



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE INGENIERIA

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA
INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE BIOFILTROS
PERCOLADORES EMPACADOS CON TURBA Y
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 -MgO**

TESIS

QUE PRESENTA

ING. JOSE MANUEL GARCIA MARTINEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

(AMBIENTAL-AGUA)

TUTOR:

M. I. MERCEDES ESPERANZA RAMIREZ CAMPEROS

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Martínez Pereda Pedro

Secretario: Dra. Moeller Chávez Gabriela Eleonora

Vocal: M.I. Ramírez Camperos Mercedes Esperanza

1er. Suplente: Dr. González Barceló Oscar

2do. Suplente: Dr. González Martínez Simón

Lugar donde se realizó la tesis:

Facultad de ingeniería UNAM Campus-Morelos
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)
Paseo Cuauhnáhuac No. 8532
Col. Progreso
Jiutepec, Morelos, México
CP. 62550

TUTOR DE TESIS

M.I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos

Dedicatoria:

Mi compañera y esposa Lílana Argüelles García e hijo André Elián García Argüelles, ustedes son la fuerza necesaria para lograr cada meta.

A mis padres, por su amor, cariño y apoyo incondicional que siempre me han mostrado.

AGRADECIMIENTOS

A nuestra máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme formar parte de sus gloriosas filas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por proporcionar la beca con la cual ha sido posible realizar este posgrado en Ingeniería Ambiental.

A la guía de mi tutora la M. I. Esperanza Ramírez, a los asesores, la Dra. Gabriela Moeller, el Dr. Simón González, el Dr. Pedro Martínez y el Dr. Oscar González por sus valiosas aportaciones a este trabajo.

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua por proporcionar las instalaciones para realizar esta investigación. También a los amigos del IMTA que me han brindado su apoyo y confianza.

A mis hermanos por darme siempre su cariño y ánimo para seguir adelante.

CONTENIDO GENERAL

| | |
|--|-----------|
| ABREVIATURAS..... | iii |
| LISTA DE FIGURAS..... | iv |
| LISTA DE TABLAS | v |
| RESUMEN | vi |
| ABSTRACT | vii |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS Y ALCANCES..... | 3 |
| 2.1 OBJETIVO GENERAL | 3 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 3 |
| 2.3 ALCANCES..... | 3 |
| 3. MARCO TEÓRICO..... | 4 |
| 3.1 La industria textil | 4 |
| 3.2 Colorantes..... | 5 |
| 3.2.1 Colorantes azo | 6 |
| 3.2.2 Tipos de colorantes azo | 8 |
| 3.2.2.1 Ácidos:..... | 8 |
| 3.2.2.2 Básicos: | 8 |
| 3.2.2.3 Reactivos:..... | 9 |
| 3.2.2.4 Dispersos: | 10 |
| 3.2.2.5 Mordentes: | 10 |
| 3.2.2.6 Directos: | 10 |
| 3.2.3 Grado de fijación | 11 |
| 3.2.4 Toxicidad de colorantes | 11 |
| 3.2.5 Degradación de colorantes azo por métodos fisicoquímicos | 12 |
| 3.2.6 Degradación de colorantes azo por métodos biológicos..... | 13 |
| 3.2.6.1 Decoloración bajo condiciones anaerobias..... | 14 |
| 3.2.6.2 Decoloración bajo condiciones anóxicas | 15 |
| 3.2.6.3 Decoloración bajo condiciones aerobias..... | 15 |
| 3.2.6.4 Tratamiento biológico anaerobio/aerobio para decoloración y degradación de colorantes azo | 16 |
| 3.3 Mecanismo de reducción de colorantes azo..... | 17 |
| 3.4 Características de efluentes reales | 18 |
| 3.5 Sistemas de biopelícula | 21 |
| 3.5.1 Mecanismo general de los sistemas de biopelícula | 21 |
| 3.5.2 Empaque | 22 |
| 3.6 Biofiltración sobre cama orgánica | 23 |
| 3.6.1 Turba | 23 |
| 3.6.2 Propiedades físicas y químicas de la turba..... | 24 |
| 3.7 Investigaciones previas escala piloto sobre tratamiento de colorantes | 25 |
| 3.8 Nanotecnología | 25 |
| 3.8.1 Nanomateriales | 26 |
| 3.8.2 Nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales | 26 |
| 4. METODOLOGÍA..... | 29 |
| 4.1 Etapas del sistema experimental | 29 |
| 4.2 Agua residual | 30 |
| 4.3 Descripción del sistema experimental..... | 30 |
| 4.4 Pruebas preliminares | 30 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.5 | Operación del sistema experimental..... | 33 |
| 4.6 | Programa y técnicas de muestreo | 34 |
| 4.6.1 | Programa..... | 34 |
| 4.6.2 | Técnicas analíticas | 34 |
| 5. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 36 |
| 5.1 | Pruebas preliminares | 36 |
| 5.2 | Características del agua residual..... | 36 |
| 5.3 | Condiciones de operación..... | 38 |
| 5.4 | Monitoreo de parámetros experimentales..... | 39 |
| 5.4.1 | Parámetros de campo | 39 |
| 5.4.2 | Nitrógeno amoniacal (N-NH ₄)..... | 40 |
| 5.4.3 | Sólidos suspendidos totales y volátiles | 42 |
| 5.4.4 | Remoción de DQO en el sistema experimental | 42 |
| 5.4.4.1 | Observaciones generales sobre la remoción de DQO..... | 49 |
| 5.4.5 | Remoción de color en el sistema experimental..... | 50 |
| 5.4.5.1 | Observaciones generales sobre la remoción de color | 56 |
| 5.5 | Análisis estadístico..... | 58 |
| 6. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 60 |
| 7. | REFERENCIAS..... | 62 |
| | ANEXOS | 68 |
| A1. | Cálculos para la determinación de la porosidad in situ del medio filtrante | 68 |
| A2. | Estimación del tiempo de residencia hidráulico (TRH) | 69 |
| A3. | Comportamiento de los parámetros de campo durante el periodo experimental | 74 |
| A4. | Análisis estadístico del sistema experimental | 76 |

ABREVIATURAS

| | |
|-------------------|---|
| ARM | Agua residual municipal |
| APHA | American Public Health Association |
| AWWA | American WaterWorks Association |
| ART | Agua residual textil |
| cm | Centímetros |
| CHS | Carga hidráulica superficial |
| COD | Chemical oxygen demand |
| DQO | Demanda química de oxígeno |
| DBO | Demanda Bioquímica de oxígeno |
| HPLC | High-performance liquid chromatography |
| IMTA | Instituto Mexicano de Tecnología del Agua |
| MgO | Óxido de Magnesio |
| N | Nitrógeno |
| N-NH ₄ | Nitrógeno del ión amonio |
| OD | Oxigen demand |
| PTAR | Planta de tratamiento de aguas residuales |
| Pt-Co | Platino Cobalto |
| POA | Procesos de oxidación avanzada |
| P | Fósforo |
| SBR | Sequencing batch reactors |
| TiO ₂ | Dióxido de Titanio |
| t | Tonelada |
| TRH | Tiempo de residencia hidráulico |
| UASB | Upflow Anaerobic Sludge Blanket |
| USEPA | U.S. Environmental Protection Agency |
| WHO | World Health Organization |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 3.1 | Estructura del colorante azul directo 2 (Color Index, 2000) | 8 |
| Figura 3.2 | Colorante azo rojo ácido 151 (C.I., 26900) (Kirk-Othmer, 1993)..... | 8 |
| Figura 3.3 | Colorante azo naranja básico1 (C.I., 11320) (Kirk-Othmer, 1993)..... | 9 |
| Figura 3.4 | Colorante azo negro reactivo 5 (C.I., 20505) (Kirk-Othmer, 1993) | 9 |
| Figura 3.5 | Colorante azo azul disperso 79 (C.I., 11345) (Kirk-Othmer, 1993)..... | 10 |
| Figura 3.6 | Colorante azo amarillo mordente 1 metalizado. B, es cualquier grupo -NH ₂ , -NH o -OH (C.I., 14025) (Kirk-Othmer, 1993)..... | 11 |
| Figura 3.7 | Colorante azo azul directo 2 (C.I., 29000) (Kirk-Othmer, 1993)..... | 11 |
| Figura 3.8 | Estructura de colorantes azo degradados bajo condiciones aerobias (Pandey <i>et al.</i> 2007)..... | 16 |
| Figura 3.9 | Representación esquemática de diferentes mecanismos de reducción de colorantes azo. RM=mediador redox, ED=donador de electrones, b=bacterias (enzimas) (Pandey <i>et al.</i> , 2007)..... | 18 |
| Figura 3.10 | Estructura de nanomateriales (Savage y Diallo, 2005) | 27 |
| Figura 4.1 | Diagrama de la metodología | 29 |
| Figura 4.2 | Diagrama del sistema experimental | 31 |
| Figura 4.3 | Sistema experimental..... | 32 |
| Figura 4.4 | Empaque de biofiltros..... | 33 |
| Figura 5.1 | Remoción de nitrógeno amoniacal..... | 41 |
| Figura 5.2 | Sólidos suspendidos totales y volátiles al final del arranque en el sistema experimental..... | 43 |
| Figura 5.3 | Sólidos suspendidos totales y volátiles en la alimentación de la mezcla municipal-textil | 43 |
| Figura 5.4 | Remoción de materia orgánica en biofiltro testigo | 44 |
| Figura 5.5 | Variación de la remoción de DQO en biofiltro testigo con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y la DQO del influente..... | 45 |
| Figura 5.6 | Remoción de materia orgánica en el biofiltro con 5% de nanopartículas | 45 |
| Figura 5.7 | Variación de la remoción de DQO en biofiltro con 5% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y la DQO del influente | 46 |
| Figura 5.8 | Remoción de materia orgánica en el biofiltro con 15 % de nanopartículas | 47 |
| Figura 5.9 | Variación de la remoción de DQO en biofiltro con 15% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y la DQO del influente. | 48 |
| Figura 5.10 | Remoción de materia orgánica en el biofiltro con 30% de nanopartículas | 48 |
| Figura 5.11 | Variación de la remoción de DQO en biofiltro con 30% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y la DQO del influente | 49 |
| Figura 5.12 | Remoción de color en el biofiltro testigo | 51 |
| Figura 5.13 | Variación en la remoción de color en el biofiltro testigo con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y color del influente | 52 |
| Figura 5.14 | Remoción de color en el biofiltro con 5% de nanopartículas | 52 |
| Figura 5.15 | Variación en la remoción de color en biofiltro con 5% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y color del influente..... | 53 |
| Figura 5.16 | Remoción de color en el biofiltro con 15% de nanopartículas | 54 |
| Figura 5.17 | Variación en la remoción de color en biofiltro con 15% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y color del influente..... | 54 |
| Figura 5.18 | Remoción de color en el biofiltro con 30% de nanopartículas | 55 |
| Figura 5.19 | Variación en la remoción de color en biofiltro con 30% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y color del influente..... | 56 |
| Figura 7.1 | Curva teórica del volumen de agua acumulada contra caudal | 70 |

LISTA DE TABLAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabla 3.1 | Grupos cromóforos y auxocromos | 5 |
| Tabla 3.2 | Clasificación de colorantes..... | 6 |
| Tabla 3.3 | Clase de colorantes sintéticos de acuerdo a la clasificación color index (C.I) (Wesenberg et al., 2003) | 6 |
| Tabla 3.4 | Clase de aplicación de colorantes y su tipo de químico (O'Neill et al., 1999 ^(a))..... | 6 |
| Tabla 3.5 | Grado de fijación estimada para diferentes combinaciones de fibra-colorante y pérdida en el efluente (O'Neill et al., 1999) ^(a) | 11 |
| Tabla 3.6 | Principales contaminantes en las aguas residuales textiles, su origen, persistencia e impacto en el tratamiento biológico (Delée et al., 1998)..... | 20 |
| Tabla 3.7 | Características físicas de la turba (García, 2007) | 24 |
| Tabla 3.8 | Características químicas de la turba (García, 2007)..... | 25 |
| Tabla 4.1 | Nomenclatura de los biofiltros | 31 |
| Tabla 4.2 | Parámetros a determinar durante el proceso experimental | 34 |
| Tabla 4.3 | Técnicas y equipo de laboratorio | 35 |
| Tabla 5.1 | Nanopartículas agregadas a los biofiltros | 37 |
| Tabla 5.2 | Contenido de los colorantes empleados en el proceso de teñido según datos Rintex S. A. de C. V. | 37 |
| Tabla 5.3 | Caracterización del agua residual mezclada municipal-textil..... | 38 |
| Tabla 5.4 | Condiciones de operación..... | 38 |
| Tabla 5.5 | Resumen de los valores promedio de los parámetros de campo del sistema experimental | 40 |
| Tabla 5.6 | Resumen de las remociones de DQO promedio durante el arranque, aclimatación y seguimiento del sistema experimental. | 50 |
| Tabla 5.7 | Remoción de color promedio durante la aclimatación y el seguimiento experimental..... | 57 |

RESUMEN

Este trabajo de investigación empleó un sistema de tratamiento biológico no convencional, como lo es la biofiltración sobre lecho orgánico, que consistió de cuatro biofiltros empacados con turba, como principal medio de soporte, de los cuales tres fueron adicionados con diferentes concentraciones de nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ en proporción (50/50). Se evaluó si la adición de nanopartículas a la composición del medio filtrante mejora las propiedades de biofiltración para remover color y materia orgánica medida como DQO de agua residual real de un proceso de teñido mezclada con agua residual municipal.

El sistema experimental se desarrolló en tres etapas, en la primera se inició con la alimentación de agua residual municipal para el desarrollo de la biopelícula aplicando una carga hidráulica superficial de $0.4 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; la segunda consiste de una aclimatación con la mezcla de agua residual municipal-textil, operando con la misma carga hidráulica que la etapa anterior; y por último una tercera que consistió en un seguimiento alimentando la mezcla de agua residual municipal-textil y en donde se aplicaron cargas hidráulicas superficiales de 0.2 y $0.1 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.

En la primera etapa, una vez estabilizados los biofiltros, se obtuvieron remociones de DQO de 84% para el biofiltro testigo y de 74, 66 y 63% en los biofiltros con 5, 15 y 30% de nanopartículas, respectivamente. En la segunda etapa se alcanzó la aclimatación de la biomasa, donde se obtuvieron remociones de DQO mayores de 50% en el sistema experimental. En la tercera etapa se mostró que la mejor estabilidad para remover color y DQO se lleva a cabo a una carga hidráulica de $0.2 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Con la carga hidráulica de $0.2 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ el biofiltro testigo y el biofiltro con 5% de nanopartículas obtuvieron remociones de DQO de 75 y 79% y de color de 60 y 65%, respectivamente. A pesar de que el biofiltro con 5% de nanopartículas mostró mayores remociones de DQO y color con respecto al testigo, el tratamiento de este biofiltro no demuestra diferencia significativa de acuerdo a los resultados obtenidos por el análisis estadístico.

ABSTRACT

This research used a non-conventional biological treatment, such as biofiltration on organic bed, which consisted of four biofilters packed with peat, as support media principal, of which three were added with different concentrations of nanoparticles of TiO₂- MgO (50/50). It was evaluated if the addition of nanoparticles to the composition of the filter media improves the properties of biofiltration to remove color and organic matter measured as COD from a real wastewater from a dyeing process mixed with municipal wastewater.

The experimental system was developed in three stages, in the first when municipal wastewater was fed to development of the biofilm, applying a hydraulic loading rate of 0.4 m³·m⁻² d⁻¹; the second was the biofilm acclimatization with a mixture of municipal-textile wastewater, operating with the same hydraulic loading rate than the previous stage; and finally a third one was a follow feeding a mixture of municipal-textile wastewater and hydraulic loading rates of 0.2 and 0.1 m³·m⁻² d⁻¹ were applied.

In the first stage, once stabilized biofilters were obtained removals of 84% COD for the white biofilter and 74, 66 and 63% in the biofilter with 5, 15 and 30% of nanoparticles, respectively. In the second stage, the biofilm acclimatization was achieved, where COD removals greater than 50% in the experimental system were achieved. In the third stage showed that the best stability to remove color and COD was performed with a hydraulic loading rate of 0.2 m³·m⁻² d⁻¹. With the hydraulic loading rate of 0.2 m³·m⁻² d⁻¹, the white biofilter and the biofilter with 5% of nanoparticles obtained COD removals of 75 and 79% and 60 and 65% of color, respectively. Although the biofilter with 5% nanoparticles showed higher COD and color removal compared with the white biofilter, the treatment of this biofilter does not show significant difference according to the results obtained by statistical analysis.

1. INTRODUCCIÓN

En la mayor parte del mundo las aguas superficiales se contaminan debido al uso humano. Se estima que el 90% de aguas residuales en países subdesarrollados son eliminadas sin ningún tipo de tratamiento. En la población mundial, alrededor de una sexta parte no tiene acceso a agua potable, y según la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), cada año mueren cinco millones de personas debido a la escasez de agua potable y a un saneamiento deficiente. Las aguas residuales son consideradas hoy en día un recurso en lugar de un residuo, por tal motivo, se han investigado nuevas tecnologías de tratamiento para diseñar o mejorar los tratamientos ya existentes que permitan optimizar el rendimiento de los tratamientos y obtener agua de calidad como un producto adecuado para su reutilización (Mantzavinos, 2008).

Hoy en día se desarrolla investigación fundamental y aplicada sobre tratamientos biológicos y procesos físico-químicos para remover contaminantes biológicos, físicos y químicos de las aguas residuales industriales.

Las aguas residuales industriales, en particular las asociadas a las fábricas textiles, se han caracterizado como efluentes muy difíciles de tratar, debido a que su composición es variable y compleja, además que contienen colorantes, los cuales son compuestos difíciles de biodegradar y que también pueden llegar a formar compuestos altamente tóxicos.

La industria textil es la mayor consumidora de colorantes azo, que se definen como compuestos orgánicos sintéticos de difícil biodegradación, debido a que tienen un alto grado de estabilidad química y fotolítica. Son diseñados para resistir la ruptura atribuible al tiempo y exposición a la luz solar, agua, jabón y otros parámetros, tales como los blanqueadores. La solidez del color, estabilidad y resistencia de colorantes a la degradación, han hecho que la remoción de color de aguas residuales textiles sea complicada, ya que no son fácilmente degradados bajo las condiciones aerobias prevalecientes en las plantas de tratamiento biológico convencionales (O'Neill *et al.*, 1999)^(a). Por lo tanto, ha habido extensa investigación sobre la remoción de color de efluentes textiles, utilizando efluentes textiles reales y complejos, así como también con influentes sintéticos, estos últimos son más empleados ya que se puede obtener información sobre cómo reacciona un colorante individual a diferentes tipos de tratamiento.

Actualmente existe un interés particular en mejorar los procesos biológicos para tratar efluentes textiles, los procesos de tratamiento biológico se pueden clasificar tanto en procesos de crecimiento en película fija y suspendida (Metcalf and Eddy, 2003).

La biofiltración es un sistema de película fija que ofrece múltiples ventajas; como, alta carga de biomasa por unidad de volumen del reactor, mayor tiempo de retención celular, fácil operación, mayor tasa de biodegradación (mayor biomasa activa), diversidad microbiológica extensa y gran eficiencia para degradar compuestos recalcitrantes (Verma *et al.*, 2006).

Investigaciones sobre procesos biológicos anaerobios revisadas por (Delée *et al.*, 1998) proporcionan un resumen de las ventajas que ofrecen estos sistemas para el tratamiento de efluentes con colorantes azo, el término colorante azo es aplicado a colorantes orgánicos sintéticos que se caracterizan por tener el doble enlace ($-N=N-$). Por otra parte, en los tratamientos aerobios es muy difícil romper el enlace azo de los colorantes, sin embargo, existen investigaciones en los que logran una biodegradación aerobia de algunos colorantes (Buitron *et al.*, 2004). También se ha trabajado en investigaciones que emplean procesos biológicos en combinación con tratamientos físico-químicos. (Kim *et al.*, 2003) mostraron la eficacia de un pretratamiento biológico con microorganismos aclimatados, que consiste de un pretratamiento biológico, coagulación química y oxidación electroquímica.

En años recientes, el estudio de la ciencia a nanoescala sugiere que muchos de los problemas actuales que involucran la calidad del agua, pueden ser resueltos utilizando nanosorbentes, nanocatalizadores, nanopartículas bioactivas, membranas catalíticas nanoestructuradas y nanopartículas, los cuales han mejorado varios procesos y entre los cuales se encuentra la filtración. Se han realizado innovaciones con estos materiales en el desarrollo de nuevas tecnologías para desalinizar el agua. Además, se ha aportado investigación para el tratamiento de efluentes conteniendo colorantes y compuestos tóxicos, en donde se obtienen niveles de tratamiento que pueden asegurar el cumplimiento de las normas de salud y estándares de calidad del agua. (Mahvi *et al.*, 2009, Khataee *et al.*, 2009, Moussavi y Mahmoudi, 2009)

Hasta el momento, no se ha intentado realizar la degradación de agua residual de una descarga de teñido a través de un biofiltro empacado con medio orgánico filtrante adicionado con nanopartículas.

En el presente trabajo de investigación, se propone el tratamiento de un efluente de la descarga de teñido a través de biofiltros empacados con material orgánico adicionado con nanopartículas de óxidos metálicos.

2. OBJETIVOS Y ALCANCES

2.1 OBJETIVO GENERAL

Reducir la concentración de color y materia orgánica de la descarga del proceso de teñido de una industria textil por medio de biofiltros empacados con turba adicionada con nanopartículas de TiO_2 - MgO .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Evaluar el efecto de la composición del medio filtrante sobre la remoción de materia orgánica y color.

Evaluar el sistema experimental a diferentes cargas hidráulicas superficiales y medir el efecto sobre la remoción de materia orgánica y color.

2.3 ALCANCES

El sistema experimental se realiza a escala laboratorio.

Se utilizan cuatro biofiltros empacados con turba adicionada con una mezcla de nanopartículas en diferentes concentraciones.

Se emplea agua residual municipal de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) y agua de la descarga de un proceso de teñido de una industria textil.

La medición de color y materia orgánica como DQO se realizaron de acuerdo a los métodos estándar para análisis de agua y agua residual (APHA AWWA WCTP, 2005)

3. MARCO TEÓRICO

3.1 La industria textil

Las industrias textiles consumen grandes volúmenes de agua y compuestos químicos para el procesamiento húmedo de textiles. Esos compuestos químicos son utilizados para descolado, desengrasado, blanqueo, teñido, estampado y acabado.

El consumo de agua por las industrias textiles varían entre 3,000-9,000 m³/kg textil para el proceso de descolado de algodón, y hasta 334,000-835,000 m³/kg textil para lavado de lana. Los procesos de la industria textil producen altas cantidades de efluente con variada composición en función del proceso empleado (Delée *et al.*, 1998).

En 1856 William Henry Perkin descubrió accidentalmente el primer colorante sintético exitoso del mundo y para finales del siglo XIX, ya habían sido fabricados y desarrollados diez mil nuevos colorantes sintéticos (Wesenberg *et al.*, 2003).

La India, la ex URSS, Europa del este, China, Corea del sur y Taiwan consumen aproximadamente 600,000 ton de colorantes anualmente. La producción de colorante textil total anual del mundo está estimada alrededor de 800,000 t. En 1999 el valor del mercado mundial de colorantes se estimó en 6.6 millones de dólares estadounidenses, América del norte contabiliza 1.2 millones de dólares, centro y Sudamérica con 0.7 millones de dólares, Europa occidental 1.2 millones de dólares y Asia 2.7 millones de dólares (Wesenberg *et al.*, 2003).

En 1978 se estimó que el 2% ó 9,000 t de los 450,000 t de producción de colorantes en todo el mundo, fueron descargadas en el efluente de las operaciones de fabricación, mientras que alrededor de 40,000 t ó 9% fueron descargadas en los efluentes de las industrias textiles, dando un total de casi 50,000 t (O'Neill *et al.*, 1999)^(a).

Los colorantes sintéticos, de los cuales existen actualmente cerca de 100,000 diferentes tipos en el mercado, la mayoría de ellos colorantes azo (representan alrededor del 70% de todos los colorantes producidos) y además son los más comercializados (Kuppusamy, 1995), aproximadamente entre el 10 y el 45% de la producción total de colorantes tipo azo son descargados al medio ambiente a través del agua residual.

La industria textil es la más grande consumidora de colorantes azo, el colorante es usualmente el primer contaminante reconocido en el agua residual. Una cantidad muy pequeña de colorante en el

agua (10-50 mg/L) es altamente visible y afecta las características estéticas, la transparencia del agua y la solubilidad de oxígeno en los cuerpos de agua.

3.2 Colorantes

Los colorantes son sustancias orgánicas que se utilizan para colorear otros objetos; solubles en medio ácido, neutro o básico, que poseen una estructura molecular no saturada, es decir, son electrónicamente inestables y por eso absorben energía a determinada longitud de onda, si fueran estables absorberían todas o rechazarían todas.

Los grupos responsables de la absorción de la luz se llaman:

Cromóforos: Son todos aquellos compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia y por eso absorben luz, al unirse refuerzan la absorción de radiación, como se muestra en la Tabla 3.1.

Auxocromos: Son los responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos intensificar la labor de los cromóforos.

Tabla 3.1 Grupos cromóforos y auxocromos

| Cromóforos | | Auxocromos | |
|-----------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|
| Grupo etileno | C - C | Grupo sulfónico | - H ₂ SO ₄ |
| Grupo carbonilo | R - C = O | Grupo Carboxílico | R - COOH |
| Grupo nitroso | - N = N - | Grupo Hidroxilo | R - OH |
| Grupo nitro | - NO ₂ | Grupo Amino | - NH ₂ |
| Grupo azo | - N = N - | Cloro | Cl ₂ |
| | | Bromo | Br ₂ |

Existen dos formas de clasificar a los colorantes (Tabla 3.2):

- Por su método de aplicación
- Por su estructura química

La utilidad de un colorante para un uso particular es gobernado por: tamaño molecular, grupos solubilizantes, grupos aceptores de protones, longitud de la cadena, grupos alquilo, etc. Existen, según la constitución química, alrededor de 25 diferentes clases de colorantes.

Una clasificación sistemática de colorantes de acuerdo con la estructura química es el índice de colores (color index, C.I. Tabla 3.3) Este esquema es útil también para la estimación de la posible biodegradabilidad del colorante.

Tabla 3.2 Clasificación de colorantes

| Método de aplicación | Estructura química |
|----------------------|--------------------|
| Ácidos | Acridínicos |
| Básicos | Antraquinones |
| Dispersos | Azínicos |
| Directos | Azoicos |
| Dispersos | Ftalocianina |
| Mordentes | Indigoides |
| Reactivos | Nitrosados |
| Sulfurados | Sulfurados |
| Tina o cuba | Tiazólicos |
| | Trifenilmetano |
| | Xanténicos |

Tabla 3.3 Clase de colorantes sintéticos de acuerdo a la clasificación color index (C.I.) (Wesenberg et al., 2003)

| Código | Clase química | Código | Clase química | Código | Clase química |
|--------|---------------|--------|-------------------|--------|---------------|
| 10000 | Nitrosado | 42000 | Triarilmetano | 53000 | Sulfurado |
| 10300 | Nitro | 45000 | Xanteno | 55000 | Lactonado |
| 11000 | Monoazo | 46000 | Acridina | 56000 | Aminocetona |
| 20000 | Diazo | 47000 | Quinolina | 57000 | Hidroxicetona |
| 30000 | Triazo | 48000 | Metino | 58000 | Antraquinona |
| 35000 | Poliazo | 49000 | Tiazol | 73000 | Indigoide |
| 37000 | Azoico | 49400 | Indamina/Indofeno | 74000 | Ftalocianina |
| 40000 | Estilbeno | 50000 | Azina | 75000 | Natural |
| 40800 | Carotenoide | 51000 | Oxazina | 76000 | Baseoxidación |
| 41000 | Difenilmetano | 52000 | Tiazina | 77000 | Inorganico |

Debido a la diversidad de colorantes que existen y a sus diferentes aplicaciones, en la Tabla 3.4 se resumen algunos de los más importantes y su empleo.

