL |

La concentración de los compuestos en el agua de estudio fue de un valor típico encontrado en las aguas residuales de la industria petroquímica siendo la de mayor concentración el 1,2-dicloroetano (Tabla 2.2). La concentración de la DQO teórica calculada fue de 416 mg/L. La concentración de la DQO del agua sintética fue de 456 ± 27 mg/L.

2.4 Nutrientes necesarios para el desarrollo de los procesos biológicos

Con el fin de que los microorganismos continúen con sus funciones vitales adecuadamente, se les proporcionó macronutrientes, tales como el nitrógeno y el fósforo en forma de sales (NH_4Cl y K_2HPO_4).

Generalmente la razón C:N es frecuentemente utilizada para describir estos requerimientos de nutrientes. En ocasiones, esta razón es afectada por un sustrato específico y puede ser estimado como la razón DQO:N y varía de 400:7 a 1000:7 para una carga de sustrato mayor y menor respectivamente. Similarmente ha sido reportada que es requerida una razón de N:P de 7:1 (Malina and Pohland, 1992).

Además de estos elementos, se les adicionó micronutrientes en forma de sales: FeCl_3 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (todos distribuidos por J.T. Baker). Estos nutrientes se mezclaban a los 20 litros de agua que contenía la solución de compuestos organoclorados. En el anexo A se encuentra la preparación de las soluciones de nutrientes.

La cantidad de nitrógeno y fósforo necesario para el crecimiento anaerobio, se estimó por medio de la fórmula empírica de las bacterias, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, donde los constituyentes nitrogenados representan el 18% de la masa celular en peso seco.

Si se asume que el 10% de la DQO biodegradable es convertida a nueva células (con un rendimiento celular de $0.1 \text{ kgSSV/kgDQO}_{\text{removida}}$), se pueden entonces calcular los requerimientos de nitrógeno y fósforo (Moreno *et al.* 2002).

2.5 Operación y control del proceso

2.5.1 Biofiltro anaerobio

2.5.1.1 Inoculación y arranque, desarrollo de la biopelícula y adaptación de los microorganismos a los sustratos

Se utilizó un inóculo de un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB) proveniente de una industria papelera (Unipak) en Morelos. Se mezcló con los dos materiales durante dos semanas y posteriormente se empacaron los dos biofiltros alimentándolos con el agua modelo y los nutrientes necesarios.

La concentración de la mezcla, su composición y la proporción de los distintos componentes se mantuvieron constantes durante todo el estudio. El régimen de alimentación fue continuo. Los parámetros de operación se presentan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Parámetros de operación

| | Q (L/d) | DQO real, (mg/L) | V (L) | COV ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) | TRH (h) |
|-----------|------------|------------------------|----------|--|------------|
| I etapa | 4 | 456.15 | 3 | 0.58 | 18.6 |
| II etapa | 8 | 456.15 | 3 | 1.22 | 9.3 |
| III etapa | 12 | 456.15 | 3 | 1.82 | 6.2 |

2.5.1.2 Aclimatación y evaluación a mayores cargas orgánicas

La variable fue la carga orgánica volumétrica (COV). La primera COV se mantuvo durante un periodo de 3 meses para la adaptación y desarrollo de la biomasa. Posteriormente, la COV se incrementó mediante la disminución del tiempo de retención hidráulico en el sistema y se mantuvo aproximadamente durante 3 meses. Finalmente se hizo una nueva variación por otros tres meses más. Después de la estabilización del proceso con una carga orgánica, en el final de cada etapa experimental anaerobia, se determinaban: la concentración de cada uno de los compuestos clorados (Cromatografía de Gases) y la composición y la estructura de la biopelícula en ambos reactores (Microscopía Electrónica).

2.5.1.2.1 Análisis por cromatografía de gases

Se utilizó un cromatógrafo de gases modelo Varian Saturn CP 3800, con detector de masas y con una columna capilar factor 4. El gas acarreador fue Helio. Las condiciones de operación se describen en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases modelo CP 3800

| Parámetro | Condición |
|--------------------------|---|
| Tempera del inyector | 150 °C |
| Flujo de gas acarreador | 1 mL/min |
| Presión | 7.2 Psi |
| Flujo total | 22 mL/min |
| Velocidad lineal | 37 cm/s |
| Volumen de muestra | 5 mL |
| Gradiente de temperatura | Inicio a 35 °C, después de 3 minutos incrementos de 5°C/min hasta 100 °C, posteriormente incrementos de 40 °C/min hasta 220 °C y en esta temperatura 6 minutos. |

2.5.1.2.2 Observaciones en microscopio electrónico de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JSM-6400 Noran para observar la superficie de los gránulos de CAG y Tezontle y ver las características de la biopelícula durante el experimento.

Las muestras fueron preparadas fijando a los microorganismos en una mezcla de fosfato de sodio monobásico y fosfato de sodio dibásico y con una solución de glutaraldehído al 5%. Posteriormente se realizó la deshidratación aplicando incremento graduales de una solución de agua desionizada/etanol en concentraciones de 50, 60, 70, 80 y 100 % (v/v). Después las muestras se secaron y una vez secas las muestras se revistieron electrónicamente con oro (finer coat oin spuntter JFC 1100).

2.5.1.3 Control de proceso en los biofiltros

En la Tabla 2.5 se presentan los parámetros utilizados para el control de proceso. Los puntos considerados para el muestreo fueron del influente a los biofiltros y de los efluentes de los reactores anaerobios.

Tabla 2.5 Parámetros para el control del proceso anaerobio

| Parámetros | Análisis |
|--------------------|-----------------------|
| pH | Diario |
| Temperatura | Diario |
| DQO | Tres veces por semana |
| SST y SSV | Una vez por semana |
| AGV | Dos veces por semana |
| Alcalinidad | Dos veces por semana |
| conductividad | Diario |
| Cloruros | Dos veces por semana |
| Medición de biogás | Esporádicamente |

Todos los análisis físico-químicos fueron realizados de acuerdo al *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 1998.

Así mismo se midió el potencial de oxido-reducción (POR) mediante el equipo Orion Quikchek™ modelo 108.

A continuación se describen las características de los equipos utilizados y los métodos para la determinación de algunos parámetros.

2.5.1.3.1 Demanda química de oxígeno

La DQO se determinó utilizando un reactor de DQO marca HACH, modelo 45600-00 y un espectrofotómetro marca HACH modelo DR/2400. Se utilizó una cantidad de 2.5 mL de muestra y fue digerirla a 150°C durante dos horas, en una solución que contenía dicromato de potasio, ácido sulfúrico, sulfato de mercurio y sulfato de plata. Después de la digestión se determinó la concentración en el espectrofotómetro, previamente añadida al espectrofotómetro una curva de calibración para obtener los valores de DQO en mg/L.

2.5.1.3.2 Conductividad eléctrica

La conductividad se determinó mediante un conductímetro marca Hach modelo 44600-00 con un intervalo de medición para la conductividad de 0.0 a 19.99 mS/cm. La conductividad se determinó tanto en el influente como el efluente de los biofiltros utilizando una muestra 20 mL. Así mismo se determinó la temperatura mediante este equipo.

2.5.1.3.3 Determinación de pH

El pH se monitoreó utilizando un potenciómetro Hach 43800-00, empleando un electrodo modelo Hach 44200-21. El potenciómetro se calibraba antes de cada medición.

2.5.1.3.4 Alcalinidad, relación alfa y contenido de ácidos grasos volátiles

La alcalinidad fue determinada mediante titulación potenciométrica. La alcalinidad se determinó a pH de 5.75 y 4.3. La alcalinidad a pH 5.75 representa la capacidad buffer del sistema debida a los bicarbonatos y a pH de 4.3 se determina la alcalinidad total. El volumen de la muestra fue de 100 mL, utilizando como titulante H₂SO₄ 0.02 N. La relación $[\alpha = (\text{Alc. 4.3} - \text{Alc. 5.75}) / \text{Alc. 4.3}]$ representa la fracción de la alcalinidad total que es utilizada para neutralizar los AGV y que no debe ser mayor de 0.4 para un reactor estable (Rojas, 1988 y Jenkins *et al.*, 1992).

La determinación de AGV's se realizó indirectamente, con base en las Alcalinidades medidas a pH de 4.3 y de 5.75, calculando los AGV de acuerdo con la formula sugerida en Jenkins *et al.*, (1991):

$$\text{AGV teórico} = (\text{Alc 4.3} - 1.25 \text{ Alc 5.75}) / 0.85 / 0.83.$$

Donde: Alc 4.4 es la Alcalinidad a un pH de 4.3;

Alc 5.75 es la Alcalinidad a un pH de 5.75.

2.5.1.3.5 Cloruros

Los cloruros fueron determinados mediante el método de tiocianato mercuríco y utilizando el espectrofotómetro marca HACH modelo DR/2400 con un rango de 0.1-25 mg Cl⁻/L. Se tomaron muestras de 10 y 5 mL para el efluente con CAG y tezontle respectivamente y se diluyeron en 25 mL.

2.5.1.3.6 SST y SSV

El método consiste en la filtración de las muestras a través de un papel filtro de fibra de vidrio de 1.6 μm en crisoles Gooch, secado a 103°C y calcinado a 550°C.

2.5.1.4 Determinación de la cantidad de la biomasa en los biofiltros

La determinación de la biomasa en los biofiltros se realizó mediante la técnica gravimétrica de determinación de masa seca como sólidos volátiles; se determinaban también los sólidos totales. Para esto se tomaron muestras del lecho (alrededor de 30 mL), se le quitó el exceso de agua y se le colocaron en cápsulas de porcelana. Las muestras fueron secadas a 103 °C y calcinadas a 550 °C. Los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

$$\text{g de biomasa} + \text{g de carbón (ó g de tezontle)} = G_2 - G_1$$

$$\text{g de biomasa} = G_2 - G_3$$

$$\text{g de carbón (ó g de tezontle)} = G_3 - G_1$$

$$\text{Cantidad específica de biomasa} = \frac{\text{g de biomasa}}{\text{g de carbón}}$$

Donde: G_1 = Peso de cápsula

G_2 = Peso de cápsula + muestra seca a 103 °C

G_3 = Peso de cápsula + muestra después de calcinación

La cantidad de biomasa en el reactor se calculó de la siguiente forma:

$$\text{Cantidad de biomasa en el reactor} = \text{kg de soporte} \times \text{cantidad específica de biomasa}$$

La concentración de biomasa en el reactor se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Concentración de biomasa} = \frac{\text{Cantidad de biomasa en el biofiltro}}{V_{\text{biofiltro}}}$$

En base a estos resultados se determinó el tiempo de retención celular mediante la formula:

$$\text{TRC} = \frac{V \text{ (L)} \cdot X \text{ (g/L)}}{Q \text{ (L/d)} \cdot \text{SSV} \text{ (g/L)}}$$

Donde: V = Volumen del reactor

X = Concentración de biomasa en el reactor

Q = Flujo de alimentación

SSV = Sólidos suspendidos volátiles.

2.5.2 Lodos activados

Este sistema se implementó en la tercera etapa del experimento cuando los biofiltros ya no removían por completo los compuestos orgánicos. El inóculo se tomó de la planta de tratamiento del IMTA del sistema de lodos activados. La concentración de los SSVLM se ajustó para mantener la F/M en un intervalo de 0.2-0.5 mg DQO/(mg SSV·d).

2.5.2.1 Control del proceso

El sistema de lodos activados se operó durante 64 días. Los parámetros que se determinaban se encuentran en la tabla 2.6. Las muestras se tomaban de los efluentes de los reactores. El OD se determinaba en el reactor, ajustando la aeración para que OD sea mayor de 2 mg/L. El pH y la Temperatura se median en el reactor. Las muestras para los SST y SSV del licor mezclado, así como para la respiración, se tomaban directamente del reactor.

