



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE UN REACTOR POR LOTES
PARA LA BIODEGRADACIÓN DE
COMPUESTOS FENÓLICOS

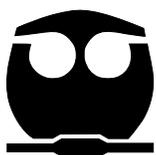
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Ingeniera Química

PRESENTA:

Paola Ivonne Ortiz Onofre



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Aída Gutiérrez Alejandre
Vocal: Leticia Valle Arizmendi
Secretario: Alfonso Durán Moreno
1er. Suplente: José Agustín García Reynoso
2do. Suplente: María Rafaela Gutiérrez Lara

SITIO DONDE SE REALIZÓ EL TEMA:

Laboratorio 301, Conjunto E, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM, México D. F.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Alfonso Durán Moreno

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. María Rafaela Gutiérrez Lara

SUSTENTANTE:

Paola Ivonne Ortiz Onofre

Índice general

Resumen	xii
1. Problemática	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. <i>Objetivo general</i>	4
1.2.2. <i>Objetivos particulares</i>	4
1.3. Hipótesis	5
2. Antecedentes	7
2.1. Aguas residuales industriales	7
2.2. Aguas desfleadas	8
2.2.1. <i>Procedencia del agua desfleada</i>	8
2.2.2. <i>Proceso de desorción de aguas amargas</i>	9
2.2.3. <i>Composición de aguas amargas</i>	10
2.3. Fenol	10
2.3.1. <i>Generalidades</i>	10
2.3.2. <i>Límites máximos permisibles y legislación</i>	12

2.3.3.	<i>Mecanismo de degradación</i>	15
2.4.	Métodos para el tratamiento de aguas residuales	18
2.4.1.	<i>Tratamiento biológico</i>	19
2.4.2.	<i>Tratamiento anaerobio</i>	20
2.4.3.	<i>Tratamiento aerobio</i>	20
2.5.	Cinética de la reacción	22
2.6.	Crecimiento microbiano	23
2.6.1.	<i>Cinética del crecimiento microbiano</i>	26
2.6.2.	<i>Factores que influyen en el crecimiento microbiano</i>	28
2.7.	Cinética enzimática	30
2.7.1.	<i>Inhibición enzimática</i>	35
2.8.	Reactores	44
2.8.1.	<i>Balance de masa en reactores por lotes</i>	44
2.9.	Transferencia de oxígeno	47
2.9.1.	<i>Respirometría</i>	47
2.9.2.	<i>Respirograma</i>	48
2.9.3.	<i>Modelo matemático</i>	49
2.9.4.	<i>Ecuación de transferencia de oxígeno</i>	51
3.	Metodología experimental	55
3.1.	Muestreo y caracterización del agua desfleada	56
3.1.1.	<i>Parámetros fisicoquímicos</i>	56
3.2.	Adaptación de los microorganismos	57

3.3. Alimentación y monitoreo del reactor	59
3.4. Cinéticas de degradación	60
3.5. Determinación de K_{La}	60
4. Resultados y análisis	63
4.1. Caracterización del agua desflorada	63
4.2. Adaptación de los microorganismos	64
4.3. Cinéticas de degradación	66
4.4. Determinación de K_{La}	75
5. Conclusiones	79
A. Determinación de fenoles totales	83
B. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	87
C. Determinación de carbono orgánico disuelto (COD)	91
D. Determinación de sólidos (SSV Y SST)	93
E. Reactor	95

Índice de figuras

1.1. Esquema general del sistema de refinación de petróleo.(SENER, Prospectiva de petrolíferos 2002 - 2011)	2
2.1. Esquema del proceso de tratamiento de aguas amargas.	9
2.2. Ruta metabólica de degradación del fenol, (Barrios et al, 2006).	17
2.3. Etapas del tratamiento de aguas residuales.	19
2.4. Lagunas de estabilización.	21
2.5. Curva de rapidez de reacción.	23
2.6. Curva típica de crecimiento microbiano (Schlegel, 1997; Nalco, 1988).	24
2.7. Comportamiento de la concentración de sustrato con respecto a la rapidez inicial de una reacción catalizada por una enzima (Lehninger y otros, 2005).	31
2.8. Gráfica de una reacción enzimática.	32
2.9. Comportamiento de los diferentes tipos de inhibición.	36
2.10. Esquema de reacción de la inhibición competitiva.	38
2.11. Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk de la enzima de Michaelis-Menten inhibido competitivamente (Voet, 2006).	39
2.12. Esquema de reacción de la inhibición incompetitiva.	40
2.13. Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk de la enzima de Michaelis-Menten inhibido incompetivamente (Voet, 2006).	41

2.14. Esquema de reacción de inhibición mixta.	42
2.15. Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk de la enzima de Michaelis- Menten en presencia de un inhibidor mixto (Voet, 2006).	43
2.16. Reactores por lotes.	45
2.17. Esquema de metabolismo microbiano.	48
2.18. Respirograma.	49
2.19. Ecuación de Haldane.	50
2.20. Ecuación de Monod.	50
2.21. Diagrama de la teoría de la doble película.	52
3.1. Metodología seguida para la adaptación de la biomasa (Durán, 2001) . . .	58
3.2. Metodología seguida para la alimentación del reactor.	59
4.1. Remociones de los parámetros a lo largo de la aclimatación.	65
4.2. Disminución de fenol en las cinéticas.	66
4.3. Etapas de la curva del crecimiento microbiano.	67
4.4. Crecimiento de la biomasa durante las cinéticas.	68
4.5. Coeficiente de crecimiento celular del agua sintética.	68
4.6. Coeficiente de crecimiento celular del agua real.	69
4.7. Representación de la ecuación de Monod para el agua sintética.	69
4.8. Representación de la ecuación de Monod para el agua real.	70
4.9. Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk para el agua sintética. .	72
4.10. Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk para el agua real. . . .	72
4.11. Representación de la ecuación de Haldane para el agua sintética.	73

4.12. Representación de la ecuación de Haldane para el agua real.	73
4.13. Disminución de COD.	74
4.14. Disminución de DQO.	75
4.15. Respirograma.	76
4.16. Curva de reaireación.	77
4.17. Obtención de K_{La}	77
A.1. Curva de calibración para la determinación de fenoles.	86
A.2. Representación colorimétrica de la curva de calibración.	86
B.1. Curva de calibración para la determinación de la DQO.	90
B.2. Curva de calibración para la determinación de la DQO.	90
D.1. Determinación de sólidos.	94
E.1. Fotografía del reactor.	95

Índice de tablas

2.1. Composición de las aguas amargas (PEMEX Refinación, 2005)	10
2.2. Propiedades físicas y químicas del Fenol (Murcia, 2007)	11
2.3. Límites Máximos Permisibles para descarga de agua residual (Diario Oficial de la Federación, 1988)	14
2.4. Clasificación en base al valor de pH	29
2.5. Clasificación con base al valor de pH	30
2.6. Efecto de los inhibidores sobre los parámetros de la ecuación de Michaelis-Menten.	43
3.1. Parámetros fisicoquímicos medidos en la caracterización (Hernández, 2010).	56
3.2. Medio mineral utilizado en la adaptación (Lazcano, 2004).	58
4.1. Caracterización del agua desfleada	64
4.2. Resultados de la etapa de aclimatación.	65
4.3. Coeficientes cinéticos del crecimiento microbiano.	71
4.4. Coeficientes cinéticos del crecimiento microbiano con efecto inhibitorio.	71

Resumen

El fin del presente trabajo es evaluar el funcionamiento de un reactor por lotes para el tratamiento de aguas residuales, llevándolo a cabo tanto con agua real como con agua sintética para realizar un comparativo entre ambos casos.

Se comenzó por caracterizar el agua residual procedente de una torre agotadora de una refinería de PEMEX, con objeto de conocer la carga de contaminantes que contenía el agua residual a tratar, siendo como principales parámetros fisicoquímicos analizados con base a la normatividad vigente: el pH, la temperatura, fenoles totales, la Demanda Química de Oxígeno (DQO), el Carbón Orgánico Disuelto (COD), sulfatos, sulfuros entre otros.

Para la degradación de los contaminantes presentes en el agua desfleada se utilizó un consorcio microbiano proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales de la UNAM, con la finalidad de que pudieran degradar la cantidad de materia orgánica contenida en dicha agua; mediante una aireación constante, adicionando los nutrientes necesarios para la reproducción de la biomasa. La aclimatación del consorcio microbiano, se realizó paulatinamente con agua desfleada a lo largo de 2 semanas hasta llegar al 100 % de agua real. Durante este periodo se monitorearon diferentes parámetros como son: Fenoles totales, DQO y COD.

Al término de la aclimatación se pudo llegar a remociones de fenoles totales de entre el 60 y 80 %, de la DQO de hasta el 98 % de remoción y en el COD entre el 60 y 92 %.

Una vez aclimatados los microorganismos al contaminante, se procedió a realizar las cinéticas de degradación correspondientes a distintas concentraciones iniciales de contaminante, como son los compuestos fenólicos, tanto con el agua residual como con la sintética para poder realizar el análisis y comparación del comportamiento de ambos experimentos. Los parámetros monitoreados durante cada una de las cinéticas fueron: Fenoles totales, DQO, COD y los sólidos suspendidos (SS).

Al finalizar la realización de cada una de las cinéticas se obtuvieron remociones de fenoles totales hasta del 99.85 %, para la DQO remociones que van desde el 78.86 hasta el 100 % y para el COD remociones entre el 68.44 y 80.48 %, esto para el caso de agua sintética. Para el caso del agua real se obtuvieron remociones para fenoles totales de hasta el 99.76 %, para el caso de la DQO entre 60.91 y 84.32 % y en el COD remociones entre 66.33 y el 77.86 %.

Al final del presente trabajo se presentan los datos obtenidos como resultado de las cinéticas de degradación realizadas, así como su respectivo análisis y conclusiones.

Capítulo 1

Problemática

1.1. Introducción

El proceso intensivo de la industria petroquímica está demandando cambios en la gestión medioambiental, para proteger el agua, el suelo y la atmósfera de contaminantes procedentes de las refinerías. El petróleo crudo se refina mediante una destilación fraccionada para separar los diversos hidrocarburos, por medio de la aplicación de calor y presión (con o sin catálisis) para alterar la estructura molecular de algunos de los productos de destilación y mediante el tratamiento químico y mecánico de diversos productos o fracciones para quitar las impurezas. En la figura 1.1 se muestra el proceso que se lleva a cabo en una refinería y los compuestos resultantes de cada proceso.

Los vertidos de las refinerías contienen petróleo libre y emulsionado procedente de fugas, reboses, trasiego de tanques y otras fuentes; sosas cáusticas, lodos cáusticos y aguas alcalinas; emulsiones relacionadas con los tratamientos químicos; aguas condensadas de los separadores de destilados y el trasiego de depósitos: lodos decantados en el fondo de los tanques: coque de

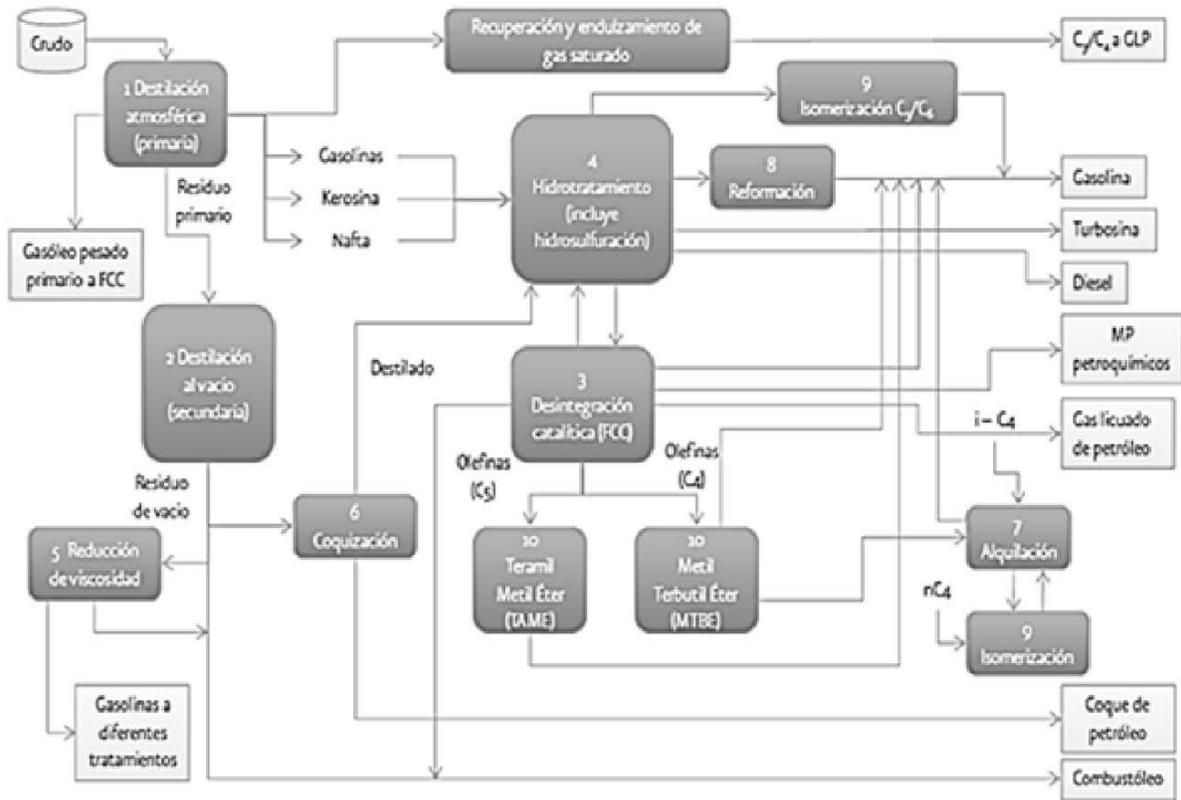


Figura 1.1: Esquema general del sistema de refinación de petróleo.(SENER, Prospectiva de petrolíferos 2002 - 2011)

los tubos, torres y otros emplazamientos del equipo; gases ácidos; restos de catalizadores y arcillas de filtrado; productos químicos especiales procedentes de la fabricación de subproductos químicos; y aguas de refrigeración. Los aceites o petróleos procedentes de fugas y reboses pueden llegar a ser hasta un 3% del total de crudo tratado, (Nemerow, Bascarón. 1998).

Características de los vertidos de refinerías de petróleo

Como la mayoría de las industrias, las refinerías de petróleo consumen cantidades enormes de agua. Prácticamente todas las operaciones de la refinería, desde la destilación primaria al tratamiento final, exigen grandes volúmenes de agua para el proceso y para refrigeración, (Nemerow, Bascarón. 1998).

Con base a datos reportados durante el año 2007 por PEMEX se estima esa demanda en 194.7 millones de m^3 registrando una disminución del 40.7 % en el consumo con respecto al año anterior que era de 204.4 millones de m^3 . Este volumen de agua utilizada era superado sólo por el de la industria de acero, y representaba aproximadamente el 20 % del consumo industrial total de EE. UU y un poco menos del 50 % de las necesidades rurales.

El orden de importancia y la cantidad de agua que es utilizada en las instalaciones de PEMEX- REFINACIÓN, es como sigue:

1. Agua para refinamiento 65 %
2. Generación de vapor 15 %
3. Agua para proceso 10 %
4. Contra incendios e hidrosanitarios 10 %

Un estudio realizado por el Departamento del Interior de los EE. UU. describe a las refinerías del petróleo como *"una compleja combinación de procesos y operaciones independientes, en donde muchas de estas son complejas"*.

Aunque el mismo volumen de los residuos procedentes de las refinerías de petróleo les hace aparecer como un problema tan grande, el Instituto Americano del Petróleo informa que del 80 al 90 % del total de agua utilizada por una refinería media es solamente para torres de enfriamiento y que no se contamina más que en el caso de existir fugas en las tuberías. No obstante los residuos combinados de las refinerías pueden contener petróleo crudo y diversas fracciones del mismo, así como compuestos minerales y orgánicos en suspensión o disueltos en los líquidos y lodos procedentes de las distintas etapas o fases del proceso. El aceite puede aparecer en las aguas residuales como aceite libre o emulsionado y como una capa de materia en suspensión,

aunque ordinariamente no exista en proporciones superiores a 100 ppm. El instituto Americano del Petróleo ha clasificado las sustancias constituyentes de los residuos según las unidades de la refinería en las que se producen. De ahí la importancia de llevar a cabo un tratamiento a los vertidos de estos complejos industriales, (Nemerow, Bascarón. 1998).

1.2. Objetivos

1.2.1. *Objetivo general*

Evaluar el comportamiento de un sistema de tratamiento biológico en un reactor por lotes, destinado al tratamiento de aguas residuales provenientes de una torre agotadora de la refinería de Salamanca y agua sintética que contienen como contaminante modelo compuestos fenólicos.

1.2.2. *Objetivos particulares*

- Caracterizar el agua desfleada proveniente de una torre agotadora de la refinería de Salamanca.
- Adaptar y aclimatar un volumen determinado de un consorcio microbiano al contaminante, los compuestos fenólicos.
- Realizar las cinéticas de biodegradación del fenol en un reactor por lotes, para determinar en cuanto tiempo son degradadas por los microorganismos las distintas cantidades de fenol consideradas.
- Durante las cinéticas de biodegradación llevar a cabo el monitoreo de ciertos parámetros, como son: Fenoles totales, DQO, COD y el crecimiento de la biomasa.

- Determinar el comportamiento del reactor con ambos experimentos de acuerdo a los resultados arrojados por las cinéticas de biodegradación.