3.2.1 Colorantes azo

Los colorantes azoicos (Figura 3.1) forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo – N=N- como cromóforo, asociados a grupos auxócromo de tipo amino ó hidroxilo. La fabricación de los colorantes azo tiene lugar mediante la diazotación de una arilamina primaria, obteniéndose la sal de diazonio. Para la diazotación, se emplea ácido nitroso, que se obtiene por disolución de nitrito sódico en agua y posterior adición de ácido clorhídrico. Esta se hace reaccionar con una amina aromática o un compuesto

alcohólico, con objeto de formar el colorante. Esta reacción denominada de “acoplamiento” o “copulación”, se realiza en medio ácido en el caso de las aminas y en medio básico en el caso de alcoholes. (Aitex, 2002)

Tabla 3.4 Clase de aplicación de colorantes y su tipo de químico (O’Neill et al., 1999^(a))

| Clase | Sustrato | Método de aplicación | Tipo químico |
|--|--|---|---|
| Ácido | Nylon, lana, seda, tintas y piel. | Normalmente para neutralizar los enjuagues de colorantes acidificados | Incluyen azo premetalizados, antraquinónicos, trifenilmetanos, azinicos, xantenos, nitro, nitrosados. |
| Componentes azoicos y composiciones | Algodón, acetato de celulosa y poliéster | Componentes de acoplamiento de fibra impregnada y tratados con una solución de sal diazonio estabilizadas | Azo |
| Básicos | Papel, nylon de poliacrilonitrilo modificado y tintas | Se aplica desde enjuagues de colorantes ácidos | Diazocarboxanina, cianina, hemocianina, diazohemocianina, difenilmetano, triarilmetano, azo, azínicos, xantenos, acridínicos y antraquinónicos. |
| Directos | Algodón, papel, piel y nylon | Se aplica desde baños neutro o ligeramente alcalinos que contengan electrolito adicionales | Azo, ftalocianinas y oxacina. |
| Disperso | Poliéster, poliamidas, acetato, acrílicos y plásticos. | Finas dispersiones acuosas aplicadas a menudo a altas temperaturas y presión, o a la temperatura más baja. | Azo, antraquinonas, nitro y benzodifuranos. |
| Blanqueadores fluorescentes | Jabones y detergentes, todas las fibras, aceites, pinturas y plásticos | Para una solución, dispersión, o la suspensión en una masa | Estilbeno, firasoles y naftalimidias |
| Alimentos, fármacos y cosméticos | Alimentos, fármacos y cosméticos | | Azo, antraquinona, carotenoide y triarilmetano. |
| Mordentes | Lana, piel | Aplicados en conjunto con las sales oxidantes de Cr | Azo y antraquinona. |
| Naturales | Alimentos | Aplicados como mordentes, oscuros, solventes o como colorantes ácidos y directos | Antraquinona, Flavonoides, indigoides y cromos. |
| Bases de oxidación | Pelo, piel y algodón | Aminas aromáticas y fenoles oxidados sobre el sustrato | Anilina blanca, y estructuras intermediarias. |
| Pigmentos | Pinturas, tintas, plásticos, y textiles | Impresión sobre fibras | Azo, básicos, ftalocianinos e indigoides |
| Reactivos | Algodón, lana, seda y nylon | Sitio reactivo, el colorante reacciona con un grupo funcional de la fibra para obligar un enlace covalente bajo influencia de calor y pH (alcalino) | Azo, antraquinona, ftalocianinos, formazanos, oxacina y básicos. |

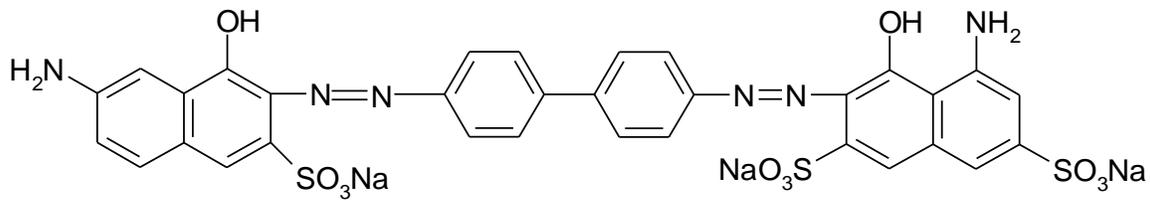


Figura 3.1 Estructura del colorante azul directo 2 (Color Index, 2000)

3.2.2 Tipos de colorantes azo

Los colorantes azo se dividen en monoazo, diazo y triazo dependiendo del número de enlaces azo que tenga el compuesto. Se pueden clasificar por su estructura química y por su método de aplicación, considerando ambas clasificaciones, se tienen colorantes azo: ácidos, básicos, reactivos, directos, mordentes y dispersos, entre otros. (Kirk-Othmer, 1993) describe los siguientes tipos de colorantes azo:

3.2.2.1 Ácidos:

Este término se les da a los colorantes capaces de tener interacciones de carga con el sustrato como la fibra de lana o seda. Son compuestos orgánicos aniónicos que requieren para fijarse a la fibra que esté disponible con sitios catiónicos. La ionización del colorante se logra al aplicarse junto con un ácido orgánico, puede ser ácido acético o sulfúrico, a un pH entre 2-6 unidades. El colorante que sobresale por su producción es el colorante diazo rojo ácido 151 (Figura 3.2).

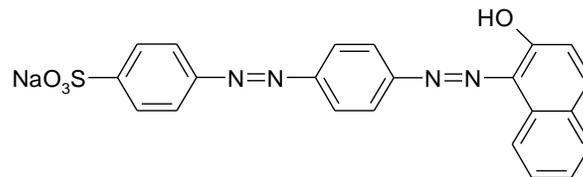


Figura 3.2 Colorante azo rojo ácido 151 (C.I., 26900) (Kirk-Othmer, 1993)

3.2.2.2 Básicos:

Son colorantes catiónicos que llevan una carga positiva en la porción cromófora de la molécula, aunque también la carga puede estar deslocalizada o distribuida a través de la porción catiónica del colorante (Figura 3.3). El catión es formado por protonación bajo condiciones ácidas. En condiciones alcalinas o neutras estos colorantes se comportan como colorantes dispersos. Estos colorantes a menudo se utilizan para teñir fibras de poliéster y nylon modificado debido a que producen alta intensidad de color y mayor brillantez en la fibra en comparación que otros colorantes. Se aplican en

solución acuosa con suficiente ácido acético para mantener el pH entre 4 y 6 unidades, tienen gran capacidad de tñido ya que solo 1 mg/L de colorante produce una fuerte coloración al agua, además de que tienen la capacidad de ser adsorbido en muchos minerales y en la materia orgánica del agua.

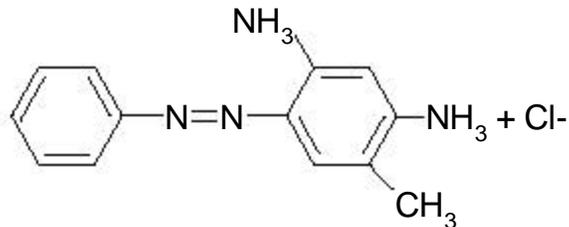


Figura 3.3 Colorante azo naranja básico1 (C.I., 11320) (Kirk-Othmer, 1993)

3.2.2.3 Reactivos:

Son colorantes aniónicos con varios grupos sulfónicos, que los hacen ser muy solubles en agua. Consisten básicamente de tres componentes: un colorante ó grupo cromóforo, un grupo de unión y un grupo reactivo (Figura 3.4). Durante el tñido, el colorante se hidroliza lo que causa baja fijación de la fibra, además de incrementar su solubilidad.

Estos colorantes se caracterizan por tener en su estructura uno o más grupos reactivos complejos que pueden ser sensitivos a la hidrólisis. Ejemplos de grupos reactivos con mono o diclorotriazina y tricloropirimidina entre otros. La disminución de la reactividad de estos colorantes es causada por la presencia de grupos donadores de electrones, y el incremento de triazina sustituida con aminas se debe a grupos receptores de electrones como cloro, flúor o bromo en la estructura de la triazina. El principal uso de estos colorantes es para tñir fibras naturales como algodón, lana y sintéticos como el nylon.

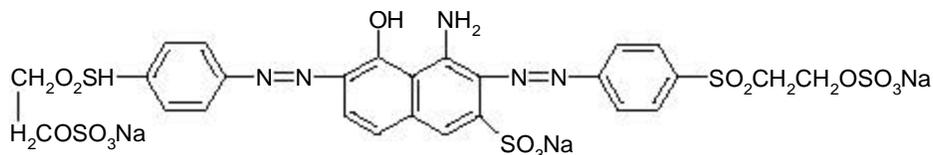


Figura 3.4 Colorante azo negro reactivo 5 (C.I., 20505) (Kirk-Othmer, 1993)

El uso de colorantes reactivos se mantiene activa en un 75%, el rápido crecimiento en el uso de colorantes reactivos es debido al constante aumento en el uso de fibras celulósicas y a las limitaciones técnicas y económicas de utilizar otros colorantes para estas fibras.

Los colorantes de la clase de colorantes reactivos presentan el mayor problema en términos de color, el cual es muy grave por el dominio del algodón en la industria de la moda hoy en día. El ojo puede detectar concentraciones de $0.005 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ de colorante reactivo en el agua. (O'Neill *et al.*, 1999)^(a)

3.2.2.4 Dispersos:

Son colorantes aniónicos insolubles en agua por lo que se emplean en forma de dispersiones acuosas para teñir fibras sintéticas hidrófobas (Figura 3.5). Se utilizan en la tinción de poliéster, nylon, diacetato y triacetato de celulosa así como fibras acrílicas.

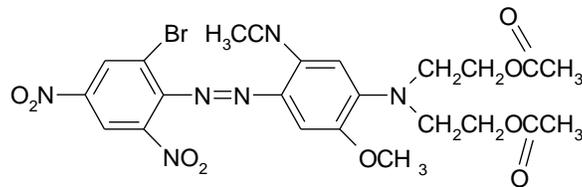


Figura 3.5 Colorante azo azul disperso 79 (C.I., 11345) (Kirk-Othmer, 1993)

3.2.2.5 Mordentes:

Su característica principal es que no se fijan por sí mismos en la fibra sino que necesitan de un metal, que generalmente es cromo, para formar lacas. Es proceso se llama “mordentado” el cual consiste en tratar en medio ácido (pH 2-6) el colorante junto con sales metálicas tales como cromato de sodio para formar el complejo metálico en el sitio de teñido.

La mayoría de los colorantes tienen estructuras con una sola ligadura azo. Son estables, no se desmetalizan fácilmente y no son afectados al tratarlos con soluciones alcalinas con ácidos débiles (Figura 3.6).

3.2.2.6 Directos:

Son colorantes aniónicos que se aplican en solución acuosa en presencia de un electrolito para hacer el teñido de la fibra, su estructura es compleja ya que contiene usualmente más de dos ligaduras azo; su principal uso es para teñir fibras de algodón, celulosa y viscosa entre otras. La ventaja principal de éstos es que son muy estables a la luz y se absorben fácilmente en las impurezas del agua (Figura 3.7).

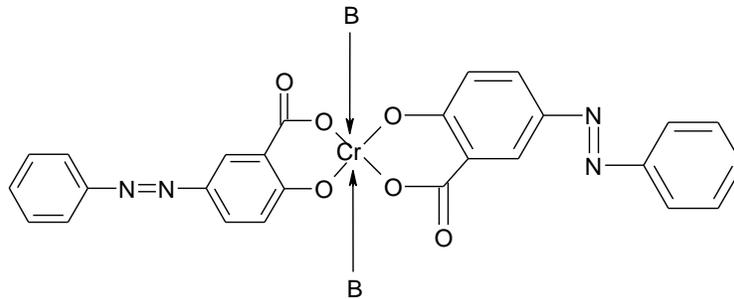


Figura 3.6 Colorante azo amarillo mordente 1 metalizado. B, es cualquier grupo $-NH_2$, $-NH$ o $-OH$ (C.I., 14025) (Kirk-Othmer, 1993)

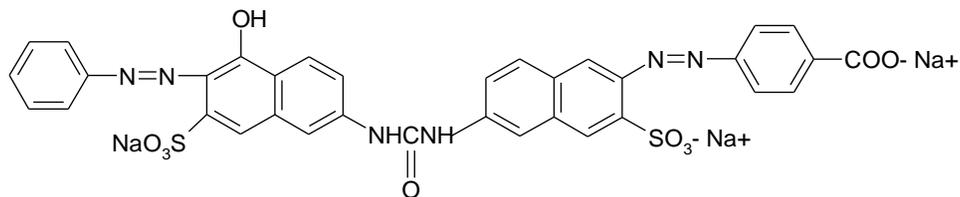


Figura 3.7 Colorante azo azul directo 2 (C.I., 29000) (Kirk-Othmer, 1993)

3.2.3 Grado de fijación

Las diferentes clases de colorantes tienen su grado de fijación de acuerdo al tipo de fibra (Tabla 3.5), por lo que una de las características importantes al utilizar un colorante se basa en dicho grado. El porcentaje de colorante no fijado se desecha en los efluentes de las industrias siendo éste el principal problema de contaminación y difícil remoción por los procesos de tratamiento.

Tabla 3.5 Grado de fijación estimada para diferentes combinaciones de fibra-colorante y pérdida en el efluente (O'Neill et al., 1999)^(a)

| Clase de colorante aplicado | Fibra | Grado de fijación (%) | Pérdida en efluente (%) |
|-----------------------------|-----------|-----------------------|-------------------------|
| Ácido | Poliamida | 89-95 | 5-20 |
| Básico | Acrílico | 95-100 | 0-5 |
| Directo | Celulosa | 70-95 | 5-30 |
| Disperso | Poliéster | 90-100 | 0-10 |
| Metales complejos | Lana | 90-98 | 2-10 |
| Reactivos | Celulosa | 50-90 | 10-50 |
| Sulfurados | Celulosa | 60-90 | 10-40 |

3.2.4 Toxicidad de colorantes

El grupo azo característico de los colorantes azoicos, es susceptible de reducirse, dando lugar a la formación de aminas aromáticas. Algunas de estas aminas aromáticas pueden tener un potencial

cancerígeno. El proceso de reducción del grupo azo ocurre con el rompimiento del enlace azo, $R-N=N-R'$, una vez reducido el enlace azo, se forman las $R-NH_2 + R'-NH_2$, donde N representa al Nitrógeno, R' o $R-NH_2$ representa la amina aromática (Aitex, 2003).

Muchos de los colorantes presentes en las aguas residuales de la industria textil, además de ser difíciles de remover por procesos convencionales de tratamiento, a menudo se descomponen formando otras sustancias que son potencialmente más peligrosas al ambiente como son las aminas aromáticas (Chung et al., 1997).

3.2.5 Degradación de colorantes azo por métodos fisicoquímicos

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

Robinson *et al.* (2001) citan los siguientes procesos de decoloración físico-químicos y mencionan que han sido poco aceptados por las industrias textiles, su falta de implementación se debe al alto costo y por el empleo de materiales de importación, además del impacto que generan al ambiente y que son inaplicables para una amplia variedad de colorantes.

- a. Oxidación con agua oxigenada (H_2O_2): El agua oxigenada, es un fuerte agente oxidante que rompe el anillo aromático del colorante. En combinación con sales de Fe (II) (reactivo de Fenton), es efectivo para eliminar color de colorantes solubles e insolubles, pero la principal desventaja es la generación de lodos durante el proceso. Además, con los colorantes catiónicos (colorantes básicos) la coagulación no es completa, mientras que los colorantes ácidos, directos, de tina, mordantes y reactivos, se forma un floculo que no sedimenta bien, produciendo un efluente de mala calidad.
- b. Oxidación con cloro: La oxidación con cloro, además de producir coloración amarillenta o naranja, contribuye a la formación de compuestos clorados que son tóxicos, lo que limita su uso, es aplicable para colorantes dispersos.
- c. Ozonación: Aunque la ozonación produce efluentes sin color, La dosis de ozono es incrementada enormemente cuando el agua residual presenta elevadas concentraciones de materia orgánica.

Este método muestra preferencia para colorantes con doble ligadura azo y la decoloración ocurre en un corto periodo de tiempo. El costo del proceso es elevado.

- d. Fotoquímico: El método fotoquímico degrada las moléculas de colorante a CO_2 y H_2O por tratamiento con luz UV en presencia de H_2O_2 . Este compuesto es activado por la luz UV, y la velocidad de degradación del colorante es influenciada por el pH, estructura del colorante y composición del medio de reacción.
- e. Coagulación-floculación: Aunque la coagulación es efectiva para la remoción de muchos colorantes, emplea diferentes compuestos químicos que elevan el costo del tratamiento, además de que producen grandes cantidades de lodos residuales que contienen los contaminantes removidos del agua pero en forma más concentrada, lo que los hace potencialmente peligrosos.
- f. Electroquímico: El método electroquímico aunque es efectivo requiere de una segunda etapa de tratamiento, utiliza electrodos y por lo tanto su vida es restringida lo que eleva el costo del tratamiento.

En resumen, según Robinson *et al.* (2001), los métodos fisicoquímicos pueden ser utilizados para remover colorantes de las aguas residuales textiles, pero su uso se ve restringido debido a que tienen alto costo de tratamiento, además del inconveniente de generar impacto sobre el ambiente debido a la formación de subproductos. Estas limitaciones han llevado a considerar los procesos de oxidación avanzada y los métodos biológicos como opciones atractivas para el tratamiento de efluentes conteniendo colorantes.

Los procesos de oxidación avanzada se definen como procesos que utilizan agentes oxidantes fuertes (H_2O_2 , reactivo Fenton) o fotocátalisis heterogénea empleando compuestos como TiO_2 y ZnO , Mn y Fe en presencia o ausencia de una fuente de irradiación. Estos involucran principalmente la generación de radicales (OH) para la destrucción del contaminantes peligrosos y recalcitrantes (Pandey *et al.*, 2007).

3.2.6 Degradación de colorantes azo por métodos biológicos

Los procesos biológicos son una alternativa de menor costo para tratar eficientemente los efluentes textiles contaminados con colorantes azo y otros compuestos xenobióticos.

Actualmente existe un creciente interés por desarrollar procesos y condiciones de operación para la biodegradación completa de efluentes textiles contaminados con colorantes azo.

Es sabido que varios microorganismos, incluyendo hongos, bacterias, levaduras y algas, pueden decolorar e incluso mineralizar muchos colorantes, los microorganismos, siendo de gran versatilidad, han desarrollado sistemas de enzimas para la decoloración y mineralización de colorantes azo. El rompimiento reductor del enlace azo $-N=N-$ es el paso inicial de la degradación microbiana de los colorantes azo. La decoloración ocurre bajo ciertas condiciones ambientales (anaerobios, aerobios y la combinación anaerobios/aerobios) realizadas por diferentes grupos tróficos de microorganismos (Pandey *et al.*, 2007).

3.2.6.1 Decoloración bajo condiciones anaerobias

La metanogénesis de compuestos orgánicos complejos requiere la participación coordinada de varios grupos de bacterias, incluyendo acidogénicas, acetogénicas y metanogénicas. La decoloración de colorantes bajo estas condiciones requiere una fuente orgánica de carbono/energía. (Van der Zee y Villaverde, 2005).

En condiciones anaerobias muchas clases de bacterias pueden reducir colorantes azo, eliminando la ligadura y formando aminas aromáticas. La reducción bajo estas condiciones parece ser no específica y es de suponerse que es extracelular (Van der Zee *et al.*, 2000), ya que la mayoría de compuestos azo son decolorados, aunque la tasa de decoloración depende de la fuente de carbón orgánico adicionada.

Para el tratamiento de efluentes textiles, los bioreactores anaerobios pueden utilizarse parcialmente para tratar estos efluentes y proporcionar ventajas importantes. Las características más atractivas para el tratamiento de efluentes textiles es la decoloración de muchos colores bajo las condiciones de reducción presentes en un reactor anaerobio, otra ventaja del proceso anaerobio es la habilidad de tratar agua residual con alta carga orgánica. No necesita aireación, factor que representa el mayor costo en tratamientos aerobios. Las aminas producidas por la reducción de colorantes azo son muy resistentes a una nueva degradación bajo condiciones anaerobias. Bajo condiciones aerobias la mineralización de estas aminas puede ser lograda (Brown y Laboureur, 1983)^{(a)(b)}.

Delée *et al.* (1998) hacen una revisión sobre tratamientos anaerobios y sus características en plantas a escala piloto y escala laboratorio, destacando algunas de sus limitaciones, en las cuales tienen las siguientes conclusiones: a favor; pueden remover altos niveles de DBO a un bajo costo, los colorantes pueden ser decolorados reductivamente, los metales pesados son retenidos a través de la reducción de sulfato, no hay problema de espuma con los surfactantes, es favorable la alta temperatura de los efluentes, los efluentes con alto pH pueden ser acidificados y se puede iniciar la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes. En contra, la remoción de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) puede ser insuficiente, los colorantes y otros compuestos orgánicos

recalcitrantes no son mineralizados, los nutrientes (N, P) no son removidos, los sulfatos dan lugar a sulfuros.

Es evidente que esta etapa anaerobia requiere de un post tratamiento para completar la mineralización de colorantes.

Un tratamiento secuenciado anaerobio/aerobio puede ser obtenido en un solo reactor, en donde se tienen micronichos aeróbicos y anaeróbicos que son fácilmente establecidos en reactores con biopelículas aireadas.

3.2.6.2 Decoloración bajo condiciones anóxicas

Pandey *et al.* (2007) menciona algunos autores que han reportado la decoloración de varios colorantes azo por consorcios microbianos aerobios y facultativos bajo condiciones anóxicas. Aunque muchos de esos cultivos fueron capaces de crecer aeróbicamente, la decoloración solo fue alcanzada bajo condiciones anaerobias. Las cepas bacterianas puras, tales como, *Pseudomonas sp.*, *Aeromonas hydrophyla*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas luteola* y *Proteus mirabilis*, decoloraron colorantes azo en condiciones anóxicas. En un estudio realizado por Chen *et al.* (2003) utilizando *A. hydrophyla* en condiciones anóxicas, es decir, en medios de cultivo donde no proporcionaron aireación ni agitación, determinaron que se obtenían mayores remociones de color bajo esta condición y que para asegurar una decoloración efectiva, es necesario un control riguroso de la concentración del OD ($<0.45\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en este proceso biológico.

3.2.6.3 Decoloración bajo condiciones aerobias

En la revisión que hizo Pandey *et al.* (2007) mencionan que durante los últimos años se han aislado cepas bacterianas que pueden decolorar aeróbicamente colorantes azo. Muchas de esas cepas requieren fuentes de carbono orgánico, ya que no pueden utilizar colorantes como un sustrato para su crecimiento.

En la Figura 3.8 se muestran algunos colorantes que son mineralizados en condiciones aerobias.

Buitron *et al.* (2004) mostraron que las bacterias presentes en un biofiltro aerobio sumergido con lecho de piedra volcánica porosa (tezontle), operado de manera discontinua secuencial (SBR) degradaban efectivamente el colorante Rojo Ácido 151, que usaron estos autores y que fue mineralizado en su totalidad por medio aerobio. Sin embargo concluyeron que las tasas de remoción eran muy lentas como para llevar a la práctica el proceso.

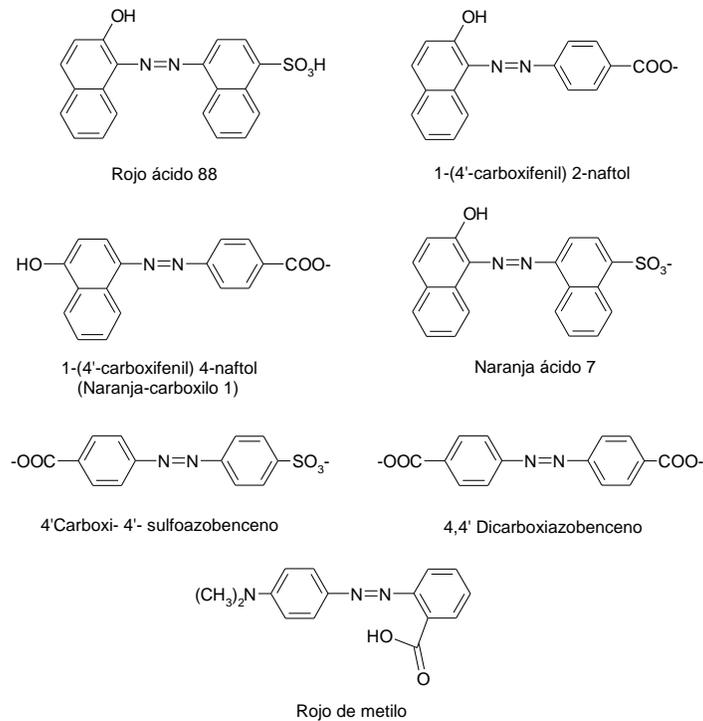


Figura 3.8 Estructura de colorantes azo degradados bajo condiciones aerobias (Pandey *et al.* 2007)

Yang *et al.* (2009) utilizaron colorantes reactivos tratados en un reactor continuo de biopelícula de 4.5 L, inoculado con una mezcla aislada de cultivos de hongos, operando en condiciones aerobias, obteniendo una tasa de mineralización del colorante de 50-75% y eficiencias de remoción de color de 70-80%, obtenidas a un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 12 h.

3.2.6.4 Tratamiento biológico anaerobio/aerobio para decoloración y degradación de colorantes azo

En la industria textil se utilizan diversos colorantes en la misma unidad, por lo tanto, el efluente contiene varios colorantes. El tratamiento de tales efluentes requiere la aplicación de procesos no específicos.

La decoloración bacteriana de colorantes azo es no específica bajo condiciones metanogénicas. Aunque la decoloración de colorantes azo bajo condiciones anóxicas también no es específica, las limitaciones de este método es el requerimiento de extracto de levadura o peptona, haciendo el proceso económicamente no viable para la aplicación a escala industrial (Pandey *et al.*, 2007).

La decoloración y degradación de colorantes azo en procesos biológicos basados en actividades bacterianas requiere de condiciones anaerobias y aerobias. Estos tratamientos pueden llevarse a

cabo simultáneamente ó secuencialmente. Para el tratamiento secuencial, ambientes anaerobios y aerobios pueden ser dados por un solo reactor en diferentes periodos ó en dos reactores separados. Se han revisado excelentemente diferentes configuraciones de reactores utilizados en etapas anaerobias y aerobias, así como sus eficiencias, por (Van der Zee y Villaverde, 2005), en donde muestran remociones de color de 70-95% en este tipo de reactores.

O'Neill *et al.* (2000) utilizaron un colorante azo reactivo rojo en un tratamiento donde emplearon un reactor UASB y su efluente fue dirigido a un tanque de aireación, mostrando una remoción total de DQO del sistema de 84.8%, una remoción de DBO total del sistema de 95.5% y una remoción total de color de 75%.

Rajaguru *et al.* (2000) emplearon un proceso secuencial anaerobio-aerobio inoculado con bacterias aisladas de un suelo contaminado con efluentes de colorante textil, utilizaron colorantes azo sulfonados. El proceso consiste de una columna de lecho fijo empleando glucosa como co-sustrato. Los colorantes azo fueron reducidos y las aminas fueron mineralizadas completamente en el tratamiento aerobio utilizando las mismas bacterias aisladas.