Tabla 2.6 Parámetros de control para el proceso aerobio

| Parámetros | Análisis |
|---------------|-----------------------|
| pH | Diario |
| Temperatura | Diario |
| OD | Diario |
| DQO | Tres veces por semana |
| Conductividad | Diario |
| Respirometría | Tres veces por semana |
| SST y SSV | Dos veces por semana |

CAPÍTULO III RESULTADOS

3.1 Caracterización de los empaques

En la tabla 3.1 se presentan las densidades de los materiales de soporte (CAG y tezontle) y el porcentaje de vacíos en los lechos de los biofiltros. Las densidades fueron calculadas de acuerdo a Arboleda (1981) y el procedimiento se encuentra en el Anexo B.

Tabla 3.1 Características de los materiales de soporte

| Material de soporte | ρ real, t/m^3 | ρ aparente, t/m^3 | Porosidad del lecho, % |
|---------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|
| CAG | 1.480 | 0.56 | 61.61 |
| Tezontle | 2.089 | 0.89 | 57.25 |

Como ya se mencionó en la metodología, el tamaño seleccionado de los gránulos fue de 1.52-1.73 mm, para ambos materiales. En las fotografías del tezontle y CAG tomadas con el microscopio electrónico (Figura 3.1) se puede observar que el tamaño de los poros del tezontle es entre 1 y 350 μm , mientras que los poros de CAG son de un tamaño mucho menor (0.01-50 μm).

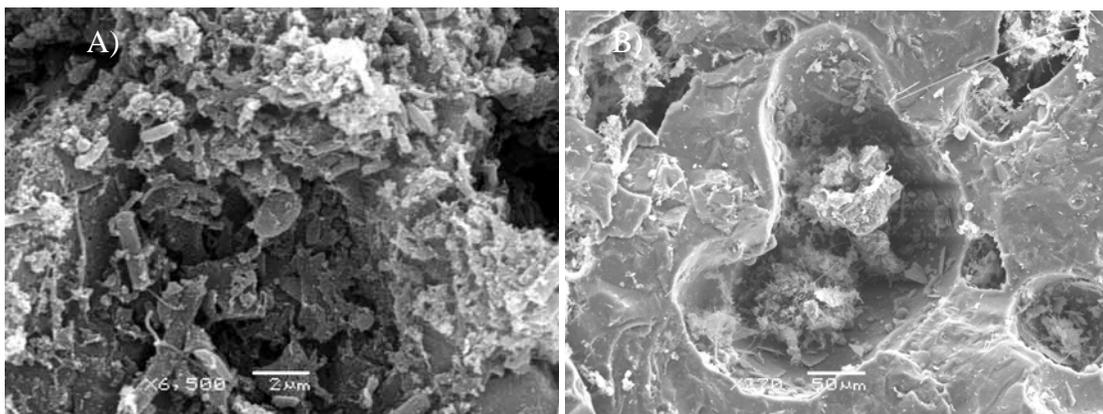


Figura 3.1 Fotografía de los poros de granulo de A) CAG y B) tezontle.

3.2 Comportamiento del proceso de biofiltración anaerobia

3.2.1 Remoción de la DQO en los biofiltros anaerobios

Después de realizar la inoculación y del empaque de los biofiltros, empezó su operación con una carga orgánica volumétrica (COV) de $0.58 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, con un tiempo de residencia hidráulica (TRH) de 18 h y un flujo de recirculación del 50%. Estas condiciones se conservaron hasta el final de la primera fase experimental. La remoción de la DQO obtenida durante todo el período experimental se presenta en la Figura 3.2. Durante los primeros 30 días se observó formación de biopelícula sobre los granos del tezontle y del CAG, así como una ligera desintegración de los gránulos del lodo anaerobio utilizado como inóculo. La concentración de la DQO del agua sintética fue determinada de $456\pm 27 \text{ mg/L}$, mientras que la teórica, basada en las concentraciones de los compuestos que integraban la mezcla, fue calculada de 416 mg/L . La diferencia se puede atribuir a los micronutrientes adicionados a la solución influente a los biofiltros. Como se puede observar en la Figura 3.2, desde el principio hubo una remoción de DQO, la cual paulatinamente aumentaba, junto con el desarrollo de la biopelícula. La remoción de DQO fue significativamente mayor en el biofiltro con CAG.

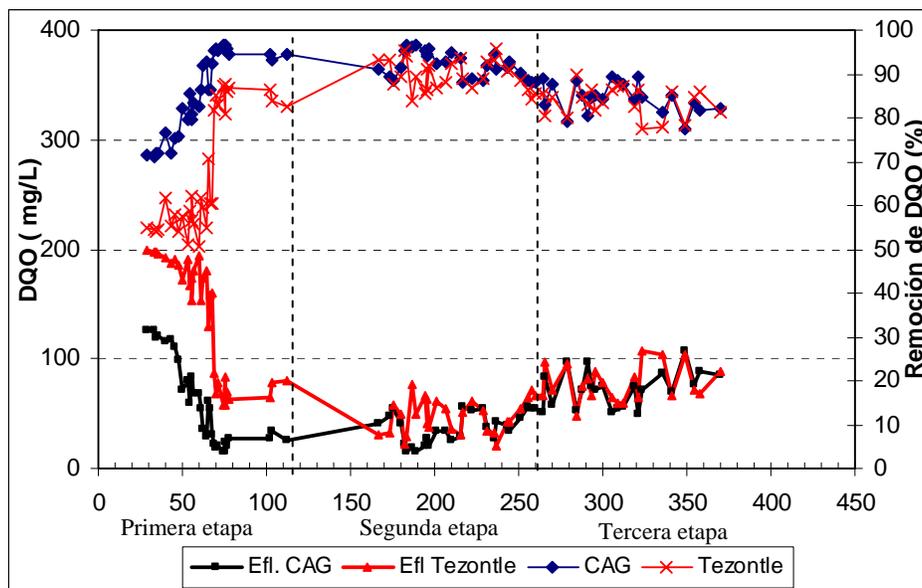


Figura 3.2 Comportamiento de la DQO en los biofiltros con CAG y tezontle

En el transcurso del tiempo durante la primera etapa, las remociones de DQO aumentaron, alcanzando un 80% de remoción el día 50 desde el arranque en el biofiltro con CAG y el día 70 desde el arranque en el biofiltro con tezontle. En el efluente del biofiltro empacado con CAG se obtuvieron concentraciones de DQO de hasta 16 mg/L, mientras que en el biofiltro empacado con tezontle se obtuvieron concentraciones de DQO más altas, de hasta 58 mg/L.

El biofiltro con CAG alcanzó una remoción de 96.5% en el día 74. El promedio de la remoción de DQO en el biofiltro con CAG durante la primera etapa fue de 95%. El biofiltro empacado con tezontle alcanzó hasta un 87.7% en el día 76 y el promedio de la remoción en esta etapa fue de 85%.

Durante la segunda etapa del estudio se aplicó una COV de $1.22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ y un tiempo de residencia hidráulica de 9 horas. La DQO del efluente con CAG tuvo un promedio de $37.09\pm 13.47 \text{ mg/L}$, mientras que el efluente del biofiltro con tezontle fue de 48.12 ± 15.89 . Con respecto a la remoción se observó que el biofiltro empacado con CAG presenta un promedio de 94%, obteniendo una mayor remoción el día 189 (96.67%), mientras que con el biofiltro empacado con tezontle tuvo un promedio de 88%, obteniendo una mayor remoción el día 182 (95.26%).

Comparando las remociones de esta etapa con la primera se observa que en ésta se obtienen mejores resultados, lo cual se explica con la mayor cantidad de biomasa desarrollada y acumulada en los biofiltros.

Durante la tercera fase de la experimentación se aplicó una COV de $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ con un tiempo de residencia hidráulica de 6 horas. En esta fase se obtuvieron promedios de DQO de $74.01\pm 16.35 \text{ mg/L}$ y de $77.96\pm 16.61 \text{ mg/L}$ para el efluente del biofiltro con CAG y tezontle respectivamente.

Con respecto a la remoción en esta etapa el biofiltro con CAG se logró una remoción de DQO promedio de 89%, mientras que el biofiltro con tezontle tuvo un promedio de 80%. Se observa que en esta etapa se obtuvieron remociones inferiores comparadas con las etapas anteriores. A pesar de esto, la DQO en los efluentes no rebasó 105 mg/L. Debido a que durante la tercera etapa del estudio, los valores de DQO fueron mayores, se justificó la implementación de una

segunda fase de tratamiento mediante un sistema de biodegradación aerobia con biomasa suspendida.

En la figura 3.3 se muestra la tasa de degradación de los compuestos orgánicos durante las tres etapas experimentales y las remociones promedio obtenidas en cada etapa. Se observa que las tasas de degradación aumentan con el aumento de la carga orgánica y que el segundo aumento de la carga provoca un menor incremento de la tasa de degradación. Durante la primera etapa se obtuvo una tasa de remoción de DQO promedio de $0.493 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en el biofiltro con tezontle y de $0.55 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en el biofiltro con CAG, que corresponde a remociones promedio de 85 y 95% respectivamente. En la segunda etapa las tasas fueron de $1.15 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en el biofiltro con CAG y de $1.07 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en el biofiltro con tezontle, con remociones promedio de 94% y de 88% respectivamente. Durante la tercera etapa las tasas promedio fueron de $1.62 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en el biofiltro con CAG y de $1.46 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en el biofiltro con tezontle, obteniéndose remociones promedio de 89 y 80% respectivamente.

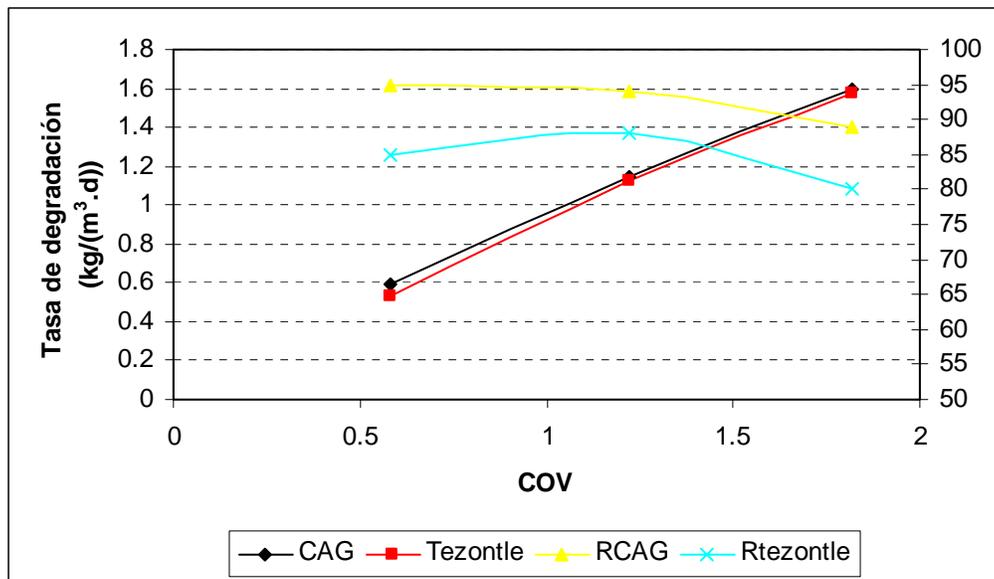


Figura 3.3 Tasa de degradación de los compuestos organoclorados

Durante las primeras dos etapas se formaban cantidades de biogás muy pequeñas por lo que se dificultó su medición precisa. Se puede estimar una producción de 0.3-1.5 L/d. Durante la tercera etapa se observó que el biofiltro con

tezontle fue el que presentó una mayor formación de biogás comparado con la del biofiltro con CAG, siendo las cantidades diarias en ambos biofiltros entre 1.1 y 1.7 L/d.

3.2.2 Análisis de la remoción de los compuestos organoclorados por cromatografía de gases

El análisis cromatográfico de los efluentes de los biofiltros al final de la primera etapa demostró que el 1,2-dicloroetano está presente en el efluente del biofiltro con tezontle en una concentración de 5.70 mg/L, mientras que en el efluente del biofiltro con CAG quedó menos de 0.05 mg/L, por debajo del LMP (0.50 mg/L). Los demás compuestos estuvieron ausentes pero se encontró la presencia de cloroetenos en los efluentes, esto puede ser debido a la biotransformación que sufren los compuestos. En la tabla 3.2 se presentan las remociones del 1,2-dicloroetano para los biofiltros con CAG y tezontle. En ella se observa que en el biofiltro con CAG se obtiene una remoción de 1,2-dicloroetano mayor al 99.9%, mientras que en el biofiltro con tezontle se remueve un 0.4% menos que en el biofiltro con CAG.