1.3. Hipótesis

El tiempo de residencia en el reactor será menor para un agua residual sintética que para un agua residual real, siendo que el agua residual sintética no contiene la misma carga orgánica que el agua residual real. Conforme se cuenta con una población más grande de microorganismos y trabajando con agua de baja carga orgánica se obtiene un comportamiento constante, en la disminución de cada uno de los parámetros.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Aguas residuales industriales

Son todas las aguas residuales vertidas utilizadas para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de origen pluvial.

Los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en aguas residuales procedentes de instalaciones industriales diversas. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo.

Uno de los principales efluentes contaminantes en una refinería son las aguas desflemadas y las aguas amargas, por su alto contenido de fenoles y DQO.

2.2. Aguas desflemadas

Es el effluente proveniente del proceso de desorción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoniacó (NH_3), tiene altos contenidos de compuestos fenólicos y materia orgánica.

2.2.1. *Procedencia del agua desflemada*

Este tipo de aguas provienen de las aguas amargas, las cuales se obtienen de la mayoría de los procesos de refinación ya que donde se generan crudos amargos se producen aguas amargas, entre estos procesos se encuentran:

- Coquización retardada
- Naftas de coquización
- Regeneración de dietanolamina (DEA)
- Torres de destilación al vacío
- Crackeo térmico
- Alquilación
- Planta de azufre e hidrógeno
- Columnas de destilación atmosférica
- Unidades de hidrodeshulfuración (HDS)
- Crackeo catalítico de lecho fluidizado (FCC)

Las unidades con mayor concentración de ácido sulfhídrico y amoniacó son las FCC y HDS (Armstrong, et al, 1996). Agua amarga es toda aquella que contenga ácido sulfhídrico, amoniacó, cianuro, materia nitrogenada y fenol.

2.2.2. *Proceso de desorción de aguas amargas*

La planta de tratamiento de aguas amargas tiene por objetivo remover el ácido sulfhídrico (H_2S) y amoniaco (NH_3) por agotamiento, ocupando vapor de baja presión por un rehervidor (termosifón) para calentar el agua amarga y obteniendo como producto gas ácido amoniacal por domos o la zona de rectificación que son dirigidos a las unidades Claus donde ahí será convertido en azufre y nitrógeno, y aguas desflemadas en los fondos o zona de agotamiento pasando por un intercambiador de calor donde es enfriada para ser reutilizada o descargada. Las aguas desflemadas contienen altas cantidades de materia orgánica como compuestos fenólicos y material disuelto que puede ser medido como DQO (PEMEX Refinación, 2005). En la figura 2.1 se muestra el proceso de tratamiento de las aguas amargas.

Los fenoles son producidos de las reacciones que se llevan a cabo entre el vapor y los hidrocarburos cíclicos.

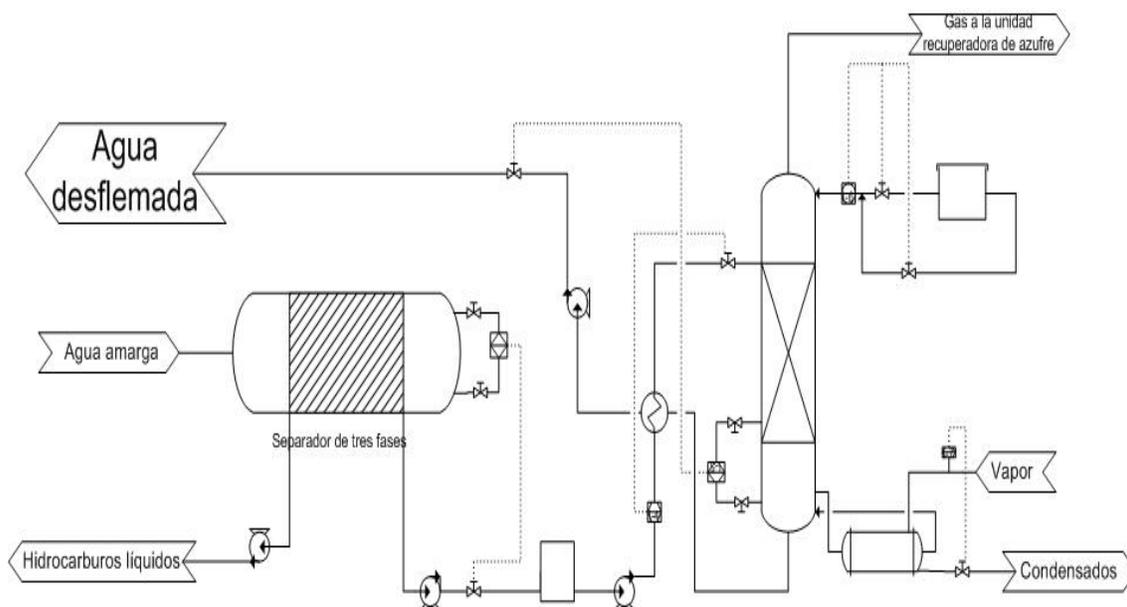


Figura 2.1: Esquema del proceso de tratamiento de aguas amargas.

Es importante la eliminación del fenol contenido en estas aguas antes de ser enviadas al proceso de tratamiento de agua potable, ya que puede reaccionar con el cloro que se utiliza en este proceso produciendo compuestos altamente tóxicos como los clorofenoles (2- clorofenol, 2,4- diclorofenol, 2,4,6,-triclorofenol) y trihalometanos.

2.2.3. *Composición de aguas amargas*

En la tabla 2.1 se muestra la composición de las aguas amargas antes de su tratamiento.

Tabla 2.1: Composición de las aguas amargas (PEMEX Refinación, 2005)

Componente	mg/L	% mol
H ₂ S	19700	1.05
NH ₃	11100	1.18
H ₂ O	—	97.76
CO ₂	0	0
C ₆ H ₅ OH	94.8	0.00183
PR1-Tiol	67.7	0.00162
HCN	4.7	0.00032

2.3. Fenol

2.3.1. *Generalidades*

El fenol puro es un sólido incoloro a blanco. El producto comercial es un líquido. El fenol tiene un olor característico repugnantemente dulce y al-

Tabla 2.2: Propiedades físicas y químicas del Fenol (Murcia, 2007)

Propiedad	Valor
Peso molecular (g/mol)	94.12
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ OH
Punto de ebullición (°C)	182
Punto de fusión (°C)	43
Densidad a 20 °C	1.001
Presión de vapor a 20 °C (Pa)	47
Solubilidad a 25 °C (g/100 mL)	7

quitranado. En la tabla 2.2 se pueden observar algunas propiedades del fenol.

Se puede detectar el sabor y el olor del fenol a niveles más bajos que los asociados con efectos adversos. El fenol se evapora más lentamente que el agua y es moderadamente soluble en agua.

El fenol es una sustancia tanto manufacturada como natural. El contacto de la piel con cantidades altas de fenol puede producir quemaduras, daño del hígado, orina de color oscuro, latido irregular del corazón y aun la muerte. Ingerir fenol concentrado puede producir quemaduras internas.

El fenol se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas, en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. Es usado en la fabricación de una variedad de productos, inclusive plásticos, reveladores fotográficos, goma, y tintes. También se usa en productos para matar bacterias y hongos tales como los enjuagues bucales y pastillas para el dolor de garganta, como preservante, antiprurítico o un anestésico local en algunas preparaciones médicas.

El fenol y los compuestos fenólicos constituyen materias primas o produc-

tos intermedios en numerosas industrias petroquímicas, químicas, refinerías, metalúrgicas y farmacéuticas, y son así mismo productos de degradación oxidativa de hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular, siendo compuestos tóxicos y peligrosos para el medio ambiente y los seres humanos. Por ello, es importante realizar un adecuado tratamiento de eliminación de los compuestos fenólicos que consiga reducir los niveles de estos contaminantes hasta los valores permitidos por la legislación en cada caso.

En cuanto a su toxicidad los compuestos fenólicos constituyen una familia de contaminantes particularmente tóxicos para la vida acuática, fauna y flora.

Es tóxico para los peces a niveles de concentración de 1- 2 ppm, se considera letal para la mayoría de los organismos acuáticos si se exponen a concentraciones de 10- 100 ppm. (Pimentel, et al, 2008).

Su toxicidad se incrementa con el número de sustituyentes que hayan sido incorporados a los fenoles (Ahumada y Gómez, 2009). Por lo tanto, el pentaclorofenol es el más tóxico de los clorofenoles y el trinitrofenol (ácido pícrico) siendo éste el compuesto más tóxico de los nitrofenoles.

2.3.2. Límites máximos permisibles y legislación

Debido a la alta toxicidad y los daños que puede causar la exposición a este contaminante los organismos ambientales se han centrado en la legislación y regulación con respecto al fenol.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA) considera al fenol y los compuestos derivados del fenol como residuos peligrosos (Título 40: Protección Ambiental, Capítulo

I: Agencia de Protección Ambiental, Parte-261: Listado e identificación de residuos peligrosos).

También recomienda una concentración de fenol en aguas superficiales (lagos, arroyos) que no exceda los 3.5 mg/L y para las aguas residuales un límite de 0.1 mg/L debido a la posible contaminación de las fuentes de agua para consumo humano por las actividades industriales.

El Instituto Nacional de Seguridad Ocupacional y Salud (NIOSH por sus siglas en inglés) recomienda que en el área de trabajo no deba contener más de 5 ppm durante una jornada de 10 h diarias y que no exceda una concentración de 16 ppm durante un periodo de 15 minutos.

En cuanto a la legislación de la Unión Europea la Directiva 91/689/Ce de los residuos peligrosos considera a los compuestos fenólicos y el fenol como peligrosos, en el Reglamento (CE) N °166/2006 referente a la directiva 96/61/CE se menciona el control de las emisiones anuales de pentaclorofenol y compuestos fenólicos. La Directiva 80/778/CE estableció una concentración máxima de 0.5 mg/L de fenoles totales en el agua para consumo humano.

Por parte de la USEPA, está clasificado en el grupo D, como un compuesto no asociado directamente al cáncer pero si con otras patologías, (USEPA, 1997).

En el caso de México el Instituto Nacional de Ecología en la norma técnica ecológica NTE- CCA- 003/88 establece los límites máximos permisibles y el procedimiento a seguir para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua provenientes de industria de refinación de petróleo crudo, sus derivados y petroquímica básica. En la tabla 2.3 se enlistan los distintos parámetros con su respectivo promedio

diario.

En la Norma Mexicana NOM- 052- SEMARNAT- 1993 se consideran como residuos peligrosos aquellos que contengan fenol o compuestos derivados del fenol.

Tabla 2.3: Límites Máximos Permisibles para descarga de agua residual (Diario Oficial de la Federación, 1988)

Parámetro	Unidades	Promedio diario instantáneo
pH		6.0 - 9.0
Grasas y aceites	mg / L	40 - 48
DQO	mg O ₂ /L	100 - 120
DBO	mg O ₂ /L	60 - 72
Sulfuros	mg S ₂ /L	0.5 - 1.0
Cromo hexavalente	mg/L	0.2 - 0.25
Cromo total	mg/L	1.0 - 1.2
Fenoles	mg/L	1.0 - 1.2
SST	mg/L	70 - 85

La Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), donde se establece que todas las descargas de aguas residuales en ríos, cuencas, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua, deberán satisfacer las normas técnicas ecológicas que establezcan los límites máximos permisibles de contaminantes en dichas descargas, a fin de asegurar una calidad del agua satisfactoria para el bienestar de la población y el equilibrio ecológico.

La Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), publicó la NMX-AA-050-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA- DETERMINACIÓN DE FENOLES TOTALES EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS- MÉTODO DE PRUEBA, que es la norma que nos permite conocer la concentración de fenoles en

diferentes cuerpos de agua para intervalos de concentración de 0.001 mg/L a 0.250 mg/L y 0.5 mg/L por medio de la reacción del fenol con el ferrocianuro de potasio, al utilizar el método espectrofotométrico a intervalo de 505 nm de longitud de onda.

2.3.3. *Mecanismo de degradación*

La biodegradabilidad de los fenoles naturales es en general muy favorable, de modo que casi no hay acumulación en plantas o animales.

La degradación de compuestos fenólicos puede llevarse a cabo por organismos procariotas y eucariotas, tanto en condiciones aerobias (oxígeno como aceptor final de electrones) como anaerobias (nitrato, sulfato, iones metálicos o CO_2 como aceptores finales de electrones).

La degradación bacteriana del fenol puede llegar hasta la descomposición total en dióxido de carbono, la ruta de degradación se presenta en la figura 2.2. Los fenoles sintéticos se degradan con menos facilidad, puesto que muchos de ellos son tóxicos para los microorganismos. Por ejemplo la biodegradabilidad disminuye y la toxicidad aumenta conforme aumenta el número de cloros en la molécula (Eker, 2007).

La degradación se inicia mediante modificaciones en los radicales del anillo bencénico que tiene por misión desestabilizar el anillo.

El oxígeno forma parte importante en la degradación de las sustancias aromáticas, una parte se incorpora en el compuesto para ayudar a su desestabilización bajando la energía necesaria y colaborando en la ruptura del anillo bencénico. Las enzimas que realizan esos pasos son la oxigenasa, monoxigenasa que incorporan una sola molécula de oxígeno o dioxigenasa que

incorpora dos.

Debido a su estabilidad, no hay enzima que catalice la hidrólisis del anillo, pero si la que produce la transformación del compuesto de partida en otros compuestos más inestables, denominándoseles *intermediarios* como el catecol. Son necesarias una serie de rutas periféricas que conviertan el compuesto aromático en catecol, llamándosele a éste proceso como *embudo metabólico*. (Biorremediación II, 2001).

El paso siguiente es la ruptura del anillo, este paso es catalizado por las oxigenasas de ruptura siendo enzimas complejas y pudiendo resultar dos oxigenasas que rompen el anillo en diferentes puntos (roturas orto o meta).

Una vez el anillo roto se generan moléculas lineales que se convierten en intermediarias del ciclo de metabolismo central de la célula (Razo, 2003).

Dependiendo de la posición del grupo fenilo los productos generados que siguen la ruta orto son **succinato** y **acetil coenzima (CoA)** que entran al ciclo de los ácidos tricarboxílicos, y por la ruta meta son **acetaldehído** y **piruvato** que es el precursor en el ciclo de los ácidos tricarboxílicos. (Barrios et al, 2006).

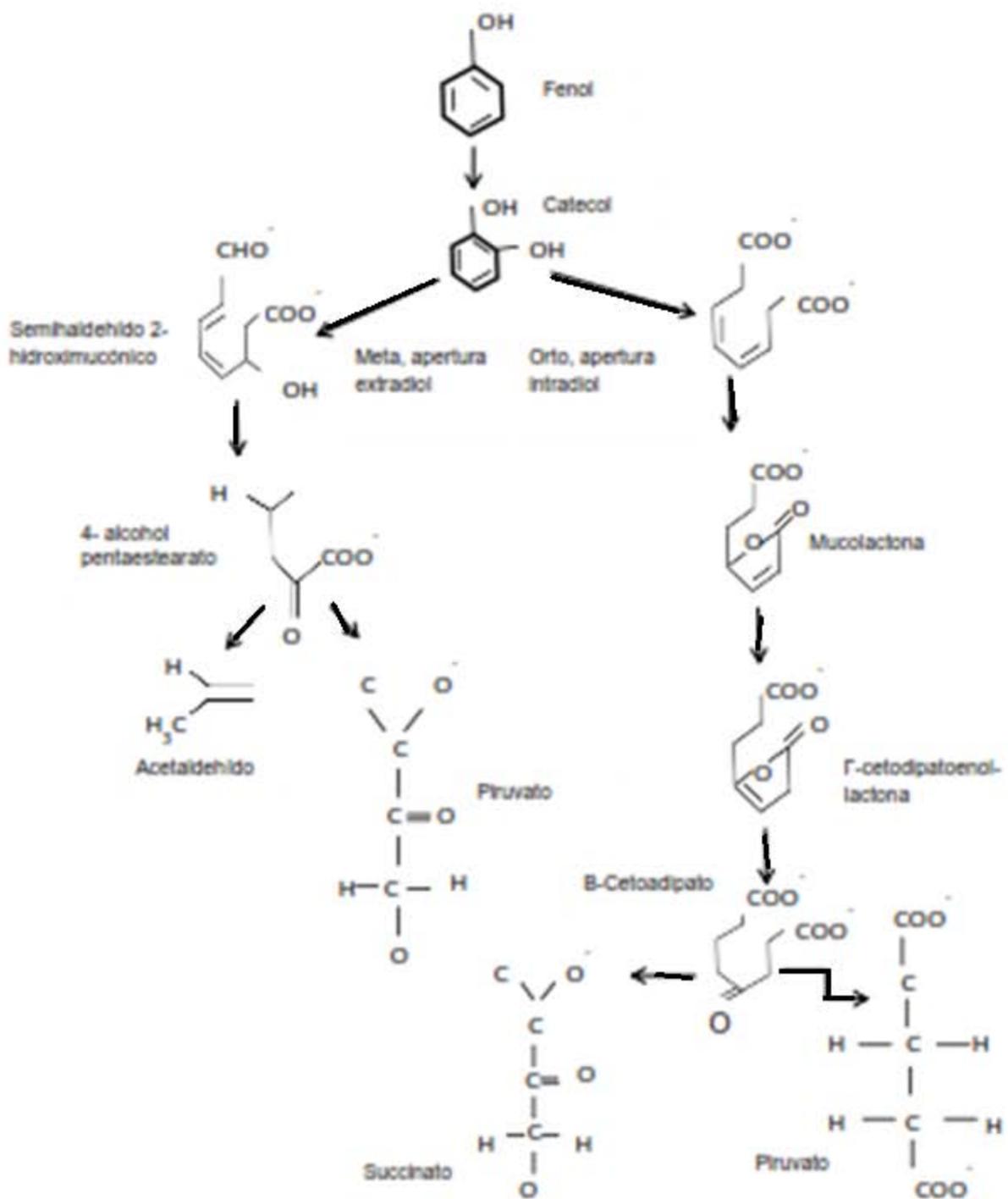


Figura 2.2: Ruta metabólica de degradación del fenol, (Barrios et al, 2006).