Supaka *et al.* (2004) experimentaron un tratamiento anaerobio-aerobio, inocularon los reactores con una mezcla de cultivo de bacterias aisladas de un suelo contaminado con efluentes de colorantes textiles para degradar colorantes azo reactivos. El proceso anaerobio y aerobio mostró que la mayoría del color fue removido por el proceso anaerobio. Por otra parte, la mayoría de la DQO fue removida en la siguiente fase aerobia. Los resultados sugieren que bajo condiciones anaerobias, los colorantes azo fueron reducidos y que se formaron aminas aromáticas por la biomasa bacteriana. La degradación de las aminas se realizó al utilizar posteriormente un tratamiento aerobio.

Guzmán y Melgoza, (2009) evaluaron el tratamiento del colorante azo Rojo Directo 23 mediante un proceso anaerobio/aerobio integrado. Utilizaron dos reactores; uno de lecho expandido con carbón activado granular y otro conteniendo la biomasa suspendida, ambos operados en discontinuo. Se evaluó la eficiencia del proceso mediante la reducción y transformación del colorante a aminas aromáticas totales en la fase anaerobia y la degradación de éstas en la fase aerobia. En el reactor de lecho expandido la eficiencia de degradación global del colorante fue del 90 % y la eliminación de las aminas formadas fue del 100 %.

3.3 Mecanismo de reducción de colorantes azo

El primer paso en la degradación bacteriana del colorante azo, ya sea en condiciones anaerobias o aerobias, es la reducción del enlace $-N=N-$. Esta reducción puede involucrar diferentes mecanismos, tales como enzimas, intermediarios en la transferencia de electrones de óxido reducción (mediador redox) de bajo peso molecular, reducción química por reductores biogénicos como el sulfuro, ó una

combinación de estos (Figura 3.9). Adicionalmente, la localización de la reacciones pueden ser intracelular ó extracelular (Pandey *et al.*, 2007).

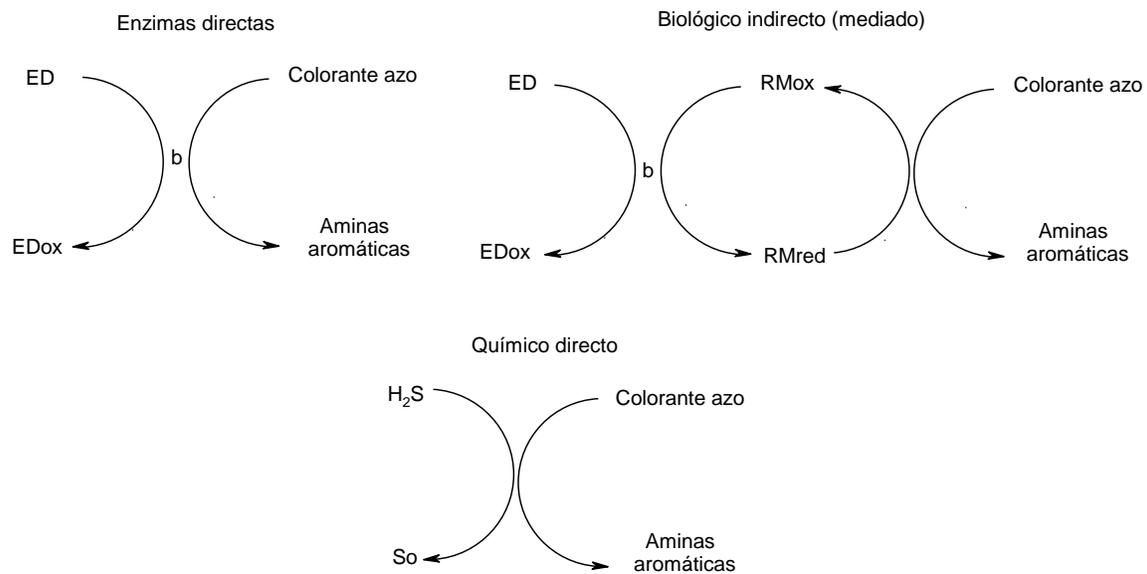


Figura 3.9 Representación esquemática de diferentes mecanismos de reducción de colorantes azo. RM=mediador redox, ED=donador de electrones, b=bacterias (enzimas) (Pandey *et al.*, 2007).

3.4 Características de efluentes reales

Los efluentes textiles son de naturaleza compleja y variables en cantidad y calidad, poseen alta alcalinidad, alta concentración de materia orgánica, presencia de metales pesados y otros compuestos tóxicos.

El efluente textil es difícil de caracterizar ya que varía día a día e incluso hora a hora, debido a la naturaleza discontinua del proceso de teñido. La composición del efluente es determinada por el proceso involucrado, el tipo de fibra y los químicos utilizados.

Una sola operación de teñido puede usar varios colorantes de diferente clase química resultando un agua residual mezclada con diferentes tipos de colorantes a diferentes concentraciones más los compuestos aditivos para fortalecer la fijación del colorante. Los factores técnicos y económicos son un parámetro importante para determinar los tipos de colorantes usados en la industria textil (O'Neill *et al.*, 1999)^(b).

Generalmente la composición de efluentes textiles y concentraciones de colorantes en el efluente son tan variables que ningún agua artificial puede ser realmente representativa, o de un tipo particular de aguas residuales o incluso de una fábrica en particular (O'Neill *et al.*, 1999)^(a).

Un resumen de los contaminantes en las aguas residuales textiles y su impacto se enlistan en la Tabla 3.6.

En una revisión hecha por Delée *et al.* (1998), enlistan algunos compuestos y su problemática e impacto en el tratamiento biológico, por ejemplo:

Compuestos sulfurados: Sulfatos en cantidades de 20-42 g·L⁻¹ pueden resultar en efluentes de teñido si el sulfato de sodio es empleado como un auxiliar en la coloración reactiva. En el teñido con sulfuro o colorantes a base de sulfuro de sodio e hidrosulfito de sodio se utilizan comúnmente como agentes reductores que por lo regular terminan en el efluente. Otra fuente de azufre puede ser el uso de ácido sulfúrico para el control de pH.

Metales pesados: La principal fuente de metales pesados en la industria textil es en el proceso de teñido. Las máximas concentraciones de metales pesados de aguas residuales del teñido se han reportado de 1-12 mg de Cu·L⁻¹, 2-7 mg Cr·L⁻¹, 5-7 mg Cd·L⁻¹ y 3-4 mg Zn·L⁻¹.

Químicos del blanqueado: El blanqueado de textiles se lleva a cabo actualmente utilizando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y altos niveles de clorito podrían causar problemas de inhibición en procesos de tratamiento biológico.

Surfactantes: Un amplio rango de surfactantes son utilizados en la industria textil para mejorar la humectabilidad de las fibras.

En una revisión de O'Neill *et al.* (1999)^(a), mencionan las concentraciones de colorantes reactivos reportados por varios autores en efluentes de teñido de algodón, estos reportan que se podría esperar en la descarga 0.06 g L⁻¹ de colorantes. Dan un rango de 0.1-0.2 g·L⁻¹ como un rango normal de residuos de colorantes reactivos. Esto puede estimar que la mayoría de las concentraciones de colorante citados para aguas residuales reales y simuladas están alrededor de 0.5 g·L⁻¹.

El algodón es el principal tipo de fibra utilizada en todo el mundo y en 1995 se calcula que representa el 44.9 % de producción mundial de fibra. Esto es asociado con el uso de colorantes reactivos y como consecuencia se han obtenido en los efluentes hasta el 56% de estos colorantes (O'Neill *et al.*, 1999)^(a).

Las condiciones de descarga de efluentes industriales son cada vez más estrictas, por lo que es necesario establecer y experimentar sistemas de tratamiento como una alternativa viable para la degradación de compuestos orgánicos específicos, incluyendo compuestos orgánicos volátiles que

se liberan a la atmósfera, fenoles policlorados, nitrobenzenos, nitrotoluenos, colorantes azo, bifenilos clorados y plaguicidas.

Tabla 3.6 Principales contaminantes en las aguas residuales textiles, su origen, persistencia e impacto en el tratamiento biológico (Delée et al., 1998)

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

Unos de los tratamientos utilizados en estudios recientes podría ser la combinación de procesos de oxidación avanzada (POA) con procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales con colorantes (Pandey *et al.*, 2007).

Kim *et al.* (2003) utilizaron un pretratamiento biológico empleando un medio de soporte adecuado é inoculado con microorganismos aclimatados. El proceso combinado consiste de un pretratamiento biológico, coagulación química y oxidación electroquímica. La DQO y el color fueron reducidos a 95.4% y 98.5%, respectivamente. El agua residual textil real contenía una DQO promedio de 870 mg·L⁻¹, color de 1340 unidades de Pt-Co, pH de 11, T de 42 °C y conductividad de 263 μS/cm.

3.5 Sistemas de biopelícula

Los sistemas de biomasa fija tienen numerosas ventajas respecto a los de biomasa suspendida para la remoción de compuestos xenobióticos como es el caso de los colorantes. La biopelícula que se desarrolla en el soporte es de naturaleza heterogénea y su crecimiento es relativamente lento, lo que permite a las bacterias conservar su actividad frente a los contaminantes de difícil degradación. Los fermentos y enzimas extracelulares que generan las bacterias para degradar este tipo de compuestos son formados más rápidamente que en los reactores de biomasa suspendida, lo que permite a los microorganismos incrementar su acción metabólica (Cruz, 2003).

La biofiltración de aguas residuales es un proceso distinto comparado con otros tratamientos biológicos, los microorganismos son fijados a un soporte y el flujo de agua residual es tratado a través de él.

En sistemas de biofiltración avanzada, los microorganismos son inmovilizados sobre un soporte ó atrapados sobre membranas, ofrecen una mayor remoción de sólidos suspendidos y demanda bioquímica de oxígeno con respecto a las tecnologías convencionales de película fija.

3.5.1 Mecanismo general de los sistemas de biopelícula

Las biopelículas son un complejo consorcio de microorganismos fijados en una superficie, que comprende ya sea una especie única o múltiple. La habilidad de una célula para unirse a una superficie es controlada tanto por factores ambientales, incluyendo niveles de nutrientes, temperatura, pH, y factores genéticos, incluyendo la presencia de genes que codifican las funciones de motilidad, sensores ambientales (hidrofobicidad, carga superficial) y factores de adhesividad (proteínas específicas de superficie). Después de la unión inicial, las células crecen y se propagan como una monocapa sobre la superficie para formar microcolonias. Durante la formación de las microcolonias, las células sufren cambios en el desarrollo que dan lugar al complejo morfológico de la biopelícula madura. La biopelícula contiene la película base, la película superficial, líquido y gas.

Pero la base de la película y la superficie son un ensamble de microorganismos y otro material particulado unidos entre sí por una matriz de polímeros extracelulares excretados por los microorganismos. La base de la película es una acumulación estructurada, bien definida y con límites. El transporte del sustrato (fuente de carbón y energía), nutrientes, aceptor de electrones (O_2), y donadores de electrones hacia y desde las bacterias en la película de base se considera un proceso de difusión molecular. La superficie de la película es una zona de transición entre la base de la película y el líquido. El material de transporte dentro de la película está dominado por difusión. La distribución de la biomasa no es uniforme, no presenta características físicas tales como porosidad y densidad (Verma *et al.* 2006).

Las agrupaciones de células son agregados microbianos. Mientras que los poros son estructuras relativamente abiertas libre de polímeros. Los coeficientes de difusión efectiva varían con la profundidad de la biopelícula y está influenciada por los cambios en la estructura de la biopelícula (Verma *et al.* 2006).

En una biopelícula típica, las aguas residuales que se encuentran en contacto con la superficie, se difunden hacia la biopelícula madura, en las cuales existen tres zonas, la aerobia, anóxica y anaerobia (los compuestos recalcitrantes podrían degradarse en la zona interior) (Metcalf y Eddy, 2003). A medida que la capa de la biopelícula aumenta de espesor, la materia orgánica adsorbida se metaboliza antes de que pueda llegar a los microorganismos del interior. Bajo estas condiciones de sustrato limitante, los microorganismos en la base de la biopelícula entran a una fase de crecimiento endógeno y pierden su habilidad para aferrarse a la superficie del medio (Verma *et al.* 2006).

3.5.2 Empaque

El medio filtrante o empaque es la unidad básica de un biofiltro y las características más pertinentes de un buen medio filtrante son: alta área superficial, altas fracciones vacías, resistencia a la obstrucción o taponamiento, material de construcción inerte, buena resistencia mecánica, peso ligero, flexibilidad en la forma general y con buena humectación (para el mejor crecimiento de la biopelícula), rentable y de fácil operación y mantenimiento (Verma *et al.* 2006).

Varios autores, han investigado y concluido que el uso de biomasa fija es más eficiente para la remoción de compuestos xenobióticos que los de biomasa suspendida (Jiang y Bishop, 1994; Quezada y Buitron, 1996).

(Zhang *et al.*, 1999) encontraron que los colorantes naranja ácido 10 y AR14 se removieron arriba del 60% pero solo cuando el oxígeno disuelto del líquido se mantuvo a menos de 1 mg/L. También hallaron que el efecto de inhibición de los colorantes estudiados fue mucho menor en biopelículas fijas que en biomasa suspendida.

(Bishop, 1994) menciona la ventaja sobre utilizar tratamientos con biopelícula fija sobre los lechos de biomasa suspendida. Los primeros ofrecen nichos especializados para que los microorganismos crezcan sin mayor competencia, además de que también ofrecen un tiempo de retención microbiano más largo que los de biomasa suspendida. Además probó la biodegradación aerobia del colorante azo naranja ácido 7 y 8 obteniendo alrededor del 90 % de biodegradación con un reactor de biopelícula a flujo continuo. Menciona la existencia de rangos límites para que la concentración del colorante no inhiba la respiración microbiana.

3.6 Biofiltración sobre cama orgánica

La biofiltración sobre cama orgánica es una tecnología que incluye principios de un filtro percolador y de un biofiltro tradicional para olores, está constituido con una cama de materia orgánica con propiedades de absorción y adsorción. El medio filtrante retiene los contaminantes contenidos en el agua residual principalmente por procesos físicos y químicos propios de un filtro. Por otro lado, el medio filtrante también sirve de soporte para el crecimiento de microorganismos que degradan los contaminantes retenidos en el filtro, regenerando así la capacidad de filtración y de depuración del sistema, esto se logra estableciendo un equilibrio entre la tasa de deposición de contaminantes y el crecimiento de las poblaciones de microorganismos razón por la cual esta tecnología emplea caudales bajos y tiempos de residencia hidráulica elevados (Garzón-Zúñiga, 2005).

Una investigación actual del Centro de investigación industrial de Québec (CRIQ), el sistema BIOSOR se ha convertido en una tecnología que se utiliza para tratar no solo aguas residuales de granjas porcinas, sino también efluentes de mataderos, plantas de leche, lixiviados y aguas residuales de pequeñas comunidades (300-3000 habitantes), este sistema trata tanto efluentes líquidos como gaseosos (Verma *et al.* 2006). Pueden manejar amplias variaciones en carga orgánica con DBO₅ (10,000-20,000 mg/L), sólidos suspendidos (10,000-20000 mg/L), NTK (2000-3800 mg/L), y fósforo total (500-900 mg/L) dando un rendimiento promedio >95% para DBO₅, >97% para SS, >75% de NTK y > 87% para el fósforo total. Un buen biofiltro presenta propiedades tales como (alta remoción de DQO, alta resistencia a taponamiento y picos de carga, y tolerancia a toxicidad) con una forma fácil de operar (Buelna *et al.* 1998).

La biofiltración sobre cama de turba es una tecnología no convencional para tratamiento de aguas residuales. Se lleva a cabo una infiltración muy lenta sobre material orgánico muy adsorbente que permite establecer un equilibrio entre la carga de contaminantes y el crecimiento de diferentes poblaciones de microorganismos dentro del biofiltro (Garzón-Zúñiga, 2005).

3.6.1 Turba

La turba es un material orgánico compuesto de carbohidratos, minerales y un grupo de sustancias identificadas como ácidos húmicos y fúlvicos (humus), entre otros componentes. Es la materia

vegetal parcialmente fosilizada, generalmente de color café oscuro, que se forma con poca oxigenación y abundante agua, en lugares donde la velocidad de acumulación de la materia vegetal es más grande que la de descomposición. Es un material complejo, cuyos mayores constituyentes son la lignina y la celulosa. La lignina es un polímero que se encuentra incrustado en la pared celular secundaria de las células de las plantas leñosas. Ayuda a robustecer y endurecer las paredes. La molécula de lignina es una macromolécula, con un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). Es un producto final del metabolismo que, a la muerte de la planta, es degradado lentamente por hongos y bacterias y, por ello forma la parte principal de la materia orgánica del suelo. La celulosa es un polisacárido y es el principal componente de la membrana celular de la mayor parte de las plantas. La turba se ha reconocido por poseer una combinación extraordinaria de sustancias químicas y de propiedades físicas, tal como la absorción, adsorción y decoloración que ayudan en la remoción de contaminantes. La turba tiene un área superficial mayor a 200 m²/g y una porosidad de 95%; estas propiedades junto con la de adsorción, le confieren la capacidad de ser utilizada como soporte para la formación de biopelículas donde puede ocurrir la degradación microbiana. Además, tiene una alta capacidad de absorción para metales de transición y moléculas orgánicas polares (Couillard, 1994)

3.6.2 Propiedades físicas y químicas de la turba

La principal particularidad de la turba es su capacidad para absorber humedad. Un volumen de turba saturada puede estar constituido hasta por un 90% de agua. Tal capacidad para absorber grandes cantidades de agua se debe a la conformación y estructura celular de las fibras que constituyen gigantescas esponjas con gran capacidad para retener la humedad. Los niveles superficiales están conformados por fibras todavía no alteradas, que mantienen la estructura de los tejidos.

En la Tabla 3.7 se presentan las propiedades físicas de la turba.

Tabla 3.7 Características físicas de la turba (García, 2007)

| | |
|--------------------------------|---|
| Contenido de humedad | 40 a 55% |
| Densidad | 0.12 a 0.5 g/cm ³ |
| Capacidad de absorción hídrica | 10 veces su peso seco |
| Grado de descomposición | (turba rubia) H1-H4 (turba negra) H5-H6 (humus de turba) H7-H10 |

Algunas observaciones importantes para juzgar la calidad de una turba son su grado de acidez y su contenido en cal (CaO). Se consideran especialmente apropiadas todas las turbas con valores de pH de 3 a 4, en donde su grado de descomposición la sitúa como turba rubia según Tabla 3.7.

En la Tabla 3.8 se presentan las propiedades químicas de la turba.

Tabla 3.8 Características químicas de la turba (García, 2007)

| | |
|------------------|------------------|
| pH | 3.2 - 4 |
| Materia orgánica | 85 - 94% |
| Cenizas | 2 - 6% |
| Nitrógeno | 0.6 - 2 (mg/L) |
| Calcio | 6.4 - 9.6 (mg/L) |
| Magnesio | 4.3 - 6.1 (mg/L) |
| Potasio | 3 - 5 (mg/L) |
| Sodio | 11 - 15 (mg/L) |

3.7 Investigaciones previas escala piloto sobre tratamiento de colorantes

En el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) a partir del año 2000 se comenzó a trabajar con la degradación de colorantes azo provenientes de efluentes industriales, utilizando sistemas de tratamiento tanto convencionales (sistemas de lodos activados) como no convencionales (decoloración fúngica y combinaciones con oxidación química y fotocatalítica) (Garzón-Zúñiga y Moeller, 2003; Moeller *et al.*, 2000). Donde se han observado resultados muy prometedores mediante el proceso de biofiltración por percolación utilizando como material de soporte turba e inóculado con hongo de las especies *P. chrysosporium* y *P. ostreatus* (Dávila, 2003).

Garzón-Zúñiga (2005) realizó pruebas de tratabilidad para agua conteniendo colorante tipo azo conocido como naranja ácido 24 (AO24). Utilizó un biofiltro de 0.8 L de volumen, empacado con turba, operando 45 días y un TRH de 0.38 d, con una concentración inicial de 250 mg/L de AO24, se obtuvo una eficiencia de remoción de 99% del color y de 90% de la DQO asociada al colorante.

Alatorre (2007) estudió el comportamiento hidráulico en 5 geometrías diferentes de reactores para tratar un influente con colorante azul directo 2. Los reactores fueron empacados con turba e inoculados con hongo de la especie *P. ostreatus*, observando que el mejor comportamiento hidráulico en donde había menor cantidad de zonas muertas y por consiguiente mayor eficiencia, se presentó en la geometría 6:1 en relación altura-diámetro.

Hernández (2009) estudió dos sistemas de tratamiento alimentando agua sintética, compuesta por tres tipos de colorantes, el primero consistió de un biofiltro percolador anaerobio en secuencia de un humedal y el segundo por un biofiltro anaerobio de lecho sumergido, seguido de un SBR, donde obtienen remociones de color de 85 hasta 90% y de DQO de 61 hasta 93%.

3.8 Nanotecnología

La nanotecnología es la manipulación de átomos individuales y moléculas para crear materiales y dispositivos con muy diferentes propiedades, los cuales generan nuevas aplicaciones para

substancias ya conocidas, ya sean como dispositivos y sistemas mejorados. Se involucran materiales y objetos sobre la escala de 100 nm, un nanómetro (nm) es la milésima parte de un micrómetro, una partícula en nanómetro contiene sólo unos cuantos átomos, es decir, la longitud de 10 átomos de hidrógeno. Un ejemplo de comprensión, un virus es normalmente de 100 nm de tamaño y un cabello humano tiene un espesor de 70000 nm (Schorr, 2007).

3.8.1 Nanomateriales

En la actualidad, existen materiales a nanoescala como materiales funcionales para tratamiento de agua, entre los que se encuentran y como se muestran en la Figura 3.10, (a) las nanopartículas conteniendo metal, que se utilizan como sorbentes, ya que presentan mayor área superficial y pueden ser utilizados con varios grupos químicos para aumentar su afinidad hacia compuestos de interés. (b) nanomateriales carbonosos, que pueden servir como sorbentes de alta capacidad selectiva para solutos orgánicos en soluciones acuosas, (c) dendrímeros, que son macromoléculas esféricas y simétricas, comprenden una capa relativamente densa compuesta por un núcleo, sitios ramificados y grupos terminales que suelen formar una superficie bien definida, su interior puede ser similar o muy diferente de la superficie de la molécula (d) zeolitas, utilizadas como sorbentes y medios de intercambio iónico efectivo para iones metálicos. (Tiwari *et al.* 2008).

Resumen de las propiedades de nanomateriales de acuerdo con Tiwari *et al.* (2008).

1. Incremento significativo en la superficie específica y en la reactividad.
2. Estabilidad de mezclas (suspensiones, coloides) radicalmente diferentes de las características de los mismos materiales a escala molecular o a granel.
3. Espectros de absorción, transmisión, emisión y fluorescencia sustancialmente distintos en intensidades y/o longitudes de onda respecto a los mismos materiales a escala molecular o a granel.
4. Paramagnetismo.
5. Habilidad para atravesar barreras fisiológicas típicas como la piel o las membranas celulares.
6. Diferencias en toxicidad debido al tamaño y no en la composición.

3.8.2 Nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales

Existen nuevos enfoques para complementar los tratamientos convencionales de aguas residuales, estos necesitan ser más efectivos para la remoción de contaminantes, es en este contexto que las tecnologías a nanoescala se están considerando y están teniendo un rol importante en el tratamiento de agua.

Los nanomateriales son disponibles hoy en día en forma de materiales activados, por ejemplo, como carbón o alúmina. Estos materiales tienen áreas de superficie altas. Estas finas partículas o fibras no

pueden ser simplemente añadidos al agua potable; más bien, deben ser incorporados en medios de filtración de manera que permitan que los contaminantes entren fácilmente en contacto con el medio activo. Se ha tenido una atención especial para el desarrollo de filtros y medios que puedan tomar ventaja de las propiedades de los nanomateriales para remoción de contaminantes del agua, se ha demostrado que estos materiales son extremadamente efectivos pero el costo todavía es una desventaja (Schorr, 2007).

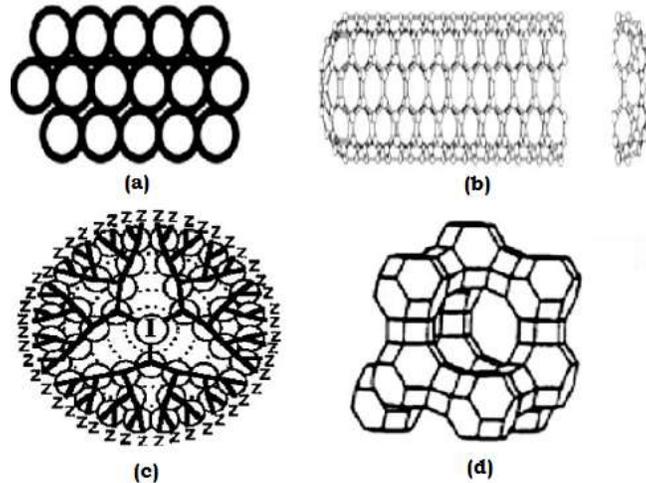


Figura 3.10 Estructura de nanomateriales (Savage y Diallo, 2005)

El uso de nanomateriales está en constante aumento, debido a los buenos resultados de remoción de contaminantes que se han obtenido para mejorar la eficiencia de los sistemas de purificación de agua. La clave será el desarrollo de sistemas más económicos. Por ejemplo, un proceso que utilizó un medio cerámico poroso conteniendo el nanomaterial activo, en laboratorio, ha mostrado ser efectivo para remoción de arsénico, plomo y fosfato, así como en el rompimiento de algunos contaminantes orgánicos. Por lo tanto, se necesitan realizar pruebas de campo para observar las ventajas y aplicaciones a largo plazo en el uso de nanomateriales (Schorr, 2007).

La utilización de nanopartículas específicas ya sean incrustadas en las membranas o en otros medios estructurales pueden ser muy efectivas. Por lo que innovar el uso de nanopartículas para el tratamiento de agua residual industrial es una aplicación que se está llevando a cabo.

La remoción de contaminantes podría proveer reducciones significativas para la industria en cuanto al costo, tiempo y mano de obra, y como resultado importante, mejorar el cuidado del medio ambiente (Savage y Diallo, 2005).

Durante la década pasada, las nanopartículas de TiO_2 han emergido como fotocatalizadores para purificación de agua, además son muy versátiles; pueden servir como catalizadores oxidativos y

reductivos para la contaminación orgánica e inorgánica. Se ha documentado el éxito de utilizar nanopartículas de TiO₂ para (1) degradar compuestos orgánicos (p.e. bencenos y alcanos clorados, dioxinas, furanos, PCBs, etc.) y (2) para reducir iones metálicos, p.e. Cr (IV), Ag (I) y Pt (II) en soluciones acuosas bajo aplicación de luz UV (Savage y Diallo, 2005).

Mahvi *et al.* (2009) experimentaron un método para decoloración y mineralización del colorante naranja reactivo 16 por medio de la reacción fotocatalítica en presencia de nanopartículas de TiO₂ en forma de solución acuosa. La mineralización se reportó midiendo la DQO inicial y final de la solución que fue irradiada bajo condiciones óptimas, hubo una disminución en la DQO del 78% y finalmente se obtuvo una completa mineralización del colorante. Mencionan que un escalamiento de estos sistemas sería muy costoso, este problema puede ser resuelto por la inmovilización de las nanopartículas sobre superficies de soporte apropiadas.

Khataee *et al.* (2009) también realizan una degradación fotocatalítica de tres colorantes azo (naranja ácido 10 (AO10), naranja ácido 12 (AO12), 12 utilizando nanopartículas de TiO₂ inmovilizadas sobre platos de vidrio. Reportan que las soluciones con colorantes son decoloradas y mineralizadas, con una remoción de COT mayor a 94% durante un tiempo de reacción fotocatalítica de 6 h.