Tabla 3.2 Eficiencia de remoción de 1,2-dicloroetano con CAG y tezontle

| Biofiltros con: | % de remoción |
|-----------------|---------------|
| CAG | 99.98 |
| Tezontle | 99.58 |

Los análisis cromatográficos al final de la segunda etapa indicaron que ninguno de los compuestos clorados del agua sintética estaban presentes en los efluentes. Se observó presencia de cloroetenos solamente en el efluente del biofiltro con tezontle, mientras que en el efluente del biofiltro con CAG no se detectó presencia de ningún compuesto clorado. Lo anterior indica que los compuestos fueron exitosamente biotransformados y biodegradados por los microorganismos y que uno de los subproductos que se generan durante la biodegradación son los cloroetenos.

Los análisis cromatográficos de la tercera etapa indicaron presencia de los compuestos clorados en los dos efluentes, encontrándose el 1,2-dicloroetano en mayor concentración (Tabla 3.3). Los demás compuestos clorados se encuentran en concentraciones menores de 3.4 mg/L, pero solamente la concentración del tetracloruro de carbono está por debajo del límite máximo permisible para descargas a cuerpos receptores según la U.S. EPA (0.38 mg/L). Las concentraciones del 1,2-dicloroetano y del tetracloruro de carbono determinadas en los efluentes de los dos biofiltros fueron similares, sin embargo, las concentraciones del 1,1,1 tricloroetano y del tricloroetileno fueron 19-23 veces mayores en el efluente del biofiltro con tezontle.

Tabla 3.3 Resultados de cromatografía de gases

| Biofiltros | 1,2- dicloroetano (mg/L) | 1,1,1,- tricloroetano (mg/L) | tricloroetileno (mg/L) | tetracloruro de carbono (mg/L) |
|--------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Con CAG | 184.74 | 0.086 | 0.182 | <0.10 |
| Con Tezontle | 183.09 | 1.96 | 3.39 | <0.10 |

En la tabla 3.4 se presentan las eficiencias de remoción de los compuestos clorados obtenidas en ambos biofiltros.

Tabla 3.4 Eficiencia de remoción (R) de los compuestos clorados con CAG y tezontle durante la tercera etapa

| Biofiltros | R de 1,2- dicloroetano (%) | R de 1,1,1,- tricloroetano (%) | R de tricloroetileno (%) | R de tetracloruro de carbono (%) |
|--------------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--|
| Con CAG | 53.84 | 99.57 | 99.09 | 99.50 |
| Con Tezontle | 54.23 | 95.8 | 83.05 | 99.50 |

De acuerdo a la tabla 3.4, la remoción del 1,2-dicloroetano durante la tercera etapa es baja, alrededor de 54% en ambos biofiltros, mientras que los demás compuestos presentes se remueven por encima del 83%. La remoción de 1,1,1-tricloroetano y de tricloroetileno es mayor en el biofiltro con CAG, mientras que las remociones de 1,2-dicloroetano y de tetracloruro de carbono son iguales en ambos biofiltros. Estos resultados confirman la necesidad de otro tratamiento adicional a la biofiltración anaerobia cuando a los biofiltros anaerobios se aplican cargas orgánicas de $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$.

3.2.3 Comportamiento de la conductividad

La variación de la conductividad durante todo el período experimental se ilustra en la figura 3.4. Durante la primera etapa la conductividad eléctrica en los efluentes de ambos biofiltros aumentó a medida que la de remoción, medida con base en DQO, iba aumentando. Esto se puede explicar principalmente con la liberación de cloruros en el proceso de biotransformación y biodegradación de los compuestos orgánicos clorados. Inicialmente las conductividades en los dos efluentes fueron similares. Después del día 90 desde el arranque, en el efluente del tezontle se observó un aumento de la conductividad a 0.5 mS/cm, mientras que en el del biofiltro con CAG el valor de la conductividad permaneció alrededor de 0.4 mS/cm. Esta variación se debió a una disminución del pH en el influente provocada por una adición incontrolada de micronutrientes al agua sintética, la cual no afectó el proceso pero sí influyó los valores de la conductividad, sobre todo en el biofiltro con tezontle. En el transcurso de la experimentación la diferencia en las conductividades de los dos efluentes disminuyó, pero una diferencia de 0.01-0.05 mS/cm se conservó hasta el final del estudio.

Durante la primera etapa la conductividad del efluente del biofiltro con CAG tuvo un promedio de 0.39 ± 0.04 mS/cm, mientras que el biofiltro con tezontle tuvo un promedio de 0.42 ± 0.05 mS/cm. La conductividad del agua sintética fue en promedio de 0.29 ± 0.07 . La diferencia en las conductividades del influente y de los efluentes se atribuye básicamente a los cloruros liberados en el proceso de biodegradación.

La conductividad eléctrica promedio durante la segunda etapa fue de 0.35 ± 0.03 mS/cm y de 0.42 ± 0.05 mS/cm para el biofiltro con CAG y el biofiltro con tezontle respectivamente. La conductividad del agua sintética fue de 0.21 ± 0.02 . La diferencia en las conductividades de los dos efluentes se puede atribuir a la mayor cantidad de cloruros presentes en el efluente del biofiltro con tezontle ya que los valores del pH fueron similares.

A partir del día 335, debido a cambios en algunos de los reactivos químicos, utilizados para proveer los micronutrientes, se registró un incremento en la conductividad eléctrica del agua sintética, lo cual se reflejó también en los efluentes de los biofiltros con CAG y tezontle registrando valores de hasta 0.57 y 0.6 mS/cm respectivamente. Debido a esto, la conductividad promedio durante la tercera etapa fue mayor que durante la anterior, de 0.38 ± 0.06 mS/cm en el efluente del biofiltro empacado con CAG y de 0.43 ± 0.07 mS/cm en el biofiltro empacado con tezontle. El influente (agua sintética) presentó una conductividad promedio de 0.24 ± 0.05 mS/cm.

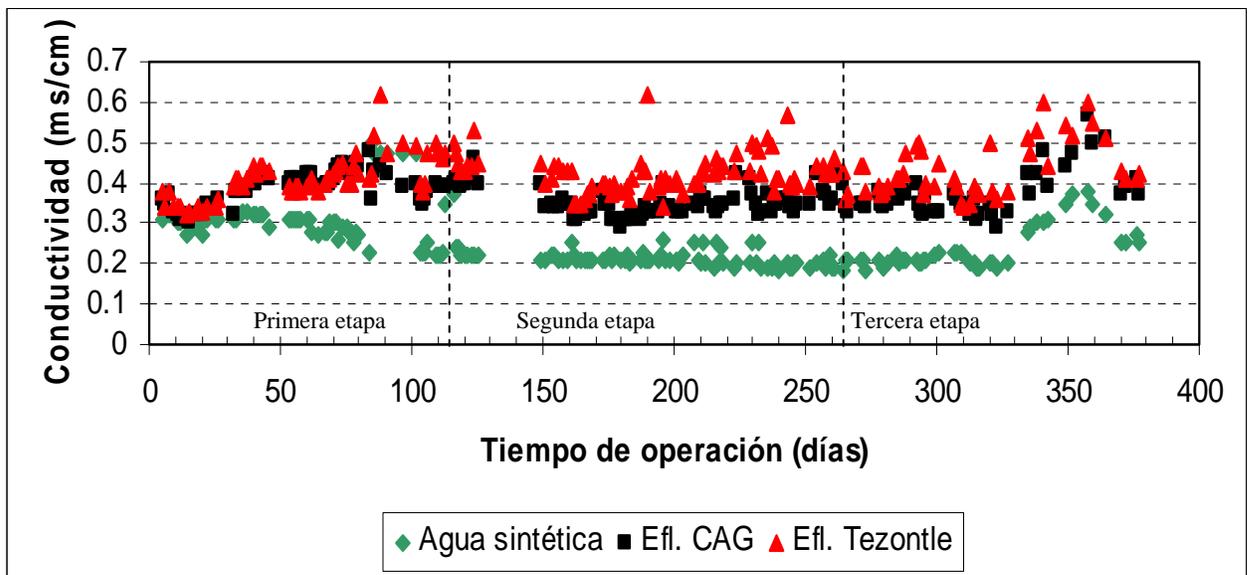


Figura 3.4 Comportamiento de la conductividad

3.2.4 Análisis de cloruros

En la figura 3.5 se presenta la gráfica de la concentración de cloruros, determinados mediante el método de tiocianato mercúrico (ver anexo C). La

determinación directa de los cloruros confirmó que existe liberación de estos iones en los efluentes de los reactores. Durante la segunda y tercera etapa del experimento el agua sintética tuvo una concentración de cloruros de 14.47 ± 2.65 mg/L., mientras que el efluente del biofiltro con CAG contenía 32.99 ± 9.59 y el del biofiltro con tezontle contenía 44.63 ± 7.79 mg/L. Hasta el día 230 desde el arranque la concentración de los cloruros en el biofiltro con tezontle se mantenía mayor que la concentración en el biofiltro con CAG, casi en un 20 mg/L. Después la diferencia disminuyó a un 5 mg/L. Las concentraciones de cloruros determinados en los efluentes son menores (menos del 90%) que los calculados teóricamente con base en un balance de masa. Esto puede ser debido a que parte de los cloruros sean absorbidos por los microorganismos que abandonan el sistema con los efluentes, ya que los cloruros se determinaban en muestras filtradas de los efluentes. Otras razones pueden ser la bioacumulación de cloruros en los microorganismos que se acumulan en el sistema o la precipitación de cloruros inorgánicos que quedan en el lecho adsorbidos en la superficie de los soportes. En algunas de las micrográficas de los gránulos de soporte de la biomasa se observaron precipitados minerales sobre la superficie en ambos casos, tezontle y CAG.

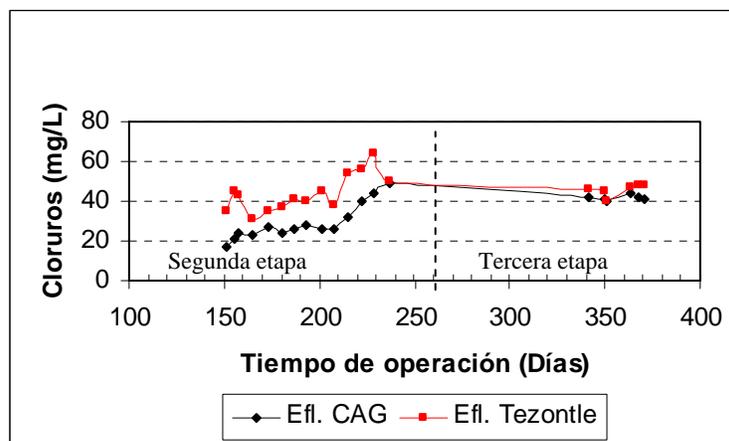


Figura 3.5 Concentración de los cloruros en los efluentes de los biofiltros

3.2.5 Comportamiento del pH

Los resultados del control de pH durante el experimento se muestran en la figura 3.6. El pH del efluente del biofiltro con CAG durante la primera etapa tuvo un

promedio de 7.45 ± 0.36 y el del biofiltro con tezontle un promedio de 7.58 ± 0.40 . El pH promedio del agua sintética fue de 7.67 ± 0.43 . Se observa que en el proceso de biodegradación se obtiene una ligera disminución del pH original, en un 0.1-0.2 unidades de pH, permaneciendo alcalinos los pH de los efluentes. En los días 85-102 el agua sintética presentó valores de pH en el intervalo de 6.5-6.63, pero los biofiltros fueron capaces de amortiguarlo, debido a la alcalinidad que estos tenían y a la recirculación del efluente.

Durante la segunda etapa los valores de pH en los dos biofiltros fueron muy similares, el pH promedio de los biofiltros con tezontle y CAG fue de 7.38 ± 0.26 y de 7.31 ± 0.22 respectivamente. El pH promedio del agua sintética fue de 7.58 ± 0.29 . Otra vez se observa una pequeña disminución del pH en el proceso de biodegradación, en un 0.2 unidades de pH.