2.4. Métodos para el tratamiento de aguas residuales

El proceso general de tratamiento de aguas residuales pueden dividirse hasta en cuatro etapas que comprenden procesos físicos, biológicos, y químicos, (Ramalho, 1993). En la Figura 2.3 se muestran las principales etapas del tratamiento de aguas residuales (Castillo, 2005).

- Tratamiento preliminar: Destinado a la eliminación de residuos fácilmente separables y en algunos casos un proceso de pre-aireación.
- Tratamiento primario: Comprende la separación de sustancias particuladas mediante métodos físicos y la disminución de la DBO; como son la sedimentación, coagulación- floculación, filtración y tamizado.
- Tratamiento secundario: Comprende procesos biológicos, aerobios y anaerobios, para reducir la mayor parte de la DBO. Los procesos anaeróbicos son mucho más lentos que los aeróbicos pero en ventaja que son más económicos y permiten un ahorro de energía y sin necesidad de bombear oxígeno.
- Tratamiento terciario o avanzado: Dirigido a la reducción final de la DBO, metales pesados y/o contaminantes químicos específicos tales como amonio y fosfatos, tiene por objetivo principal la eliminación de materia orgánica y nutrientes no biodegradables.

La selección de los procesos de tratamiento depende del tipo de fuente de agua y de la calidad que se desea.

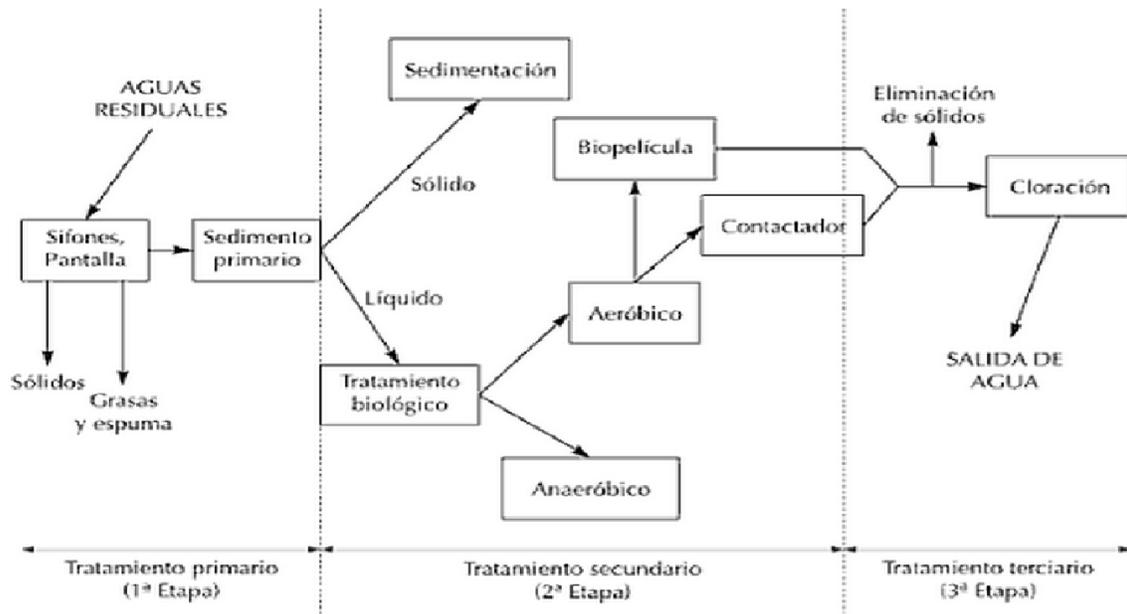


Figura 2.3: Etapas del tratamiento de aguas residuales.

2.4.1. *Tratamiento biológico*

El **tratamiento secundario** utiliza la materia orgánica biodegradable de las aguas residuales, como nutrientes de una población bacteriana, a la cual se le proporcionan condiciones controladas para evitar la presencia de contaminantes.

Los objetivos del tratamiento biológico son tres:

1. Reducir el contenido en materia orgánica de las aguas.
2. Reducir su contenido en nutrientes.
3. Eliminar los patógenos y parásitos.

Estos objetivos se logran por medio de procesos aerobios y anaerobios, en los cuales la materia orgánica es metabolizada por diferentes cepas bacterianas.

Los procesos de tratamiento biológico se pueden dividir según el estado en que se encuentren las bacterias responsables de la degradación. Si la biomasa bacteriana está sobre superficies inertes tales como roca, escoria, material cerámico o plástico, se habla de lecho fijo, o puede estar suspendida en el agua a tratar (biomasa suspendida). En cada una de estas situaciones, la concentración de oxígeno en el agua determina la existencia de bacterias aerobias, facultativas (pueden adaptarse para crecer y metabolizar tanto en presencia como en ausencia de oxígeno) o anaerobias.

2.4.2. *Tratamiento anaerobio*

Consiste en una serie de procesos microbiológicos, dentro de un recipiente hermético, dirigidos a la digestión de la materia orgánica con producción de metano. Es un proceso en el que pueden intervenir diferentes tipos de microorganismos pero que está dirigido principalmente por bacterias.

Presenta una serie de ventajas frente a la digestión aerobia: generalmente requiere de instalaciones menos costosas, no hay necesidad de suministrar oxígeno por lo que el proceso es más barato y el requerimiento energético es menor. Por otra parte se produce una menor cantidad de lodo (el 20% en comparación con un sistema de lodos activos), y además este último se puede disponer como abono y mejorador de suelos. Además es posible producir un gas útil.

2.4.3. *Tratamiento aerobio*

La digestión aerobia es un proceso bacteriano que ocurre en presencia de oxígeno. Bajo condiciones aerobias, las bacterias consumen rápidamente la materia orgánica y la convierten en dióxido de carbono. Una vez que se

tiene carencia de la materia orgánica, las bacterias mueren y son utilizadas como alimento por otras bacterias. Esta etapa del proceso se conoce como respiración endógena. La reducción de los sólidos ocurre en esta fase.

Entre los procedimientos aeróbicos existe una diversidad de tecnologías disponible como son: lodos activados, lagunas de aireación (La figura 2.4 muestra el ejemplo de una planta de tratamiento en la que se muestran lagunas de estabilización), filtros percoladores, discos rotatorios y piletas de estabilización.

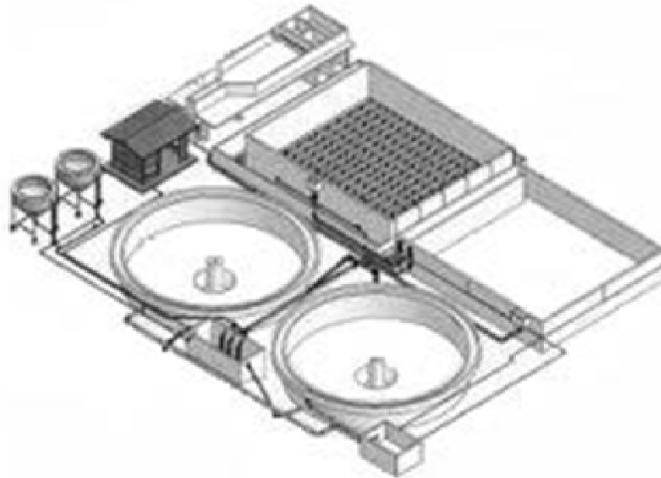


Figura 2.4: Lagunas de estabilización.

Para el tratamiento aerobio a gran escala se utilizan reactores de flujo ascendente (U.S.B. por sus siglas en inglés) con un pulimento aerobio con base de filtros percoladores y humedales.

La aplicación de un proceso biológico se basa en el aprovechamiento de la capacidad de un microorganismo para eliminar por asimilación y descomposición la materia orgánica biodegradable presente en ciertas aguas residuales. Los equipos utilizados para estos procesos son los biorreactores o reactores biológicos.

2.5. Cinética de la reacción

La cinética describe las velocidades a la cual las reacciones químicas y bioquímicas se desarrollan en diferentes condiciones. El estudio de la cinética proporciona información directa acerca del mecanismo de la reacción catalítica y de la especificidad de la enzima. La velocidad puede determinarse bien midiendo la aparición de los productos o la desaparición de los reactivos.

Al seguir la velocidad de aparición de producto (o de desaparición del sustrato) en función del tiempo se obtiene la llamada **curva de avance de la reacción**, o simplemente, **la cinética de la reacción**. A medida que la reacción transcurre, la velocidad de acumulación del producto va disminuyendo porque se va consumiendo el sustrato de la reacción. Para evitar esta complicación se procede a medir **la velocidad inicial de la reacción** (v_0). La velocidad inicial de la reacción es igual a la pendiente de la curva de avance a tiempo cero. De esta forma, la medida de v_0 se realiza antes de que se consuma el 10% del total del sustrato, de forma que pueda considerarse la concentración del sustrato $[S]$ como esencialmente constante a lo largo del experimento.

En la figura 2.5 se muestra el comportamiento de velocidad de una reacción enzimática. Además, en estas condiciones no es necesario considerar la reacción inversa, ya que la cantidad de producto formada es tan pequeña que la reacción inversa apenas ocurre (Winkler, 1996).

En las cinéticas de degradación se pueden obtener los porcentajes de remoción, para estimar las constantes cinéticas, se relaciona la tendencia de decaimiento exponencial de las gráficas que se obtienen en las cinéticas de

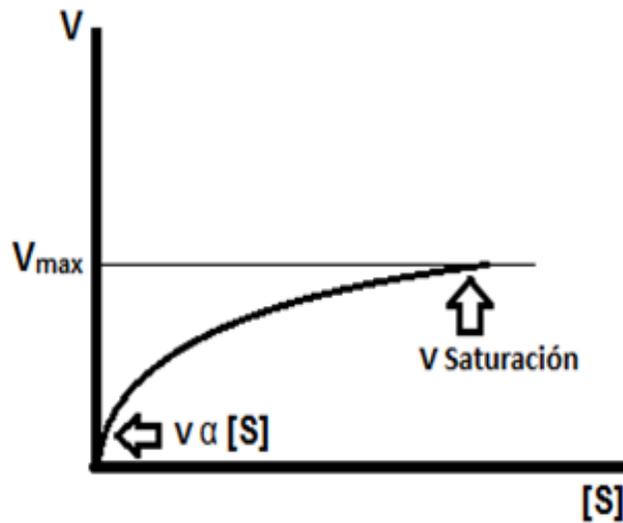


Figura 2.5: Curva de rapidez de reacción.

degradación con el modelo correspondiente a reacciones de primer orden:

$$C_f = C_i e^{-kt} \quad (2.1)$$

De manera que C_i es la concentración al tiempo cero, C_f es la concentración final, t el tiempo de experimentación y k la constante cinética. Linealizando la ecuación queda de la siguiente forma, (Hernández, G. 2011):

$$\ln C_f = -kt + \ln C_i \quad (2.2)$$

Graficando esta expresión se obtienen los valores de las constantes cinéticas, k .

2.6. Crecimiento microbiano

Cuando se siembran microorganismos en un medio de cultivo apropiado, los mismos comienzan a dividirse activamente empleando los nutrientes que le aporta el medio de cultivo para "fabricar" nuevos microorganismos. Este

proceso continúa hasta que algún nutriente del medio de cultivo se agota (sustrato limitante) y el crecimiento se detiene así como también puede detenerse el crecimiento por acumulación de alguna sustancia inhibidora formada por los mismos microorganismos.

El crecimiento de un cultivo bacteriano se puede observar claramente en una gráfica del logaritmo de células viables frente al tiempo, presentando un comportamiento sigmoide, con forma de "S". Esta curva de crecimiento mostrada en la figura 2.6, permite diferenciar varias **fases de crecimiento** como son la fase de **adaptación**, de **crecimiento exponencial**, la **estacionaria** y la **fase endógena**.

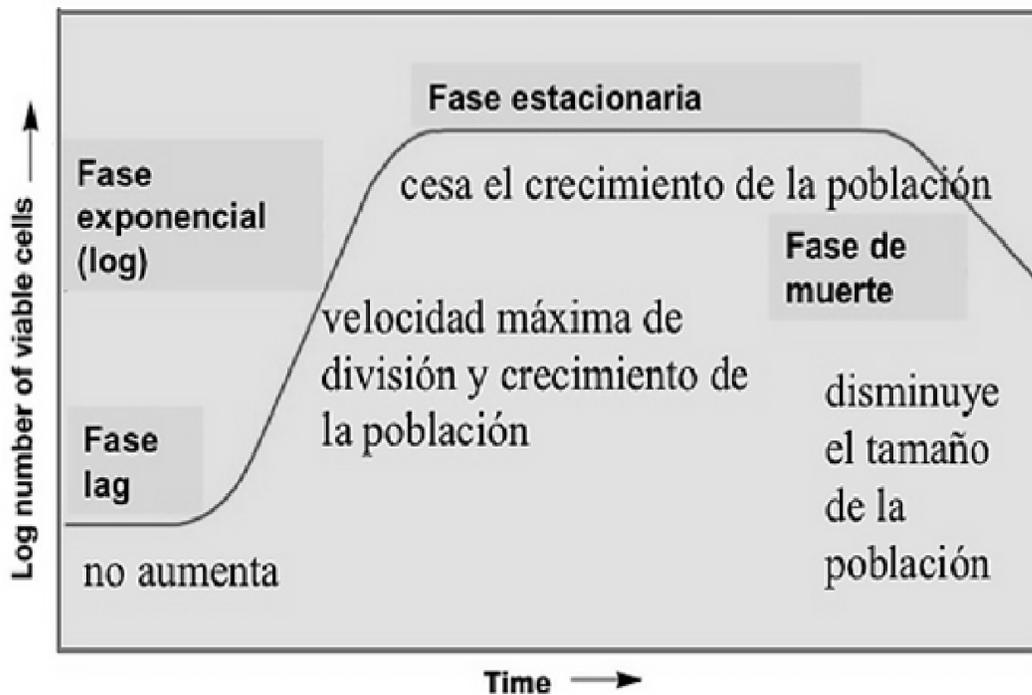


Figura 2.6: Curva típica de crecimiento microbiano (Schlegel, 1997; Nalco, 1988).

Fase de adaptación o lag: Esta etapa abarca el lapso entre la inoculación y el momento en que se alcanza la tasa de división máxima, aquí es cuando los microorganismos se van adecuando al sustrato y no hay aumento

evidente en el número de células.

Fase exponencial (logarítmico, exp o log): Es cuando el microorganismo consume el sustrato pero manteniendo un crecimiento exponencial constante a altas velocidades durante largo tiempo. La rapidez de crecimiento es un parámetro específico de cada especie bacteriana y dependiente del medio, dependiendo de la bacteria su tiempo de generación va desde los 15 minutos hasta las 10 horas.

Fase estacionaria: La tasa de crecimiento es dependiente de la concentración de sustrato, al disminuir la concentración de sustrato se presenta una disminución en la tasa de crecimiento antes de su consumo total. Además de la disminución de sustrato, la densidad de población, la presión parcial de O_2 baja y la acumulación de productos metabólicos tóxicos pueden hacer disminuir la tasa de crecimiento e introducir la fase estacionaria.

La transición de la fase exponencial a la estacionaria se lleva a cabo paulatinamente e implica un periodo de crecimiento desequilibrado, en el que los diferentes componentes celulares son sintetizados a diferente rapidez.

Fase endógena o de muerte: El sustrato se va terminando y la rapidez con que mueren los microorganismos es mayor que la rapidez con la que se reproducen por lo que las reservas celulares de energía se van agotando, provocando que los microorganismos consuman su propio protoplasma y efectuándose la difusión de los nutrientes remanentes de las células muertas para proporcionar comida a los microorganismos aún vivos.

2.6.1. *Cinética del crecimiento microbiano*

La estequiometría del crecimiento microbiano se define como la relación entre el producto obtenido y el sustrato consumido. La tasa de conversión está expresada como un coeficiente de la tasa de crecimiento, Y , definido por:

$$Y = -\frac{dX}{dS} \quad (2.3)$$

Esta proporciona la cantidad de material celular microbiano formado por unidad de masa del nutriente eliminado. Y tiene dimensiones de "kg de lodos formados (peso seco) por kg de DBO removidos" o en términos de concentración "g/m³ de lodos por g/m³ de DBO".

La capacidad de crecimiento en un cultivo cerrado es el aumento de biomasa durante las fases de crecimiento y exponencial ($X_{max} - X_0$) relativo al sustrato utilizado ($S_0 - S_{max}$):

$$Y = \frac{X_{max} - X_0}{S_0 - S_f} \quad (2.4)$$

donde X_0 y S_0 son los valores iniciales de las concentraciones de lodos y sustrato.

La concentración de microorganismos, X , influye en la velocidad con que aumenta la población, uno de los casos más simples es cuando la tasa de crecimiento sea proporcional a la población existente, en número o concentración:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2.5)$$

donde μ es el coeficiente específico de la tasa de crecimiento con dimensiones de tiempo recíproco, reordenando la ecuación 2.5 se obtiene:

$$\mu = \frac{d(\ln X)}{dt} \quad (2.6)$$

Esta tasa de crecimiento se ve afectada por la disponibilidad de nutrientes y también depende del modelo cinético de la reacción. Como resultado de varios modelos para describir el efecto global de la disponibilidad de nutrientes, como concentración del sustrato, sobre la tasa de crecimiento fue propuesto por Monod en 1942, (Voet, 2006):

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K_S + S} \quad (2.7)$$

μ_{max} = Tasa específica de crecimiento en condiciones de ilimitada disponibilidad de nutrientes (t^{-1}).