Moussavi *et al.* (2009) Evaluaron la remoción de los colorantes reactivo azul 19 y reactivo rojo 198, utilizando nanopartículas adsorbentes en polvo de MgO, el tamaño de partículas era de 38-44 nm, con una área superficial específica promedio de 153.7 m²/g. Indican que el polvo de MgO preparado puede remover más del 98% de ambos colorantes bajo condiciones de operación óptimas con una dosis de 0.2 g, pH 8 y un tiempo de contacto de 5 min para concentraciones iniciales de colorante de 50-300 mg/L.

Miranda (2009) evaluó el tratamiento del colorante azul negro directo por medio de dos procesos, uno biológico y otro fisicoquímico, en éste último utilizaron nanomaterial de óxido de magnesio y dióxido de titanio, el proceso operó como adsorción-sedimentación, obteniendo remociones hasta 99% del color.

4. METODOLOGÍA

4.1 Etapas del sistema experimental

El procedimiento experimental planteado para este trabajo de investigación se realizó en dos etapas, como se representa en la Figura 4.1. En la primera etapa se llevo a cabo el ensamblado del sistema experimental, que consistió en realizar las pruebas preliminares, tales pruebas son necesarias para preparar cada biofiltro antes de ser alimentados con el agua residual, estas se dividen en la prueba hidráulica, la preparación del medio filtrante, el empacado de los biofiltros y la estimación del TRH. Estas pruebas se describen con más detalle en la sección 2.3. La segunda etapa consistió en evaluar el sistema experimental para el tratamiento del agua residual textil mezclada con agua residual municipal, esta evaluación se subdivide en tres etapas: La primera es el arranque, en el cual se lleva a cabo la formación de la biopelícula alimentando agua residual municipal, después sigue una aclimatación, donde se mezcla el agua residual municipal con agua residual del proceso de teñido, y por último, un seguimiento, en el cual se aplicaron tres diferentes cargas hidráulicas superficiales. Por último, se llevó a cabo el análisis e interpretación de los resultados.

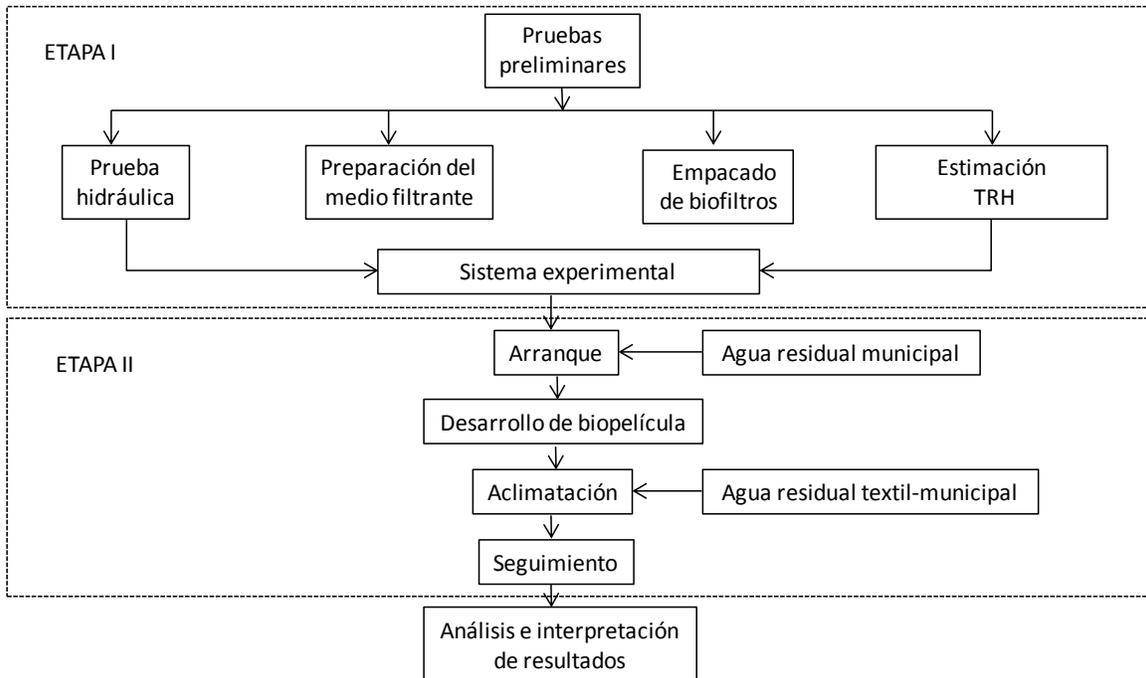


Figura 4.1 Diagrama de la metodología

4.2 Agua residual

El agua residual municipal (ARM) es proporcionada por la planta de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (PTAR IMTA) y es utilizada durante todo el proceso experimental como co-sustrato.

El agua residual de la descarga de teñido (ART) es proporcionada por la empresa Rintex S.A. de C.V., ubicada en el municipio de Jiutepec, Morelos, México. Rintex S.A. de C.V es una empresa dedicada a la elaboración de playeras y fibras de algodón; entre sus procesos de acabado se encuentra el de teñido, el cual presenta una problemática especial con los colorantes ya que, después de este proceso, su efluente presenta una concentración elevada de color. Esta descarga se vierte al alcantarillado que conduce las aguas residuales de la zona industrial a la planta de tratamiento de aguas residuales de ECCACIV (Empresa para el Control de la Contaminación de Agua en la zona de CIVAC).

Este efluente fue seleccionado para el trabajo de proyecto de tesis porque representa una problemática real de la empresa Rintex S.A. de C.V.

4.3 Descripción del sistema experimental

Consta de cuatro prototipos de biofiltración escala laboratorio, están ubicados en la planta piloto de tratamientos de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

El sistema experimental está compuesto por cuatro biofiltros empacados con turba como empaque principal, tres de estos biofiltros fueron adicionados con cantidades de nanopartículas de $(\text{TiO}_2\text{-MgO})$ que están mezcladas en proporción (50/50) en peso. El primer biofiltro está definido como el testigo o biofiltro blanco, su medio filtrante está constituido únicamente por turba, el segundo biofiltro está empacado de turba con un 5% en peso seco de nanopartículas, el tercer biofiltro contiene la turba con el 15% en peso seco de nanopartículas y el cuarto biofiltro contiene la turba con el 30% en peso seco de nanopartículas, tal como se indica en la Tabla 4.1. Los biofiltros están colocados sobre una base metálica en forma de tripié que los sostiene de forma vertical. Cada biofiltro tiene un sistema para medir pérdida de carga. La alimentación de agua residual se controla por dos bombas peristálticas Cole Parmer con cabezal doble Masterflex easy-load modelo 7518-00, utilizando manguera Masterflex número 16. El diagrama del sistema experimental se muestra en la Figura 4.2 y la instalación del sistema experimental en la Figura 4.3. Los efluentes de los biofiltros son almacenados en recipientes de vidrio, de donde se toman las muestras compuestas para el análisis de los parámetros establecidos.

4.4 Pruebas preliminares

Prueba hidráulica: Las columnas de biofiltración se llenaron con agua desde el fondo hasta la parte

superior con las válvulas y orificios cerrados y sellados. Los biofiltros permanecieron con agua durante 24 h y se verificó que no presentaran fugas de agua.

Aforo de biofiltros y determinación del volumen total de cada biofiltro: Se midió la altura y el diámetro de cada biofiltro en cm. Posteriormente, se determina el volumen total de cada biofiltro, esto se realizó llenando el biofiltro con agua y después el agua fue vaciada a una probeta que sirvió para medir el volumen de agua que contenía cada biofiltro.

Tabla 4.1 Nomenclatura de los biofiltros

| Composición del medio filtrante | Clasificación |
|---------------------------------|---------------|
| Turba | BFT |
| Turba + 5% de nanopartículas | BF5 |
| Turba + 15% de nanopartículas | BF15 |
| Turba + 30% de nanopartículas | BF30 |

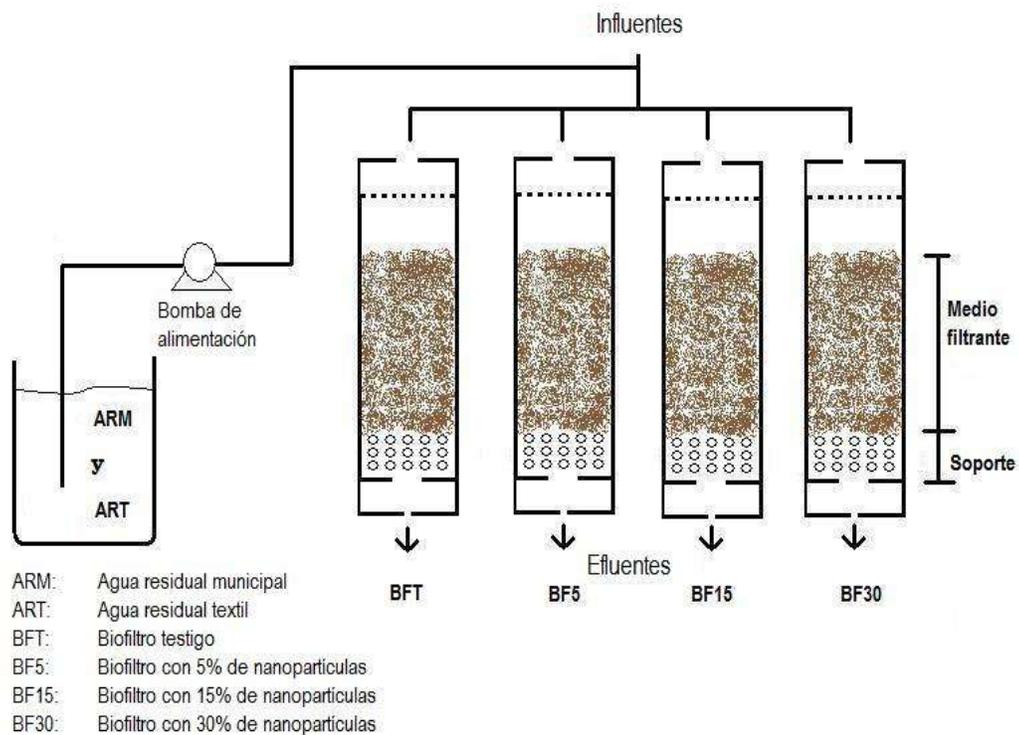


Figura 4.2 Diagrama del sistema experimental

Preparación del medio filtrante: La turba se expone al sol para disminuir la porción húmeda. Posteriormente se mide un volumen de turba de 600 ml, se determina el peso seco. Posteriormente, la turba seca se pesa y se coloca en vasos de precipitado de 1000 mL, se humedece alrededor del

60% como describe Garzón-Zúñiga (2001), esto se realiza mediante una prueba simple tomando una muestra de turba y apretándola con los puños, se dice que está húmeda al 60% si solo escurren unas cuantas gotas, después se agrega las nanopartículas en polvo de $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ en diferentes cantidades. La turba húmeda y las nanopartículas se mezclan para obtener un medio filtrante homogéneo.



Figura 4.3 Sistema experimental

Empacado de biofiltros: Los biofiltros presentan tres capas: 1) grava, 2) medio filtrante principal y 3) trozos de madera (aserrín) (Figura 4.4). La capa de grava es obtenida utilizando tamices U. S. A. standard testing sieve, de $\frac{1}{4}$ de pulgada, colocando la grava en la parte superior y se agita durante 2 min. Después se colocan 100 ml de grava tamizada al fondo de cada biofiltro; la segunda capa (turba y nanopartículas) se coloca arriba de la grava utilizando una espátula para agregarla en pequeñas cantidades, ejerciendo un pequeño golpeteo horizontal que provoca un acomodo del medio de empaque dentro del biofiltro; y finalmente, en la tercera capa se agregó el aserrín que tiene el propósito de realizar la distribución del influente sobre el medio filtrante.

Determinación de la hidrodinámica de los biofiltros: Se determinó en base a la prueba de inmersión y drenado descritas por Garzón-Zúñiga *et al.* (2003) en el anexo A2; a partir de la cual se puede calcular el tiempo teórico de residencia hidráulica (TRH) en los biofiltros.

Determinación de la carga hidráulica: Se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Carga hidráulica} = \frac{Q}{A_{MF}}$$

Donde:

Carga hidráulica ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)

Q= Caudal de alimentación ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

A_{MF} = Área del medio filtrante (m^2)

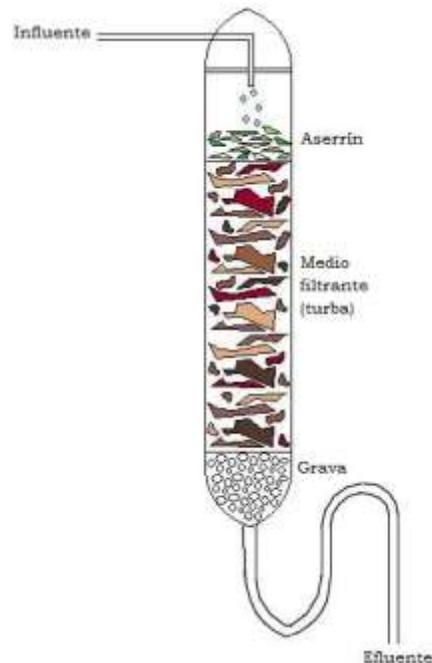


Figura 4.4 Empaque de biofiltros

4.5 Operación del sistema experimental

La alimentación del sistema se lleva a cabo de forma continua, tiene un comportamiento hidráulico descendente, provocando así que el influente percole a través del medio filtrante (por gravedad), llevándose a cabo una filtración lenta, que permita los fenómenos de absorción, adsorción, intercambio iónico y biodegradación que son los mecanismos principales de ésta tecnología (Buelna *et al.*, 1990).

Para evaluar el sistema experimental empleando un efluente de teñido y utilizando agua residual municipal como co-sustrato, se trabaja el proceso en las siguientes etapas:

Arranque: Es la primera etapa y comprende la formación de la biopelícula. Durante esta etapa, se alimentan los biofiltros con agua residual municipal (ARM) de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA.

Aclimatación: Es la segunda etapa en donde el agua residual municipal (ARM) se mezcla con el 1% de agua residual del proceso de teñido (ART).

Seguimiento: Es la última etapa y comprende la aplicación de diferentes cargas hidráulicas superficiales.

4.6 Programa y técnicas de muestreo

4.6.1 Programa

Durante el periodo de operación del sistema experimental se obtienen muestras compuestas de los efluentes de cada biofiltro, a los cuales se determinó el potencial hidrógeno (pH), la temperatura (°C), conductividad (CND), se determina la demanda química de oxígeno, nitrógeno amoniacal (N-NH₄), sólidos suspendidos totales y volátiles (SST y SSV), color verdadero (Unidades Pt-Co), nitrógeno total (NT) y nitrógeno de nitratos (N-NO₃).

La Tabla 4.2 muestra la frecuencia de cada parámetro a determinar.

Tabla 4.2 Parámetros a determinar durante el proceso experimental

| Parámetro | Arranque | Aclimatación | Seguimiento |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Frecuencia | Frecuencia | Frecuencia |
| T (°C) pH CND (μS/cm ³) N-NH ₄ (mg/L) DQO (mg/L) | Cada tercer día | Cada tercer día | Cada tercer día |
| SST y SSV (mg/L) | - | 1 vez al mes | 1 vez al mes |
| Color (Unidades Pt-Co) | - | Cada tercer día | Cada tercer día |
| NT (mg/L) N-NO ₃ (mg/L) | - - | 1 vez al mes | 1 vez al mes |

4.6.2 Técnicas analíticas

Para poder evaluar el desempeño del sistema experimental se emplean los métodos mostrados en la Tabla 4.3, los cuales están contenidos en los métodos estándares para análisis de agua potable y agua residual (APHA-AWWA-WPCF, 2005).

Tabla 4.3 Técnicas y equipo de laboratorio

| Parámetro | Método analítico | Equipo |
|--|--|---|
| Temperatura | Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 2550 | Medidor de CND, T y SDT, HACH modelo 44600 |
| pH | Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 4500 | Potenciometro HACH modelo 43800-00 |
| Conductividad eléctrica | Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 2510 | Medidor de CND, T y SDT, HACH modelo 44600 |
| Color | Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 2120 | Espectrofotómetro HACH modelo DR/2400 |
| DQO | Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 5220H8000 USEPA | Digestor HACH modelo 45600, espectrofotómetro HACH modelo DR/2400 |
| N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₃ ⁻ y NT | Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 4500 US EPA | Espectrofotómetro HACH modelo DR/2400 |
| SST y SSV | Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 2540 | Estufa y Mufla |

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta el análisis del sistema experimental, mostrando las características del agua residual empleada como influente, las condiciones de operación en las que trabajó el sistema experimental y por último el análisis de resultados obtenidos para la evaluación del sistema experimental durante un periodo de operación de 230 días.

5.1 Pruebas preliminares

El material de fabricación de los biofiltros experimentales es de acrílico transparente, tienen una altura de 30 cm y un diámetro interno de 5.6 cm, cada biofiltro tiene un volumen de 840 mL, cuentan con tres válvulas de $\frac{1}{4}$ de pulgada, ubicadas en la parte superior, inferior y a un costado inferior. La prueba hidráulica garantizó que los biofiltros no tuvieran ningún tipo de fuga en su estructura.

El medio filtrante está constituido principalmente de turba, cuyos mayores constituyentes son la lignina y la celulosa, estos resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular. La turba fue adicionada con nanopartículas de TiO_2 - MgO en polvo mezcladas con una proporción (50/50), ver Tabla 5.1. Esta mezcla de nanopartículas tienen un tamaño ≤ 8 nm y proporcionan un área superficial específica ≥ 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, básicamente tienen la finalidad de actuar como adsorbentes, proporcionando mayor área superficial en el medio filtrante, éstas quedan depositadas sobre las fibras de la turba que a su vez tiene la función de ser el soporte de la biopelícula. En estudios previos, se ha encontrado que las nanopartículas de TiO_2 son muy versátiles, pueden servir como catalizadores oxidativos y reductivos para contaminación orgánica e inorgánica, también para degradar colorantes azo fotocatalíticamente, ya sea en procesos de forma suspendida ó fijas en un material de soporte (Khataee et al., 2009, Mahvi et al. 2009). Las nanopartículas de MgO también se han utilizado para tratamiento y remoción de colorantes azo, en donde son utilizadas básicamente como adsorbentes en soluciones acuosas (Moussavi y Mahmoudi., 2009).

El empacado de los biofiltros constó de dos capas; en la parte inferior es grava (soporte) y en la parte superior la turba adicionada (medio filtrante).

Los tiempos de residencia hidráulica en los biofiltros fue estimada alrededor de 5 horas, de acuerdo a la metodología desarrollada por Garzón-Zúñiga *et al.* (2003) presentada en el anexo A2.

5.2 Características del agua residual

Durante el desarrollo de esta investigación se utilizaron dos tipos de aguas residuales, una municipal

y otra industrial. Se utilizó como agua residual municipal el agua que trata la planta de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (PTAR-IMTA), la cual contiene aguas residuales sanitarias y de comedores. Durante el experimento se caracterizó por presentar un pH 7.13 ± 0.3 , una DQO de $188 \pm 59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y N-NH_4 de $23 \pm 13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tabla 5.1 Nanopartículas agregadas a los biofiltros

| Material | Biofiltros | | | |
|---|------------|------|-------|-------|
| | Testigo | BF5 | BF15 | BF30 |
| Turba peso seco (g) | 115 | 115 | 115 | 115 |
| Nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ (g) | - | 5.76 | 17.32 | 34.74 |

El agua residual de tipo industrial derivada del proceso de teñido, fue proporcionada por la empresa Rintex S.A. de C.V, donde utiliza una mezcla de colorantes azo reactivos denominada Color Black Jack 1491, esta mezcla de colorantes proporcionan un color negro a las prendas que tiñen.

En la Tabla 5.2 se muestra el nombre de los colorantes y las concentraciones utilizadas en el proceso de teñido.

Tabla 5.2 Contenido de los colorantes empleados en el proceso de teñido según datos Rintex S. A. de C. V.

| Compuesto | Tipo de colorante | Concentración original |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| | | g/L |
| Amarillo Ciba S3R | Colorante azo reactivo | 0.61 |
| Negro ciba G | Colorante azo reactivo | 2.62 |
| Rojo ciba R | Colorante azo reactivo | 8.13 |

Una de las propiedades que hacen complicado el tratamiento para este tipo de agua residual, es que durante el proceso de teñido, además de los colorantes azo reactivos, se utilizan compuestos que ayudan a mejorar la fijación del colorante, tales compuestos son: el dimetil polioxietileno, dispersión polimérica acuosa, ácido policarboxílico en solución acuosa, sal y carbonato de sodio, resultando un agua residual compleja y de difícil tratabilidad.

Las características del agua residual del proceso de teñido presentaron un pH de 9.78 ± 0.2 , una DQO de $5273 \pm 353 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, y color de 143825 ± 1349 Unidades Pt-Co.

Las características de la mezcla de agua residual municipal-textil se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Caracterización del agua residual mezclada municipal-textil

| Parámetro | ARM-ART |
|--------------------------|------------|
| pH | 7.91±0.3 |
| Conductividad(μS/cm) | 2068±222 |
| Temperatura (°C) | 25±1.6 |
| DQO (mg/L) | 226±62 |
| N-NH ₄ (mg/L) | 29.6±9.2 |
| Color (U Pt-Co) | 1283±365.2 |

5.3 Condiciones de operación

Una condición de operación fundamental en este tipo de tecnología es la carga hidráulica superficial, donde se establece que estos sistemas no convencionales trabajan mejor a una carga hidráulica superficial no mayor a $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (Garzón-Zúñiga, 2005). Durante el periodo experimental se trabajó con cargas hidráulicas superficiales de 0.4, 0.2 y $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, según la etapa de operación experimental. En la Tabla 5.4 se muestra las condiciones de operación establecidas durante el periodo experimental.

Inicialmente, para el arranque del sistema experimental con agua residual municipal, el cual duró 48 días, se utilizó un caudal de alimentación de $0.69 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$), el cual proporciona una carga hidráulica superficial de $0.42 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Posteriormente, utilizando la misma carga hidráulica que en el arranque, se inició la alimentación con una mezcla de agua residual municipal y textil por un periodo de 100 días. Después de haber aclimatado la biopelícula a la presencia de agua residual textil, se cambió la carga hidráulica superficial a 0.2 y $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

Tabla 5.4 Condiciones de operación

| Proceso | Evolución del sistema experimental | | | |
|---|------------------------------------|------------------|------------------|-----|
| | Arranque | Aclimatación | Seguimiento | |
| Agua residual | Municipal | Municipal-textil | Municipal-textil | |
| Periodo de operación (días) | 48 | 100 | 38 | 38 |
| Carga hidráulica superficial ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.1 |

5.4 Monitoreo de parámetros experimentales

5.4.1 Parámetros de campo

Durante el arranque alimentando agua residual municipal, el comportamiento del pH permanece en el intervalo de valores neutros a los básicos, que van de 6 hasta 7.8. El biofiltro testigo presentó pH similar al influente, en el biofiltro con 5% de nanopartículas el pH aumentó un poco, pero los biofiltros con el 15% y 30% de nanopartículas mostraron un pH elevado, que van desde 9 hasta 10.

Cuando se inició la alimentación con la mezcla de agua residual textil con municipal, la adición del agua residual de teñido aportó un ligero aumento del pH en el influente, esto ocasionó que el pH del biofiltro testigo y del biofiltro con 5% de nanopartículas también presentara un ligero aumento. Para los biofiltros con 15% y 30% de nanopartículas, después de 30 días operando con esta condición, mostraron una ligera disminución de pH con respecto al mostrado durante el arranque. Con el cambio de la carga hidráulica superficial a 0.2 y 0.1 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ME} \cdot \text{d}^{-1}$, los pH mostrados en el sistema experimental se mantuvieron más constantes. Por ejemplo, el biofiltro testigo y el biofiltro con 5% de nanopartículas mantienen un pH entre 7.7 y 8.0, mientras que los biofiltros con 15 y 30% de nanopartículas presentaron pH entre 8.1 y 8.4.

El comportamiento de la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos totales tienen una relación entre sí, la conductividad eléctrica medida en el sistema experimental indica que los biofiltros con mayor cantidad de nanopartículas proporcionaron mayor concentración de la conductividad eléctrica en sus efluentes, y que varió un poco durante el transcurso del tiempo experimental. En este sistema experimental no existen remociones significativas de estos parámetros.

La temperatura se mantuvo constante durante el arranque, con temperaturas que oscilaron entre los 25 y 30 °C, teniendo un promedio de 28°C. Esta temperatura mostrada durante el arranque es idónea para el desarrollo de microorganismos mesofílicos que se desarrollan en los procesos biológicos y que llevan a cabo la formación de la biopelícula (Metcalf y Eddy, 2003). Durante el transcurso de las siguientes condiciones de operación, aunque las temperaturas del sistema experimental disminuyeron un poco, se mantuvieron por arriba de los 22°C, lo que favoreció la permanencia de la biopelícula.

A continuación en la Tabla 5.5 se presenta el resumen de los parámetros de campo que se realizaron para el seguimiento del sistema experimental, en donde se presenta las condiciones de operación, el pH, la conductividad eléctrica y temperatura del influente y efluente de cada biofiltro experimental. En este caso, los efluentes de los biofiltros están representados por la proporción de nanopartículas presentes en el medio filtrante.

La descripción de los parámetros de campo del sistema experimental se muestra en el anexo A3.

Tabla 5.5 Resumen de los valores promedio de los parámetros de campo del sistema experimental

| Condiciones de operación | | pH | Conductividad ($\mu\text{S/cm}$) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) |
|---|-----------|---------|------------------------------------|------------------------------------|
| (CHS=0.4m ³ ·m ⁻² d ⁻¹) Arranque | Influente | 7.1±0.4 | 597±147 | 28±1 |
| | Testigo | 7.2±0.6 | 467±77 | 28±1 |
| | 5% | 7.9±0.4 | 549±95 | 28±1 |
| | 15% | 8.9±0.8 | 848±250 | 28±1 |
| | 30% | 9.5±0.6 | 877±209 | 28±1 |
| (CHS=0.4m ³ ·m ⁻² d ⁻¹) Alimentación municipal-textil | Influente | 7.9±0.3 | 2068±222 | 28±2 |
| | Testigo | 8.0±0.3 | 1798±324 | 28±2 |
| | 5% | 8.3±0.3 | 1775±359 | 28±2 |
| | 15% | 8.4±0.3 | 1859±305 | 28±2 |
| | 30% | 9.3±0.4 | 1942±443 | 28±2 |
| (CHS=0.2 m ³ ·m ⁻² d ⁻¹) Alimentación municipal-textil | Influente | 7.9±0.3 | 2055±98 | 24±1 |
| | Testigo | 7.8±0.2 | 1892±268 | 24±1 |
| | 5% | 7.9±0.1 | 1869±259 | 24±1 |
| | 15% | 8.1±0.1 | 1823±276 | 24±1 |
| | 30% | 8.4±0.1 | 1885±309 | 24±1 |
| (CHS=0.1 m ³ ·m ⁻² d ⁻¹) Alimentación municipal-textil | Influente | 7.7±0.1 | 1947±292 | 25±1 |
| | Testigo | 7.7±0.2 | 1923±332 | 25±1 |
| | 5% | 8.0±0.2 | 1948±345 | 25±1 |
| | 15% | 8.1±0.1 | 1921±342 | 25±1 |
| | 30% | 8.3±0.1 | 1905±333 | 25±1 |

5.4.2 Nitrógeno amoniacal (N-NH₄)

Como se muestra en la Figura 5.1, durante la evolución del sistema experimental fue analizada la remoción de N-NH₄

Durante el arranque del sistema, entre los días 1 al 41 se observan remociones variables, esto pudo deberse a los procesos de adsorción y absorción propios de un sistema de biofiltración en cama orgánica. A partir del día 43 la remoción de N-NH₄ en todos los biofiltros tienden a ser constantes y mayores del 90%, lo cual sugiere que la degradación del N-NH₄ se realiza por medio de la formación de biopelícula en cada uno de los biofiltros.