Durante la tercera etapa el pH promedio fue de 7.34 ± 0.34 en el biofiltro con tezontle y de 7.29 ± 0.3 en el con CAG. El pH promedio del agua sintética fue de 7.37 ± 0.29 . La disminución del pH debida a la biodegradación fue en menor proporción, en un 0.03-0.08 unidades.

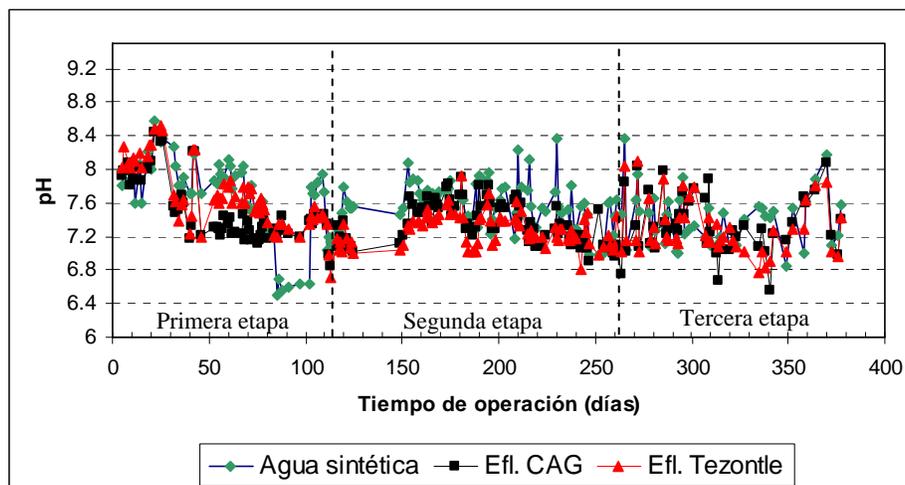


Figura 3.6 Comportamiento del pH

En cuanto al comportamiento del pH en general, se observa que durante todo el experimento los efluentes de los biofiltros se mantuvieron ligeramente alcalinos. Se sabe que el intervalo para el mejor funcionamiento de las bacterias es

alrededor de la neutralidad (6.2-7.8) y que el pH de un reactor debe mantenerse en un intervalo de 6.5 a 7.5 (Moreno *et al*, 2002). Es decir, a pesar de que el proceso de biodegradación provocaba una ligera disminución en los valores del pH, durante todo el estudio se trabajó dentro del intervalo óptimo para este parámetro. Los valores de pH en ambos efluentes fueron muy similares, siendo ligeramente mayores (en 0.05-0.1 unidades de pH) en el biofiltro con tezontle.

3.2.6 Control de alcalinidad

En la figura 3.7 se presentan los resultados de la alcalinidad total determinada en los biofiltros durante todo el período experimental..

La alcalinidad (capacidad amortiguadora o buffer) durante la primera etapa del efluente del biofiltro con CAG tuvo un promedio de 132.20 ± 12.88 mg CaCO_3/L , mientras que el biofiltro con tezontle fue de 136.30 ± 14.11 mg CaCO_3/L .

Durante la segunda etapa la alcalinidad en el biofiltro con CAG tuvo un promedio de 116.91 ± 8.98 mg CaCO_3/L mientras que la alcalinidad del biofiltro con tezontle fue de 141.27 ± 14.99 mg CaCO_3/L .

Las alcalinidades durante la tercera etapa fueron de 109.17 ± 10.29 y de 127.41 ± 6.04 mg CaCO_3/L en los biofiltros con CAG y tezontle respectivamente.

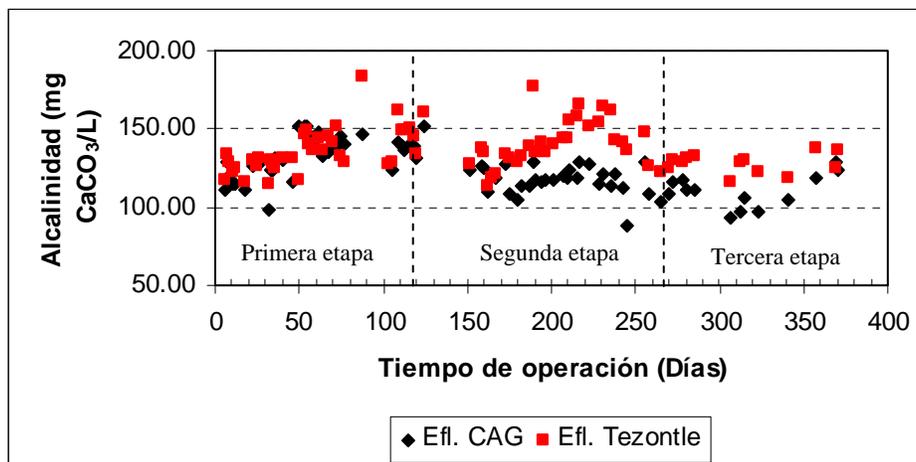


Figura 3.7 Comportamiento de la alcalinidad

En general las alcalinidades en ambos biofiltros fueron similares, ligeramente mayor (en unos 20 mg/L) fueron las alcalinidades en el biofiltro con tezontle.

3.2.7 Comportamiento de ácidos grasos volátiles (AGVs)

El contenido de los AGV's determinados en los dos biofiltros se presentan en la figura 3.8. Se puede observar que en general los valores fueron bajos, variando entre 5 y 80 mg/L y que los AGV en los dos biofiltros fueron similares. Durante la primera etapa, los AGV's en el biofiltro con CAG fueron de 43.05 ± 10.66 mg/L y en el biofiltro con tezontle de 45.14 ± 13.32 mg/L. Se sabe que una alta producción de AGV puede abatir la capacidad amortiguadora de un reactor anaerobio y provocar acidificación en el proceso. En este caso, sin embargo, la cantidad de AGV's fue relativamente baja y había suficiente alcalinidad en los reactores, lo cual indica un funcionamiento estable de los dos biofiltros.

Durante la segunda etapa, los AGV's en el biofiltro con CAG fueron de 37.29 ± 6.66 mg/L, mientras que en el biofiltro con tezontle fueron de 43.14 ± 7.70 mg/L. De igual manera que durante la primera etapa, los valores de AGV eran bajos y muy similares en los dos reactores. El promedio de AGV durante la tercera etapa fue de 35.78 ± 5.23 en el biofiltro con CAG y de 40.24 ± 7.33 mg/L en el biofiltro con tezontle. De esta manera, al tener valores bajos de AGV y alcalinidad amortiguadora, ambos reactores presentaron un buen funcionamiento durante todo el período del experimento. Con respecto a la tendencia en la variación de los AGV en el transcurso del tiempo, se observa que hubo estabilidad y que la dispersión de los valores fue menor durante la tercera etapa (± 0.04). (Figura 3.8).

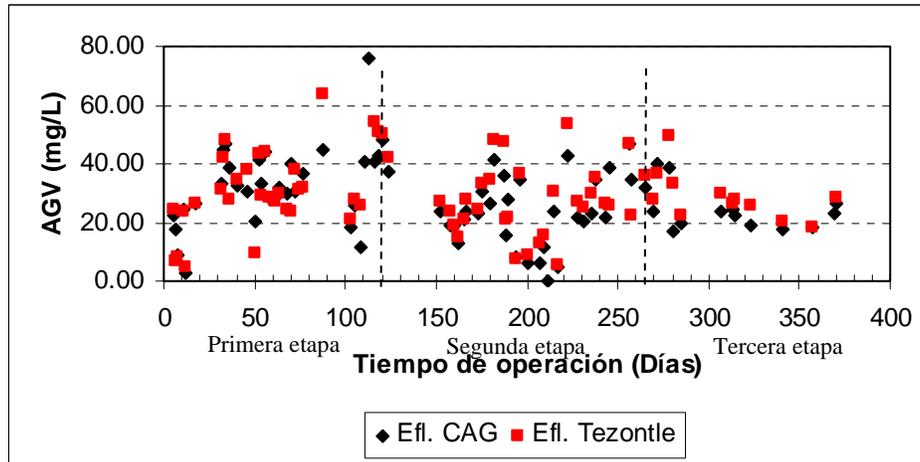


Figura 3.8 Comportamiento de AGV's

3.2.8 Relación de alcalinidades alfa

En cuanto a la relación de alcalinidades alfa, calculada a partir de los resultados de las alcalinidades a diferentes pH ($\alpha = [\text{alc } 4.3 - \text{alc } 5.75] / \text{alc } 4.3$), se observó que durante la primera etapa el biofiltro con CAG tuvo un promedio de 0.314 ± 0.065 , mientras que el biofiltro con tezontle fue de 0.311 ± 0.065 , lo cual nos indica que los reactores anaerobios presentan una buena capacidad buffer, ya que es sabido que una correcta operación de sistemas anaerobios se logra con valores de alfa de 0.4 como máximo, que representa un 60 % en capacidad buffer (Moreno *et al.*, 2002).

Con respecto a la relación de alcalinidades alfa se observó que durante la segunda etapa el biofiltro con CAG tuvo un promedio de 0.313 ± 0.059 mientras que el biofiltro con tezontle fue de 0.305 ± 0.055 , indicando de nuevo que existe una buena capacidad buffer en los biofiltros anaerobios.

Con respecto a la relación alfa en la tercera etapa se observó que se mantuvo en el intervalo de 0.28-0.39 con un promedio de 0.32 ± 0.04 en el biofiltro con CAG, mientras que el biofiltro con tezontle presentó un intervalo de 0.17-0.41 con un promedio de 0.31 ± 0.06 . Así de esta manera se puede observar que los biofiltros se mantuvieron estables durante toda la fase experimental (ver figura 3.9).

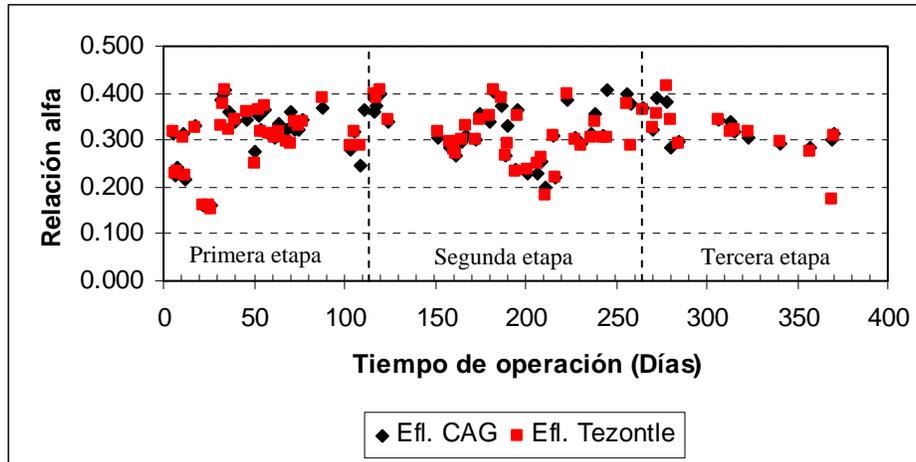


Figura 3.9 Relación alfa

3.2.9 Potencial redox

El potencial óxido-reducción (POR) se comenzó a medir durante la segunda etapa, los resultados se muestran en la figura 3.10. En esta gráfica se observa que el biofiltro con tezontle alcanzó valores más negativos que el biofiltro con CAG. Sin embargo, en ambos casos prevalecieron las condiciones reductoras de anaerobiosis. El potencial óxido-reducción promedio del biofiltro con CAG fue de -188.686 ± 41.06 mV mientras que para el reactor empacado con tezontle fue de -268.4 ± 42.07 mV. Hubo una tendencia de disminución de potencial durante la segunda etapa, sin embargo los valores se estabilizaron durante la tercera etapa. Durante esta última el potencial óxido-reducción promedio del biofiltro con CAG fue de -175.15 ± 36.57 , mientras que la del biofiltro con tezontle tuvo un promedio de -229.51 ± 37.18 , lo cual confirma que igualmente que en la etapa anterior, prevalecieron las condiciones reductoras de anaerobiosis.