K_S = Coeficiente de saturación característico del microorganismo y nutriente.

K_M es la concentración de sustrato a la que la velocidad de la reacción es la mitad de la máxima ($\mu = \mu_{max}/2$).

Esta relación se refiere a un organismo en particular que crece dentro de un sistema donde todos los nutrientes tienen disponibilidad ilimitada, excepto el nutriente que controla, expresado como S.

Combinando ecuaciones 2.7 y 2.5 se tiene:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{max}XS}{K_S + S} \quad (2.8)$$

La ecuación se puede expresar en términos de tasa de crecimiento microbiano y remoción de sustratos:

$$-Y \left(\frac{dS}{dt} \right) = \left(\frac{dX}{dt} \right) \quad (2.9)$$

Para calcular la tasa de crecimiento de los microorganismos (μ), relacionando la tasa de crecimiento con la cantidad de sustrato presente:

$$\mu = \frac{\left(\frac{\Delta S}{\Delta t}\right) Y}{X_{max}} \quad (2.10)$$

Combinando las ecuaciones 2.8 con la ecuación de la tasa de crecimiento, ecuación 2.9:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max} X S}{Y(K_S + S)} \quad (2.11)$$

Para determinar los valores de μ_{max} y de K_S , que fue formulada por Hans Lineweaver y Dean Burk, se linealiza la ecuación 2.7 (Voet, 2006):

$$\frac{1}{\mu_0} = \left(\frac{K_S}{\mu_{max}}\right) \frac{1}{[S]} + \frac{1}{\mu_{max}} \quad (2.12)$$

donde

$$m = \frac{K_S}{\mu_{max}} \quad \text{y} \quad b = \frac{1}{\mu_{max}} \quad (2.13)$$

K_S representa la concentración de sustrato a la que se alcanza una tasa de crecimiento igual a la mitad de la máxima.

2.6.2. Factores que influyen en el crecimiento microbiano

Existen cinco factores que influyen principalmente en la velocidad de bioconversión, estos son: Microorganismos (número y tipo), cantidad de sustrato, biodisponibilidad (composición y tamaño de partículas entre otros), Macro nutrientes (N, P, K, S) y micro nutrientes (como Mg y Co) y las condiciones ambientales (humedad, temperatura, oxígeno, pH) (Ramalho, 1993).

De estos factores, dos de ellos se consideran como los más importantes para hacer posible el crecimiento microbiano: uno estequiométrico, por el cual la concentración final de microorganismos obtenidos dependerá de la concentración y composición del medio de cultivo, y el otro *cinético*, el que dirá con qué velocidad se lleva a cabo el proceso.

Todos los microorganismos tienen una temperatura óptima de crecimiento. Esto significa que a determinada temperatura la velocidad de duplicación (o la velocidad de crecimiento poblacional) de los microorganismos es mayor. Hay que tener en cuenta que no todos los microorganismos crecen en el mismo rango de temperaturas, en la tabla 2.4 se menciona la clasificación de los microorganismos así como su rango de temperatura.

Tabla 2.4: Clasificación en base al valor de pH

Clasificación	Rango (°C)	óptima (°C)
Termófilos	25 - 80	50 - 60
Mesófilos	10 - 45	20 - 40
Psicrófilos	-5 - 30	10 - 20

La temperatura afecta la estabilidad de las proteínas celulares porque induce cambios conformacionales que alteran la actividad biológica de estos compuestos, especialmente la de enzimas.

La mayoría de los microorganismos crecen en pH's cercanos a la neutralidad, entre 5 y 9, cosa que no excluye que existan microorganismos que puedan soportar pH's extremos y se desarrollen. Según el rango de pH del medio en el cual se desarrollan puede clasificarse de tres formas, dicha clasificación se muestra en la tabla 2.5.

Los microorganismos regulan su pH interno mediante un sistema de transporte de protones que se encuentra en la membrana citoplasmática, que

Tabla 2.5: Clasificación con base al valor de pH

Clasificación	pH externo	pH interno
Acidófilos	1.0 - 5.0	6.5
Neutrófilos	5.5 - 8.5	7.5
Alcalófilos	9.0- 10.0	9.5

incluye una bomba de protones ATP (Adenosín trifosfato por sus siglas en inglés) dependiente.

El rango de pH óptimo para el desarrollo de los microorganismos es estrecho debido a que frente a un pH externo muy desfavorable se requiere un gran consumo de energía para mantener el pH interno.

2.7. Cinética enzimática

Para estudiar la cinética enzimática se mide el efecto de la concentración inicial de sustrato sobre la velocidad inicial de la reacción, manteniendo la cantidad de enzima constante. En la figura 2.7 se representa el efecto de la variación de la concentración de sustrato $[S]$ sobre la rapidez inicial, v_0 . Cuando $[S]_0$ es pequeña, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración de sustrato, y por tanto, la reacción es de primer orden. A altas $[S]_0$, la enzima se encuentra saturada por el sustrato, y la velocidad ya no depende de $[S]_0$. En este punto, la reacción es de orden cero y la velocidad es máxima (V_{max}).

Los estudios sistemáticos del efecto de la concentración inicial del sustrato sobre la actividad enzimática comenzaron a realizarse a finales del siglo XIX. Ya en 1882 se introdujo el concepto del complejo enzima-sustrato como intermediario del proceso de catálisis enzimática. En 1913, **Leonor**

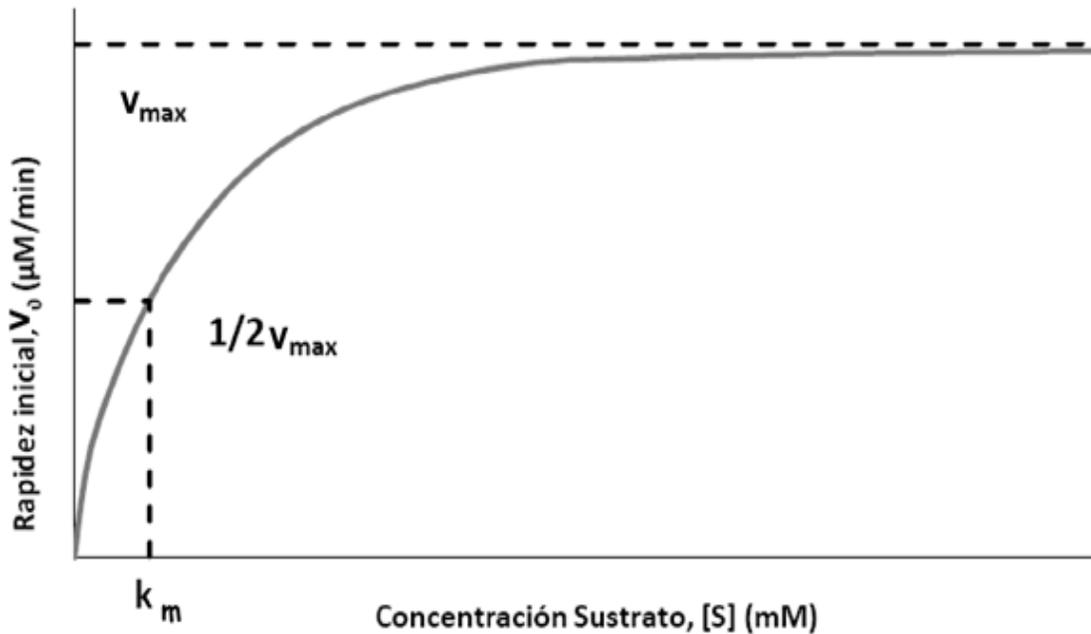


Figura 2.7: Comportamiento de la concentración de sustrato con respecto a la rapidez inicial de una reacción catalizada por una enzima (Lehninger y otros, 2005).

Michaelis y **Maud Menten** desarrollaron esta teoría y propusieron una ecuación de velocidad que explica el comportamiento cinético de las enzimas (Metcalf, 2003; Winkler, 1996).

Para explicar la relación observada entre la velocidad inicial (v_0) y la concentración inicial de sustrato ($[S]_0$) Michaelis y Menten propusieron que las reacciones catalizadas enzimáticamente ocurren **en dos etapas**:

En la primera etapa **se forma el complejo enzima-sustrato** y en la segunda, el complejo enzima-sustrato da lugar a la **formación del producto**, liberando la enzima libre:



k_1 , k_2 y k_3 son las constantes cinéticas individuales de cada proceso. Por lo cual:

$$v_1 = k_1[E][S] \quad (2.15)$$

$$v_2 = k_2[ES] \quad (2.16)$$

$$v_3 = k_3[ES] \quad (2.17)$$

Donde E es la enzima libre, [ES] la enzima unida al sustrato por lo tanto la concentración total de enzima:

$$[E_T] = [E] + [ES] \quad (2.18)$$

En la figura 2.8 se muestra el comportamiento de una reacción de Michaelis-Menten sencilla, donde se puede ver el comportamiento de cada una de las especies presentes.

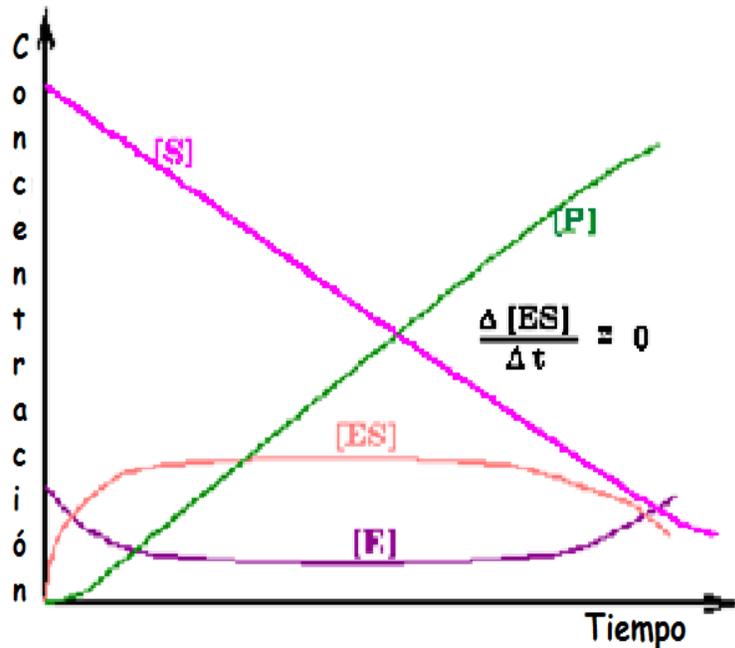


Figura 2.8: Gráfica de una reacción enzimática.

La molécula fijada en el sitio activo y sobre la que actúa la enzima se denomina *sustrato*.

Este modelo cinético adopta la **hipótesis del estado estacionario**, según la cual la concentración del complejo enzima-sustrato es pequeña y constante a lo largo de la reacción. Por tanto, la velocidad de formación del complejo enzima-sustrato (v_1) es igual a la de su disociación ($v_2 + v_3$):

$$v_1 = v_2 + v_3 \quad (2.19)$$

Además, como $[ES]$ es constante, la velocidad de formación de los productos es constante:

$$v = v_3 = k_3[ES] = \text{Constante} \quad (2.20)$$

Como $v_1 = v_2 + v_3$, se puede decir que:

$$k_1[S][E_T] - k_1[S][ES] = k_2[ES] + k_3[ES] \quad (2.21)$$

Despejando $[ES]$:

$$[ES] = \frac{[E_T][S]}{K_m + [S]} \quad (2.22)$$

Siendo:

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (2.23)$$

K_m es la **Constante de Michaelis- Menten**.

Para dos casos extremos:

- **A concentraciones de sustrato pequeñas** ($[S] \ll K_M$)

$$v = \left(\frac{k_3[E_T]}{K_M} \right) [S] \quad (2.24)$$

Los términos entre paréntesis son constantes que pueden englobarse en una nueva constante, k_{obs} , de forma que la expresión queda reducida a:

$$v = k_{obs}[S] \quad (2.25)$$

Con lo cual la reacción es un **proceso cinético de primer orden**.

- **A concentraciones de sustrato elevadas** ($[S] \gg K_M$)

$$v = k_3[E_T] \quad (2.26)$$

La velocidad de reacción es independiente de la concentración del sustrato, y por tanto, la reacción es un **proceso cinético de orden cero**. Además, tanto k_3 como $[E_T]$ son constantes, y nos permite definir un nuevo parámetro, la **velocidad máxima de la reacción** (V_{max}) es:

$$V_{max} = k_3[E_T] \quad (2.27)$$

Que es la velocidad que se alcanzaría cuando toda la enzima disponible se encuentra unida al sustrato.

La velocidad máxima de una reacción, V_{max} , se da a altas concentraciones de sustrato cuando la enzima está saturada, es decir, cuando está en su totalidad en la forma ES:

$$V_{max} = k_2[E_T] \quad (2.28)$$

Introduciendo este parámetro en la ecuación general de velocidad se obtiene la expresión más conocida de Michaelis- Menten, que es la ecuación básica de la *cinética enzimática*, que describe una hipérbola rectangular:

$$V_0 = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad (2.29)$$

Cuando la $K_M^{aparente}$ es igual a la K_M lo cual es igual a la cantidad de sustrato en:

$$v = \frac{V_{max}}{2} \quad (2.30)$$

La magnitud de K_M varía ampliamente en la enzima y con la naturaleza del sustrato. Es una función de la temperatura y del pH, también se puede expresar como:

$$K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} = K_S + \frac{k_2}{k_1} \quad (2.31)$$

Dado que K_S es la constante de disociación del complejo de Michaelis, a medida que disminuye K_S aumenta la afinidad de la enzima por el sustrato (Voet, 2006; Mariscal, G. 2010).

2.7.1. *Inhibición enzimática*

Las enzimas además de ser inactivadas irreversiblemente por el calor o por reactivos químicos también pueden ser inhibidas reversiblemente por la unión no covalente de inhibidores.

La *inhibición* es una regulación reversible que supone disminución o cese de la actividad enzimática por acción de un efector específico (Son células que ejecutan respuestas como la secreción de sustancias y el movimiento) denominado **inhibidor**.

Debido a las diferentes formas de interacción surgen varios tipos de inhibición y que en la figura 2.9 se muestra el comportamiento de cada una de ellas:

- **Irreversible:** El inhibidor se une covalentemente a la enzima, casi

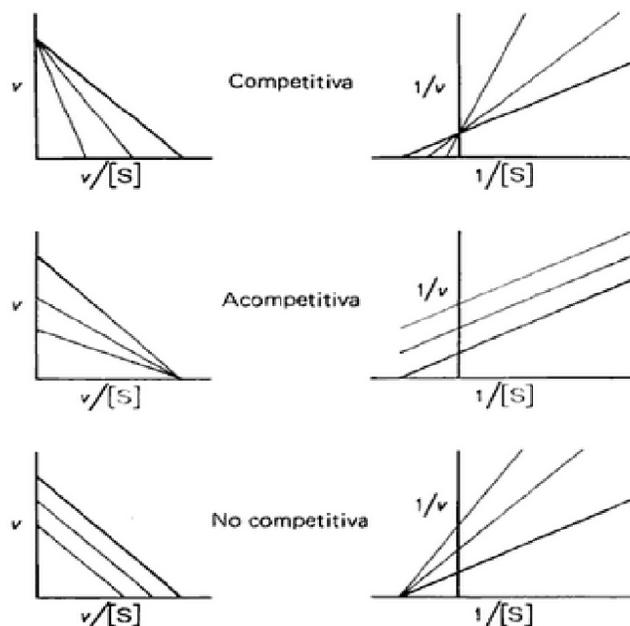


Figura 2.9: Comportamiento de los diferentes tipos de inhibición.

siempre a un grupo de la cadena lateral de los aminoácidos en el foco activo. La enzima queda inactiva permanentemente.

- **Reversible:** EL inhibidor puede disociarse de la enzima porque no se une por enlaces covalentes. Esta inhibición puede ser competitiva o no-competitiva.
 1. **Competitiva:** Este tipo de inhibición es muy similar al sustrato normal de la enzima (E). Al darse esta similitud estructural, este tipo de inhibidor se une reversiblemente al foco activo de la enzima.
 2. **Incompetitiva:** El inhibidor se combina sólo con la enzima- sustrato [ES] pero no a la enzima libre, por lo que el inhibidor ejerce su efecto sólo a altas concentraciones de sustrato en las que hay una gran cantidad de complejo enzima- sustrato (ES). Por lo tanto, variando la concentración del sustrato [S] no afecta o evita la

unión con el inhibidor. Siendo evidente que el sustrato y el inhibidor se combinan con la enzima en lugares diferentes.

- 3. Inhibición no competitiva o mixta:** El inhibidor se combina con la enzima en un lugar distinto al foco activo. Tanto la enzima-inhibidor (EI) como enzima- inhibidor- sustrato (EIS) se forman.

Los estudios de inhibición son importantes, primero porque los inhibidores desempeñan un papel fisiológico de primer orden en la regulación metabólica como constituyentes celulares normales y segundo, la utilización de inhibidores artificiales permite obtener información sobre la especificidad de la acción enzimática, estructura del centro activo de la enzima y mecanismo de la reacción y de la propia catálisis.