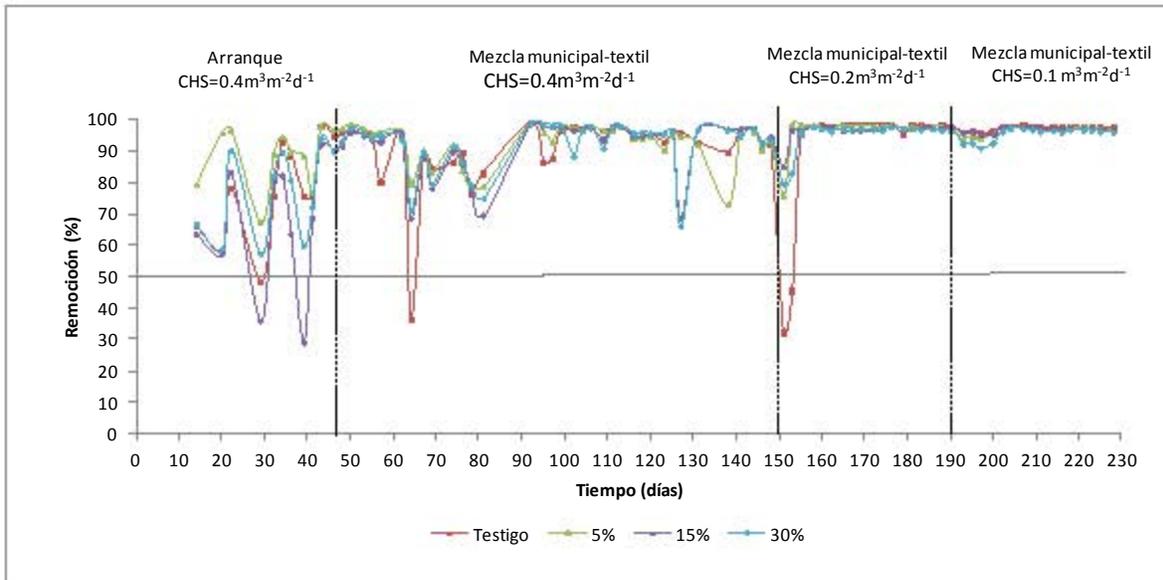


Figura 5.1 Remoción de nitrógeno amoniacal

A partir del día 48 se cambia la alimentación de agua residual municipal a la mezcla de agua residual textil con municipal, en donde los biofiltros con 5, 15 y 30% de nanopartículas muestra una remoción constante mayor de 90% hasta el día 62, pero el biofiltro testigo muestra el día 57 una remoción de 80%. A partir del día 91 y hasta el día 148, los biofiltros mantienen remociones mayores de 85%, a excepción del día 127 los biofiltros con 15% y 30% de nanopartículas exhiben una remoción de 69 y 66%, respectivamente, también el día 138 el biofiltro con 5% de nanopartículas registra una remoción de 73%, que es baja de acuerdo a las mostradas en los días anteriores, lo que podría sugerir que en la biopelícula de estos biofiltros se realiza una descomposición de algunos colorantes presentes en el agua residual que está ocasionando mayor concentración de N en forma de NH₄.

Con el cambio de la carga hidráulica superficial a 0.2 m³·m⁻² d⁻¹, durante los primeros 6 días, los biofiltros mostraron remociones menores a 90%, incluso el biofiltro testigo registra el día 151 y 153 una remoción de 32 y 46%, respectivamente. Posteriormente, a partir del día 155, los biofiltros volvieron a obtener remociones mayores de 90%, inclusive a una carga hidráulica de 0.1 m³·m⁻² d⁻¹, los biofiltros siguieron mostrando remociones mayores de 90% hasta el final del periodo de operación.

También se realizaron análisis de N-NO₃ y de NT al final de cada etapa de operación como una manera indirecta de verificar la acción microbiológica en el sistema experimental, por ejemplo, el último día de operación en el arranque del sistema, el BFT muestra una concentración de 10 mg N-NO₃/L, en tanto el BF5, BF15 y el BF30 muestran concentraciones de 11, 9, 9 mg N-NO₃/L. Para el NT, el influente presentó una concentración de 26 mg N/L y los efluentes mostraron concentraciones

de 16, 17, 17 y 16 mg N/L para el BFT, BF5, BF15 y BF30, respectivamente. Con la alimentación de la mezcla de agua residual textil-municipal y operando al final de la CHS de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, la concentración de N-NO_3 mostrada en cada biofiltro fue de 10, 10, 16 y 5 mg $\text{N-NO}_3/\text{L}$ para el BFT, BF5, BF15 y BF30, respectivamente. En cuanto al NT, el influente mostró una concentración de 33 mg N/L, mientras el BFT presentó una concentración de 23 mg N/L y el BF5, BF15 y BF30 presentaron concentraciones de 24, 25 y 25 mg N/L, respectivamente.

Los resultados sugieren que durante los diferentes periodos experimentales, se ha desarrollado una población heterogénea de microorganismos que realiza actividad biodegradable para el tratamiento de un efluente de aguas residuales municipales en combinación con agua residual del proceso de teñido.

5.4.3 Sólidos suspendidos totales y volátiles

En pruebas para SST y SSV realizadas el día de operación 48, que representa la etapa final del arranque en el sistema experimental, como se muestra en la Figura 5.2, el influente presenta una concentración de 47 mg SST/L, el efluente de biofiltro testigo presentó una concentración de 12 mg SST/L, el BF5 de 13 mg SST/L, el BF15 de 13 mg SST/L y el BF30 de 14 mg SST/L. Para el caso de los SSV, la concentración en el influente es de 44 mg SSV/L, del biofiltro testigo fue de 12mg SSV/L, el BF5 de 9 mg SSV/L, el BF15 de 10 mg SSV/L y el BF30 de 6 mg SSV/L.

El día de operación 148, que representa el cambio de una carga hidráulica de 0.4 a $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ alimentando el agua residual mezclada municipal-textil, como se representa en la Figura 5.3, el influente presentó 53 mg SST/L, y se obtuvieron en los efluentes concentraciones de 6, 6, 4 y 8 mg SST/L del testigo, BF5, BF15 y BF30, respectivamente. Para los SSV, el influente presentó 36 mg SSV/L, y en los efluentes se presentaron concentraciones de 4, 5, 3 y 3 mg SSV/L del testigo, BF5, BF15 y BF30, respectivamente.

Estos resultados comprueban que el tratamiento por medio de biofiltros percoladores empacados con material orgánico, tienen la ventaja de producir baja cantidad de biomasa en sus efluentes y de SST.

5.4.4 Remoción de DQO en el sistema experimental

La Figura 5.4 muestra el comportamiento y remoción de materia orgánica medida como DQO en el biofiltro testigo.

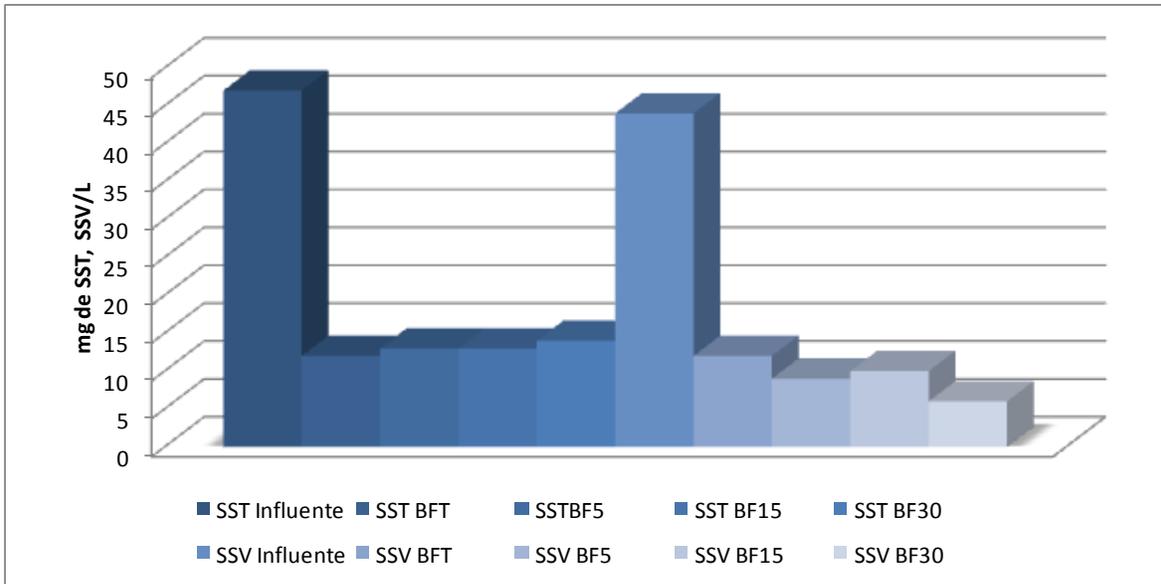


Figura 5.2 Sólidos suspendidos totales y volátiles al final del arranque en el sistema experimental

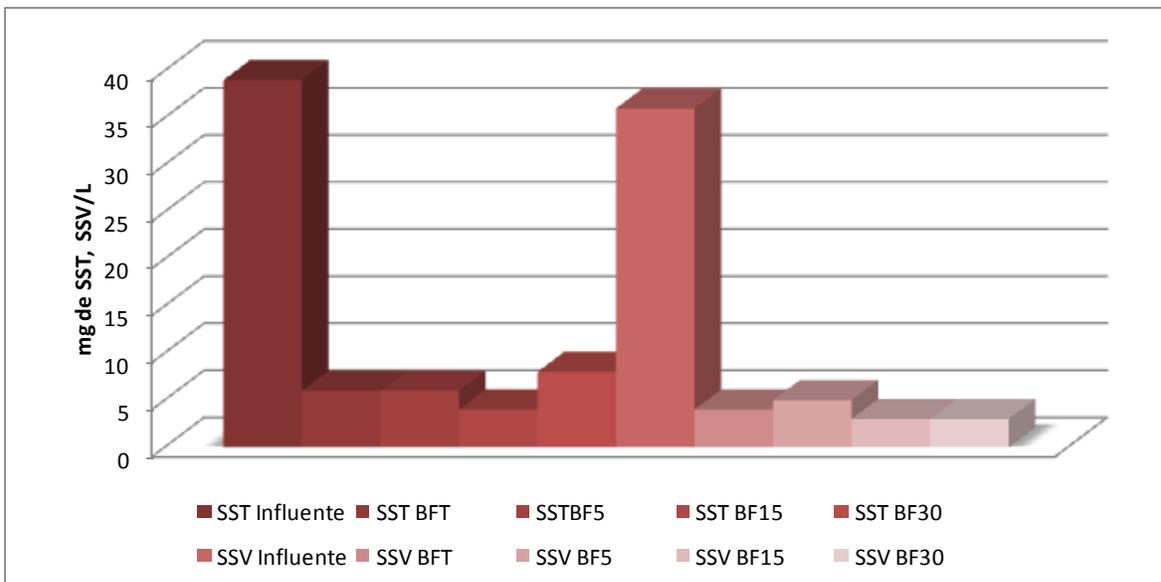


Figura 5.3 Sólidos suspendidos totales y volátiles en la alimentación de la mezcla municipal-textil

De la Figura 5.4, se puede notar que durante el arranque, la remoción de DQO se presenta más estable a partir del día 41, obteniendo una remoción promedio de $84\% \pm 11\%$ entre el día 41 al 48, esto sugiere que existe actividad microbiológica que asimila los compuestos del agua residual y por consecuencia que se ha desarrollado la biopelícula.

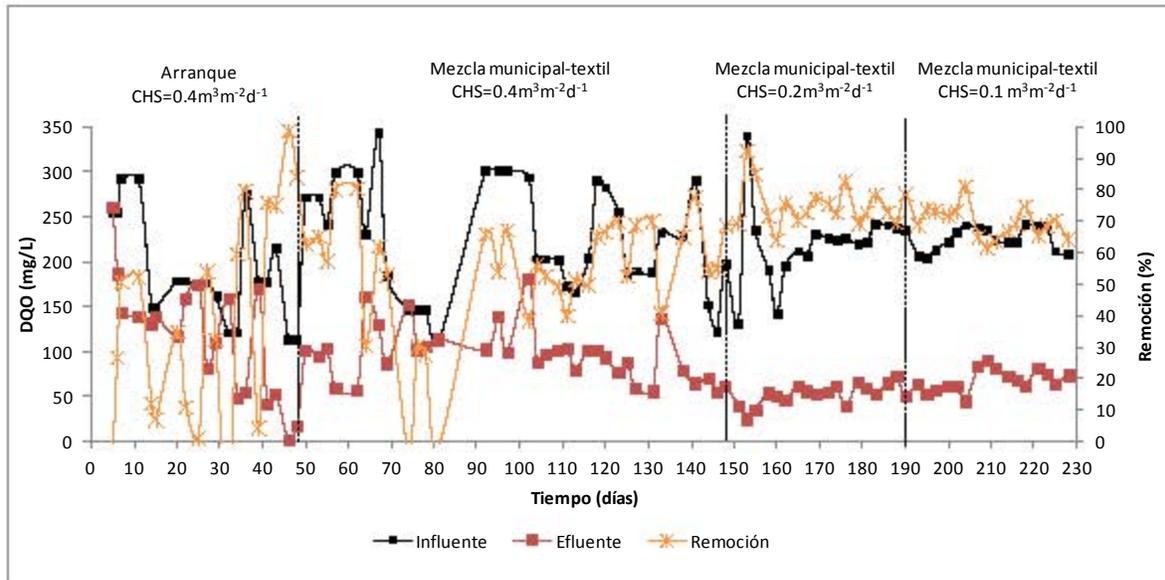


Figura 5.4 Remoción de materia orgánica en biofiltro testigo

A partir del día 48, se inicia la alimentación de agua residual mezclada municipal-textil, mostrando este biofiltro remociones de DQO entre 58 y 81% del día de operación 48 al 62. A partir del día 62 se presentan remociones bajas, no mostrando remoción alguna el día 81. Debido a un problema con la bomba de alimentación, se volvió a alimentar agua residual municipal por un periodo de 10 días. Posteriormente, a partir del día 90 se vuelve a la alimentación del agua residual mezclada municipal-textil obteniendo el día 92 una remoción de DQO de 66%. A partir del día 111 hasta el 148, este biofiltro presenta remociones de DQO más uniforme, teniendo una remoción promedio de $60\% \pm 11\%$ durante este periodo de operación.

Como se representa en la Figura 5.5, se muestra una superficie variable durante el tiempo de operación a una carga hidráulica de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, que abarca desde el inicio experimental hasta el día 148, al cambiar la carga hidráulica superficial de 0.4 a $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ durante 38 días de operación, se logra establecer una remoción de DQO más uniforme, mostrando los picos más altos de la superficie con un promedio de remoción de $75\% \pm 7\%$, lo cual representa la mejor remoción obtenida durante esa condición de operación. Posteriormente, se cambió la carga hidráulica superficial a $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ por un periodo igual que el anterior, teniendo una superficie menos variable y en donde el promedio de remoción mostrado por el biofiltro testigo es de $70\% \pm 5\%$. Lo que indica que durante el tiempo de operación de estas CHS, el biofiltro testigo mostró mejor rendimiento a una carga hidráulica de 0.2 y ligeramente menor con $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

La Figura 5.6 muestra el comportamiento y remoción de la materia orgánica medida como DQO en el biofiltro con turba y 5% de nanopartículas.

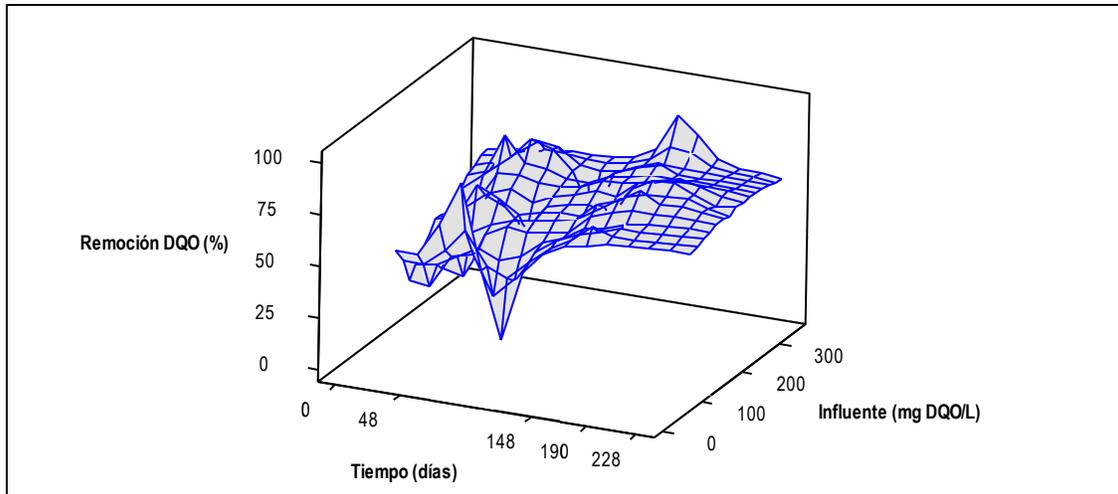


Figura 5.5 Variación de la remoción de DQO en biofiltro testigo con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y la DQO del influente

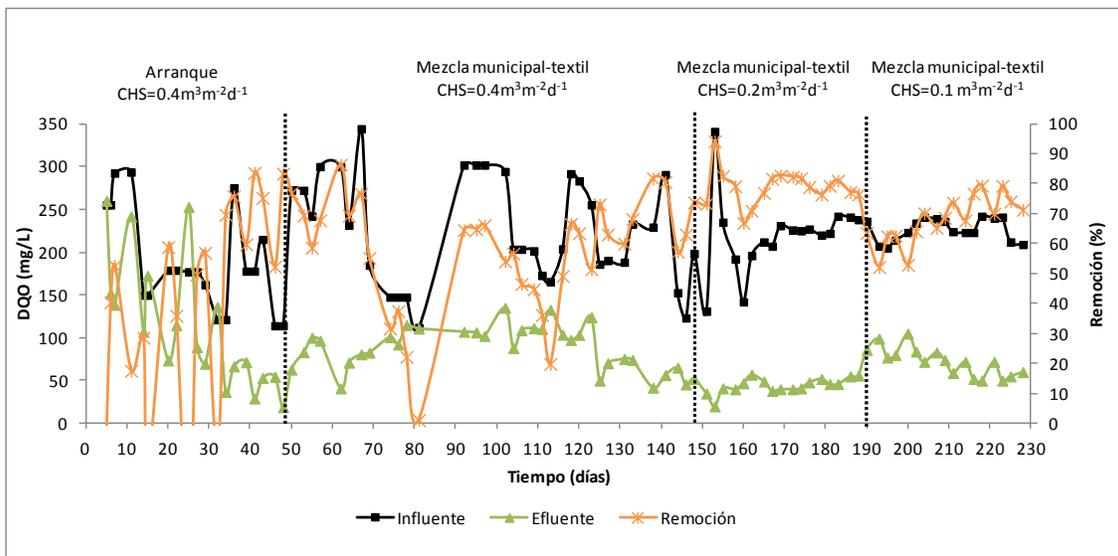


Figura 5.6 Remoción de materia orgánica en el biofiltro con 5% de nanopartículas

De la Figura 5.6 se observa que durante el arranque, este biofiltro presentó una remoción más uniforme a partir del día 34, obteniendo una remoción promedio entre el día 34 y el 48 de $71\% \pm 12\%$. Lo que sugiere que se ha desarrollado una biopelícula estable en el biofiltro.

Quando se inicio la alimentación de agua residual mezclada municipal-textil, el biofiltro con 5% de nanopartículas presenta una remoción promedio de $74\% \pm 9\%$ entre los días de operación 48 al 67, pero después del día 67 y hasta el día 81 sus remociones bajaron hasta cero, debido al descontrol

de la bomba de alimentación que provocó una sobresaturación del medio filtrante, por lo que durante 10 días se volvió alimentar solo agua residual municipal. Se regresó a la alimentación de la mezcla municipal-textil a partir del día 91, donde se obtuvo el día 92 una remoción de DQO de 65%. Durante el día 97 al 113, este biofiltro vuelve a mostrar una adaptación al agua residual, lo que provocó una remoción baja de DQO con un promedio de $46\% \pm 15\%$. Sin embargo, a partir del día 116 hasta el cambio de carga hidráulica que es el día 148, el biofiltro presenta una asimilación del agua residual mezclada y obtiene una remoción promedio de $62\% \pm 10\%$, lo que sugiere la aclimatación de la biomasa al agua residual mezclada.

Como se logra apreciar en la Figura 5.7, al cambiar la carga hidráulica superficial a $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a partir del día 148, se obtiene una superficie más estable mostrando mejores resultados, registrando una remoción promedio de $79\% \pm 6\%$ durante los 38 días de la carga hidráulica aplicada. Posteriormente, se cambió la carga hidráulica a una tasa de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a partir del día 190 por un periodo igual de 38 días, obteniendo una remoción promedio para este biofiltro de $68\% \pm 8\%$ y mostrando una superficie estable. En este caso, la condición de operación que registro mejores remociones fue a una carga hidráulica de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

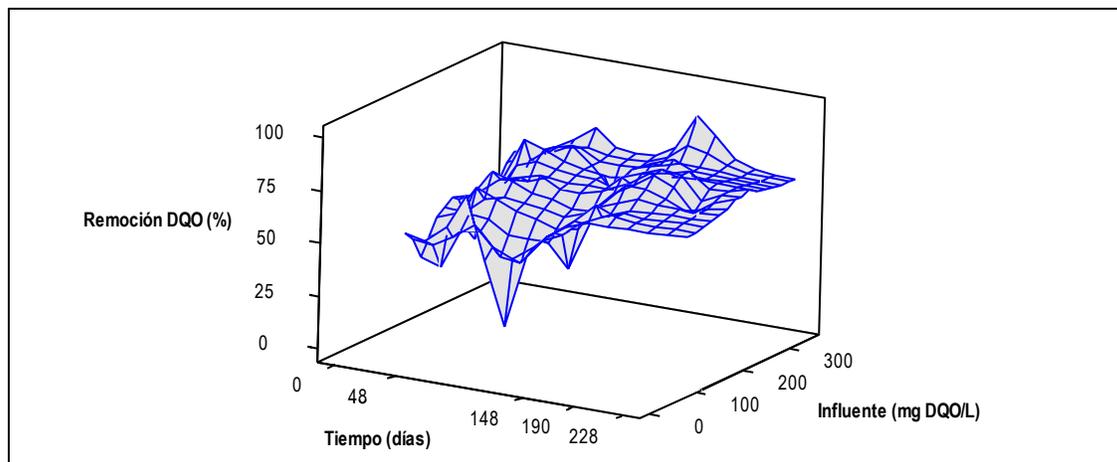


Figura 5.7 Variación de la remoción de DQO en biofiltro con 5% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y la DQO del influente

La Figura 5.8 muestra el comportamiento y remoción de materia orgánica medida como DQO para el biofiltro con turba y 15% de nanopartículas.

Como se logra ver en la Figura 5.8, durante el arranque experimental este biofiltro con 15% de nanopartículas mostró una remoción de DQO más uniforme a partir del día 41, y del día 41 al 48 obtuvo una remoción promedio de $66\% \pm 13\%$, este resultado sugiere la formación y desarrollo de biomasa en el medio filtrante utilizando agua residual municipal como sustrato.

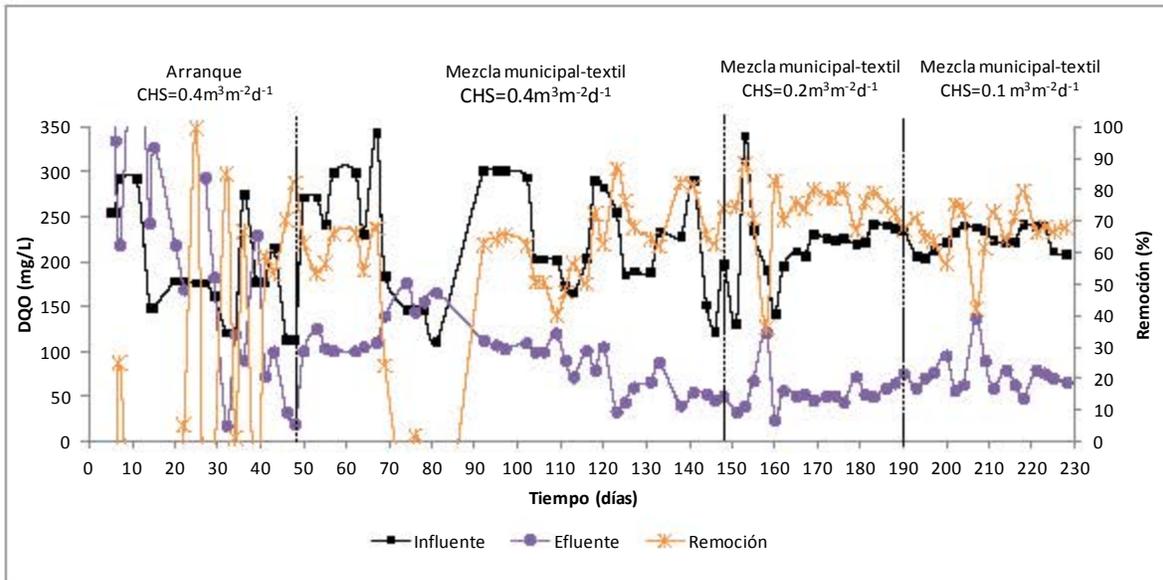


Figura 5.8 Remoción de materia orgánica en el biofiltro con 15 % de nanopartículas

Para realizar la aclimatación de la biomasa formada a un efluente de agua residual de teñido, a partir del día 48 se inició la alimentación de la mezcla de agua residual municipal-textil mostrando hasta el día 67 una remoción promedio de $61\% \pm 6\%$, pero a partir del día 67 tiende a disminuir la capacidad de remoción mostrada, y el día 81 no presentó remoción alguna debido al problema con la bomba de alimentación, por lo que se aplicó de nuevo la alimentación de agua residual municipal durante 10 días para la recuperación de la biomasa en el medio filtrante. Una vez recuperado el medio filtrante se alimenta la mezcla de agua residual municipal-textil, lo cual mostró que del día 92 al 102 presentara remociones alrededor de 65%, pero a partir del día 102 hasta el 109 vuelve a mostrar cierta disminución que puede atribuirse de nuevo a la adaptación de la biomasa a la mezcla de agua residual, presentando una remoción de 40% el día 109. Una vez adaptada la biomasa a la mezcla de agua residual se obtuvo una remoción promedio de $66\% \pm 13\%$ entre el día 109 al 148.

A partir de la aplicación de la carga hidráulica superficial a $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ entre el día 148 y 190, como se muestra en la Figura 5.9, la superficie que muestra la remoción del biofiltro con 15% de nanopartículas se muestra menos variable en comparación con la superficie mostrada en el periodo anterior con la carga hidráulica de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, registrando una remoción promedio de $74\% \pm 11\%$. Al cambiar la carga hidráulica a $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, a partir del día 190, el biofiltro mostró una superficie estable, obteniendo una remoción promedio de $67\% \pm 8\%$.

La Figura 5.10 muestra el comportamiento y remoción de materia orgánica medida como DQO para el biofiltro con turba y 30% de nanopartículas.