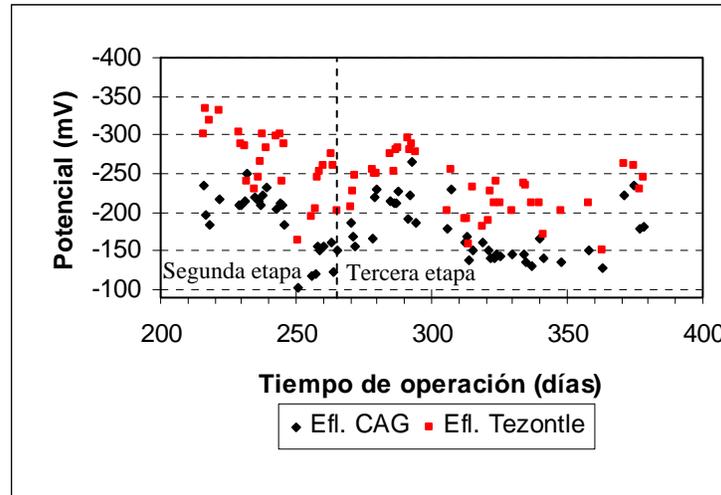


Figura 3.10 Potencial óxido-reducción

3.2.10 Control de los SST y SSV en los efluentes de los biofiltros

Durante la primera etapa del experimento las concentraciones de los SSV en los efluentes de los biofiltros con CAG y con tezontle fueron muy bajas, con un promedio de 28.5 mg/L. Esto es debido a que en este periodo la cantidad de biomasa dentro de los reactores fue relativamente pequeña. Durante la segunda etapa la concentración de SSV aumentó y la concentración promedio fue de 56.96 mg/L, en ambos biofiltros. En la tercera etapa se observó un incremento mayor en la biomasa de ambos biofiltros, relacionado con lo cual aumentaron las concentraciones de los sólidos en los efluentes. En la tabla 3.5 se presentan los promedios de los SST y SSV determinados en los efluentes de los biofiltros con CAG y con tezontle durante esta etapa experimental.

Tabla 3.5 Promedios de los SST y SSV en los efluente de los biofiltros durante la tercera etapa del trabajo experimental

| Biofiltros | SST(mg/L) | SSV (mg/L) |
|--------------|-----------|------------|
| Con CAG | 135.55 | 113.89 |
| Con Tezontle | 144.44 | 127.22 |

3.2.11 Cantidad de la biomasa en los biofiltros

Durante todo el período experimental no se realizaron procedimientos especiales de extracción de biomasa de los reactores, por lo cual ésta crecía y se acumulaba

en los lechos. La única salida de microorganismos de los biofiltros era con los efluentes y se controlaba mediante la determinación de los SSV en ambos efluentes. La cuantificación de la biomasa se realizó dos veces durante la tercera etapa experimental de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.5.1.4. Los promedios de las dos determinaciones fueron de 23.3 g/L para el biofiltro con CAG y de 17.1 g/L para el biofiltro con tezontle.

Los tiempos de retención celular calculados a partir de estos valores resultan ser de 51.1 días para el biofiltro con CAG y de 33.7 días para el con tezontle.

3.2.12 Control de temperatura

En la figura 3.11 se muestran los resultados de la temperatura de los biofiltros durante toda la fase experimental. En ella se observa que la temperatura se incrementó durante los días calurosos del año, correspondiente a finales de marzo (día 222) y comenzó a disminuir a principios de junio. Los promedios de temperatura en el biofiltro con CAG y tezontle fue de 26.01 ± 2.52 y de 26.07 ± 2.52 °C respectivamente. De acuerdo a estos resultados se puede decir que los microorganismos anaerobios que se encuentran en los biofiltros son del tipo mesófilo (20-40 °C) (Moreno *et al.*, 2002).

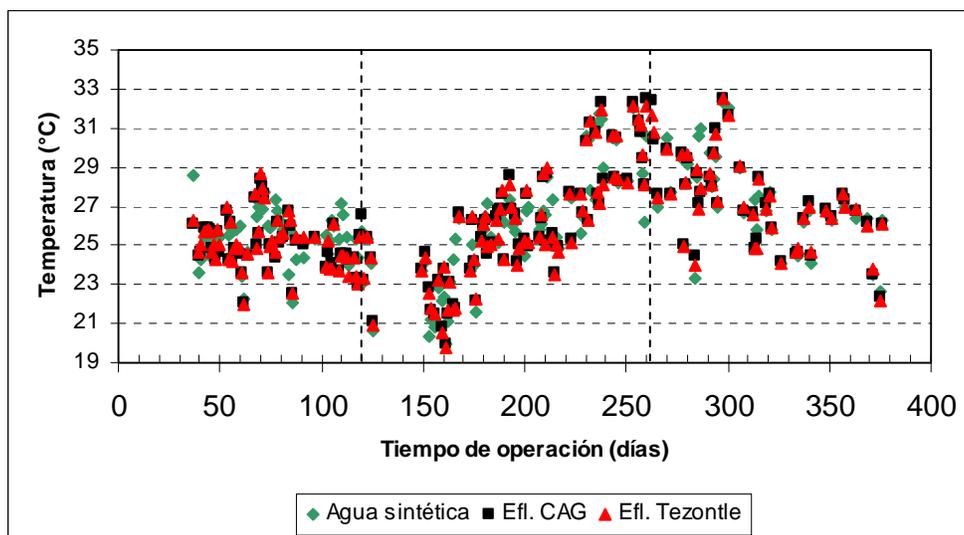


Figura 3.11 Comportamiento de la temperatura en los biofiltros

3.2.13 Micrografía electrónica de barrido

En la figura 3.12 se muestran las micrografías de los gránulos de CAG y tezontle. En las figuras 3.12 A y B se muestra la micrografía del granulo de CAG antes del experimento, mientras en las 3.12 C y D se muestra la superficie de los gránulos de tezontle. Se observa que los gránulos se encuentran libres de microorganismos incluyendo dentro de los poros como en el caso de la Figura 3.12 B. Así mismo se observa que la morfología de ambos gránulos resultan ser diferentes, en el caso del granulo de tezontle se observa que presenta aspectos irregulares en forma de hojuelas.

En el final de la primera etapa experimental se tomaron micrografías a los gránulos de cada biofiltro. En la figura 3.12 E y 3.12 F se muestran las micrografías de los gránulos de CAG al final de la primera etapa y en ellas se observa ya la presencia de una capa de biomasa adherida y materia orgánica que puede ser sustancias poliméricas extracelulares, incluso se encuentran también dentro de los poros. En esta biomasa los microorganismos que se observan resultan ser cocos, bacilos y hongos principalmente. Microorganismos similares se observaron en las micrografías de los gránulos de tezontle (Figura 3.12 G y 3.12 H).

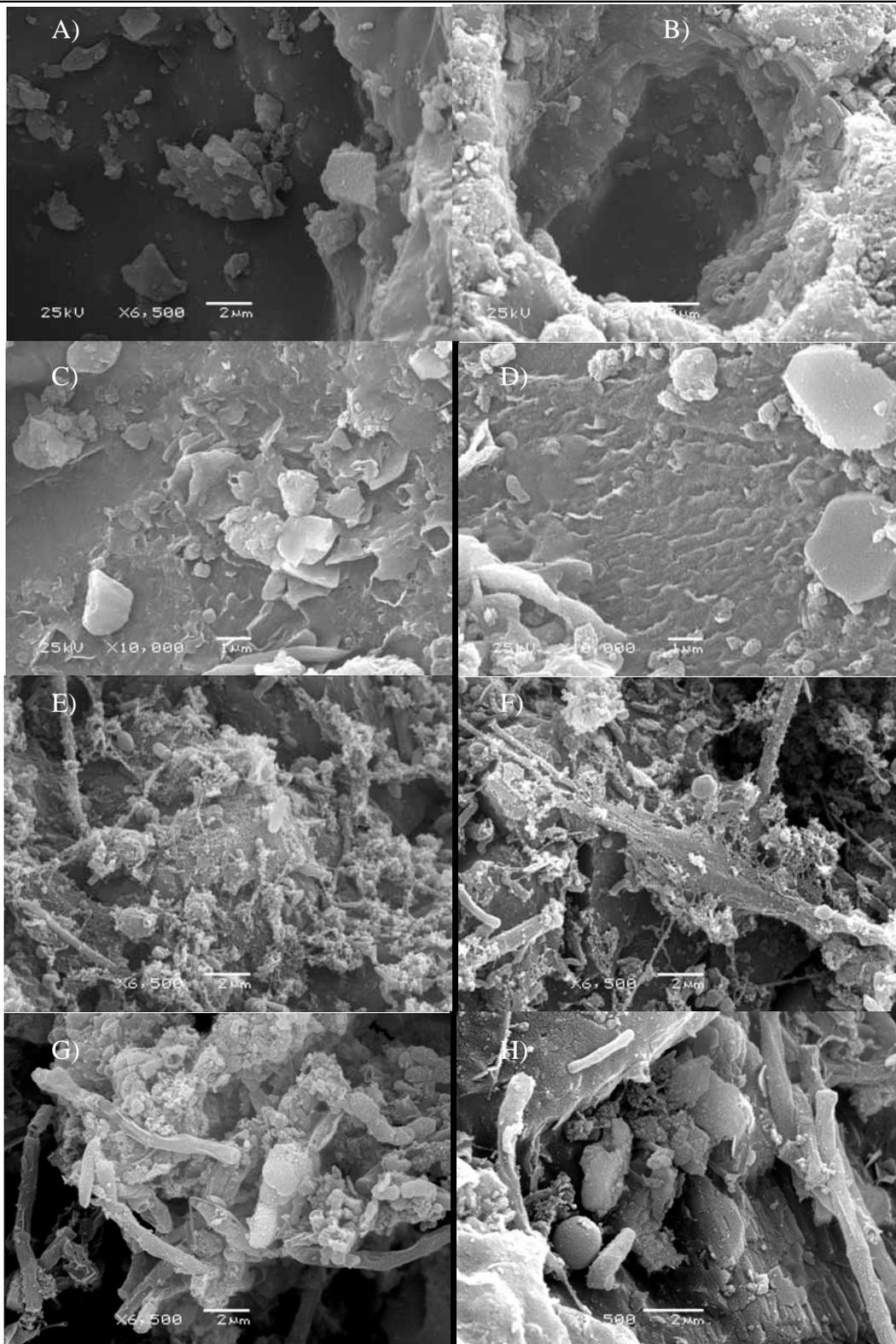


Figura 3.12 Micrografía del análisis electrónico de los gránulos de CAG y tezontle
*A y B gránulo de CAG, C y D gránulo de tezontle antes del experimento.
E y F gránulo de CAG al final de la primera etapa, G H gránulo de tezontle al final de la primera etapa.*

En la figura 3.13 se muestran las micrografías de los gránulos de CAG y tezontle durante la tercera etapa experimental. En la figura 3.13 A y 3.13 B se muestran las micrografías de los gránulos de CAG y en ella se observa la presencia de cocos bacilos y hongos, así como de materia orgánica adsorbida a la superficie. En esta etapa se puede observar que existe una mayor presencia de microorganismos comparados con las micrografías de la primera etapa, la biopelícula es más densa y mayor cantidad de la superficie de los granos está recubierta por la biopelícula. En las figura 3.13 C y 3.13 D se muestran las micrografías de los gránulos de tezontle, en ellas se observan las presencia también de una mayor comunidad de microorganismos, principalmente hongos, bacilos y cocos.