Para deducir el tipo de inhibición que se presente en el sistema se describirá el comportamiento de cada uno de los tipos de inhibición existentes.

- Inhibición competitiva

En este tipo de inhibición el inhibidor se parece al sustrato en cuanto se fija al sitio activo, pero difiere del mismo en que no es reactivo. Un inhibidor competitivo actúa reduciendo la concentración de la enzima libre disponible para la fijación de sustrato, el mecanismo de reacción que representa este tipo de inhibición se muestra en la figura 2.10.

Un inhibidor competitivo actúa reduciendo la concentración de la enzima libre disponible para la fijación de sustrato. Expresando la ecuación de velocidad inicial de acuerdo a la ecuación de Michaelis- Menten con K_M modulada por α , siendo una función de la concentración de inhibidor (Voet, 2006).

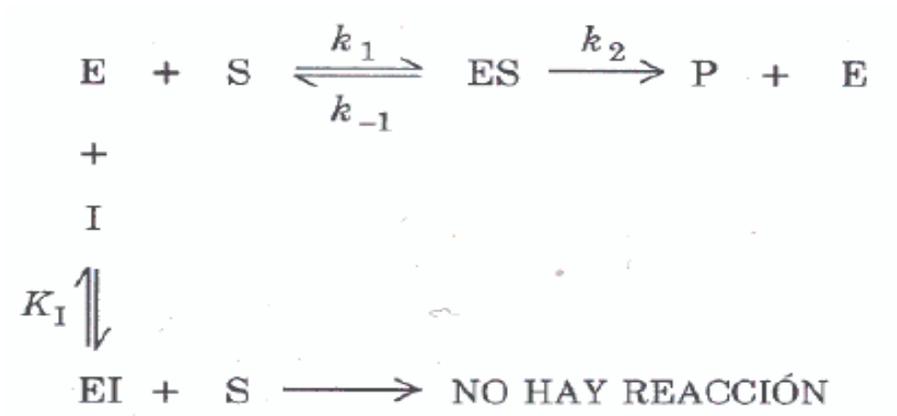


Figura 2.10: Esquema de reacción de la inhibición competitiva.

$$v_0 = k_2[ES] = \frac{k_2[E_T][S]}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]} \quad (2.32)$$

$$\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I} \quad (2.33)$$

$$v_0 = \frac{V_{max}[S]}{\alpha K_M + [S]} \quad (2.34)$$

Expresando la ecuación 2.34 linealizada:

$$\frac{1}{v_0} = \left(\frac{\alpha K_M}{V_{max}}\right) \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}} \quad (2.35)$$

$$m = \frac{\alpha K_M}{V_{max}} \quad b = \frac{1}{V_{max}} \quad (2.36)$$

Y el comportamiento de ésta tendería a ser como se muestra en la figura 2.11.

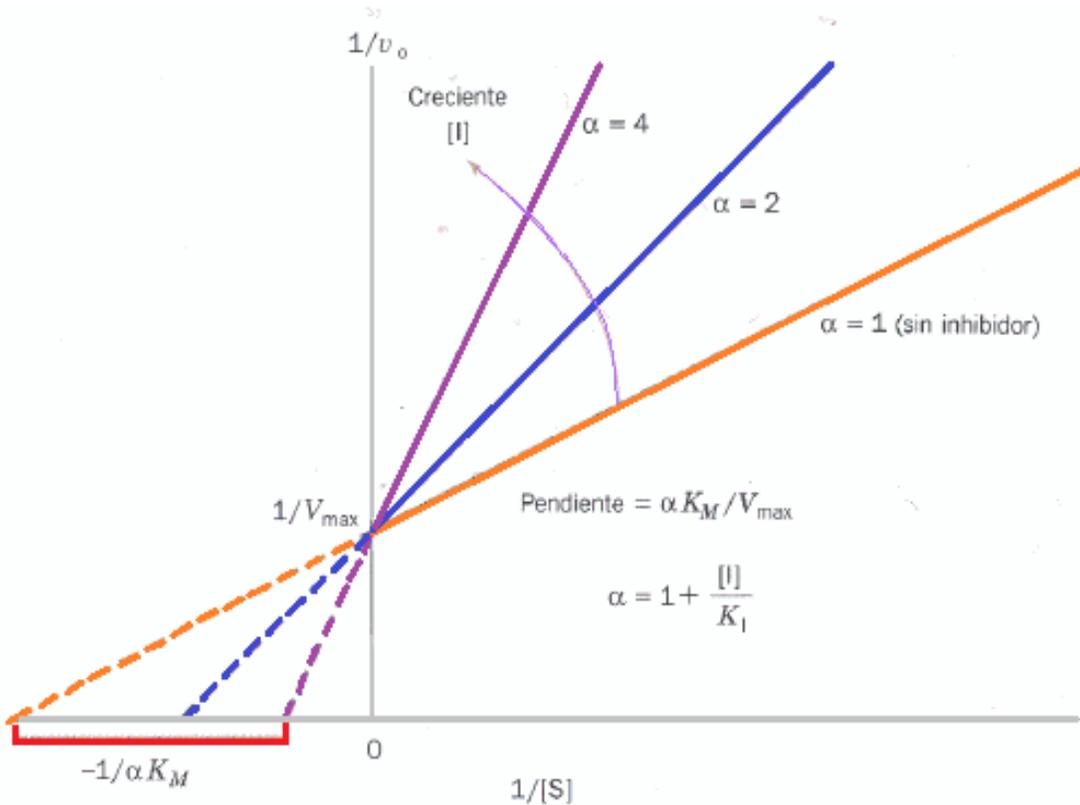


Figura 2.11: Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk de la enzima de Michaelis-Menten inhibido competitivamente (Voet, 2006).

Se puede observar que todas las líneas cruzan el eje $1/v_0$ siendo éste punto $1/V_{max}$. Cuando no existe un inhibidor, el valor de $\alpha = 1$ y se obtiene la ecuación de Michaelis- Menten, ecuación 2.29.

Si el inhibidor se une de manera irreversible a la enzima, el inhibidor se clasifica como **inactivador**.

- Inhibición incompetitiva

En este tipo de inhibición el inhibidor se fija directamente al complejo enzima- sustrato, pero no a la enzima libre. Se requiere que este inhibidor afecte a la función catalítica de la enzima pero no a la fijación de sustrato,

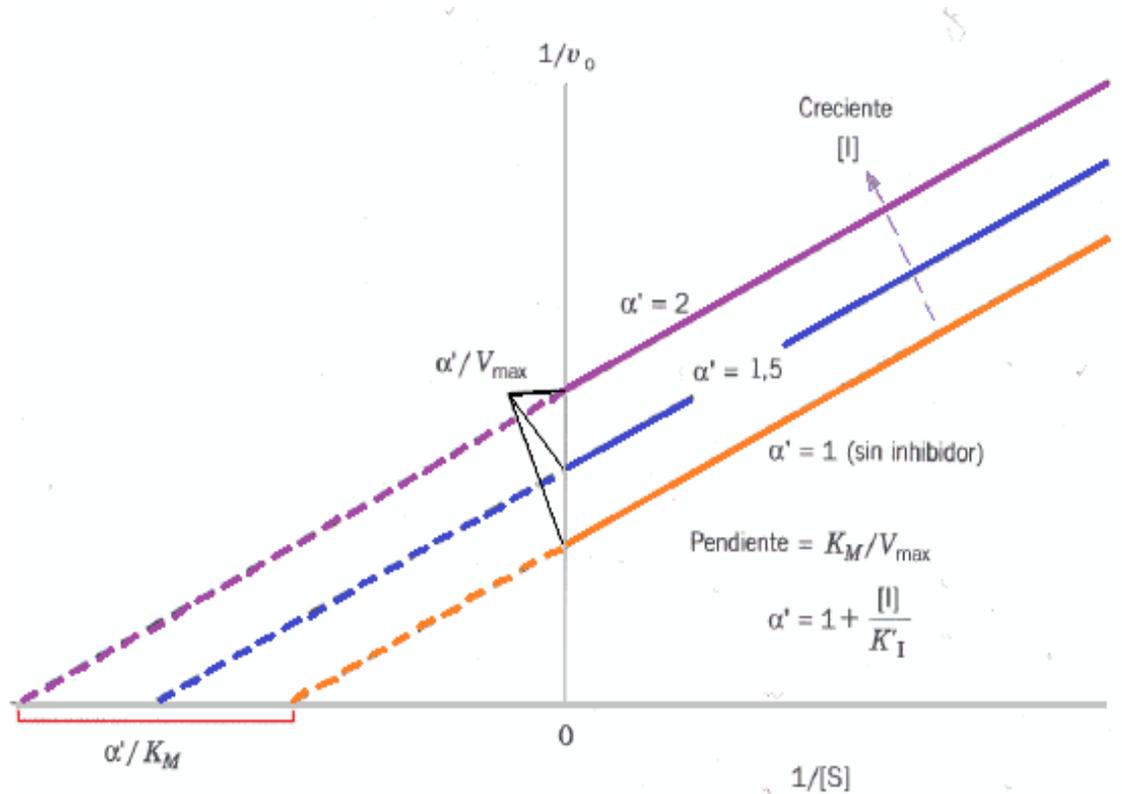


Figura 2.13: Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk de la enzima de Michaelis-Menten inhibido incompetivamente (Voet, 2006).

Esta gráfica consiste de una familia de líneas paralelas que son indicativas de una inhibición incompetitiva, donde también se puede observar que todas las líneas tienen pendientes idénticas de K_M/V_{max} .

- Inhibición mixta o no competitiva

En este tipo de inhibición tanto la enzima y el complejo enzima- sustrato fijan inhibidor, obteniendo el modelo mostrado en la figura 2.14.

La ecuación de Michaelis- Menten de la inhibición mixta es:

$$v_0 = \frac{V_{max}[S]}{\alpha K_M + \alpha'[S]} \quad (2.41)$$

Siendo α y α' ya definidas anteriormente en ecs. 2.33 y 2.38.

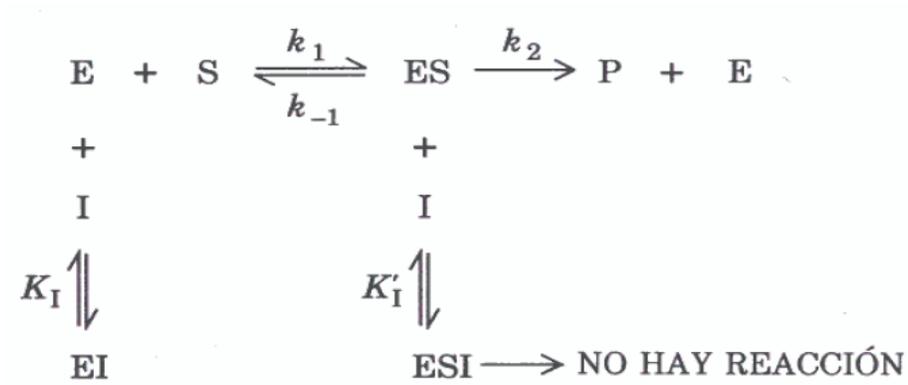


Figura 2.14: Esquema de reacción de inhibición mixta.

Los inhibidores mixtos son efectivos tanto a altas como a bajas concentraciones de sustrato.

La ecuación de Lineweaver- Burk para la inhibición mixta es:

$$\frac{1}{v_0} = \left(\frac{\alpha K_M}{V_{max}} \right) \frac{1}{[S]} + \frac{\alpha'}{V_{max}} \quad (2.42)$$

$$m = \frac{\alpha K_M}{V_{max}} \qquad b = \frac{\alpha'}{V_{max}} \quad (2.43)$$

Siendo el comportamiento de degradación de sustrato el que se muestra en la figura 2.15.

Cada uno de los tipos de inhibición antes mencionados conlleva distintos efectos sobre la ecuación de Michaelis- Menten que se especifican en la tabla 2.6.

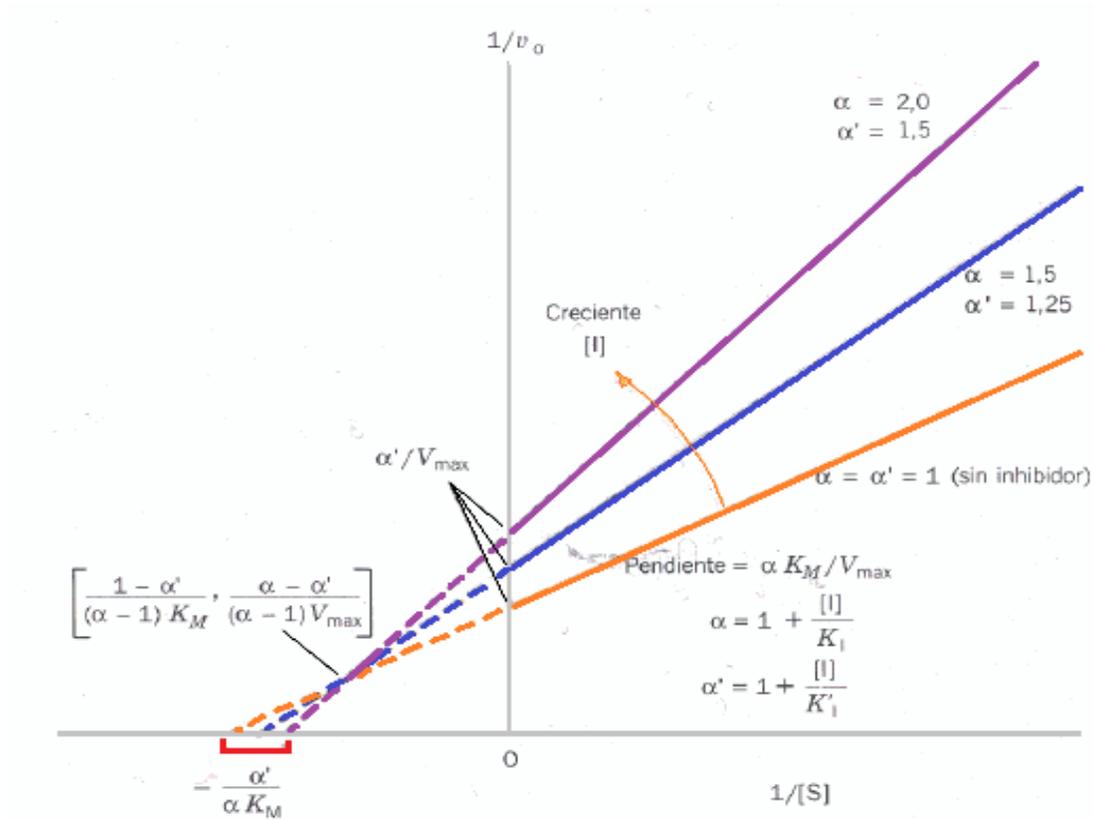


Figura 2.15: Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk de la enzima de Michaelis-Menten en presencia de un inhibidor mixto (Voet, 2006).

Tabla 2.6: Efecto de los inhibidores sobre los parámetros de la ecuación de Michaelis-Menten.

Tipos de inhibición	V_{max}^{ap}	K_M^{ap}
Ninguna	V_{max}	K_M
Competitiva	V_{max}	αK_M
Incompetitiva	V_{max}/α'	K_M/α'
Mixta	V_{max}/α'	$\alpha K_M/\alpha'$

2.8. Reactores

El conocimiento del comportamiento de los reactores ayuda en la optimización de los procesos de remoción de contaminantes ya que, aunque sea la misma cinética de reacción, los resultados serán diferentes al cambiar el reactor o el arreglo entre ellos (Martínez y Rodríguez, 2005)

2.8.1. Balance de masa en reactores por lotes

En forma general el balance de masa para diferentes reactores es:

$$\text{ACUMULACIÓN} = \text{ENTRA} - \text{SALE} \pm \text{REACCIÓN} \quad (2.44)$$

Para el caso de remoción del contaminante el signo en el término de reacción sería negativo ya que desaparece del sistema, por lo contrario será con signo positivo cuando entre al sistema. Analizando el balance para un reactor por lotes (Figura 2.16) considerando que no existen entradas ni salidas, queda:

$$\text{ACUMULACIÓN} = \cancel{\text{ENTRÁ}} - \cancel{\text{SALE}} \pm \text{REACCIÓN} \quad (2.45)$$

Sustituyendo los términos:

$$\text{ACUMULACIÓN} = -V \frac{dS}{dt} \quad (2.46)$$

$\frac{dS}{dt}$ = Variación de la concentración de sustrato en el reactor.