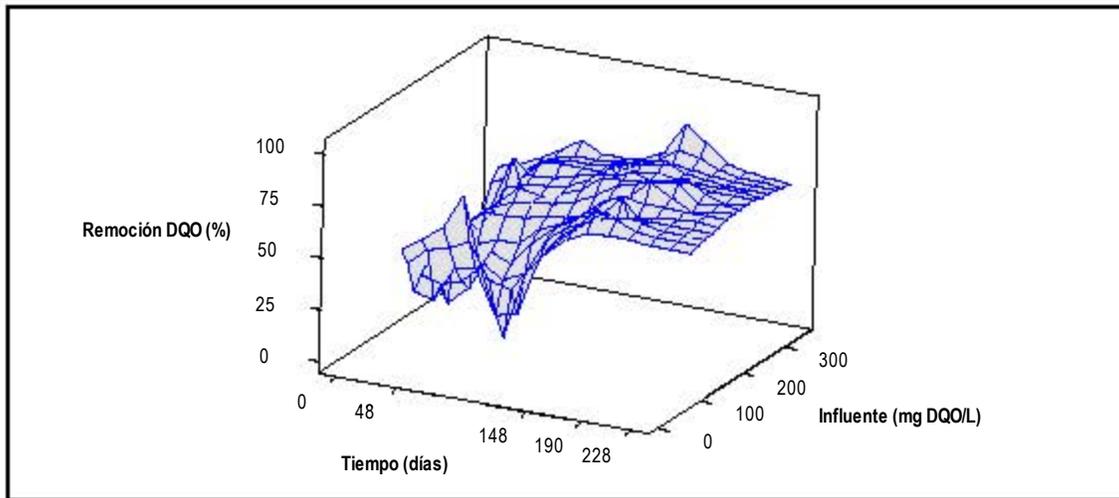


Figura 5.9 Variación de la remoción de DQO en biofiltro con 15% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y la DQO del influente.

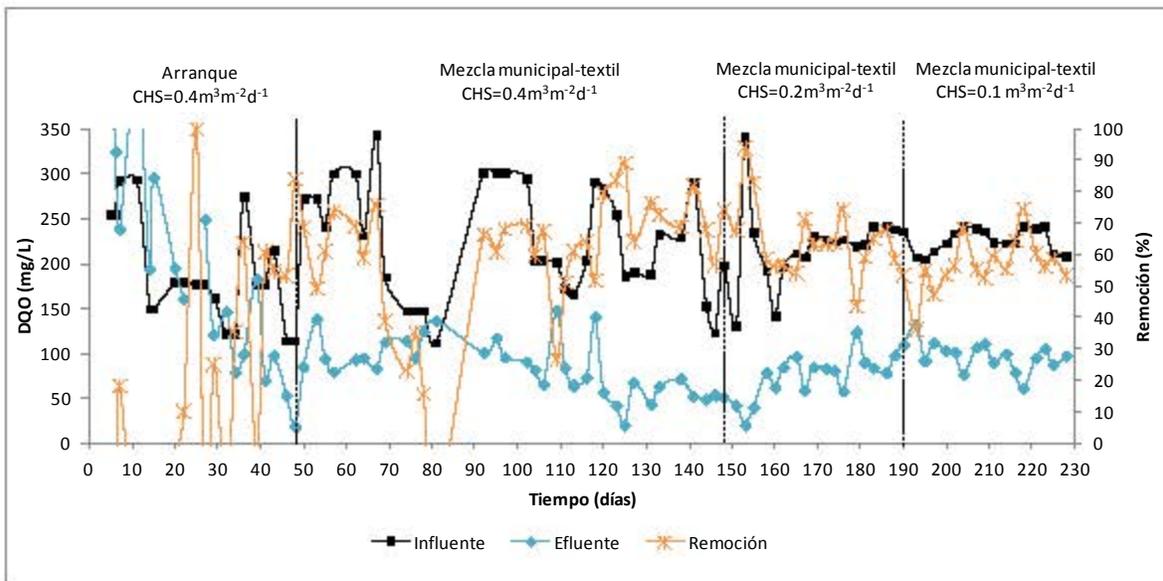


Figura 5.10 Remoción de materia orgánica en el biofiltro con 30% de nanopartículas

En el periodo de arranque, este biofiltro mostró una remoción promedio de $63\% \pm 14\%$ a partir del día 41 hasta el día 48. Una vez alcanzada una remoción estable y mayor del 50%, se inició con la alimentación de agua residual mezclada municipal-textil a partir del día 48, mostrando una remoción promedio de $65\% \pm 9\%$ hasta el día 67, pero después de este día, se presentaron remociones menores de 50% y no presentó remoción alguna el día 81 debido al problema con la bomba de alimentación. Después de recuperar el medio filtrante alimentando agua residual municipal, se obtuvo una remoción cerca de $70\% \pm 4\%$ entre el día 92 al 106. El biofiltro exhibe cierta disminución

después de este día, mostrando el día 109 una remoción de 27%. Una vez adaptada la biomasa del medio filtrante a la mezcla de agua residual, el biofiltro se recuperó obteniendo una remoción promedio de $69\% \pm 16\%$ del día 109 hasta el cambio de carga hidráulica superficial.

Con el cambio de la carga hidráulica a $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a partir del día 148 hasta el día 190, como se logra ver en la Figura 5.11, se obtiene la superficie más estable, donde la remoción promedio mostrada por este biofiltro es de $65\% \pm 12\%$. Posteriormente, al cambiar la carga hidráulica a $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, aunque el biofiltro mostró menor capacidad para remover materia orgánica, la superficie se mantiene estable, obteniendo a partir del día 190 hasta el final del periodo de operación, una remoción promedio de $57\% \pm 8\%$.

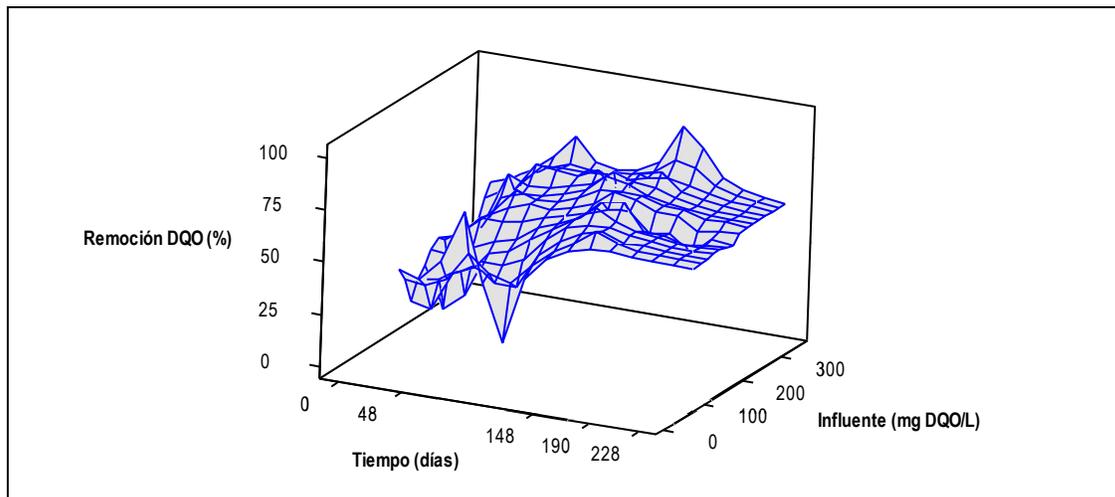


Figura 5.11 Variación de la remoción de DQO en biofiltro con 30% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y la DQO del influente

5.4.4.1 Observaciones generales sobre la remoción de DQO

En el arranque del sistema experimental y después de 30 días de operación, cada biofiltro empezó a mostrar una eficiencia mayor de 50% en la remoción de DQO, lo que indica el desarrollo heterogéneo de microorganismos que conforman la biopelícula del medio filtrante encargada de la biodegradación de algunos compuestos provenientes en el agua residual.

Una vez iniciada la alimentación del agua residual textil mezclada con agua residual municipal, después de operar constantemente durante 32 días, se presentó un problema con la bomba de alimentación el día de operación 80 que provocó la sobresaturación y desequilibrio del sistema experimental, este desequilibrio afectó a los biofiltros ya que en este tipo de tecnología los microorganismos permanecen en estado estacionario al establecer un equilibrio entre la carga de

contaminantes y el crecimiento de las diferentes poblaciones de microorganismos (Garzón-Zúñiga, 2005), por lo que del día 81 hasta el día 91 se volvió a aplicar la alimentación de agua residual municipal con la carga hidráulica superficial establecida durante ese periodo, lo cual permitió recuperar la biomasa y por lo tanto la capacidad del medio filtrante para remover DQO con eficiencias mayores de 50% en todos los biofiltros.

Como se nota en la Tabla 5.6, una vez estabilizado el sistema experimental, la remoción de DQO mostró que durante el arranque y seguimiento a cargas hidráulica de 0.2 y 0.1 m³·m⁻² d⁻¹, los biofiltros con 15 y 30% de nanopartículas presentaron menor remoción de DQO que el biofiltro con 5% de nanopartículas. Esto podría deberse a que las nanopartículas también han demostrado tener actividad bioactiva (Tiwari *et al.*, 2008), es decir, pueden causar lisis celular, lo cual evita el crecimiento microbiológico y por lo tanto afecta la biopelícula encargada de degradar la materia orgánica y compuestos contaminantes provenientes en el agua residual.

Tabla 5.6 Resumen de las remociones de DQO promedio durante el arranque, aclimatación y seguimiento del sistema experimental.

| Etapa | Carga hidráulica superficial (m ³ ·m ⁻² d ⁻¹) | Periodo (días) | Remoción promedio (%) | | | |
|--------------|---|----------------|-----------------------|-------|-------|-------|
| | | | Testigo | BF5 | BF15 | BF30 |
| Arranque | 0.4 | 41-48 | 84±11 | 74±14 | 66±13 | 63±14 |
| Aclimatación | 0.4 | 92-148 | 58±11 | 59±14 | 64±12 | 67±13 |
| Seguimiento | 0.2 | 151-188 | 75±7 | 79±6 | 74±11 | 65±12 |
| | 0.1 | 190-228 | 70±5 | 68±8 | 67±8 | 57±8 |

+

5.4.5 Remoción de color en el sistema experimental

La medición de color en unidades Pt-Co se realizó una vez agregada el agua residual del proceso de teñido, la cual inició a partir del día de operación 48.

La Figura 5.12 muestra el comportamiento y remoción de color en el biofiltro testigo.

Como se logra ver en la Figura 5.12, una vez iniciada la alimentación de la mezcla de agua residual, el color mostrado en el efluente del biofiltro al inicio de la alimentación es de 309 Unidades Pt-Co, lo que representa una remoción de 78%, pero con el transcurso del tiempo, el medio filtrante se comienza a saturar y resulta un efluente con mayor concentración de color que al inicio de la alimentación, provocando que exhiba una remoción de 12% el día 60. Sin embargo, a partir del día 62 el efluente de este biofiltro comienza a mostrar concentraciones de color estables con tendencia ascendente, aunque el día 81 obtuvo una remoción de 54%, este comportamiento se vio interrumpido por una falla en la bomba de alimentación provocando la sobresaturación del medio

filtrante. Para recuperar el medio filtrante se procedió alimentar agua residual municipal por un periodo de 10 días, recuperando el medio y obteniendo el día de operación 92 una remoción de color de 83%. Al igual que como ocurrió al inicio de la alimentación de la mezcla de agua residual municipal-textil, se presentó una saturación del medio, mostrando el día 111 una remoción de 17%. Después de este día el biofiltro volvió a presentar una recuperación, mostrando una remoción promedio de $46\% \pm 14\%$ hasta el día 148.

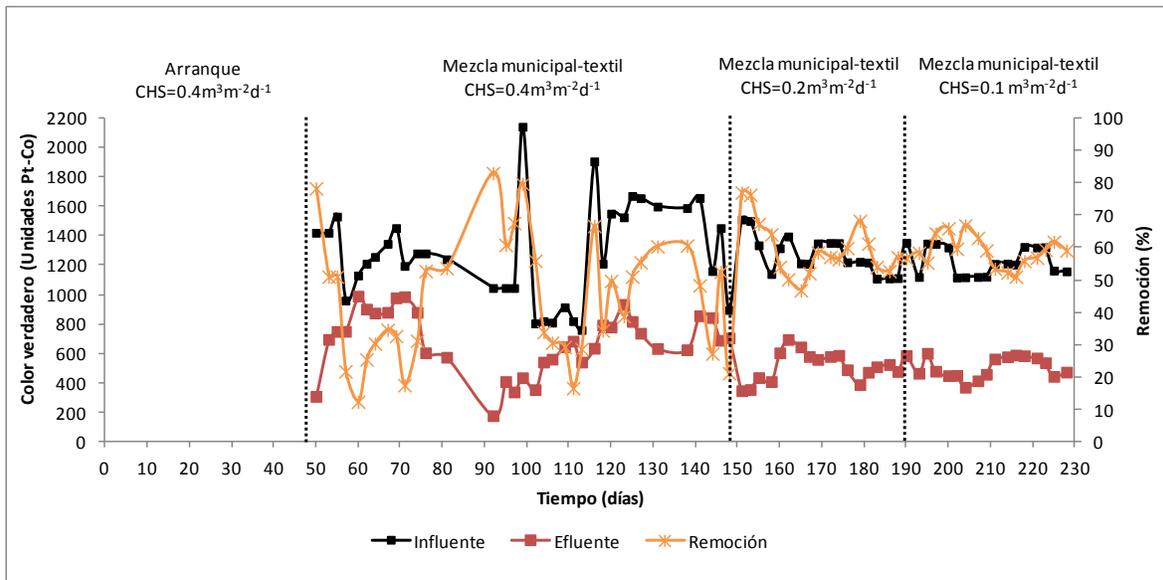


Figura 5.12 Remoción de color en el biofiltro testigo

Como se logra ver en la Figura 5.13, a partir del día 48 hasta el 148, donde se inicia la alimentación de la mezcla de agua residual textil con municipal a una carga hidráulica de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, la superficie mostrada es muy variable. Con el cambio a una carga hidráulica superficial de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ entre el día 148 al 190, el biofiltro mostró una superficie estable, resultado de remociones de color constantes en comparación a los exhibidos en la etapa anterior, obteniendo en promedio una remoción de color de $60\% \pm 9\%$. Posteriormente, con el cambio a una carga hidráulica a $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, se sigue mostrando una superficie estable, resultando un comportamiento constante del biofiltro para remover color, con un promedio de $59\% \pm 4\%$.

La Figura 5.14 muestra el comportamiento y remoción de color en el biofiltro con turba y 5% de nanopartículas

La remoción de color mostrada en el efluente del biofiltro con 5% de nanopartículas disminuyó durante un periodo de 9 días una vez iniciada la alimentación de la mezcla de agua residual municipal con textil, debido a la saturación gradual del medio, provocando que el biofiltro exhibiera

una remoción de 23% el día 57, pero empieza a mostrar una tendencia ascendente hasta el día 81, mostrando una remoción de 63%. Después del día 81, se alimentó agua residual municipal como en el arranque del sistema, debido a una falla en la bomba de alimentación, obteniendo el día de operación 92 una remoción de 87%. Ahora el proceso de saturación del medio duró 19 días de operación, mostrando el día 111 una remoción de 7%. Sin embargo, a partir del día 111 hasta el 148 el biofiltro se recuperó, teniendo durante ese periodo una remoción promedio de $45\% \pm 17\%$.

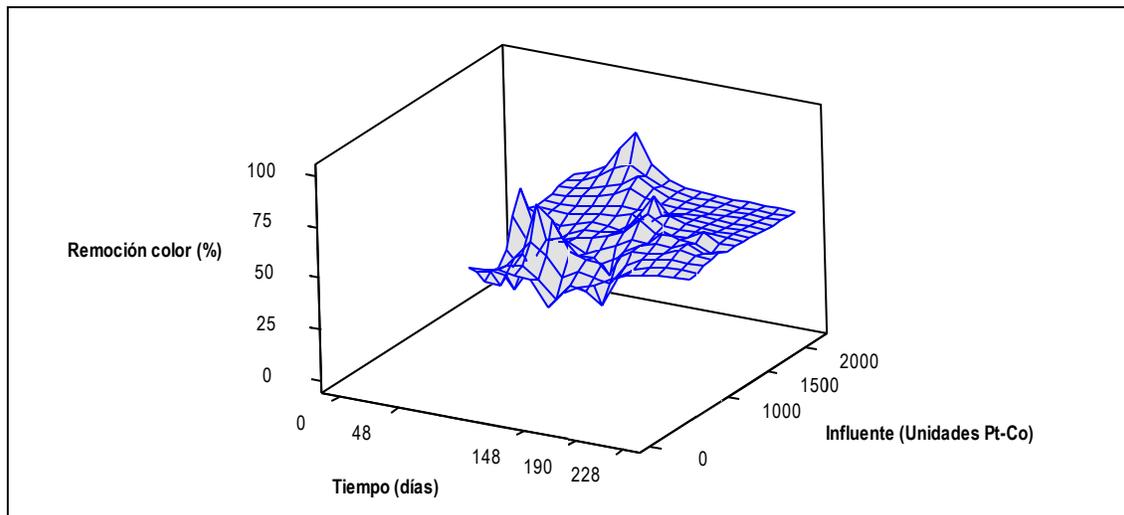


Figura 5.13 Variación en la remoción de color en el biofiltro testigo con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y color del influente

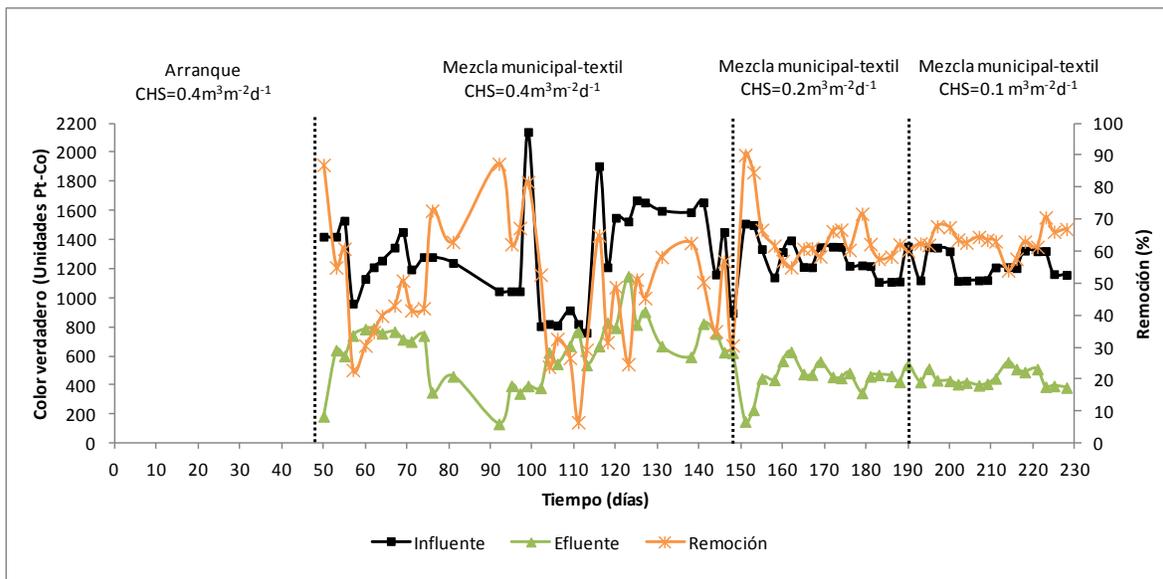


Figura 5.14 Remoción de color en el biofiltro con 5% de nanopartículas

Una vez cambiada la carga hidráulica superficial a $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a partir del día de operación 148, como se nota en la Figura 5.15, la superficie resultante de la remoción de color mostrada por este biofiltro fue más estable, obteniendo en promedio una remoción de color de $65\% \pm 9\%$. Al realizar el cambio a partir del día 190 a una carga hidráulica de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, la superficie proyectada se mantiene estable con una remoción de color promedio de $63\% \pm 4\%$ hasta el final de la experimentación, en este biofiltro se presentaron remociones similares entre estas dos últimas condiciones de operación.

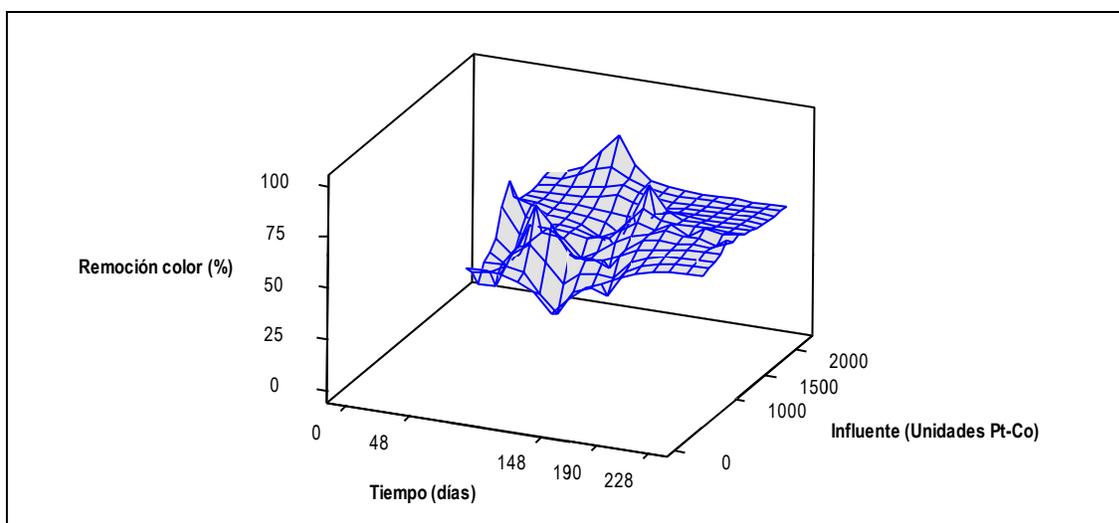


Figura 5.15 Variación en la remoción de color en biofiltro con 5% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y color del influente

La Figura 5.16 muestra el comportamiento y remoción de color en el biofiltro con turba y 15% de nanopartículas.

Como se logra ver en la Figura 5.16, una vez iniciada la alimentación del agua residual textil, la concentración de color en el efluente de este biofiltro aumentó entre el día 48 al 57, provocando la saturación del medio filtrante, lo que condujo a registrar cero remoción el día 57. Posteriormente, la concentración de color en el efluente disminuye, lo que se traduce a mejores remociones, teniendo el día 76 una remoción de 59%. Al igual que en los biofiltros anteriores, entre el día 81 al 91 se vuelve alimentar agua residual municipal, iniciando la alimentación del agua residual mezclada el día 91 y obteniendo el día 92 una remoción de color de 87%. Sin embargo, el medio filtrante vuelve a mostrar el periodo de saturación pero ahora en 12 días, mostrando el día 104 una remoción de 21%, desde este día hasta el cambio de carga hidráulica superficial, el biofiltro muestra una remoción promedio de $54\% \pm 11\%$.

En la Figura 5.17 se muestra que con el cambio de carga hidráulica superficial a $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a partir del día 148 se obtiene una superficie estable, lo que representa una remoción de color también estable con un promedio de $62\% \pm 10\%$. La superficie mostrada se mantiene estable al cambiar a una carga hidráulica de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, este biofiltro tuvo una remoción de color promedio de $56\% \pm 6\%$ a partir del día 190 hasta el final del periodo experimental.

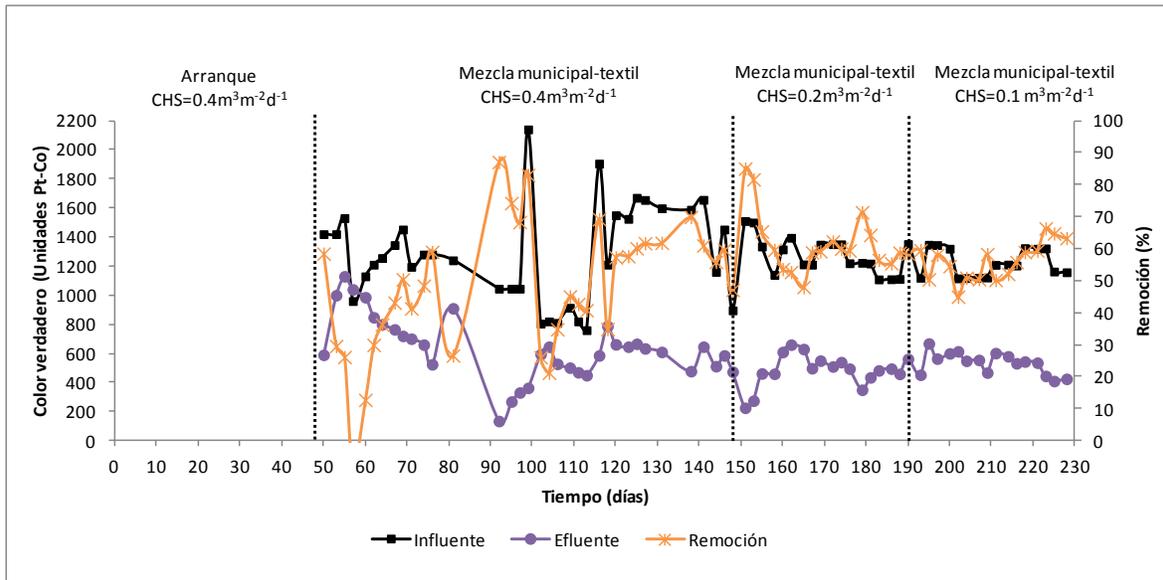


Figura 5.16 Remoción de color en el biofiltro con 15% de nanopartículas

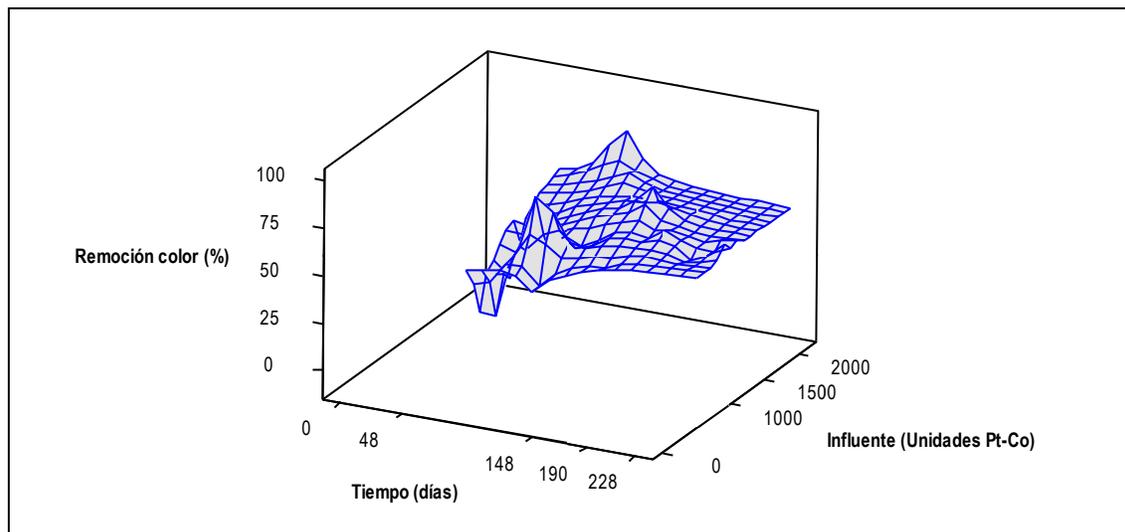


Figura 5.17 Variación en la remoción de color en biofiltro con 15% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y color del influente

La Figura 5.18 muestra el comportamiento y remoción de color en el biofiltro con turba y 30% de nanopartículas.