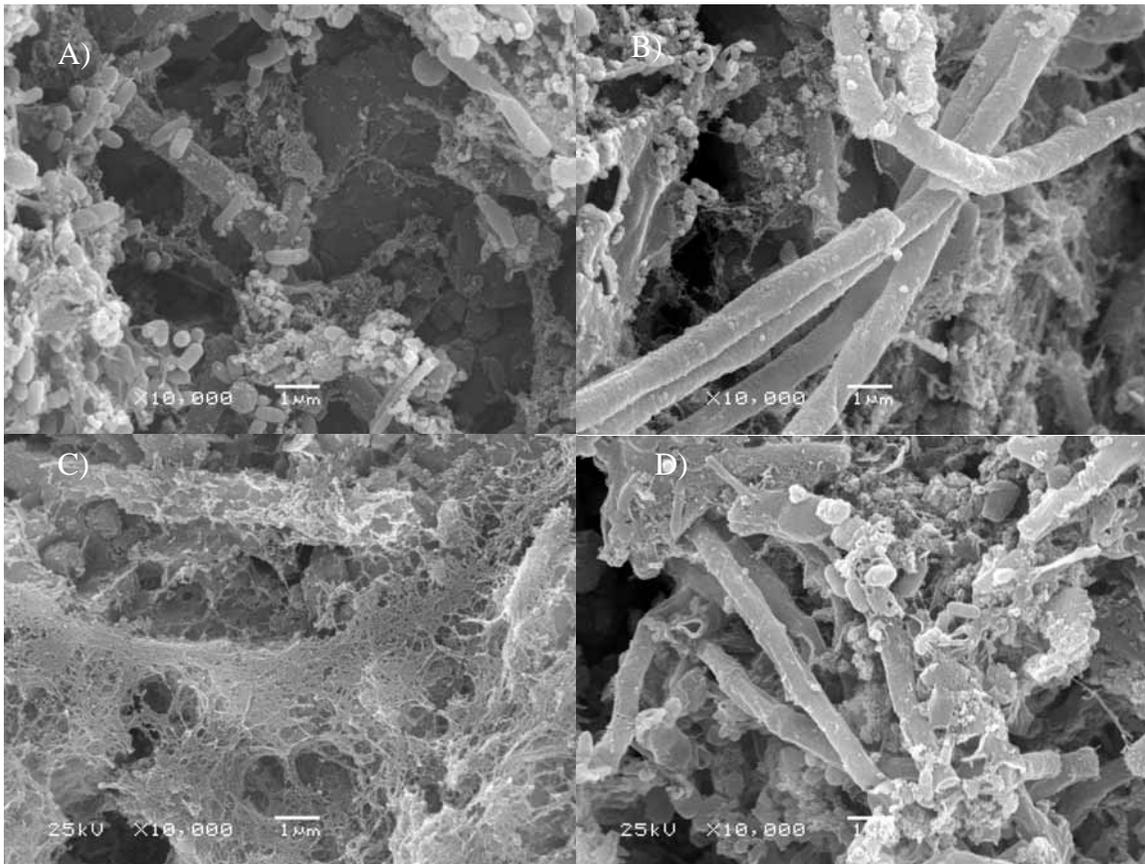


Figura 3.13 Micrografía de los gránulos de CAG y tezontle durante la tercera etapa
A y B gránulo de CAG
C y D gránulo de tezontle

3.3 Resultados obtenidos en el sistema de biodegradación aerobia con biomasa suspendida durante la etapa de tratamiento anaerobio-aerobio

Durante la tercera etapa experimental, cuando en los biofiltros anaerobios se aplicó la mayor carga orgánica de $1.82 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, la remoción de organoclorados y de DQO disminuyó. Para complementar el tratamiento, se instalaron dos sistemas de biodegradación aerobia con biomasa suspendida, tipo lodos activados, una para el efluente de cada biofiltro anaerobio. Los sistemas se acoplaron de acuerdo al tren de tratamiento presentado en la metodología del estudio (Figura 2.2) y se operaron de acuerdo a lo establecido en el apartado 2.5.2 a partir del día 312 desde el arranque de los biofiltros anaerobios.

En la figura 3.14 se muestran las concentraciones de la DQO obtenidas en el efluente del reactor aerobio acoplado con el biofiltro anaerobio con CAG (L.A. del efl. con CAG) y del reactor aerobio acoplado con el biofiltro anaerobio con tezontle (L.A. del efl. con tezontle). Las concentraciones de DQO en el efluente paulatinamente bajaron durante los primeros 24 días, estabilizándose después. Con una variación relativamente pequeña. Esto se atribuye a la aclimatación de la biomasa utilizada para inocular los reactores aerobios al nuevo sustrato. El efluente del sistema de lodos activados que trataba el efluente del biofiltro con CAG tuvo un promedio de DQO de $20.66 \pm 7.15 \text{ mg/L}$, mientras que el sistema de lodos activados que trataba el efluente del biofiltro con tezontle tuvo un promedio de $22.41 \pm 6.80 \text{ mg/L}$. Ambos promedios se obtuvieron con base en los resultados obtenidos después de la aclimatación (desde el día 24 hasta el final del experimento).

Con base en los resultados se calcularon los porcentajes de remoción de los sistemas acoplados anaerobio-aerobio (% de remoción total en base al influente y con biofiltro con CAG, % de remoción total en base al influente y con biofiltro con tezontle), así como las remociones obtenidas en los reactores aerobios solamente (% de remoción en base al efluente del biofiltro empacado con CAG y % de remoción en base al efluente del biofiltro empacado con tezontle). Las remociones se presentan en la Figura 3.15. Se puede observar que en el arranque, las

remociones de DQO en los reactores aerobios fueron bajas (43-45%), pero después aumentaron, alcanzando remociones de 77-80% después de 24 días de operación. Esto es debido a la aclimatación de los microorganismos, para la cual se necesitó un período de tres semanas. Los promedios de las remociones determinadas con base en los resultados del período después de la aclimatación de la biomasa en los reactores de lodos activados fueron de 75.54% para el reactor de lodos activados que trató el efluente del biofiltro con CAG y de 74.25% para el reactor de lodos activados que trataba el efluente del biofiltro con tezontle.

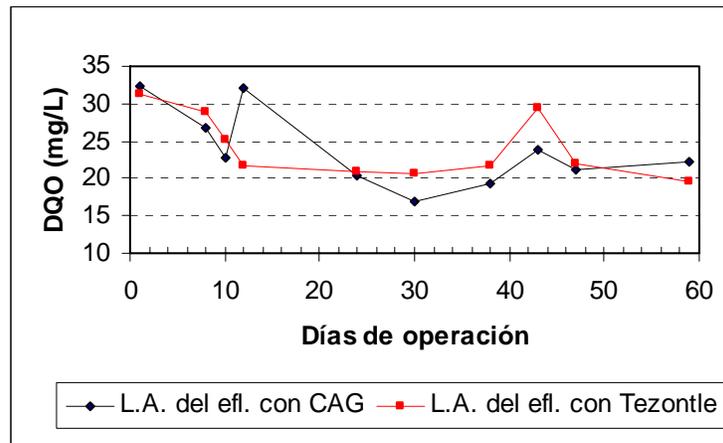


Figura 3.14 Concentraciones de la DQO en los efluentes de los reactores aerobios instalados durante la tercera etapa del estudio

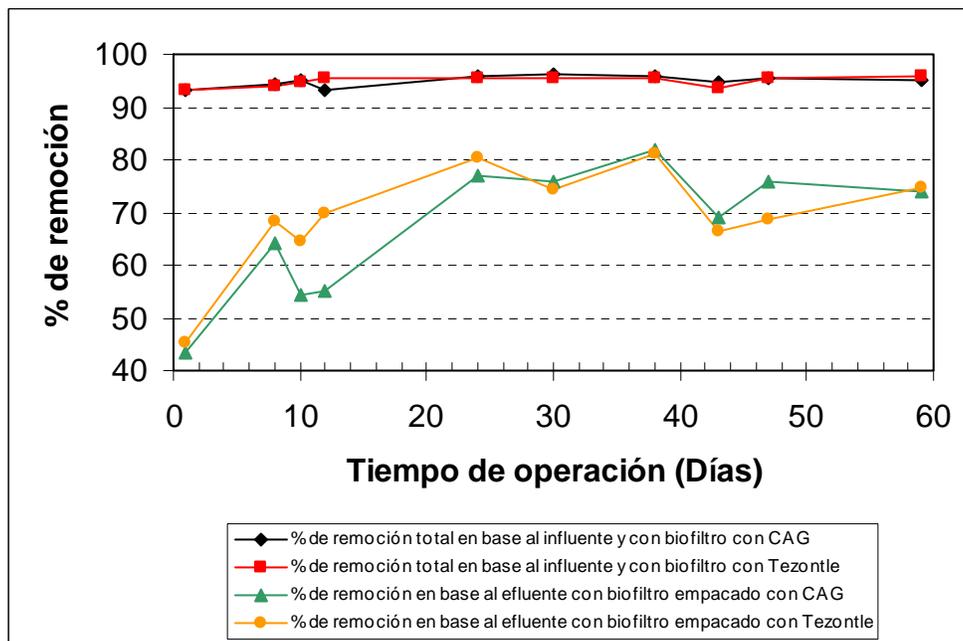


Figura 3.15 Eficiencia de remoción de los activados

La remoción total de DQO en los sistemas anaerobio-aerobio fue alta (figura 3.15). Porcentajes de remoción mayores de 95% se obtuvieron tanto en el sistema biofiltro con CAG-LA, como en el sistema biofiltro con tezontle-LA. Los promedios de las remociones determinadas con base en los resultados del período después de la aclimatación de la biomasa en los reactores de lodos activados fueron de 95.62% para el sistema biofiltro con CAG-LA y de 95.25% para el sistema de biofiltro con tezontle-LA. No se encontraron compuestos organoclorados en los efluentes de los reactores aerobios.

Comparando estos resultados con los obtenidos con los biofiltros durante las dos primeras fases experimentales, se observa que las remociones de DQO en el biofiltro con CAG operado con cargas de 0.58 y 1.22 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ eran de 95% y de 94% respectivamente, mientras que el sistema con biofiltro con CAG operado con una carga de 1.82 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ y acoplado con el sistema aerobio permitió alcanzar una remoción de 96%. En todos los casos no había organoclorados en los efluentes. En este caso la mejora de la efectividad del tratamiento realizando el acoplamiento anaerobio-aerobio se podría justificar solamente para aguas residuales que además de los compuestos clorados, contienen otros compuestos orgánicos en altas concentraciones.

En el biofiltro con tezontle, las remociones de DQO fueron menores, de 85% y de 88 % para las cargas de 0.58 y de 1.22 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ respectivamente. También se determinaron pequeñas concentraciones de 1,2-dicloroetano (5.70 mg/L) en el efluente y se detectaron cloroetenos como productos intermedios. El sistema acoplado, biofiltro con tezontle (operado con una carga orgánica de 1.82 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) y lodos activados, permitió mejorar sustancialmente la efectividad del proceso alcanzándose 95% de remoción de DQO y obteniéndose un efluente libre de compuestos clorados.

En la figura 3.16 se muestra la gráfica de las concentraciones de SST y SSV en el licor mezclado de los reactores aerobios. En ella se observa que existe un crecimiento gradual de la biomasa (SSV). El sistema de lodos activados que trataba el efluente del biofiltro con CAG alcanzó valores de biomasa de hasta 925 mg/L, con un promedio de 699.45 ± 155.94 mg/L; mientras que el sistema que

trataba el efluente del biofiltro con tezontle alcanzó valores de SSV de hasta 858 mg/L teniendo un promedio de 558.36 ± 145.86 . La relación F/M de los sistemas fue de 0.39 ± 0.11 y de 0.50 ± 0.14 kg DQO/(kgSSV.d).