Por no haber entradas ni salidas:

$$\text{CONVECCIÓN} = Q_0 S_0 \quad y \quad Q_0 S_e = 0 \quad (2.47)$$

Q_0 = Caudal de entrada o salida

S_0 = Concentración de sustrato a la entrada

S_e = Concentración de sustrato a la salida

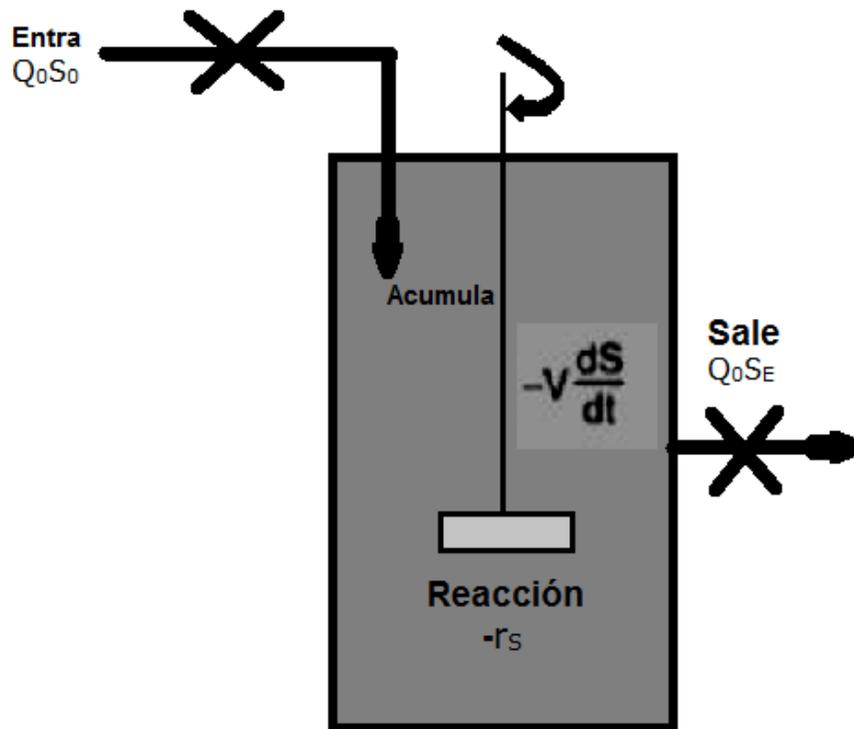


Figura 2.16: Reactores por lotes.

$$\text{REACCIÓN} = -r_s \quad (2.48)$$

Sustituyendo:

$$-V \frac{dS}{dt} = \cancel{Q_0 S_0} - \cancel{Q_0 S_e} - V r_s \quad (2.49)$$

Se elimina el volumen de ambos miembros:

$$-\frac{dS}{dt} = -r_s \quad (2.50)$$

E integrando:

$$-\int_{S_0}^{S_e} \frac{dS}{-r_s} = \int_0^t dt \quad (2.51)$$

Queda la ecuación general para el tiempo de reacción:

$$t = - \int_{S_0}^{S_e} \frac{dS}{-r_s} \quad (2.52)$$

Si se trabaja con una reacción de **orden cero** $-r_s = k$; se obtiene la siguiente ecuación para el tiempo:

$$t = \frac{S_0 - S_e}{k} \quad (2.53)$$

Siendo que fuera de **primer orden**, $-r_s = k S_e$, la ecuación queda:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{S_0}{S_e} \quad (2.54)$$

Y finalmente si fuera de **segundo orden**, $-r_s = k S_e^2$, se tiene:

$$t = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{S_0} - \frac{1}{S_e} \right] \quad (2.55)$$

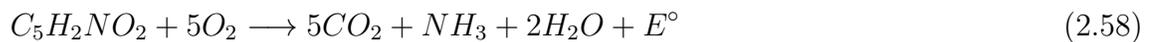
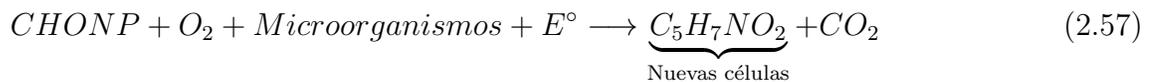
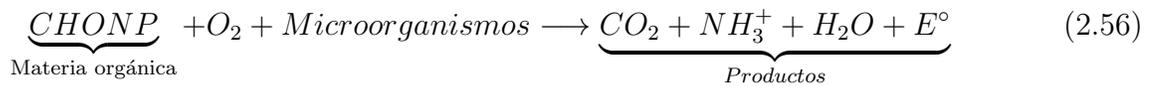
2.9. Transferencia de oxígeno

2.9.1. *Respirometría*

Técnica basada en la medición e interpretación de la rapidez de respiración de los lodos activados. Cantidad de oxígeno por unidad de tiempo y volumen. Este análisis permite adquirir datos sobre el consumo de oxígeno en respuesta al metabolismo de un sustrato por la respiración de microorganismos.

Sirve para determinar la tasa de consumo de oxígeno, para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de biodegradación y para el monitoreo de la aclimatación de un cultivo de microorganismos.

Los microorganismos utilizan el oxígeno de acuerdo a las siguientes reacciones (Rosales, 1999):



En la reacción 2.56 se presenta la actividad **catabólica**, oxidación de compuestos orgánicos complejos donde se presenta producción de energía.

Mientras en la reacción 2.57 se lleva a cabo la actividad **anabólica**, donde se utiliza la materia orgánica y la energía (del catabolismo) para producir nuevas células.

La respiración **endógena** se representa en la reacción 2.58, es donde se efectúa el consumo de oxígeno de los microorganismos cuando el sustrato ha sido degradado.

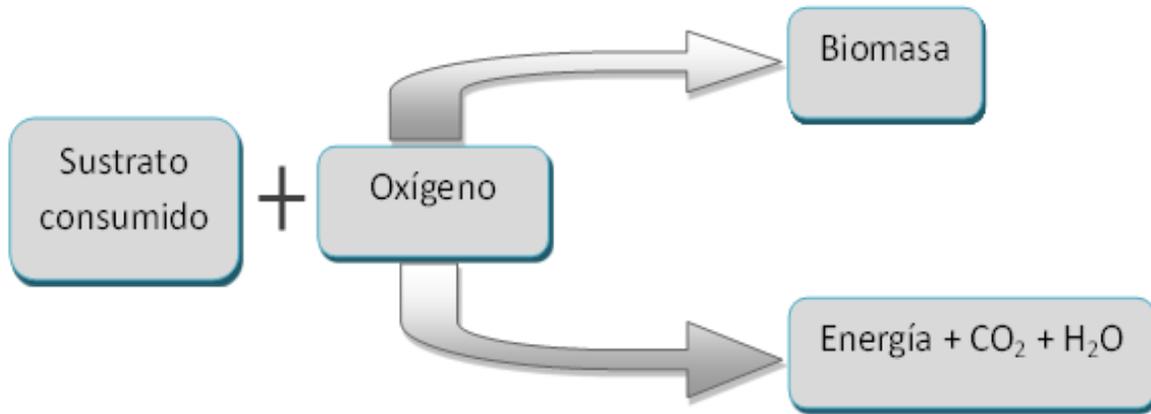


Figura 2.17: Esquema de metabolismo microbiano.

$$\text{Rapidez de respiración} = r = \left(\frac{\text{Consumo de OD}}{\text{Tiempo} \bullet \text{Volumen}} \right) \quad (2.59)$$

En la figura 2.17 se muestra la utilización de oxígeno por los microorganismos.

2.9.2. *Respirograma*

Gráfica que muestra el perfil de concentración de oxígeno disuelto en función del tiempo, durante la oxidación de un sustrato (Figura 2.18).

Fase endógena: Es la fase antes de la etapa de llenado, donde la COD alcanza el equilibrio.

Alimentación: Disminuye la C_{OD} por el incremento de la rapidez de respiración de los microorganismos.

Aireación continua: Presenta un incremento en la C_{OD} hasta llegar a la C_{eq} .

Sedimentación: El suministro de aire se corta, presentando una disminu-

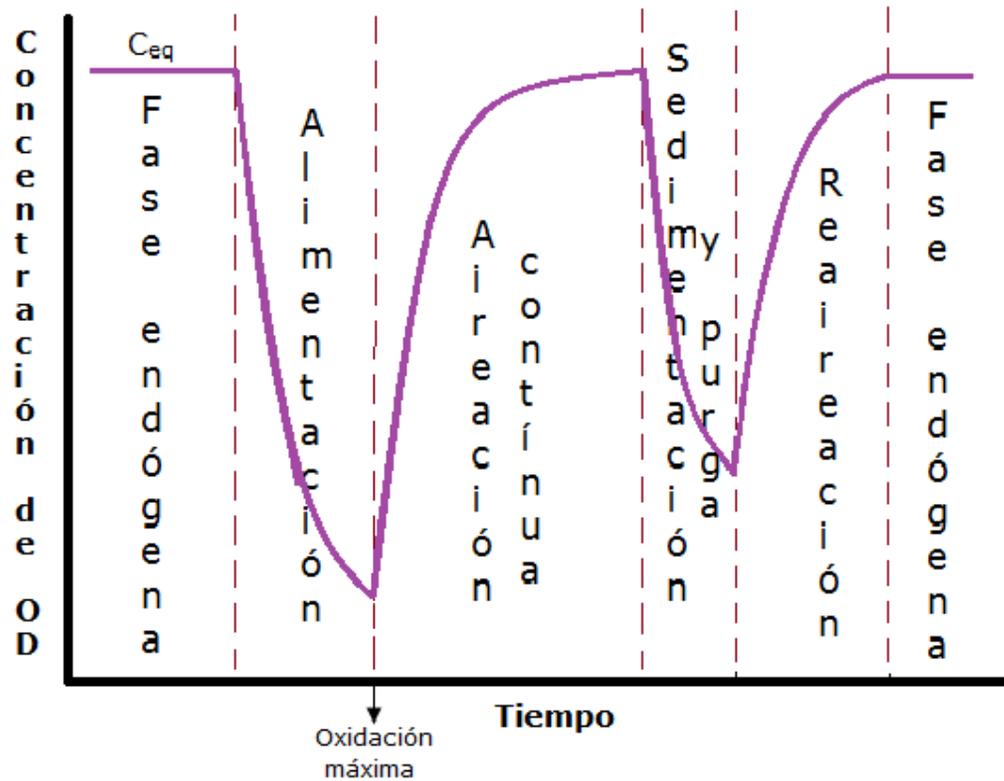


Figura 2.18: Respirograma.

ción en la C_{OD} y posteriormente se decanta.

Reaireación: Permite que la C_{OD} alcance el equilibrio.

Posteriormente se inicia un nuevo ciclo.

2.9.3. Modelo matemático

El efecto de la concentración de sustrato sobre el desarrollo de la biomasa está descrito por la *ecuación de Monod*.

La tasa de utilización de sustrato y crecimiento microbiano pueden reducirse por la presencia de compuestos inhibitorios, también llamada cinética de *Haldane o de Andrews* (Rosales, 1999).

Si el valor K_i es considerablemente mayor a S , entonces $\frac{S^2}{K_i} \approx 0$, convirtiéndose en la ecuación de *Monod*, esto se debe a que el sustrato actúa como inhibidor:

$$\mu = \frac{\mu_0 S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad \text{Ec. de Haldane} \quad (2.60)$$

$$\mu = \frac{\mu_0 S}{K_S + S} \quad \text{Ec. de Monod} \quad (2.61)$$

μ_0 = Tasa máxima de crecimiento específico de biomasa (T)

K_S = Constante de afinidad o saturación (M/L³)

K_i = Constante de inhibición (M/L³)

μ satisface la Ley de Haldane y modela el efecto inhibitorio por las sustancias tóxicas sobre los microorganismos a altas concentraciones.

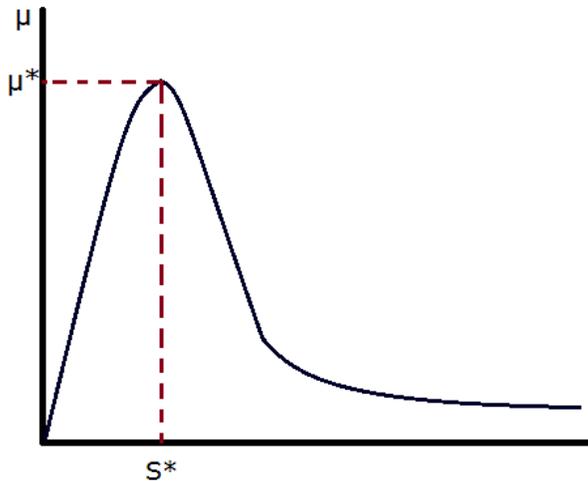


Figura 2.19: Ecuación de Haldane.

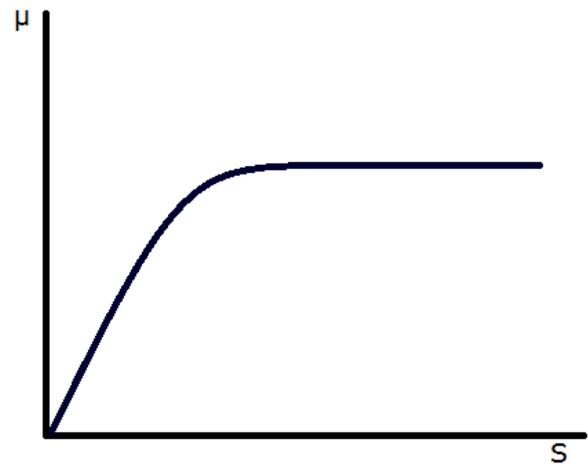


Figura 2.20: Ecuación de Monod.

En la Figura 2.19 se representa la rapidez de consumo de sustrato con respecto a la concentración. En la Figura 2.20 se observa la evaluación de la concentración de sustrato, afectada por el consumo de microorganismos.

2.9.4. *Ecuación de transferencia de oxígeno*

La transferencia de oxígeno, el proceso por el cual el oxígeno presente en la atmósfera es transferido de la fase gaseosa a la fase líquida, es una parte vital de gran número de procesos de tratamiento de aguas residuales. La funcionalidad de los procesos aerobios, tales como lodos activados, filtración biológica y digestión aerobia, dependen de la disponibilidad de suficientes cantidades de oxígeno.

Un sistema de aireación en un proceso de lodos activados tiene doble propósito:

- Proveer a los microorganismos aerobios del oxígeno necesario.
- Proveer suficiente homogeneización y mezclado para asegurar un contacto entre la biomasa y el agua residual.

El proceso de la transferencia de oxígeno puede ser explicado mediante la teoría de la doble película, *Ley de Fick* (Henley, 1990). La figura 2.21 muestra esta teoría.

Que se realiza mediante dos pasos:

Paso 1: Saturación de la interfase líquida entre las dos fases. La velocidad de transferencia de oxígeno es muy rápida, ya que la resistencia de la película de gas es despreciable y, consecuentemente, esta fase no es la limitante.

Paso 2: Paso de las moléculas de oxígeno de la interfase líquida a la masa del líquido. Aquí las resistencias que actúan en la transferencia de oxígeno son las que ofrece la película y la resistencia a la difusión del oxígeno en la masa de fase líquida.

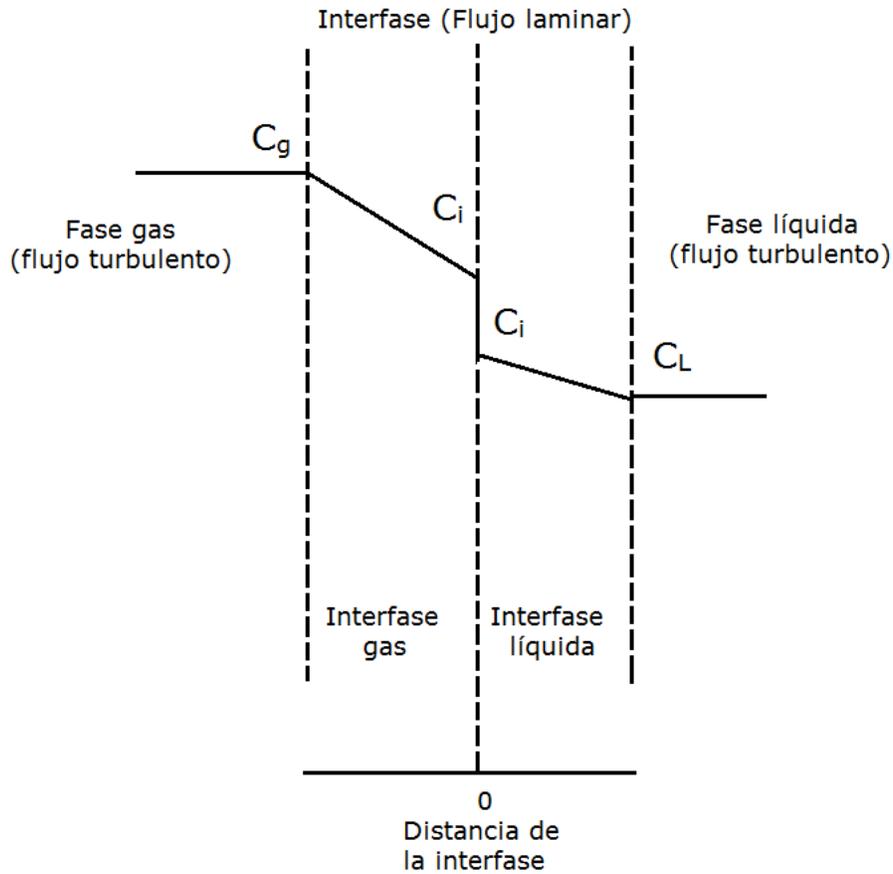


Figura 2.21: Diagrama de la teoría de la doble película.

La rapidez de transferencia de oxígeno está dada por:

$$N = \frac{\partial M}{\partial t} = -DA \frac{\partial C}{\partial x_f} \quad (2.62)$$

N = Rapidez global de transferencia de masa $\left(\frac{mol}{t}\right)$

$\frac{\partial M}{\partial t}$ = Velocidad de transferencia de O_2 $\left(\frac{KgO_2}{h}\right)$

D = Coeficiente de difusión $\left(\frac{m^2}{h}\right)$

A = Área de contacto superficial (m^2)

$$\frac{\partial C}{\partial x_f} = \text{Gradiente de concentración de } O_2 \left(\frac{Kg}{m^4} \right)$$

$$\frac{dM}{dt} = -DA \left(\frac{C - C_s}{x_f} \right) = DA \left(\frac{C_s - C}{x_f} \right) \quad (2.63)$$

Debido a que el área interfacial no se puede determinar, se divide entre el volumen del líquido, V, (Ramalho, 1993; Rosales, 1999):

$$\frac{1}{V} \frac{dM}{dt} = D \frac{A}{V} \left(\frac{C_s - C}{x_f} \right) \quad (2.64)$$

$$\frac{1}{t} \frac{M}{V} = \frac{\text{Concentración}}{t} \quad \frac{D}{x_f} = k_L \text{ (Coeficiente de transferencia de } O_2)$$

$$\frac{A}{V} = a \left(\frac{m^2}{m^3} = \frac{1}{m} \right)$$

$$CO = \frac{dC}{dt} = k_L a (C_s - C) \quad (2.65)$$

C = Concentración.