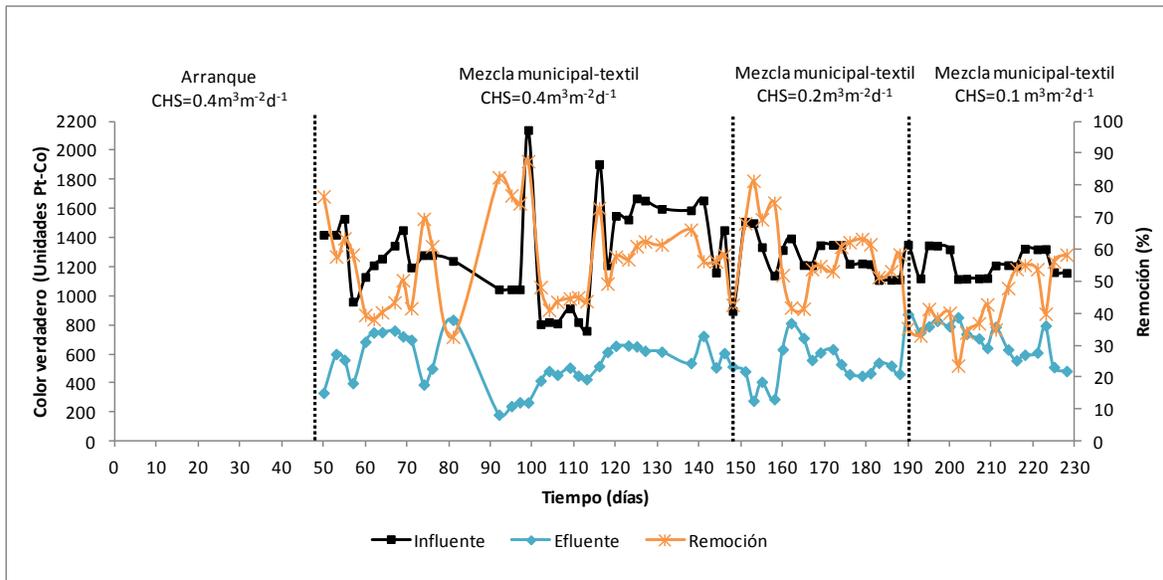


Figura 5.18 Remoción de color en el biofiltro con 30% de nanopartículas

Una vez iniciada la alimentación de agua residual textil con municipal a partir del día 48, el proceso de saturación del medio filtrante en este biofiltro duró 14 días, aumentando la concentración de color en el efluente del biofiltro, lo que resultó una remoción de color de 38% el día 62. Posteriormente, hasta el día 81 comienza a mostrar mejores remociones pero en su mayoría no más altas de 50%. Como ya se mencionó anteriormente, se aplicó agua residual municipal durante 10 días debido al problema con la bomba de alimentación, reiniciando la alimentación de la mezcla el día 91, obteniendo este biofiltro el día 92 una remoción de 82%, pero ahora el proceso de saturación del medio filtrante duró 12 días, mostrando el día 104 una remoción de 41%. A partir del día 104 hasta el 148, el biofiltro presenta cierta recuperación, obteniendo durante este periodo una remoción promedio de $55\% \pm 9\%$.

Como se indica en la Figura 5.19, cuando se cambió la carga hidráulica superficial a $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a partir del día 148, la superficie muestra algunos picos representado mayor remoción, pero no tiende a mostrarse estable, este biofiltro obtuvo una remoción de color promedio de $59\% \pm 11\%$ hasta el día 190. Después, con el cambio de carga hidráulica a $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, la superficie volvió a presentar algunos picos, aunque ahora representando de menor a mayor remoción, la remoción de color promedio obtenida durante este periodo fue de $43\% \pm 10\%$, la menor remoción obtenida en el sistema experimental.

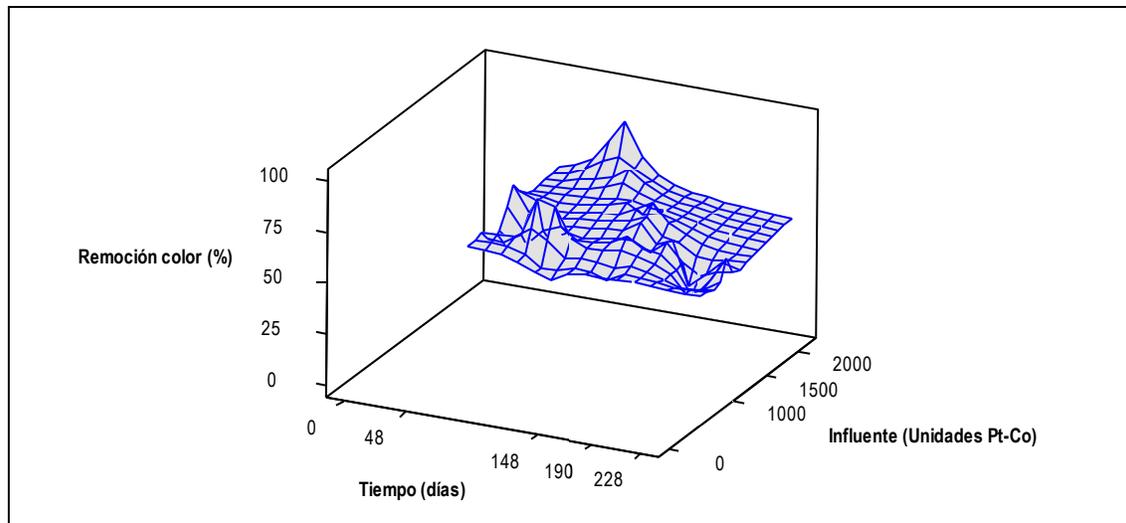


Figura 5.19 Variación en la remoción de color en biofiltro con 30% de nanopartículas con respecto al tiempo de la carga hidráulica aplicada y color del influente

5.4.5.1 Observaciones generales sobre la remoción de color

Al iniciar la alimentación del agua residual textil con municipal, el medio filtrante de cada biofiltro presentó un proceso de saturación, resultando remociones que van de mayor a menor proporción. Posteriormente, se presenta un proceso de asimilación, atribuida a la biopelícula desarrollada en el arranque del sistema, esto condujo a mejorar la capacidad de remover color en los biofiltros, los cuales se mantuvieron estables una vez alcanzado el equilibrio entre la carga de contaminantes y la capacidad de biodegradación.

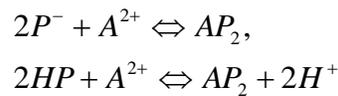
Durante la aclimatación se presentó el problema con la bomba de alimentación que ocasionó la sobresaturación de color y el desequilibrio del sistema experimental, debido a esto, se decide alimentar durante 10 días agua residual municipal, obteniendo después de este periodo, remociones de color mayores de 80% en el sistema experimental. Debido a este hecho, se sugiere que el medio filtrante presenta una capacidad bioregeneradora, la cual se define como, la renovación de la capacidad de adsorción de adsorbentes por degradación biológica, lo que se traduce a mayor capacidad de adsorción. Sin embargo, la capacidad de bioregeneración es diferente en cada biofiltro debido a la concentración de nanopartículas presentes.

De acuerdo a los datos mostrados en las figuras anteriores, se puede notar que durante el seguimiento a cargas hidráulicas de 0.2 y 0.1 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, los biofiltros con 15 y 30% de nanopartículas mostraron menor cantidad de adsorción de color que el biofiltro testigo y el biofiltro con 5% de nanopartículas. La Tabla 5.7 muestra la remoción promedio de de color en cada biofiltro durante la aclimatación y el seguimiento.

Tabla 5.7 Remoción de color promedio durante la aclimatación y el seguimiento experimental

| Etapa | Carga hidráulica superficial (m ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹) | Periodo (días) | Remoción promedio (%) | | | |
|--------------|--|----------------|-----------------------|-------|-------|-------|
| | | | Testigo | BF5 | BF15 | BF30 |
| Aclimatación | 0.4 | 92-148 | 48±18 | 47±20 | 55±17 | 59±14 |
| Seguimiento | 0.2 | 151-188 | 60±9 | 65±9 | 62±10 | 59±11 |
| | 0.1 | 190-228 | 59±5 | 63±4 | 56±5 | 43±10 |

Dentro del medio filtrante compuesto por turba y nanopartículas se pueden presentar varios mecanismos de reacción con el agua residual. La turba al ser compuesta por grupos polares como aldehídos, cetonas, ácidos y compuestos fenólicos, posee las características de un biomaterial, lo cual puede involucrar enlaces químicos. Además, pueden ser responsables de la capacidad de intercambio catiónico. Así, la reacción propuesta por McKay *et al.* (2003), puede ser expresada por las siguientes dos reacciones:



Donde P⁻ y HP son sitios polares sobre la superficie del biosorbente y A²⁺ es el soluto.

La capacidad de adsorción de color en los biofiltros se ve afectada por la concentración de nanopartículas en el medio filtrante y la carga hidráulica aplicada. Los mecanismos de adsorción entre colorantes y adsorbentes son debidos a las fuerzas de adsorción, que se definen como, la suma o diferencia de las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de dispersión. En este sistema experimental, la capacidad de sorción puede ser debida a las cargas iónicas de los colorantes presentes en el agua residual y el carácter de los biomateriales en conjunto con la carga de las nanopartículas. Dai (1997) realizó un estudio sobre mecanismos de adsorción de colorantes catiónicos y aniónicos sobre carbón activado, analizó la carga de la superficie del carbón activado en base al potencial Z y estableció que según el estado de potencia, se generan campos de fuerza ya sea de atracción ó de repulsión electrostática según el tipo de colorante.

Es posible que la carga que generan los colorantes en el agua residual sea del mismo tipo de carga que genera la concentración de nanopartículas en el medio filtrante, formando un campo de fuerzas de repulsión electrostáticas, esto condujo a que los biofiltros con 15% y 30% de nanopartículas mostraran menor capacidad de adsorción y por lo tanto resultaron con las más bajas remociones de color. Aunque el proceso de tratamiento es distinto, estas características resultaron ser contrarias a lo esperado, debido a la capacidad de adsorción que las nanopartículas han mostrado tener para el tratamiento de algunos colorantes.

La capacidad de adsorción para remover color en el sistema experimental también puede ser afectada por las características texturales del medio filtrante en cada biofiltro, debido a la cantidad de nanopartículas adicionadas, ya que pueden presentar grandes diferencias en cuanto al área de superficie, volumen de mesoporo (2-50 nm) y el tamaño de poro promedio. Ip *et al.* (2008) estudiaron la adsorción de un colorante ácido sobre carbón activado con diferentes proporciones de volumen de mesoporo, encontrando que en el carbón activado con mayor volumen de mesoporos se lleva a cabo la mayor adsorción del colorante. Esto sugiere que la estructura del poro (mesoporo) se vuelve más importante para la adsorción de moléculas de colorante. Por lo tanto, una estructura más mesoporosa puede proveer más área de superficie accesible para la adsorción de colorantes. De acuerdo a las remociones de color mostradas en los biofiltros, podría sugerirse que el biofiltro testigo y el biofiltro con 5% de nanopartículas presentan una estructura más mesoporosa, motivo por el cual presentan mayor remoción de color, mientras que los biofiltros con mayor concentración de nanopartículas, proporcionan menor volumen mesoporoso debido a una cierta limitación ocasionada por estrechamiento de los poros y por lo tanto se ve afectada la capacidad de adsorción de color.

Otro efecto que puede influir en la capacidad de adsorción de color, es el uso del agua residual municipal como un cosustrato, los nutrientes presentes en el agua residual municipal son importantes para que los microorganismos obtengan una fuente de carbono y energía externa. Sin embargo, los nutrientes pueden presentar un efecto negativo sobre la adsorción de color, debido a que podrían competir por el sitio de adsorción. Esto concuerda con un estudio realizado por (McKay *et al.*, 2010), donde estudian el efecto de una solución colorante-nutriente para la adsorción de un colorante azo reactivo sobre carbón activado, realizado en un biofiltro de lecho sumergido de flujo ascendente y en donde determinaron que los nutrientes pueden competir por el sitio de adsorción con el colorante. Por lo tanto, en este sistema experimental, el uso de agua residual municipal proporciona los nutrientes para que la biopelícula desarrollada en la turba obtenga una fuente de electrones y pueda realizar una reducción de los enlaces azo, pero al mismo tiempo puede reducir la capacidad de adsorción de color en los poros de la turba y las nanopartículas presentes en el medio filtrante.

5.5 Análisis estadístico

Se realizó una prueba estadística empleando el análisis de varianza para determinar si existe diferencia estadísticamente significativa para remover DQO y color entre el tratamiento del biofiltro testigo contra los tratamientos de cada uno de los biofiltros adicionados con las diferentes concentraciones de nanopartículas.

En la prueba estadística se planteó la hipótesis nula (H_0), la cual establece que; no existe diferencia significativa para remover tanto DQO como color entre el biofiltro testigo contra cada uno de los

biofiltros adicionados con nanopartículas de (TiO₂-MgO) durante las diferentes condiciones de operación donde se alimentó el agua residual mezclada textil con municipal.

De los resultados obtenidos en este análisis estadístico, los cuales se muestran en el anexo A4, se concluye que las concentraciones de nanopartículas de (TiO₂-MgO) que fueron adicionadas a la turba en diferentes concentraciones, no aportaron beneficios estadísticamente significativos al proceso de biofiltración para remover color y DQO. Esto debido a que en la etapa aplicando una CHS de 0.2 m³·m⁻² d⁻¹ se obtuvieron las mayores remociones de DQO y color, pero el análisis estadístico realizado en esta etapa no mostro diferencia estadísticamente significativa en la remoción de DQO y color entre los tratamientos.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El tratamiento de agua residual mezclada textil-municipal por medio de biofiltros empacados con turba como medio de empaque principal más diferentes concentraciones de nanopartículas de (TiO_2 - MgO) permitió obtener remociones de DQO de 79% y de color de 65% en el BF5, aplicando una CHS de $0.2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

La turba utilizada como material de empaque principal, ha proporcionado un soporte sólido y estable para el crecimiento de la biopelícula, la cual se desarrollo durante el arranque del sistema experimental en un tiempo aproximado de 41 días aplicando una CHS de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, en donde se obtuvieron remociones de DQO y N-NH_4 mayores a 50% en cada biofiltro.

Durante la aclimatación entre el día de operación 92 al 148 en donde el sistema experimental operó establemente aplicando una CHS de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, se obtuvieron remociones de DQO de 58, 59, 64 y 67% en el BFT, BF5, BF15 y BF30, respectivamente, y remociones de color de 48, 47, 55 y 59% en el BFT, BF5, BF15 y BF30, respectivamente. De acuerdo al análisis estadístico realizado, se determinó que en esta etapa de operación sólo existe diferencia estadísticamente significativa en la remoción de DQO y de color en los tratamientos entre el BFT y BF30.

Durante el seguimiento del sistema experimental aplicando una CHS de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, se obtuvieron remociones de DQO de 75, 79, 74 y 65% en el BFT, BF5, BF15 y BF30, respectivamente. Mientras que para la remoción de color se obtuvieron de 60, 65, 62 y 59% en el BFT, BF5, BF15 y BF30, respectivamente. De acuerdo al análisis estadístico realizado durante esta etapa, se determinó que no existe diferencia estadísticamente significativa para remover DQO y color entre los tratamientos: BFT, BF5, BF15 y BF30.

Aplicando una CHS de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ se obtuvieron remociones de DQO de 70, 68, 67 y 57% en el BFT, BF5, BF15 y BF30, respectivamente. Para la remoción de color se obtuvieron remociones de 59, 63, 56 y 43% en el BFT, BF5, BF15 y BF30, respectivamente. De acuerdo con el análisis estadístico realizado en esta etapa, se determinó que solo existe diferencia estadísticamente significativa para remover color de los tratamientos entre el BFT y el BF5.

Las características bioactivas de las nanopartículas afectaron la capacidad de remover DQO y color en los biofiltros que las contenían en 15 y 30%, esto debido a que una vez estabilizado el sistema experimental aplicando las CHS de 0.2 y $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, el biofiltro con menor proporción de nanopartículas mostró mayor remoción de color y DQO.

La capacidad de remover color en el sistema experimental depende de la proporción del volumen de mesoporos presentes en el medio filtrante de cada biofiltro. Además, la remoción de color también se puede ver afectada debido al campo de fuerzas electrostáticas generadas entre la carga de los colorantes presentes en el agua residual y la carga proporcionada por las nanopartículas, así como también por la presencia de nutrientes que compiten con el colorante por el sitio activo del adsorbente.

La aplicación de una CHS de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ permitió la operación estable de los biofiltros y proporcionó una mejor relación entre la carga de contaminantes y la biodegradación para obtener mayores remociones de DQO y color. Con la CHS de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ también se obtuvo una operación estable pero con remociones ligeramente menores.

Para este sistema experimental se recomienda la utilización de un inóculo, el cual provenga de una planta de tratamiento de aguas residual textiles, esto puede permitir tanto la disminución del tiempo de la formación de la biopelícula así como la aclimatación.

Al utilizar agua residual sintética en el sistema experimental, preparada a una concentración fija de colorante y con apoyo en estudios de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), se pueden entender los mecanismos de biodegradación que suceden dentro del biofiltro.

Experimentar la alimentación de los biofiltros con flujo ascendente puede asegurar mayor contacto entre los compuestos del agua residual y el medio filtrante compuesto por la turba y nanopartículas

7. REFERENCIAS

Aitex (2003) Colorantes azoicos [versión electrónica]. Recuperado el 1 de diciembre del 2009 de: <http://www.textil.org/extranet/inf/Revista8/colorantes.pdf>

APHA AWWA WPCF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a ed. Washington D. C.

Alatorre Acosta, Francisco Alejandro (2007). Diseño de reactores empacados para la remoción de color en aguas residuales industriales. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.

Bishop P. L., y Jiang, H. (1994). Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science and Technology* 29; 525-530.

Buitrón G., Quezada M., Moreno G. (2004) Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 In a sequencing batch biofilter. *Bioresource Technology* 92; 143–149.

Banat I. M., Nigam P., Singh D. y Marchant R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology* 58; 217-227.

Buelna, G. y Beélangier, G. 1990. Désodorisation, traitement et valorisation du lisier de porc par biofiltration sur lit organique. *Rapport techniques de l'eau* 23; 259-264.

Buelna G., Dubé R., Michel M-C., Turgeon N., Bernard Y., Lessard P. (1998) Comprehensive pig manure treatment using the BIOSOR™ biofiltration process [Versión electrónica] Recuperado el 27 de septiembre del 2009 de <http://www.ramiran.net/doc98/FIN-ORAL/BUELNA.pdf>

Brown, D. & Laboureur, P. (1983)^(a). The degradation of dyestuffs: Part I primary biodegradation under anaerobic conditions. *Chemosphere* 12; 397-404.

Brown, D. & Laboureur, P. (1983)^(b) The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere* 12 ; 405-414.

Chen, K.C., Wu, J.Y., Liou, D.J., Hwang, S.J. (2003). Decolorization of textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology* 101; 57–68.

- Chung K-T, Kirkovsky L., Kirkovsky A. y Purcell W. P. (1997) Review of mutagenicity of monocyclic aromatic amines: quantitative structure-activity relationships. *Mutation Research* 387; 1-16.
- Chung K.-T. and Steven S. (1993). Degradation of azo dyes by environmental microorganism and helminthes. *Environmental Toxicology and chemistry* 12; 2121-2132.
- Color Index. (1999-2000). American Association of Textile Chemists and Colorists. The Sociicity of Dyers and Colourists. 3ra. ed. volumen I, II y IV.
- Coughlin M. F., Kinkle B. K., Bishop P. L. (2002). Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm. *Chemosphere* 46; 11-19.
- Couillard, D. (1994). The use of peat in wastewater treatment. *Water Research* 28; 1261-1274.
- Cruz Ojeda, Arturo (2003). Degradación de colorantes dispersos tipo monoazo a través de un proceso anaerobio/aerobio. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.
- Dai M. (1998). Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. *Journal of colloid and interface science* 198; 6-10.
- Dávila Solano, Valeria (2005). Degradación fúngica del colorante naranja ácido 24. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.
- Delée W., O'Neill C., Hawkes F. R. & Pinheiro H. M. (1998) Anaerobic Treatment of Textile Effluents: a Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 73; 323-335.
- García Sanchez, Liliana (2007). Decoloración fúngica de efluentes industriales con colorantes azo en sistemas de biofiltración con diferentes empaques orgánicos. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.
- Garzón-Zúñiga M. (2005) La biofiltración sobre cama de turba, un tratamiento eficiente para diferentes tipos de agua residual industrial. [Versión electrónica] Recuperado el 27 de septiembre del 2009 de <http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico29/garzon.pdf>
- Garzón Zúñiga M., y Moeller G. (2003) Desarrollo de tecnologías no convencionales para tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes tipo azo. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Proyecto interno.

- Garzón-Zuñiga M., Lessard P. y Buelna G. (2003). Determination of the Hydraulic Residence Time in a Trickling Biofilter Filled with Organic Matter. *Environment Technology* 24; 605-614.
- Garzón-Zuñiga M. A. (2001). Mécanismes d'enlèvement de l'azote du lisier de porc par biofiltration aérée sur tourbe. Thesis de Doctorado. Université Laval, Québec, Canadá.
- Hernández Hernández, Yliana Selene (2009). Tratamiento de aguas residuales de la industria de síntesis de azocolorantes por medio de procesos biológicos combinados. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.
- Ip AWM., Barford JP. And Mckay G. (2008) Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons. *Bioresources Technology* 99; 8909-8916.
- Jiang H. y Bishop P. (1994). Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science and Technology* 29 (10, 11); 525-530.
- Khataee A.R., Pons M.N., Zahraa O. (2009) Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials* 168; 451-457.
- Kim S., Park C., Kim T. H., Lee J. and Kim S. W. (2003) COD Reduction and Decolorization of Textile Effluent Using a Combined Process. *Journal of bioscience and bioengineering* 95 (1); 102-105.
- Kirk-Othmer (1993). Azo dyes. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3(4, 8 and 9). Ed. John Wiley and Sons, 74-82, 753 773 and 857-863.
- Kuppusamy, I. (1995). Impacto ambiental de la industrial Textil en México: Avances en la biodegradación anaerobia y precipitación de colorantes tipo azo. Segundo minisimposium internacional sobre remoción de contaminantes de aguas y suelos. Informe de proyecto. Instituto de ingeniería, UNAM. México, Noviembre 17 Pp: 144-158.
- Mahvi A.H., Ghanbarian M., Nasserli S., Khairi A. (2009). Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. *Desalination* 239; 309-316.
- Mantzavinos, D. (2008). Editorial In focus: Wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83; 1585-1586.
- Mckay G., and Ho Y.S. (2003) Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry* 38; 1047-1061.

- Mckay G., Barford J. P., Ip AWM., (2010) Biodegradation of reactive black 5 and bioregeneration in upflow fixed bed bioreactors packed with different adsorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85; 658-667.
- Metcalf and Eddy (2003). Wastewater Engineering treatment and Reuse. Cuarta edición. Mc. Graw Hill.
- Miranda Mandujano, Erica Viviana (2009). Evaluación del desempeño de dos procesos para el tratamiento del colorante azul negro directo. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.
- Moeller, G. Garzón, M. y Gómez, A. (2000). Tratamiento y reúso del agua en la industria química de colorantes y pigmentos, informe interno. Convenio SGP-IMTA_2000. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Moussavi G., and Mahmoudi M. (2009). Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 168; 806–812.
- Morales-Guzmán y Melgoza–Alemán (2009). Tratamiento del Colorante Azo Rojo Directo 23 mediante Reactores Discontinuos Secuenciados Anaerobios/Aerobios. *Información Tecnológica* 20; 73-82.
- Obare, S.O. y Meyer, G.J. (2004). Nanostructured materials for environmental remediation of organic contaminants in water. *Journal of Environmental Science and Health* 39(10); 2549–2582.
- O'Neill C., Lopez A., Esteves S., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Wilcox S. (2000). Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology and Biotechnology* 53; 249-254.
- O'Neill C., Hawkes F. R., Hawkes D. L., Lourenco N. D., Pinheiro H. M. and Delée W. (1999)^(a) Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74; 1009-1018.
- O'Neill C., Hawkes F. R., Esteves S. RR., Hawkes D. L and Wilcox SJ (1999)^(b) Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74; 993-999.

- Panswad T. and Luangdilok W. (2000) Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water Research*. 34 (17); 4177-4184.
- Pandey A., Singh P., Iyengar L. (2007) Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 59; 73–84.
- Quezada, M. y Buitrón, G. (1996). Biodegradación aerobia de colorantes tipo azo (rojo ácido 151). XXV Congreso Interamericano de la ingeniería sanitaria y ambiental. Tratamiento de aguas residuales. Memorias vol. 2 del 3 al 7 noviembre; México.
- Rajaguru P., Kalaiselvi K., Palanivel M., Subburam V. (2000) Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Applied Microbiology and Biotechnology* 54; 268-273.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R. y Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77; 247-255.
- Supaka N., Juntongjin K., Damronglerd S., Delia M.-L., Strehaiano P. (2004). Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic–aerobic system. *Chemical Engineering Journal* 99; 169–176.
- Savage N. and Diallo M. S. (2005) Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 7; 331–342.
- Schorr J. R. (2007) Promise of Nanomaterials for Water Cleanup Water Conditioning & Purification [Versión electrónica] Recuperado el 2 de mayo del 2010 de <http://www.wcponline.com/pdf/0701Schorr.pdf>.
- Tiwari D. K., Behari J. and Sen P. (2008) Application of nanoparticles in waste water treatment. *World applied sciences Journal* 3(3); 417-433.
- Verma M; Brar S. K.; Blais J. F.; Tyagi R. D.; and Surampalli R. Y. (2006) Aerobic Biofiltration Processes—Advances in Wastewater Treatment. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive* 10 (4); 264-276.
- Van der Zee F. P., Lettinga G. y Field A. J. (2000) The role of (auto) catalysis in the mechanism of anaerobic azo reduction. *Water Science and Technology*, 42 (5-6); 301-308.

Van der Zee F. P., Villaverde S. (2005) Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of biorreactor studies. *Water Research* 39; 1425-1440.

Wesenberg D., Kyriakides I., Agathos S. N., (2003) White-rot fungi their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advances* 22; 161-187.

Yang Q., Li C., Li H., Li Y., Yu N. (2009). Degradation of synthetic reactive azo dyes and treatment of textile wastewater by a fungi consortium reactor. *Biochemical Engineering Journal* 43; 225–230.

Zhang F. Knapp S. Tapley N. (1999) Decolorization of cotton bleaching effluent with wood rotting fungus. *Water research*; 33 (4); 919-928.

ANEXOS

A1. Cálculos para la determinación de la porosidad in situ del medio filtrante

Se coloca una cápsula a peso constante (G1), se toma una muestra del medio filtrante preparado y se coloca en cápsula, se determina el peso (G2), se seca en la estufa por 3 horas, se determina el peso (G3), se seca por 24 horas en la estufa y se pesa nuevamente (G4).

| Muestra | G1 | G2 | G3 | G4 | PH | PS | % Humedad | MS | MA |
|----------|---------|---------|---------|---------|------|-------|-----------|------|------|
| Bfblanco | 49.5409 | 59.5409 | 51.6833 | 51.3466 | 10 | 18.06 | 81.94 | 1.81 | 8.19 |
| BFA | 56.3475 | 61.7261 | 56.9989 | 57.0355 | 5.38 | 12.79 | 87.21 | 0.69 | 4.69 |
| BFB | 49.4895 | 55.2637 | 50.2834 | 50.3250 | 5.77 | 14.47 | 85.53 | 0.84 | 4.94 |
| BFC | 49.0865 | 53.0833 | 50.0284 | 50.0612 | 4.00 | 24.39 | 75.61 | 0.97 | 3.02 |

Donde:

PH: Peso húmedo

PS: Peso seco

MS: Medio filtrante seco

MA: Masa de agua

Volumen de la tercera prueba de vaciado:

| Biofiltro | Volumen acumulado (mL) |
|-----------|------------------------|
| BFb | 160.1 |
| BFA | 142.0 |
| BFB | 140.1 |
| BFC | 121.4 |

Determinación de la porosidad

| Biofiltro | MMH | VA | VR | GA | VM | VAR | % Porosidad |
|-----------|-------|--------|--------|------|--------|--------|-------------|
| BFblanco | 37.47 | 160.10 | 120.10 | 4.54 | 170.03 | 290.13 | 48.36 |
| BFA | 27.27 | 142.00 | 102.67 | 6.82 | 185.93 | 288.60 | 48.10 |
| BFB | 31.01 | 140.10 | 105.10 | 5.91 | 183.29 | 288.39 | 48.07 |
| BFC | 59.07 | 121.40 | 77.07 | 3.10 | 183.13 | 260.20 | 43.37 |

Donde:

MMH: Masa del medio filtrante húmedo

VA: Volumen acumulado de la tercera prueba de vaciado

VR: Volumen de agua real.