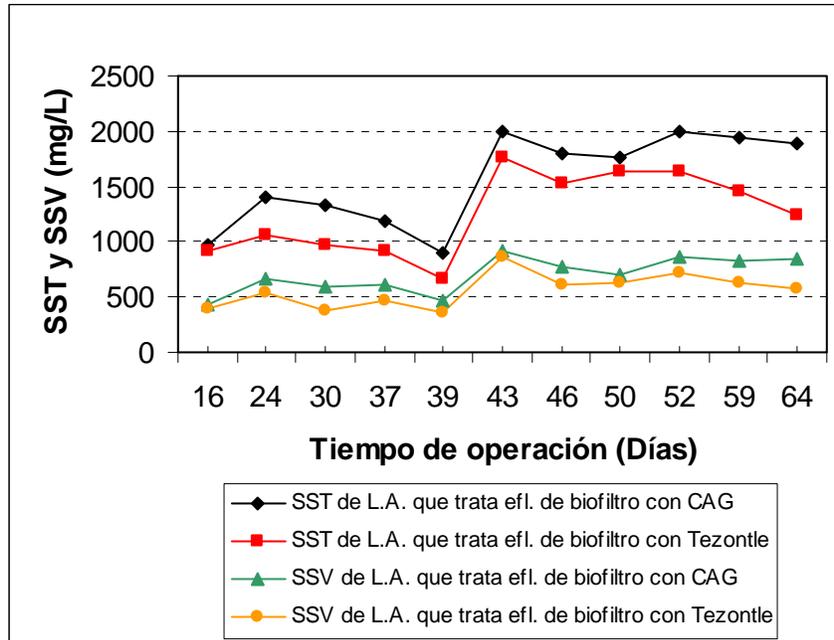


Figura 3.16 Concentraciones de SST y SSV en los reactores aerobios

Con respecto al pH, el sistema de lodos activados acoplado al biofiltro con CAG tuvo un promedio de 7.78 ± 0.21 , mientras que el sistema acoplado al biofiltro con tezontle tuvo un promedio de 7.98 ± 0.15 , lo cual indica que ambos funcionaron adecuadamente ya que se sabe que el intervalo óptimo para un proceso de lodos activados es de 6.8-8.5.

En la figura 3.17 se presenta la gráfica de los valores de conductividad. Se observa que la conductividad en los reactores aerobios aumentó, llegando a valores de hasta 0.57 mS/cm, lo cual se puede atribuir al contenido de sales (micronutrientes) que permanecen en los efluentes de los biofiltros anaerobios.

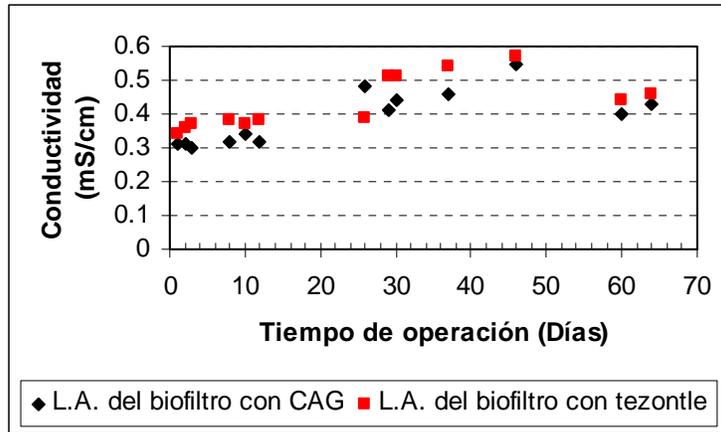


Figura 3.17 Conductividad de los sistemas de lodos activados

Conclusiones

- El biofiltro anaerobio con CAG, así como el sistema acoplado de biofiltro anaerobio con tezontle y reactor aerobio con biomasa suspendida, son alternativas de tratamiento efectivas para la remoción de compuestos alifáticos clorados en efluentes de la industria petroquímica.
- Aplicando cargas orgánicas hasta $1.22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en el biofiltro con CAG se pueden obtener remociones de DQO de 94-95%, mientras que en el biofiltro con tezontle se obtiene 88%. La remoción de los compuestos clorados fueron mayores al 99.9% en el biofiltro con CAG y mayores de 99.6% en el biofiltro con tezontle. Operado con cargas orgánicas hasta $1.22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ el biofiltro con CAG puede ser utilizado como único sistema de tratamiento para remover compuestos alifáticos clorados en los intervalos de concentración estudiados.
- La remoción de DQO en los biofiltros anaerobios disminuye aplicando una carga mayor, de $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. En el biofiltro con CAG se puede obtener una remoción de DQO de 89% y en el biofiltro con tezontle una remoción de 80%. Se afecta también la remoción de los compuestos clorados en ambos biofiltros, siendo la remoción del 1,2-dicloroetano de sólo 54% y las remociones de 1,1,1- tricloroetano, tricloroetileno, y tetracloruro de carbono entre 83 y 99.6%.
- El sistema acoplado anaerobio-aerobio permite lograr remociones de DQO mayores de 95% y en los casos cuando los biofiltros anaerobios se operan con la mayor carga orgánica, de $1.82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Los remanentes de los compuestos organoclorados presentes en los efluentes de los biofiltros anaerobios se remueven por completo en los reactores aerobios.
- El sistema acoplado anaerobio-aerobio es indispensable cuando se utiliza el biofiltro anaerobio con tezontle, ya que en el efluente de éste quedan compuestos clorados en pequeñas concentraciones, inclusive cuando se opera con cargas orgánicas bajas. El efluente del biofiltro con CAG no requiere de un pulimento cuando se opera con cargas orgánicas hasta $1.22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$.

- El aumento de la conductividad en los efluentes de los biofiltros anaerobios se atribuye básicamente al incremento de la concentración de los cloruros en el agua debido a liberación de los iones cloro en el proceso de la biotransformación de los compuestos clorados.
- El pH se mantuvo estable durante todo el experimento, el proceso de biodegradación anaerobia no presentó acidificación, el potencial redox se mantuvo en condiciones más reductoras de anaerobiosis en el biofiltro con tezontle.
- La relación alfa que presenta los biofiltros anaerobios indica que existe una buena capacidad buffer, ya que se encuentra en un intervalo menor a 0.4.
- El proceso de biofiltración anaerobia se desarrolló exitosamente utilizando como inóculo lodo granulado de un reactor UASB. La transformación de la biomasa (desintegración de los gránulos y formación de biopelícula) requirió de 2.5 meses de operación. Las micrografías de los gránulos de los biofiltros indicaron presencia de cocos, bacilos y hongos, que son los encargados de biotransformar los compuestos clorados.

4. Bibliografía

APHA, AWWA and WPCF. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edition, Washington D.C., USA.

Alexander M (1994). *Biodegradation and Bioremediation*. Ed. Academic Press, California, pp. 16-49.

Altamirano M.G, and Pozzo Ardizzi M.G. (1997). Aislamiento e identificación de bacterias hidrocarburoclíticas provenientes de un suelo sometido a biorremediación. *XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Brasil.

Andrea L (1999). Engineering approaches for in situ bioremediation of chlorinated solvent contamination. *The fifth international in situ and on-site bioremediation symposium*, San Diego, California.

Arboleda V. J. (1981). Teoría, diseño y control de procesos de clarificación del agua. Ed. CEPIS, LIMA. pp. 493-495.

Bradley P., Chapelle F. (2002). Microbial mineralization of ethane under sulfate-reducing conditions. *Bioremediation Journal*. 6, 1-8.

Brungard K.L, Munakata-Marr J., Jonson C.A., and Mandernack K.W. (2003). Stable carbon isotope fractionation of trans-1,2-dicloroethylene during co-metabolic degradation by methanotrophic bacteria. *Chemical Geology*. 195, 59-67.

Buitron G and Capdeville B. (1995). Enhancement of the biodegradation activity by acclimation of the inoculum. *Environmental technology*.16,1175-1184.

Catalogo CLARIMEX, Carbones Activados. Edo. México

Cheremisinoff P.N. (1994). *Biomanagement of wastewater and wastes* .Ed. Prentice-Hall, New Jersey. pp. 13-64.

Davis J.W., Carpenter C.L. (1990). Aerobic degradation of vinyl chloride in groundwater samples. *Appl. Environmental Microbiology*. 55, 3878-3880.

Dow.com, dirección en internet, (consultado el 29 de octubre de 2004)

Eckenfelder, W. W.Jr. (2000). *Industrial pollution control*. Ed. McGraw-Hill, New York. pp. 285.

Egli C., Scholtz R., Cook, A. and Leisinger T. (1987). Anaerobic dechlorination of tetrachloromethane and 1,2-dicloroethane to degradable products by pure cultures of *Desulfobacterium* sp. And *Methanobacterium* sp. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43,257-261.

Fair G.M, Geyer J. C., and Okun D.A. (1993). Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. Ed .Limusa. México. pp. 536

García-Rojas J.L., Moeller-Chávez G., Ramírez-Camperos E., Mijaylova-Nacheva P., Sandoval-Yoval L., Cardoso-Vigueros L., Garzón Zúñiga M., Cordova Rodríguez M.A., and Guzmán-Lizama F. (2003). Isolation and identification of bacterial strains from a mixed wastewater treatment system used to treat petrochemical effluents. *IWA Conference on Enviromental Biotechnology*. December 9-10. Kuala Lumpur, Malaysia.

Garzón-Zuñiga M, Ramírez-Camperos E., Sandoval-yoval L., Mijaylova-Nacheva P. and Moeller-Chávez G. (2004). Adaptation of sludge treating BTX to an effluent with 1,2-Dichloroethane from a Petrochemical Company. Marrakech.

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (2004). Estudio de Pre-tratabilidad de las Aguas Residuales de petroquímica Pajaritos, S.A. de CV. en los complejos de petroquímicos de Cangrejera y Morelos. Informe técnico.

Jenkins S. R., Morgan J. M., Zhan X. (1992). Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. *Res. J. Wat. Pollut. Contrl Fed.* 63,28-34.

Kastner J., Santo Domingo J., Denham M. and Molina M. (2000). Effect of chemical oxidation on subsurface microbiology and trichloroethene (TCE) biodegradation. *Bioremediation Journal.* 4, 219-236.

Li R. (2002), disponible en :http://umbbd.ahc.umn.edu/dce/dce_map.html

Long L. J., Stensel H.D., Ferguson J.F., Strand S. E., and Ongerth J.E. (1993). Anaerobic and aerobic Treatment of chlorinated aliphatic compounds. *J. of environmental engineering.* 119 (2), 300-320.

López A. S. (2004). *Degradación de un colorante diazo mediante procesos de oxidación química y biológica*. Tesis de maestría. Facultad de ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Malina J.F. and Pohland F.G. (1992), Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. *Technomic Publishing Co Inc.* Volume 7. U.S.A.

Melgoza Alemán R.M. (1998). *Cinética de la degradación de tolueno POR pseudomonas fluorescens*. Tesis de maestría. Facultad de ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Melgoza Alemán R.M. (2002) *Biodegradación de compuestos nitroaromáticos y un colorante azo por medio de un biofiltro discontinuo anaerobio/aerobio*. Tesis de

doctorado. Facultad de ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.

Metcalf and Eddy, Inc.(1996). Ingeniería sanitaria. Tratamiento, evaluación y reutilización de aguas residuales. Ed. McGraw-Hill Tercera edición. Singapore.

Moreno R.G., Buitrón M. G., Noyola R. A. y Morgan S. J.M. (2002). Material tecnológico. *Tratamiento anaerobio de aguas residuales*. Segunda edición.

Nielsen, P. H., Heron G., and Christensen T.H. (1995). In situ and laboratory studies on the fate of specific organic compounds in an anaerobic landfill leachate plume, 1. experimental conditions and fate of phenolic compounds. *J. Contam Hidrol.* 20, 27-50.

Norris, Winchee, Brown, McCarty et al. (1994). *Hand book of the bioremediation*. Ed. Lewis publishers.

Ramírez-Camperos E., Cardoso L., Mijaylova P., Escalante V., et al. (2003). Segundo Curso Internacional de Sistemas Integrados de Tratamiento de Aguas Residuales y su Reúso para un Medio Ambiente Sustentable. IMTA.

Raymand H. Y. (1994). *Toxicology of chemical mixtures*. Ed. Academic press. San Diego.

Rojas, Ch. O. (1998). *La alcalinidad como parámetro de control de los ácidos grasos volátiles en digestores anaerobios. Manual curso. Tratamiento anaerobio de aguas residuales –Microbiología y Bioquímica-*. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

Stucki G. and Thue M. R. (1995). Experiences of large-scale application of 1,2-dichloroethane degrading microorganism for groundwater treatment. *Environment Science Technology.* 29 (9), 2339-2345.

Toxnet.nlm.nih.gov, dirección en internet, (consultado el 29 de octubre de 2004).