$k_L a$ = Coeficiente global de transferencia de masa.

$k_L a$ se obtiene midiendo la concentración en distintos intervalos de tiempo (Droste, 1997).

Integrando la ecuación 2.65 entre el tiempo inicial y t:

$$\ln(C_s - C) = -k_L a t + \ln(C_s - C_0) \quad (2.66)$$

$k_L a$ se ve afectado por la temperatura, el pH y la calidad del agua, con ésta se puede conocer la cantidad de oxígeno que puede ser suministrado al medio y la forma (Quintero, 1998; Degrémont, 1995).

Capítulo 3

Metodología experimental

Para alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo se realizó el siguiente procedimiento.



3.1. Muestreo y caracterización del agua desfleada

Se colectó una muestra puntual a la salida de una torre agotadora de la planta de tratamiento de aguas amargas de la refinería de Salamanca, después de ser transportada se refrigeró en un cuarto frío a una temperatura de 4 °C con el objetivo de preservar la muestra.

3.1.1. *Parámetros fisicoquímicos*

En la tabla 3.1 se especifican los parámetros fisicoquímicos analizados para la caracterización del agua, así como también las normas vigentes que contienen el procedimiento realizado de cada uno de estos parámetros y de los equipos utilizados en el proceso.

Tabla 3.1: Parámetros fisicoquímicos medidos en la caracterización (Hernández, 2010).

Parámetros	Método	Normatividad	Equipo
pH	Potenciómetro	NMX- AA- 008- SCFI- 2001	Potenciómetro Corning
Temperatura	Directo	NMX- AA- 007- SCFI- 2000	Termómetro de mercurio
Turbiedad	Nefelométrico	NMX- AA- 038- SCFI- 2001	Turbidímetro HANNA instruments
Fenoles	Espectrofotométrico	NMX- AA- 050- SCFI- 2001	Espectrofotómetro Varian 50 Scan UV- Visible
DBO_5	Método Winkler modificado por Azida	NMX- AA- 028- SCFI- 2001	—————
DQO	Oxidación ácido crómico-sulfúrico	NMX- AA- 030- SCFI- 2001	Digestor de flujo cerrado
COD	Oxidación térmica	—————	Analizador TOC- V CSN Shimadzu
NTK	Titulométrico Kjeldahl	NMX- AA- 026- SCFI- 2001	BÜCHI
Nitrógeno orgánico	Titulométrico Kjeldahl		BÜCHI Digestion Unit K.435 BÜCHI Scrubber B- 414
Nitrógeno amoniacal	Titulométrico Kjeldahl		BÜCHI Distillation Unit K. 350
Nitratos	Espectrofotométrico	NMX- AA- 079- SCFI- 2001	Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20
Sulfuros	Iodométrico	NMX- AA- 084- SCFI- 1982	—————
Sulfatos	Espectrofotométrico	NMX- AA- 075- SCFI-1981	Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20
Grasas y aceites	Destilación	NMX- AA- 005- SCFI- 1980	Equipo Soxhlet
Sílice	Espectrofotométrico	Método ASTM D859/ 88	Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20
Alcalinidad	Potenciométrico y titulométrico	NMX- AA- 036- SCFI- 2001	Potenciómetro Corning

3.2. Adaptación de los microorganismos

Para esta parte de la experimentación fue adaptada una determinada cantidad de microorganismos para poder contar con un consorcio microbiano adecuado para la degradación de la materia orgánica contenida en las aguas desflemadas.

La adaptación de la biomasa se llevó a cabo en un reactor por lotes bajo condiciones de aireación constante, temperatura ambiente y a un pH en un intervalo entre 6.5 y 7.5. Se adicionaron los nutrientes necesarios, con la finalidad de asegurar la reproducción de la biomasa. Se mantuvo con una alimentación de agua contaminada diluida siendo la concentración incrementada gradualmente a razón de un 25 %, tomando como criterio la reducción de la DQO en un 60 % con respecto a la concentración inicial.

A una cantidad de lodos (2500 mg/L) se le adicionaron 2 L de una solución diluida de agua contaminada (2.5:100) y una solución con nutrientes (Tabla 3.2).

Diariamente se realizó el monitoreo de la DQO hasta obtener un valor de remoción del 60 % para luego suspender la aireación y dejar sedimentar los lodos, se removió el sobrenadante una vez sedimentados los lodos y se alimentó nuevamente el reactor con una nueva solución con el correspondiente incremento de la concentración.

A la solución de alimentación también se le realizaron pruebas para poder realizar el comparativo.

En la figura 3.1 se muestra el diagrama del procedimiento seguido para la adaptación de los microorganismos.

El medio nutritivo adicionado durante la adaptación se muestra en la tabla

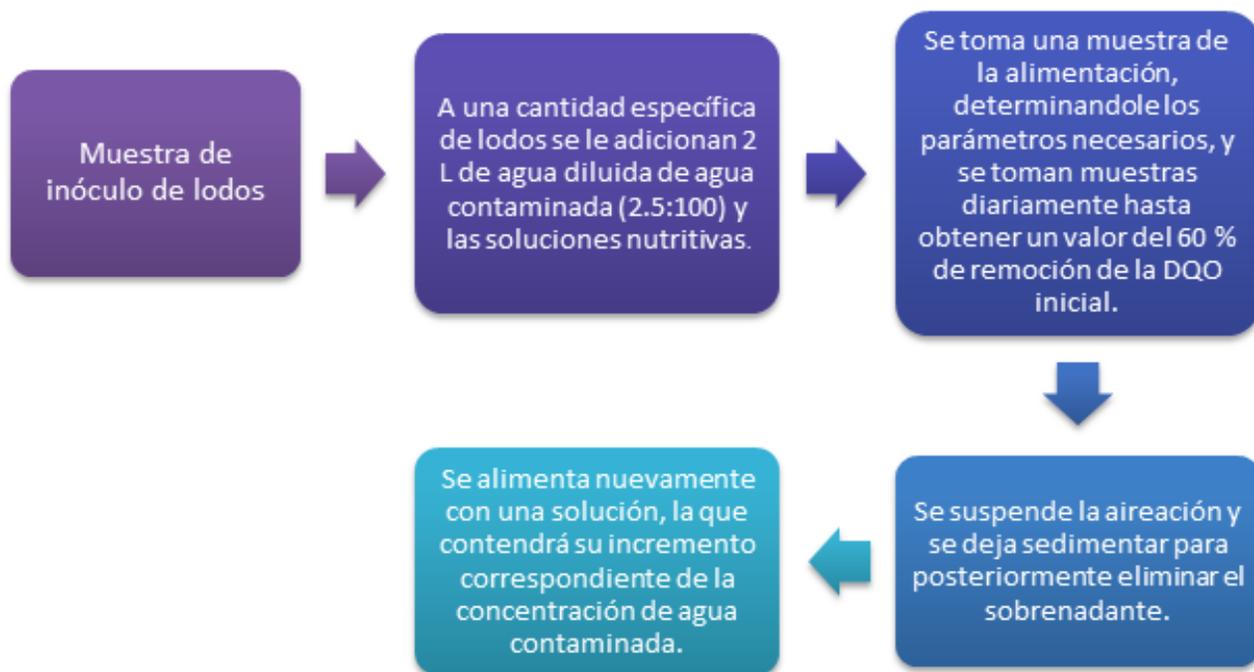


Figura 3.1: Metodología seguida para la adaptación de la biomasa (Durán, 2001)

3.2, que como se podrá ver se compone de cuatro soluciones que se agregaron en la siguiente proporción: 10 mL de la solución A, 1 mL de solución B, 1 mL de solución C y 1 mL de solución D por cada litro de alimentación, (Lazcano, 2004).

Tabla 3.2: Medio mineral utilizado en la adaptación (Lazcano, 2004).

Solución	Compuesto	Concentración mg/L
A	Fosfato monobásico de Potasio (K_2PO_4)	0.85
	Fosfato dibásico de Potasio (K_2HPO_4)	2.15
	Fosfato dibásico de Sodio ($Na_2HPO_4 * H_2O$)	3.34
	Cloruro de amonio (NH_4Cl)	0.05
B	Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)	0.275
C	Sulfato de magnesio ($MgSO_4 * 7H_2O$)	0.225
D	Cloruro Férrico ($FeCl_3 * 6H_2O$)	0.0025

3.3. Alimentación y monitoreo del reactor

Los microorganismos ya habían sido aclimatados al fenol en la fase anterior. Para el mantenimiento del reactor se alimentaron diariamente 2 L de agua contaminada y los correspondientes nutrientes, se realizaron pruebas de DQO, COD y fenoles totales también diariamente. Así como las pruebas de Sólidos Suspending Totales (SST) y Sólidos Suspending Volátiles (SSV) se midieron cada 3 días.



Figura 3.2: Metodología seguida para la alimentación del reactor.

3.4. Cinéticas de degradación

Una vez adaptados los microorganismos al contaminante, se procedió a realizar las cinéticas de degradación para poder analizar el comportamiento del reactor. Para esto se realizó la degradación del fenol a 3 distintas concentraciones: 100 mg/L, 200 mg/L y 400 mg/L utilizando un difusor de aire con un flujo constante de 7.5 mg/L suministrado por una bomba.

En esta parte se alimentó el reactor con 2 L de agua, que según el caso, se llevó a cabo una dilución o se agregó fenol al agua contaminada para poder obtener la concentración deseada; así también se le agregaron los nutrientes necesarios especificados en la tabla 3.2. El muestreo se llevó a cabo en intervalos de tiempo de 15 minutos al principio y posteriormente de 30 min o lapsos más prolongados según se vio el avance de la cinética, los parámetros evaluados durante las cinéticas fueron: fenoles totales, DQO, COD así como también SST y SSV; los equipos utilizados en la determinación de los parámetros antes mencionados así como las normas que contienen el procedimiento se pueden consultar en la tabla 3.1 antes especificada. Para determinar estos parámetros se tomaron muestras de 60 mL en cada tiempo de muestreo.

3.5. Determinación de $K_L a$

Las mediciones del OD sirvieron como indicador de la actividad metabólica de los microorganismos, relacionando el consumo de sustrato con la caída en los niveles de OD y el caso contrario cuando la concentración de OD aumenta es signo de inhibición o de ausencia de sustrato.

Para llevar a cabo la medición del OD se emplea el método de electrodo

de membrana, minimizando interferencias, el electrolito es el medio que capta la señal de corriente el cual está protegido por una membrana plástica permeable al oxígeno y sirviendo como barrera de difusión contra las impurezas.

La prueba inicia cuando se le suspende la aireación al reactor, habiendo estado en condiciones de saturación de OD, se presenta un descenso de la concentración de OD como reflejo de la respiración endógena de los microorganismos, llegando a un valor mínimo de concentración de oxígeno se reinicia la aireación hasta llegar nuevamente al punto de saturación de OD (Cervantes, 2005).

La prueba consiste de dos curvas principalmente, la curva de descenso del nivel de oxígeno como resultado de la respiración endógena y la curva de saturación de oxígeno a partir de un valor mínimo de OD (C_{OD} en función del tiempo).

A continuación con ayuda de los datos de la curva de saturación y sustituyéndolos en la ecuación 2.66 junto con el valor de la concentración a la saturación, que es tomado como el valor máximo de concentración de OD resultante en la prueba, se traza una gráfica del $\ln (C_S - C_t)$ en función del tiempo, en donde el valor de la pendiente es el valor de K_{La} (Rosales, 1999; Ramalho, 1993).

Capítulo 4

Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes de la parte experimental realizada para este trabajo, que contempla diferentes etapas especificadas anteriormente.

4.1. Caracterización del agua desflemada

Los resultados obtenidos de la caracterización realizada al agua problema, se muestran en la tabla 4.1.

La cantidad de fenol contenida en el agua se consideró adecuada para poder llevar a cabo la experimentación. El rango de pH al que se debe trabajar con el fin de que los microorganismos ocupados no se desestabilicen, debe estar comprendido entre 6.5 - 7.5. Debido a la alta concentración de grasas que contenía el agua desflemada, éstas se comportaban como un inhibidor, se optó por dejar reposar el agua por unas horas y posteriormente decantar el agua, quedando flotando una película de grasas y siendo más fácil la disposición de éstas.

Tabla 4.1: Caracterización del agua desflemada

Parámetros	Unidad	Valor
pH		9
Temperatura	°C	90
Turbiedad	NTU	12.1
Fenoles	mg/L	210
DBO_5^1	mg/L	140
DQO	mg/L	572
COD	mg/L	437
NTK ²	mg/L	50.4
Nitrógeno orgánico	mg/L	36.4
Nitrógeno amoniacal	mg/L	81
Nitratos	mg/L	>5
Sulfuros	mg/L	26
Sulfatos	mg/L	128
Grasas y aceites	mg/L	200
Sílice	mg SiO_2 /L	61
Alcalinidad total	mg/L	220
SST	mg/L	76
SSV	mg/L	60

De estos datos de caracterización se puede obtener la relación DBO_5/DQO siendo de 0.24 que, según Metcalf y Eddy (2003) se trata de un efluente biodegradable.

4.2. Adaptación de los microorganismos

La adaptación del consorcio se llevó a cabo durante un periodo aproximado de 15 días, mediante el procedimiento descrito en la sección 3.2. Los datos obtenidos de la etapa de aclimatación se muestran en la tabla 4.2

Tabla 4.2: Resultados de la etapa de aclimatación.

		Entrada (mg/L)	Salida (mg/L)	Remoción (%)
Fenol	Inicio	126.82	64.212	49.37
	Final	124.568	11.852	90.49
DQO	Inicio	103.667	95.333	23.56
	Final	215.333	0.333	99.85
COD	Inicio	79.66	28.77	63.88
	Final	80.64	6.771	91.60

Como se puede observar al inicio de la aclimatación se obtuvieron remociones bajas, como lo fue principalmente la DQO siendo de 23.56 %. Esto se debe a que los microorganismos no están acostumbrados a este tipo de contaminante y por tal sólo consumen una pequeña cantidad.

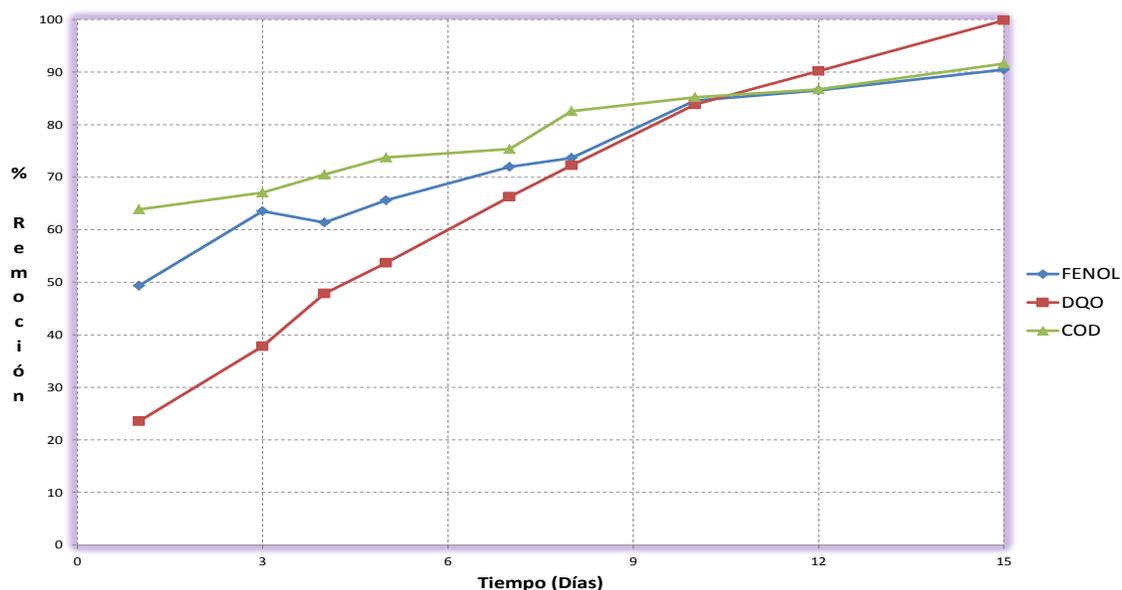


Figura 4.1: Remociones de los parámetros a lo largo de la aclimatación.

En la figura 4.1 se muestran los resultados de los tres principales parámetros monitoreados durante la aclimatación fenoles totales, DQO y COD.

Al llegar ya a una alimentación del 100 % de agua desflema, se pueden ver

valores más favorables de remoción hasta del 90 %, lo cual da por terminada la etapa de aclimatación.

4.3. Cinéticas de degradación

Para la degradación del contaminante los microorganismos utilizan éste como fuente de carbono y energía para crecer y reproducirse. En la figura 4.2 se muestra la disminución de la concentración de fenol tanto para el agua sintética como para la real.