GA: Masa de agua sobre masa de medio filtrante seco

VM: Volumen de agua contenido en el medio filtrante

VAR: Volumen de agua retenido.

A2. Estimación del tiempo de residencia hidráulico (TRH)

Metodología de las pruebas de inmersión y drenado para determinar la porosidad de biofiltros

Según la metodología descrita por Garzón-Zúñiga et al. (2003), se realiza bajo el siguiente procedimiento:

- Se pesan las columnas de acrílico vacías (biofiltros).
- Se empaquetan las columnas con 100 ml de grava y se pesan. Después se agregan 600 ml de medio filtrante y se pesan nuevamente las columnas.
- Se llenan los reactores con agua hasta nivel de la grava, se vacían y se mide el agua evacuada. Esto indica el volumen de agua en los espacios vacíos que se encuentra dentro de la capa de grava.
- Cada reactor es llenado por el fondo con agua hasta que el medio filtrante esté completamente inmerso, el llenado se debe realizar lentamente para prevenir la expansión del mismo y la formación de burbujas de aire. Se deja reposar 24 h.
- Se vacían las columnas.
- Las columnas se llenan nuevamente con agua y se comienza la prueba de drenado. La duración de estas pruebas es de 1200 minutos y se hacen por triplicado para cada columna. El agua que se encuentra ahora en los biofiltros es vaciada y medida como volumen de agua acumulada proveniente del drenado, esto se hace durante varios intervalos de tiempo (1, 2, 4, 15, 30, 60, 180, 240, 420 y 1200 minutos).
- Después de la prueba de drenado se toma muestra de la segunda capa del medio filtrante (turba con nanopartículas) y se determina el contenido de agua de cada biofiltro.
- Con los resultados se calcula la porosidad in situ, la porosidad debe ser igual a la relación del volumen del agua acumulada proveniente del drenado más el volumen de agua contenido en el medio filtrante (contenido de agua en las muestras de la segunda capa del medio filtrante) sobre el volumen total del empaque del filtro.

Determinación del volumen en los espacios vacíos (porcentaje de porosidad llenado por gases) respecto al flujo de salida.

Para determinar el volumen de espacios vacíos llenados con gases en estos procesos, y en relación al flujo del efluente, se utilizan los mismos datos de las pruebas de inmersión y drenado.

De las pruebas de drenado, se sabe el volumen de agua que sale del biofiltro a diferentes intervalos de tiempo.

Utilizando el volumen de agua drenada en el flujo de salida del biofiltro en varios intervalos de tiempo, se determina la velocidad de flujo con la ecuación:

$$Q = \frac{\Delta \text{Volumen de agua acumulado}}{\Delta \text{tiempo}} [=] \frac{L}{d} \quad (1)$$

Esta misma metodología se sigue para todos los volúmenes cuantificados en cada intervalo de tiempo. Utilizando todos los datos se grafica el “flujo del efluente contra el volumen de agua acumulado” (Figura 7.1).

En la Figura 7.1 se muestra el comportamiento de la curva teórica del flujo del efluente (caudal) contra volumen agua acumulada proveniente del drenado.

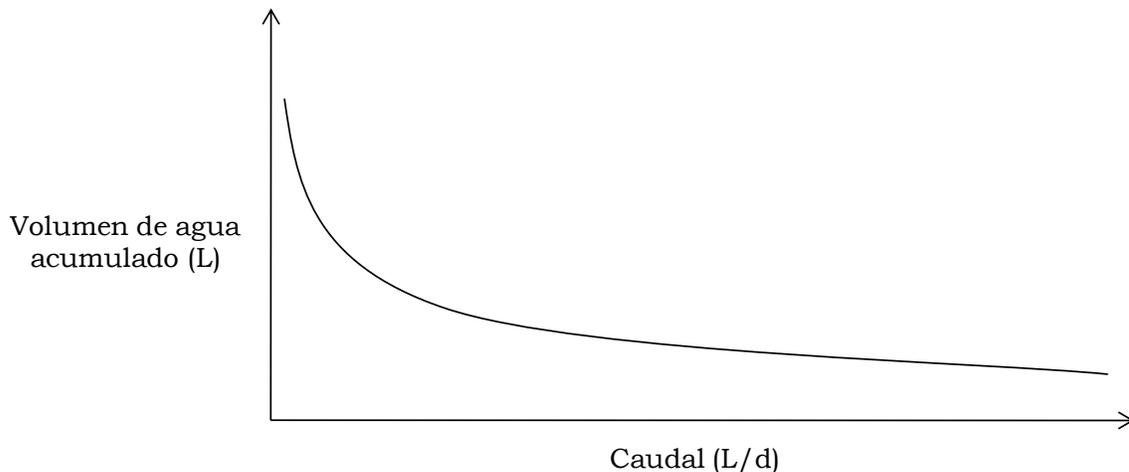


Figura 7.1 Curva teórica del volumen de agua acumulada contra caudal

El volumen del líquido que sale del biofiltro corresponde al volumen vacío generado en el biofiltro, para obtener el volumen vacío en el biofiltro con relación a la tasa de flujo del efluente, utilizamos la ecuación característica de esa curva.

Determinación del tiempo de residencia hidráulico (TRH)

Se resta el volumen de espacios vacíos (llenado con gases) correspondiente al flujo de efluente de “x” del volumen de porosidad del biofiltro (determinado en el paso 8), y por lo tanto se obtiene el volumen del líquido que está siendo tratado en el biofiltro en relación a los caudales de efluente obtenidos.

Finalmente, se reemplaza el valor del volumen obtenido (V_t) en la ecuación del TRH y se obtiene el valor del TRH de cada biofiltro

Para determinar el tiempo de residencia hidráulico se utiliza la ecuación 3.

$$TRH = \frac{V_t}{Q} \quad (3)$$

Donde:

TRH= Tiempo de residencia hidráulico (t^{-1})

V_t = Volumen total de agua residual en tratamiento (volumen correspondiente a la porosidad menos volumen de espacios vacíos). (V)

Q= caudal ($V \cdot t^{-1}$)

Con los resultados de la tercera prueba de inmersión y drenado, y utilizando la ecuación (1), se obtiene el caudal de salida.

Datos del biofiltro testigo

| BFT | | | |
|-------------|--------|------------------|----------------|
| Tiempo(min) | V (mL) | V acumulado (mL) | Q salida (L/d) |
| 0.5 | 31 | 31 | 89.28 |
| 1 | 21 | 52 | 60.48 |
| 1.5 | 16 | 68 | 46.08 |
| 2 | 29 | 92 | 69.120 |
| 2.5 | 19 | 111 | 54.720 |
| 4 | 9 | 120 | 8.640 |
| 10 | 13 | 133 | 3.120 |
| 30 | 8 | 141 | 0.576 |
| 60 | 3.2 | 144.2 | 0.154 |
| 180 | 4.1 | 148.3 | 0.049 |
| 300 | 3.6 | 151.9 | 0.043 |
| 1440 | 8.2 | 160.1 | 0.010 |

Datos del biofiltro con 5% de nanopartículas (BF5)

| BF5 | | | |
|-------------|--------|------------------|----------------|
| Tiempo(min) | V (mL) | V acumulado (mL) | Q salida (L/d) |
| 0.5 | 19 | 19 | 54.72 |
| 1 | 14 | 33 | 40.320 |
| 1.5 | 12 | 45 | 34.560 |
| 2 | 10 | 55 | 28.800 |
| 2.5 | 7.6 | 62.6 | 21.888 |
| 4 | 17 | 79.6 | 16.320 |
| 10 | 19 | 98.6 | 4.560 |
| 30 | 8.7 | 107.3 | 0.626 |
| 60 | 1.6 | 108.9 | 0.077 |
| 180 | 2.6 | 111.5 | 0.031 |
| 300 | 3 | 114.5 | 0.036 |
| 1440 | 27.5 | 142 | 0.035 |

Datos del biofiltro con 15% de nanopartículas (B15)

| BF15 | | | |
|-------------|--------|------------------|----------------|
| Tiempo(min) | V (mL) | V acumulado (mL) | Q salida (L/d) |
| 0.5 | 10 | 10 | 28.8 |
| 1 | 8 | 18 | 23.040 |
| 1.5 | 9.8 | 27.8 | 28.224 |
| 2 | 4.4 | 32.2 | 12.672 |
| 2.5 | 5.3 | 37.5 | 15.264 |
| 4 | 13 | 50.5 | 12.480 |
| 10 | 27 | 77.5 | 6.480 |
| 30 | 24 | 101.5 | 1.728 |
| 60 | 3.8 | 105.3 | 0.182 |
| 180 | 2.8 | 108.1 | 0.034 |
| 300 | 3 | 111.1 | 0.036 |
| 1440 | 29 | 140.1 | 0.037 |

Datos del biofiltro con 30% de nanopartículas (BF30)

| BF30 | | | |
|-------------|--------|------------------|----------------|
| Tiempo(min) | V (mL) | V acumulado (mL) | Q salida (L/d) |
| 0.5 | 6.6 | 6.6 | 19.008 |
| 1 | 6.2 | 12.8 | 17.856 |
| 1.5 | 3.4 | 16.2 | 9.792 |
| 2 | 4 | 20.2 | 11.520 |
| 2.5 | 3.4 | 23.6 | 9.792 |
| 4 | 9.4 | 33 | 9.024 |
| 10 | 24 | 57 | 5.760 |
| 30 | 29 | 86 | 2.088 |
| 60 | 6.4 | 92.4 | 0.307 |
| 180 | 4 | 96.4 | 0.048 |
| 300 | 4 | 100.4 | 0.048 |
| 1440 | 21 | 121.4 | 0.027 |

Posteriormente se grafica el caudal contra el volumen acumulado (corresponde a los espacios vacíos presentes en el biofiltro), obteniendo la ecuación de la curva.

A partir de la ecuación de la curva se puede determinar el volumen de espacios vacíos en el medio filtrante para cualquier caudal, y por diferencia entre el volumen total de agua contenido en los biofiltros (porosidad *in situ*) y el volumen de espacios vacíos se obtiene el volumen de agua en tratamiento. Finalmente, con este dato se calcula el TRH para cada biofiltro.

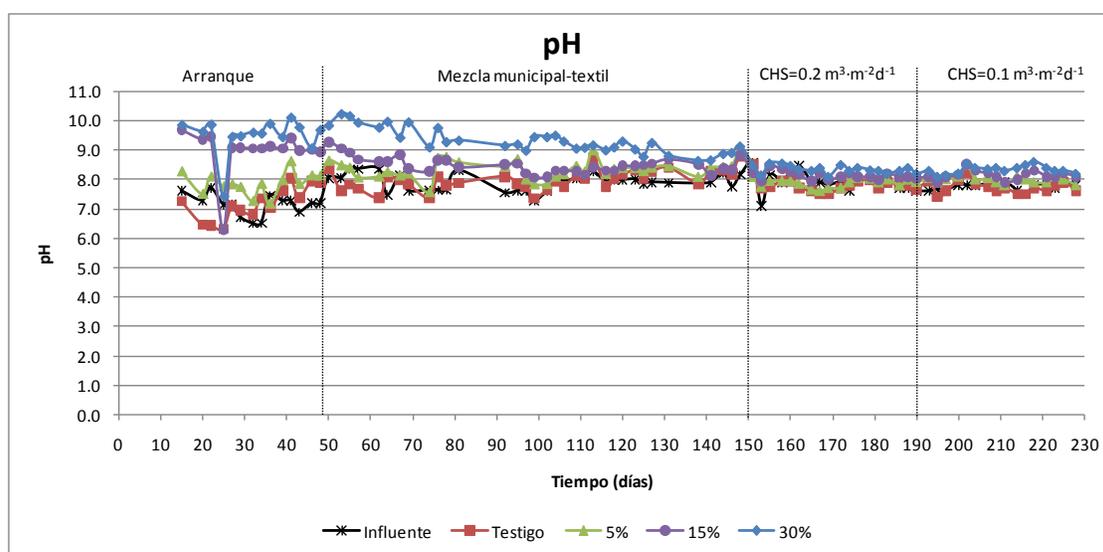
En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos para la estimación del TRH.

| Biofiltro | BFb | BFA | BFB | BFC |
|--|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Ecuación de la curva | $-10.87\ln(x)$ +122.5 | $-10.98\cdot\ln(x)$ +89.45 | $-14.41\cdot\ln(x)$ +78.28 | $-15.23\cdot\ln(x)$ +63.92 |
| Q (L·d ⁻¹) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Volumen de espacios vacíos (mL) | 122.5 | 89.45 | 78.28 | 63.92 |
| Volumen correspondiente a la porosidad <i>in situ</i> mL | 290.13 | 288.60 | 288.39 | 260.20 |
| Volumen real de agua en tratamiento | 168 | 199 | 210 | 196 |
| TRH=V _t ·Q | 4.0 | 4.8 | 5.0 | 4.7 |

A3. Comportamiento de los parámetros de campo durante el periodo experimental

pH

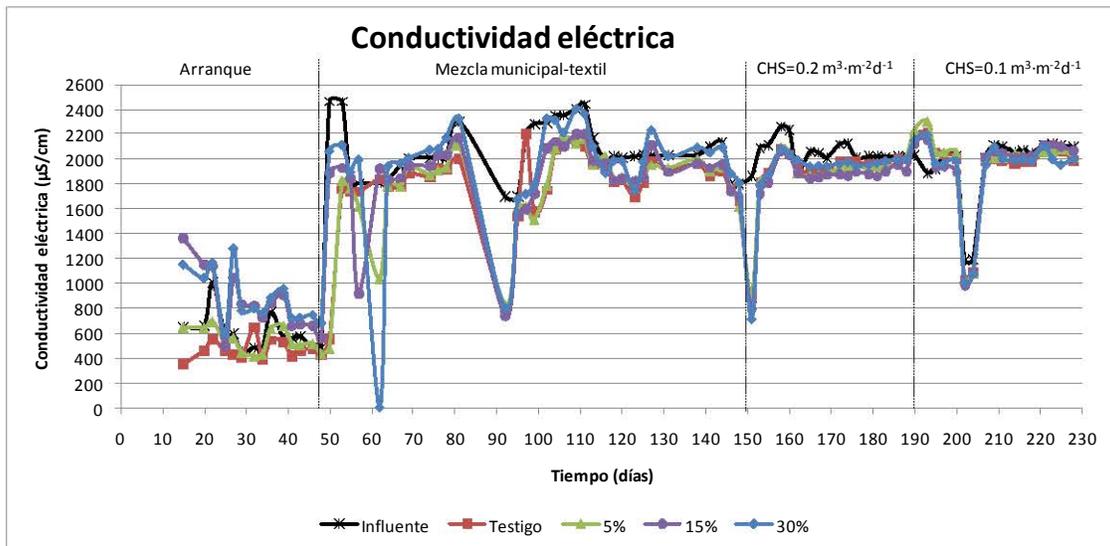
La siguiente figura muestra que en el arranque con agua residual municipal, el pH del influente está entre 6.5 y 7.3, mientras que para el testigo y el biofiltro con 5% de nanopartículas está entre 6.3 y 8.3. Dentro de esta misma etapa, los biofiltros con 15 y 30% de nanopartículas presentan un pH elevado que oscila entre 7.4 y 10.1. Con el cambio de alimentación a una mezcla de agua residual municipal con textil, los biofiltros con 15 y 30% de nanopartículas mostraron cierta disminución en el transcurso de esta etapa, obteniendo el día 148 un pH de 8.9 y 9.1, respectivamente. Mientras que el biofiltro testigo y el de 5% con nanopartículas se mantuvieron en un rango entre un mínimo de 7.74 y un máximo de 8.77, el BF5 de 8.09 y 9.01, el BF15 de 8.14 y 8.68, el BF30 de 8.64 y 9.25. Con el cambio de carga hidráulica a 0.2 y 0.1 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, los biofiltros presentan tendencia hacia valores neutros los cuales oscilan entre un pH desde 7.1 hasta 8.6, lo cual representa mayor estabilidad en el biofiltro.



Conductividad eléctrica

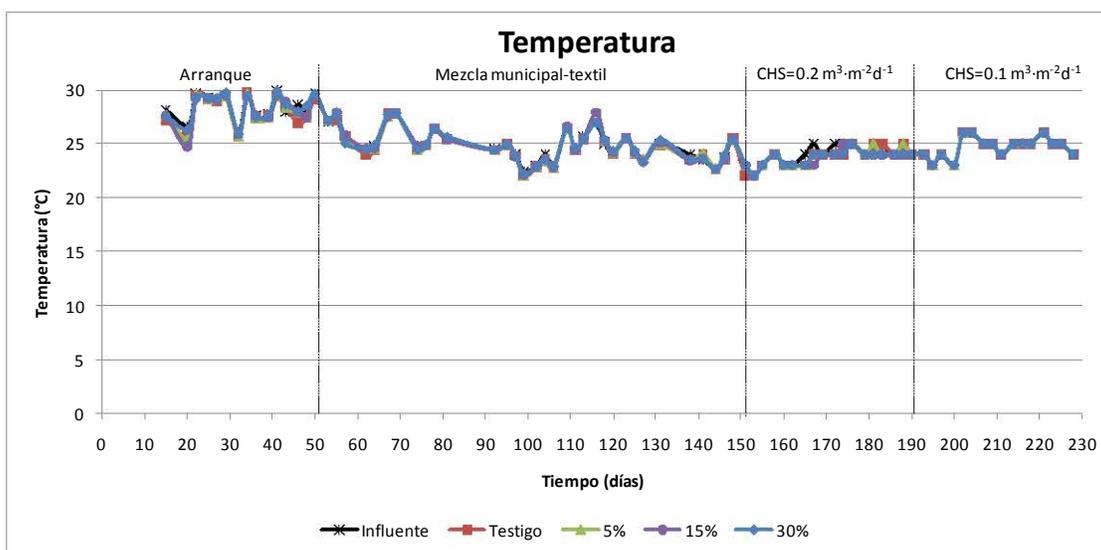
La conductividad de una solución es una medida de su capacidad para transportar la corriente eléctrica y varía con el tipo y número de iones que contiene la solución. En este sistema se siguió la conductividad durante todo el periodo experimental. De la siguiente gráfica, se puede notar que al inicio del arranque con agua residual municipal, los biofiltros con concentraciones de 15 y 30% de nanopartículas aportan mayor conductividad con una concentración de 1362 y 1151 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente, pero al final del arranque la concentración disminuyó a una concentración de 563 y 681 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Con el cambio de alimentación a la mezcla de agua residual textil con municipal, la concentración de la conductividad tanto en el influente como en los efluentes

aumentó a valores entre 1600 y 2460 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$, manteniéndose en ese rango hasta el final del tiempo experimental.



Temperatura

La temperatura mostrada durante el arranque se mantuvo en un rango entre 25 a 30 $^{\circ}\text{C}$ en el influente y los efluentes de cada biofiltro. Durante la alimentación de la mezcla de agua residual textil con municipal la temperatura registrada disminuyó a un rango entre 22 y 29 $^{\circ}\text{C}$. La temperatura en las etapas posteriores se mantuvo en un rango entre 22 a 26 $^{\circ}\text{C}$. La temperatura registrada durante el tiempo experimental se encuentra en un rango ideal para el desarrollo y mantenimiento de los microorganismos mesofílicos presentes en cada biofiltro.



A4. Análisis estadístico del sistema experimental

DQO

1. La hipótesis (H_{01}) plantea que, no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 5 % de nanopartículas durante la aclimatación a una carga hidráulica de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|-------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 152016 | 152016 | |
| Entre tratamientos | 1 | 12 | 12.27 | 0.076 |
| EE | 42 | 6818 | 162 | |
| Total | 44 | 158846 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t0.95, 1, 42}=4.08$ $F_t > F$ ($4.08 > 0.076$)

No se rechaza la H_{01} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

2. La hipótesis (H_{02}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 15 % de nanopartículas durante la aclimatación a una carga hidráulica de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|-------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 164999 | 164999 | |
| Entre tratamientos | 1 | 393 | 392.53 | 3.012 |
| EE | 42 | 5473 | 130 | |
| Total | 44 | 170864 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t0.95, 1, 42}=4.08$ $F_t > F$ ($4.08 > 3.012$)

No se rechaza la H_{02} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

3. La hipótesis (H_{03}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 30 % de nanopartículas durante la aclimatación a una carga hidráulica de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|-------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 171392 | 171392 | |
| Entre tratamientos | 1 | 762 | 762.18 | 5.152 |
| EE | 42 | 6213 | 148 | |
| Total | 44 | 178368 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t0.95, 1, 42}=4.08$ $F_t < F$ ($4.08 < 5.152$)

Se rechaza la H_{03} , por lo tanto, si hay diferencia entre los tratamientos.

4. La hipótesis (H_{04}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 5 % de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 201419 | 201419 | |
| Entre tratamientos | 1 | 127 | 127.33 | 3.14 |
| EE | 42 | 1297 | 41 | |
| Total | 44 | 202853 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t0.95, 1, 32}=4.17$ $F_t > F$ ($4.17 > 3.14$)

No se rechaza la H_{04} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

5. La hipótesis (H_{05}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 15 % de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|-------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 189415 | 189415 | |
| Entre tratamientos | 1 | 5 | 5.32 | 0.064 |
| EE | 32 | 2663 | 83 | |
| Total | 34 | 192083 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t0.95, 1, 32}=4.17$ $F_t > F$ ($4.17 > 0.06$)

No se rechaza la H_{05} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

6. La hipótesis (H_{06}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 30 % de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 166318 | 166318 | |
| Entre tratamientos | 1 | 882 | 882.30 | 9.74 |
| EE | 32 | 2897 | 91 | |
| Total | 34 | 170097 | | |

Si $\alpha=0.05$

$$F_{t_{0.95, 1, 32}}=4.17 \quad F_t < F (4.17 < 9.74)$$

Se rechaza la H_{06} , por lo tanto, si hay diferencia entre los tratamientos.

7. La hipótesis (H_{07}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 5 % de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 162207 | 162207 | |
| Entre tratamientos | 1 | 49 | 48.77 | 1.07 |
| EE | 32 | 1456 | 45 | |
| Total | 34 | 163711 | | |

Si $\alpha=0.05$

$$F_{t_{0.95, 1, 32}}=4.17 \quad F_t > F (4.17 > 1.07)$$

No se rechaza la H_{07} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

8. La hipótesis (H_{08}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 15 % de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 160045 | 160045 | |
| Entre tratamientos | 1 | 94 | 93.62 | 1.89 |
| EE | 32 | 1582 | 49 | |
| Total | 34 | 161721 | | |

Si $\alpha=0.05$

$$F_{t_{0.95, 1, 32}}=4.17 \quad F_t > F (4.17 > 1.89)$$

No se rechaza la H_{08} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

9. La hipótesis (H_{09}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 30% de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|-------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 137030 | 137030 | |
| Entre tratamientos | 1 | 1565 | 1564.75 | 32.05 |
| EE | 32 | 1562 | 49 | |
| Total | 34 | 140157 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t_{0.95, 1, 32}}=4.17$ $F_t < F$ ($4.17 < 32.05$)

Se rechaza la H_{09} , por lo tanto, si hay diferencia entre los tratamientos.

COLOR

10. La hipótesis (H_{10}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 5 % de nanopartículas durante la aclimatación a una carga hidráulica superficial de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 98521 | 98521 | |
| Entre tratamientos | 1 | 11 | 10.79 | 0.03 |
| EE | 42 | 15768 | 375 | |
| Total | 44 | 114301 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t_{0.95, 1, 42}}=4.08$ $F_t > F$ ($4.08 > 0.03$)

No se rechaza la H_{10} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

11. La hipótesis (H_{11}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 15 % de nanopartículas durante la aclimatación a una carga hidráulica superficial de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 117263 | 117263 | |
| Entre tratamientos | 1 | 639 | 638.60 | 1.99 |
| EE | 42 | 13480 | 321 | |
| Total | 44 | 131381 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t_{0.95, 1, 42}}=4.08$ $F_t > F$ ($4.08 > 1.99$)

No se rechaza la H_{11} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

12. La hipótesis (H_{12}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 30 % de nanopartículas durante la aclimatación a una carga hidráulica superficial de $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 124492 | 124492 | |
| Entre tratamientos | 1 | 1272 | 1272.23 | 4.82 |
| EE | 42 | 11076 | 264 | |
| Total | 44 | 136840 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t0.95, 1, 42}=4.08$ $F_t < F$ ($4.08 < 4.82$)

Se rechaza la H_{11} , por lo tanto, si hay diferencia entre los tratamientos.

12. La hipótesis (H_{12}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 5% de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 131308 | 131308 | |
| Entre tratamientos | 1 | 228 | 228.05 | 2.77 |
| EE | 32 | 2635 | 82 | |
| Total | 34 | 134171 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t0.95, 1, 32}=4.17$ $F_t > F$ ($4.17 > 2.77$)

No se rechaza la H_{12} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

13. La hipótesis (H_{13}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 15% de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 125353 | 125353 | |
| Entre tratamientos | 1 | 46 | 46.09 | 0.55 |
| EE | 32 | 2672 | 83 | |
| Total | 34 | 128070 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t0.95, 1, 32}=4.17$ $F_t > F$ ($4.17 > 0.55$)

No se rechaza la H_{13} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

14. La hipótesis (H_{14}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 30% de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 119218 | 119218 | |
| Entre tratamientos | 1 | 4 | 3.93 | 0.04 |
| EE | 32 | 2979 | 93 | |
| Total | 34 | 122201 | | |

Si $\alpha=0.05$

$$F_{t_{0.95, 1, 32}}=4.17 \quad F_t > F (4.17 > 0.04)$$

No se rechaza la H_{14} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

15. La hipótesis (H_{15}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 5% de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 126690 | 126690 | |
| Entre tratamientos | 1 | 181 | 181.32 | 9.96 |
| EE | 32 | 582 | 18 | |
| Total | 34 | 127454 | | |

Si $\alpha=0.05$

$$F_{t_{0.95, 1, 32}}=4.17 \quad F_t < F (4.17 < 9.96)$$

Se rechaza la H_{14} , por lo tanto, si hay diferencia entre los tratamientos.

16. La hipótesis (H_{16}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 15% de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 112401 | 112401 | |
| Entre tratamientos | 1 | 52 | 51.95 | 1.89 |
| EE | 32 | 878 | 27 | |
| Total | 34 | 113331 | | |

Si $\alpha=0.05$

$$F_{t_{0.95, 1, 32}}=4.17 \quad F_t > F (4.17 > 1.89)$$

No se rechaza la H_{16} , por lo tanto, no hay diferencia entre los tratamientos.

17. La hipótesis (H_{17}) plantea que no existe diferencia significativa en la remoción de color entre el tratamiento del biofiltro testigo y el biofiltro con 30% de nanopartículas durante la aplicación de la carga hidráulica superficial de $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

| Tabla de ANVA | | | | |
|--------------------|-----|-------------|----------------|-------|
| Fuente varianza | g.l | S cuadrados | Cuadrado medio | F |
| Media | 1 | 87403 | 87403 | |
| Entre tratamientos | 1 | 2193 | 2192.98 | 36.94 |
| EE | 32 | 1899 | 59 | |
| Total | 34 | 91496 | | |

Si $\alpha=0.05$

$F_{t_{0.95, 1, 32}}=4.17$ $F_t < F$ ($4.17 < 36.94$)

Se rechaza la H_{16} , por lo tanto, si hay diferencia entre los tratamientos.