Van Der J., Smidt M.P., Landa A.S. and Janssen D.B. (1994). Identification of chloroacetaldehyde dehydrogenase involved in 1,2-Dichloroethane degradation. *Applied and Environmental Microbiology.* 60(5), 1599-1605.

Van Eeckert M.H.A. and Schraa G (2001). The potential of anaerobic bacteria to degrade chlorinated compounds. *Water Science and Technology.* 44(8), 49-56.

Weaver J. W., Wilson J.T., and Kampell D.H. (1996). Extracción de degradación rate constants from the St. Joseph, Michigan Trichloroethene site. Dallas, Texas. September 11-13.

Wijngaard V. D., A.,J., Van Der Kamp K.W., Van Der P. J., and Janssen D.B. (1992). Degradation of 1,2-dichloroethane by *Ancylobacter aquaticus* and the other facultative methylotrophs. *App. Enviroment Science Techonology*. 58(3), 976-983.

Yerushalmi L, Rochelelrau S, Cimpoia R. and Guiot S. R. (2003). Enhanced Biodegradation of petroleum hydrocarbons in contaminated soil. *Bioremediation Journal*. 7(1), 37-51.

Zhang X., Banerji S., and Bajpai R. (1997). Mathematical models for biodegradation of chlorinated solvents: I. Model framework. Department of chemical engineering, University of Missouri-Columbia, Colombia.

Zurita M. F. (1997). *Comparación de los procesos: Desorción, adsorción y biodegradación; en la remoción de sustancias orgánicas tóxicas en efluentes industriales*. Tesis de maestría. Facultad de ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Anexo A

Requerimiento de N y P

Ejemplo de cálculo de nutrientes:

| DQO (teórica), mg/L | Remoción de DQO asumida, % | DQO _{efl aer} , mg/L | Crecimiento de la biomasa (mg SSV/L) | N requerido (mg/L) | P requerido (mg/L) |
|---------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|
| 416 | 85 | 62.4 | 6.24 | 0.7488 | 0.106971429 |
| 416 | 82 | 74.88 | 7.488 | 0.89856 | 0.128365714 |
| 416 | 80 | 83.2 | 8.32 | 0.9984 | 0.142628571 |

El 12% de la masa celular seca corresponde al nitrógeno

El contenido de fósforo es aproximadamente 1/7 del nitrógeno requerido

Crecimiento de la biomasa = 0.1 x DQO removida

0.1 kg SSV/kg de remoción de DQO= se asume que el 10% de la DQO bajo las condiciones de biodegradación es convertida en células nuevas.

| | Elemento requerido (mg/L) | Elemento requerido (g/L) | Compuesto | PM (g) | Peso del elemento (g) | g/L requerido del compuesto | mg/L requerido del compuesto |
|---------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| DQO (teórica), mg/L | N | N | NH ₄ Cl | 53.45 | 14 | | NH ₄ Cl |
| 416 | 0.7488 | 0.0007488 | | | | 0.002858811 | 2.858811429 |
| | P | P | K ₂ HPO ₄ | 173.97 | 30.97 | | K ₂ HPO ₄ |
| | 0.106971429 | 0.000106971 | | | | 0.000600898 | 0.60089827 |
| Rango Fe | Fe | Fe | FeCl ₃ | 162.15 | 55.8 | | |
| 0.416-.832 | 0.5 | 0.0005 | | | | 0.001452957 | 1.452956 |
| | Ni | Ni | NiCl ₂ •6H ₂ O | 237.6 | 58.7 | | |
| | 0.03 | 0.00003 | | | | 0.000121431 | 0.121431 |
| | Co | Co | CoCl ₂ •6H ₂ O | 237.8 | 58.9 | | |
| | | | | | | 8.4784x10-5 | 0.084784 |

Miligramos requeridos de:

| | |
|--------------------|--|
| Elemento requerido | |
| Mo | (NH₄)₆Mo₇• 4H₂O |
| 0.017 | 0.02155 |
| Na | Na₂SO₄ |
| 55 | 340.567 |
| Ca | CaCl₂ |
| 0.02496 | 0.0692 |
| K | K₂HPO₄ |
| 0.0624 | 0.139 |
| Mg | Mg₂SO₄ |
| 0.0182 | 0.189 |
| Zn | ZnSO₄• 7H₂O |
| 0.0003744 | 0.001645 |
| Mn | MnSO₄ H₂O |
| 0.0001248 | 0.000383 |
| Cu | CuSO₂• 5H₂O |
| 0.0000624 | 0.000245 |

Metales requeridos para la biomasa anaerobia en función de la DQO del agua (Procesos de trat. An., UNAM).

| Elementos | Concentración del metal (mg/L) | |
|-----------|--------------------------------|------------|
| | 10 g DQO/L | 50 g DQO/L |
| Fe | 0.5-20 | 3-100 |
| Ni | 0.05-3 | 0.3-15 |
| Co | 0.05-2 | 0.3-10 |
| Mo | 0.01-0.05 | 0.05-0.2 |

Composición elemental de bacterias metanogénicas.

| Elemento | Concentración en mg/kg de células secas |
|----------|---|
| N | 65000 |
| P | 15000 |
| S | 10000 |
| Ca | 4000 |
| K | 10000 |
| Mg | 3000 |
| Fe | 1800 |
| Ni | 100 |
| Co | 75 |
| Mo | 60 |
| Zn | 60 |
| Mn | 20 |

Anexo B

Determinación de peso específico real

- a) Secar la muestra del medio filtrante que se quiere analizar durante 24 horas a 103 °C.
- b) Pesar cuidadosamente una muestra de 150 gramos y colocarla en un vaso de precipitado de 400 mL.
- c) Añadir 100 mL de agua destilada y hervir durante 5 minutos a fin de expulsar el aire.
- d) Pesar un matraz desecado de 250 mL.
- e) Enfriar y llevar la muestra a ese matraz. Completar con agua destilada hasta la marca.
- f) Pesar el agua más el matraz más la muestra de lecho filtrante. El peso específico será igual:
- g) $S = \text{Peso de la muestra (150 gramos)} / \text{Volumen de la muestra, gramos fuerza / ml}$

Usando la relación 1kg fuerza = 0.09806 N, el peso específico se puede expresar en N/m^3 o kN/m^3 .

El volumen de muestra es igual a:

$$V_m = V_a - V_b$$

$V_a = \text{Volumen de la muestra + agua} = 250 \text{ mL}$.

$V_b = \text{Volumen de agua desplazada}$.

Determinación de peso específico aparente

La muestra se lava y se seca a 130°C durante 24 horas.

Se enfría la muestra y se introduce a una probeta graduada, se agita y se deja la muestra asentar en su forma natural. Si es necesario, se dan dos pequeños golpes en el fondo para que el material asiente. Se mide el volumen (V_m). Se pesa la cantidad de arena contenida en este volumen (P_m).

Peso específico aparente = P_m/V_m .

También se puede utilizar el siguiente procedimiento: pesar 100 g de la muestra y verterlos en una probeta graduada. Sea V el volumen leído en la probeta. El peso específico aparente será:

$$\gamma \text{ aparente} = \frac{\text{Peso de la muestra}(100 \text{ g})}{\text{Volumen de la muestra}}, \text{ gramos fuerza / ml}$$

Al igual que en el caso anterior, usando la relación 1kg fuerza = 0.009806 kN, el peso específico aparente se puede expresar en N/m³ o kN/m³.

En este caso se determinará la masa volumétrica del material después de asentarlos en la probeta.

Determinación de porosidad

La determinación de porosidad se realizó de la siguiente manera:

- a) Colocar 150 gramos del medio de soporte en una probeta y llenarlo hasta la mitad de agua. La muestra debe de haberse lavado previamente para eliminar toda la tierra o polvo que puede contener.
 - b) Agitar a fin de extraer el aire.
 - c) Si el agua esta turbia, decantar repetidamente hasta que se clarifique.
 - d) Llenar el tubo completamente con agua y colocarle un tapón de goma de modo que no quede burbujas de aire dentro.
 - e) Rotar el tubo rápidamente 180°.
 - f) Cuando el medio de soporte sedimente en el fondo del tubo, rotarlo de nuevo rápidamente 180° y colocarlo en un soporte a fin de que permanezca verticalmente y sin perturbaciones.
-

-
- g) Marcar la probeta o tubo con un lápiz el borde superior del medio de soporte.
 - h) Remover el medio de soporte y el agua de la probeta.
 - i) Añadir agua hasta la marca que se hizo en el tubo y medir este volumen en un cilindro graduado.

La porosidad será igual a:

$$P = \text{Volumen de vacíos} / \text{Volumen de muestra} \times 100.$$

El volumen de vacíos puede hallarse por la diferencia entre el volumen medido en el cilindro graduado (volumen total) menos el volumen de la muestra (peso de la muestra, 150 gramos dividido por su peso específico.

Se puede aplicar y el siguiente procedimiento:

Se toma un volumen de muestra (VM) y se seca durante 24 horas y se vuelve a pesar (Ws).

- a. Se determina el volumen seco de la muestra (Vs) a partir del peso seco (Ws) y el peso específico.

$$V_s = W_s / \gamma$$

- b. El volumen de vacíos Vv se obtiene restando el volumen medido (VM) del volumen seco (Vs).

$$V_v = V_M - V_s$$

- b. El valor de la porosidad es la relación de volumen de vacíos entre el volumen medido.
- c. $P = V_v / V_M$.

La porosidad se determina

$$\text{Porosidad} = \frac{\text{Densidad real} - \text{Densidad aparente}}{\text{Densidad real}}$$

Nota: En la determinación se realizó una modificación de la técnica de Jackson. Se usó una probeta graduada de 100 mL y una muestra del material filtrante de alrededor de 75 g. La muestra es previamente lavada y secada.

Anexo C

Determinación de cloruros

Esta técnica se determinó a través del método de tiocianato mercúrico y utilizando el espectrómetro marca Hach modelo DR/2400. El procedimiento se describe a continuación:

- a) Filtrar la muestra si presentan turbiedad a través de un papel filtro antes del análisis.
- b) Llenar una celda de 25 mL de muestra.
- c) Llenar otra celda de 25 mL con agua desionizada (este es el blanco).
- d) Pipetear 2 mL de tiocianato mercúrico a cada celda.
- e) Agitar la mezcla.
- f) Pipetear 1 mL de la solución ión férrico a cada celda.
- g) Agitar la mezcla. Deberá aparecer una coloración naranja si hay presencia de cloruros.
- h) Esperar 2 minutos para que se realice la reacción.
- i) Leer en el espectro cuando hayan pasado los dos minutos.

Anexo D

Pérdida por Desorción

Esta prueba se realizó con el fin de determinar la pérdida por desorción o volatilización de la mezcla compuestos clorados en el agua sintética durante 24 horas, medida a través de la DQO.

En las tabla 1 y en la gráfica 1 se presenta la pérdida por desorción de los compuestos clorados y se observa que la mayor pérdida por volatilización ocurre principalmente después de 19 horas de alimentación y es cuando mayor es la temperatura del ambiente, ya que resulta ser después del medio día.

Tabla 1 Pérdida por desorción

| Tiempo | A. sintética | % de desorción |
|--------|--------------|----------------|
| 0 | 488.12 | 0.00 |
| 2 | 406.8 | 16.66 |
| 4 | 381.8 | 21.78 |
| 19 | 365.64 | 25.09 |
| 21 | 352.9 | 27.70 |
| 23 | 257.86 | 47.17 |

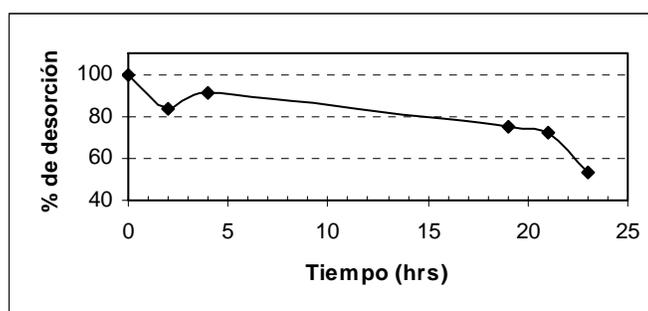


Figura1 Desorción de los compuestos en 24 horas