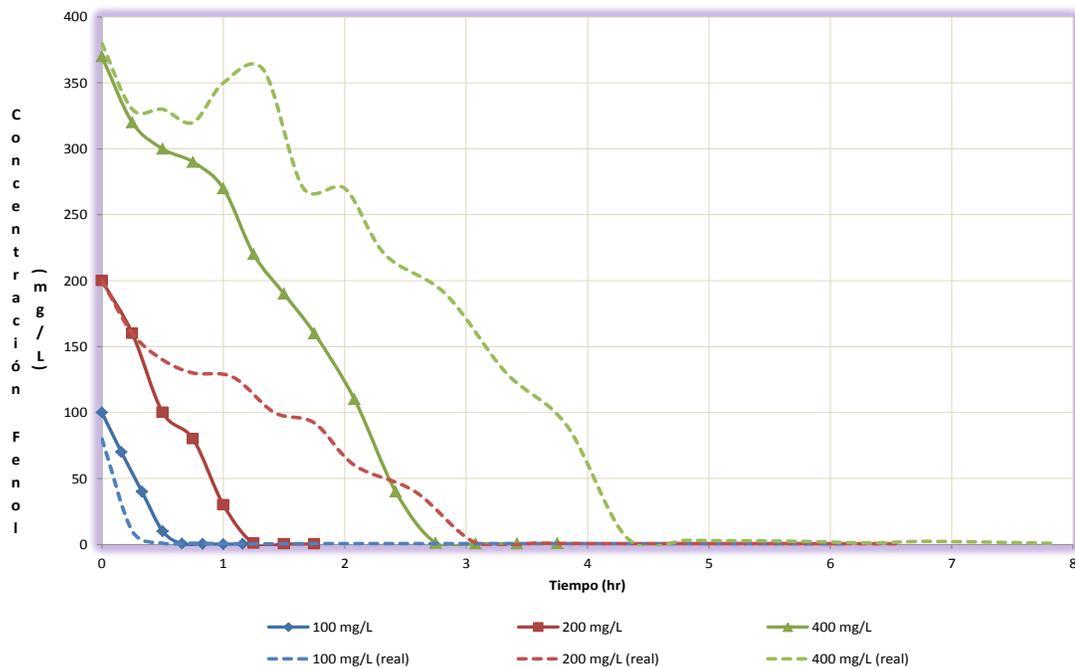


Figura 4.2: Disminución de fenol en las cinéticas.

Como resultado de las cinéticas realizadas se pudo encontrar que al trabajar con agua sintética ésta es degradada con mayor facilidad que si se trabaja con agua real, esto se debe a que el agua real no contiene solamente fenol sino también otros contaminantes que los microorganismos también

degradan y por tanto les lleva un mayor tiempo para su depuración.

Los tiempos de degradación para una concentración de 100 mg/L fueron de 1 y 6 h para el agua sintética y real respectivamente, de 2 y 6.5 h para una concentración de 200 mg/L y de 4 y 8 h en el caso de la concentración más alta que fue de 400 mg/L.

En la figura 4.3 se muestran las fases de una curva típica de crecimiento microbiano con un comportamiento sigmoidal "en forma de S", basada en datos experimentales del trabajo presente.

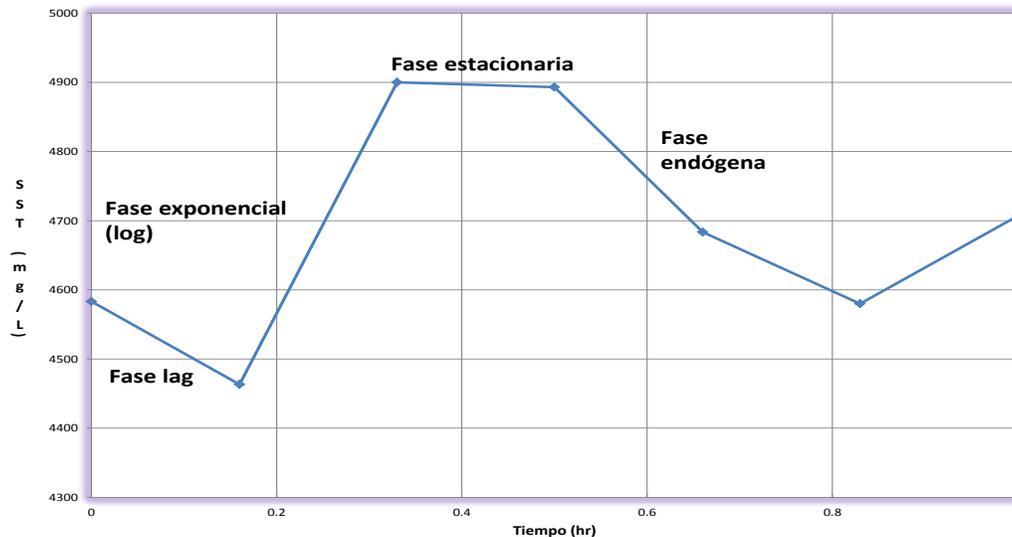


Figura 4.3: Etapas de la curva del crecimiento microbiano.

En la figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos de la medición de SSV. Se llevó a cabo la medición de dichos sólidos con el objetivo de cuantificar el crecimiento microbiano.

Con los datos obtenidos de los SSV se obtuvieron los valores de la cantidad máxima de células formadas durante las cinéticas realizadas, X_{max} .

Se utilizó la ecuación 2.4, en donde se puede suponer que se termina el sustrato por lo que se considera $S_f = 0$, se obtuvieron los 2 valores del coeficiente de crecimiento celular, Y , siendo éste el valor de la pendiente

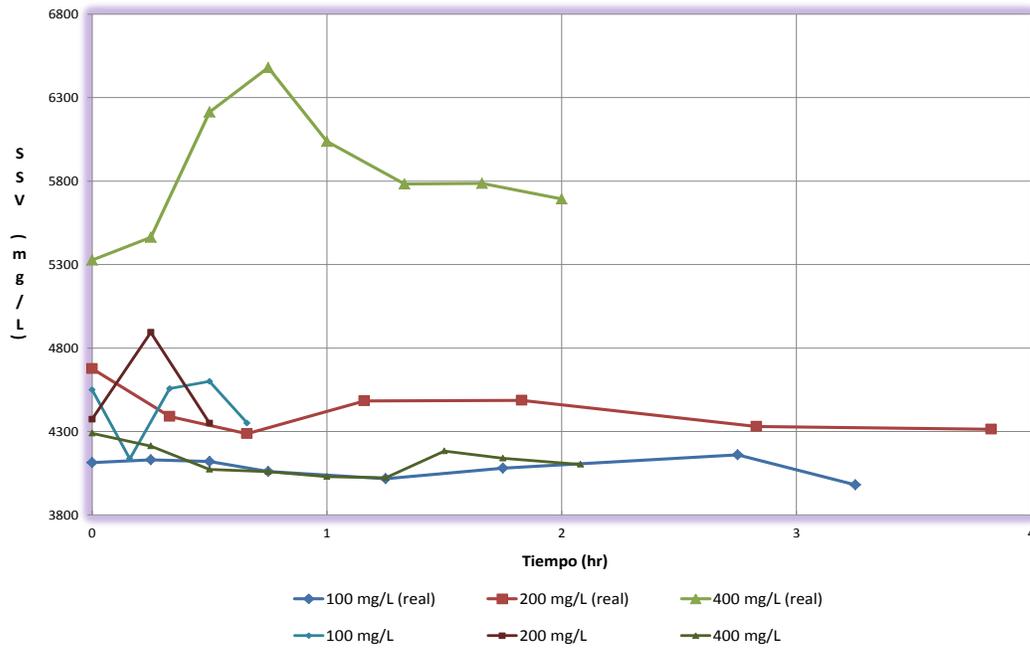


Figura 4.4: Crecimiento de la biomasa durante las cinéticas.

con valores de 0.6429 mg SSV/mg fenol para el agua sintética (figura 4.5) y de 0.7488 mg SSV/mg fenol para el agua real (figura 4.6).

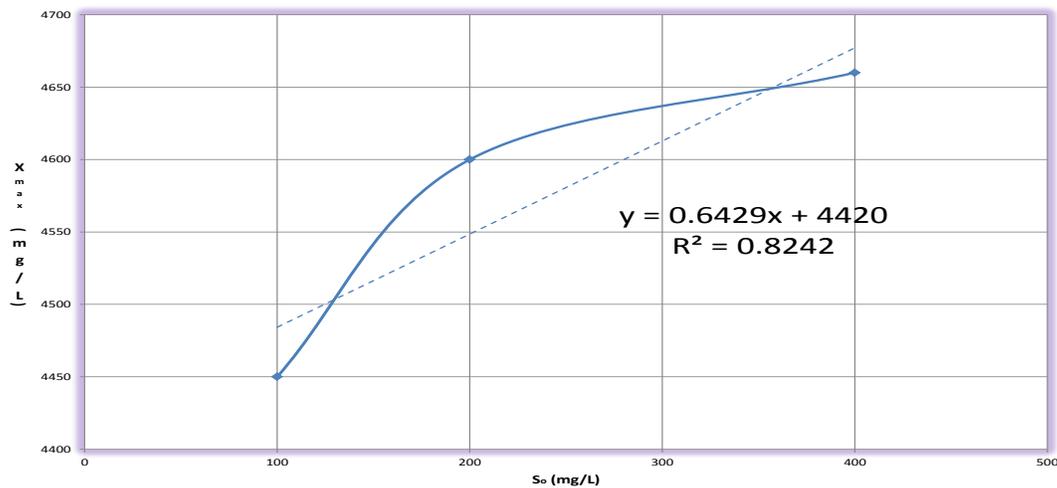


Figura 4.5: Coeficiente de crecimiento celular del agua sintética.

Conociendo el valor de Y se sustituye en la ecuación 2.10 y se calculan los valores de la rapidez específica de crecimiento, μ . Posteriormente se

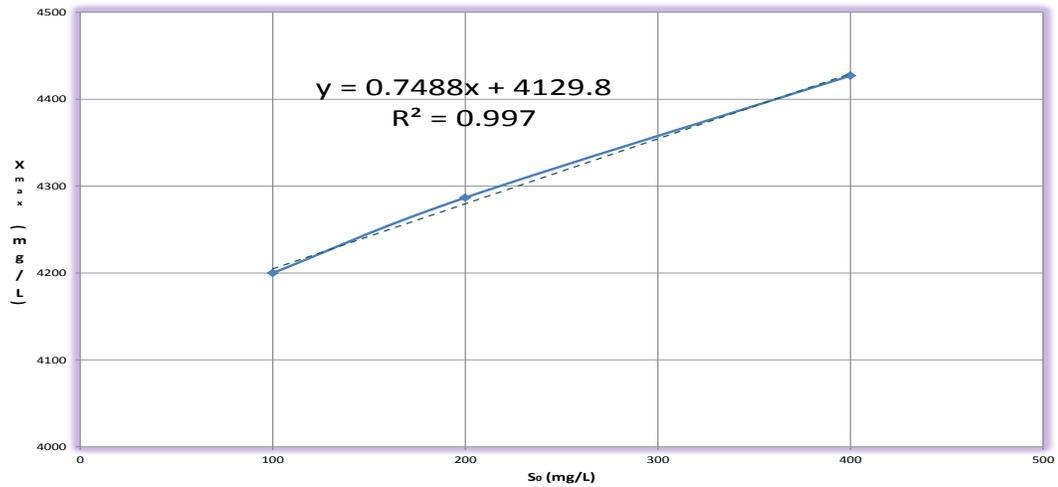


Figura 4.6: Coeficiente de crecimiento celular del agua real.

ocupó la ecuación 2.12 para graficar los datos anteriormente calculados, gráfica representada en las figuras 4.7 y 4.8, con lo que se pudieron obtener los valores de los coeficientes cinéticos de ambos casos.

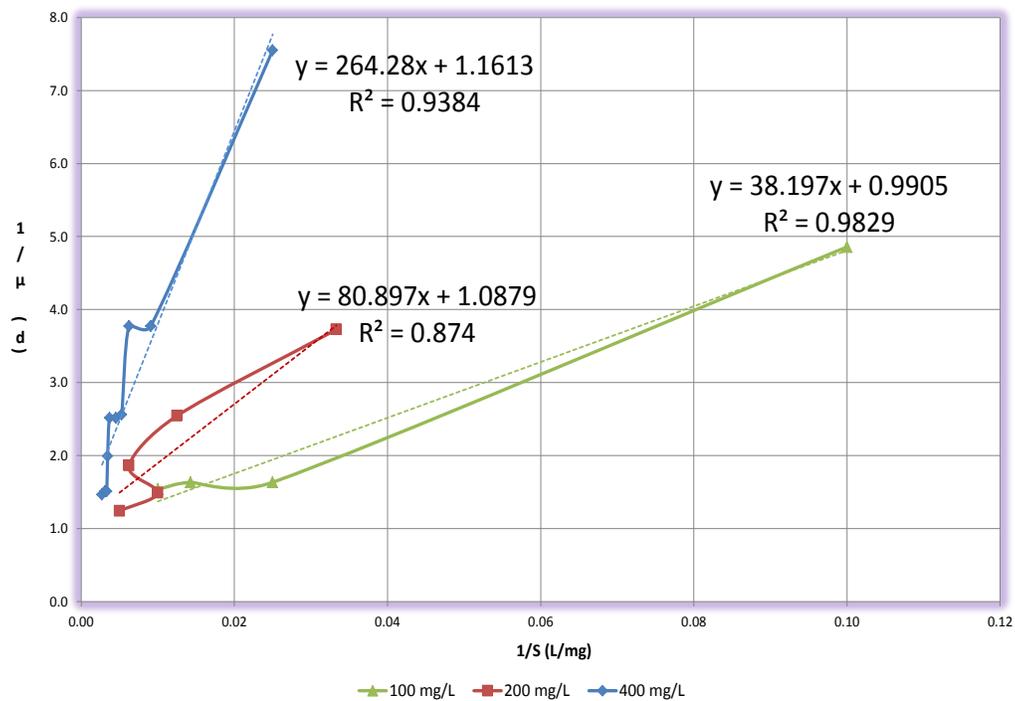


Figura 4.7: Representación de la ecuación de Monod para el agua sintética.

Para obtener el valor de la rapidez máxima específica de crecimiento, μ_{max} , se utiliza el inverso de la ordenada al origen de la ecuación de la línea y para obtener el valor del coeficiente de saturación, K_S , se multiplica el valor anterior de μ_{max} por el de la pendiente.

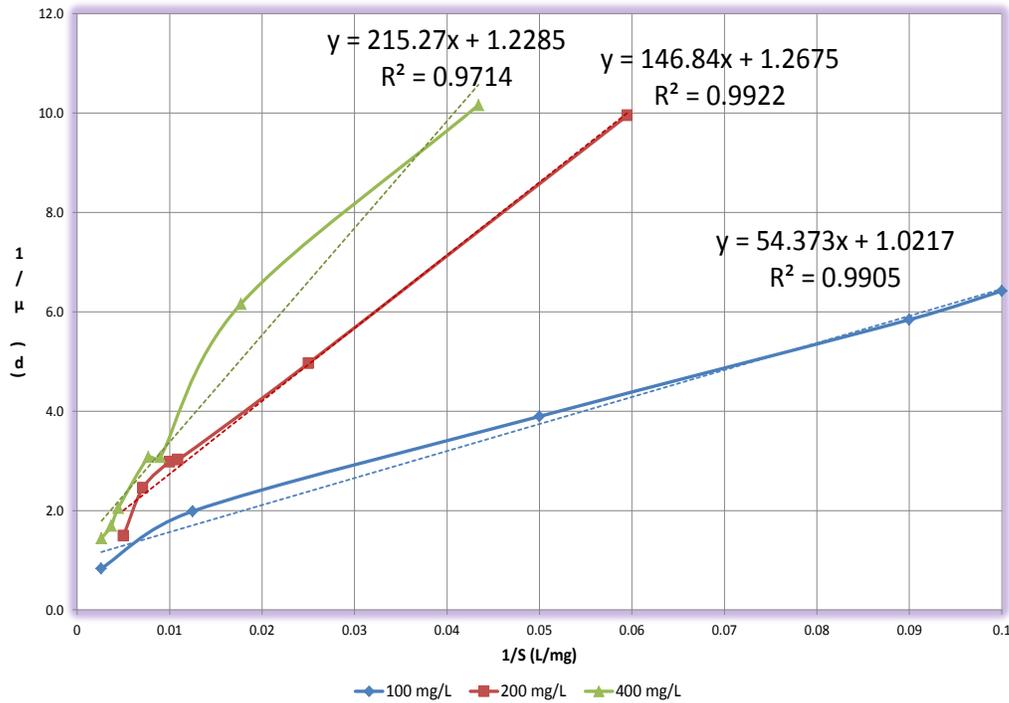


Figura 4.8: Representación de la ecuación de Monod para el agua real.

En la tabla 4.3 se muestran los valores de los coeficientes cinéticos de las dos aguas tratadas.

Se puede observar de los datos cinéticos obtenidos, que existen diferencias en estos valores, de lo cual según Bailey y Ollis (1986) y Voet (2006) la variación existente en los valores de K_S y μ_{max} es debido a que se sufre una inhibición mixta a 200 y 400 mg/L de fenol, dichos valores obtenidos de la rapidez máxima específica de crecimiento y del coeficiente de saturación son valores aparentes para cada uno de los tipos de agua y concentraciones antes mencionadas.

Tabla 4.3: Coeficientes cinéticos del crecimiento microbiano.

	S (mg/L)	K_S (mg/L)	μ_{max} (h^{-1})
Sintética	100	38.56	0.0421
	200	74.36	0.0383
	400	227.57	0.0359
Real	100	53.22	0.0408
	200	115.85	0.0329
	400	175.23	0.0339

Al presentar una inhibición mixta estos datos se ajustan a la ecuación 2.41 citada por Voet (2006), y cuyos parámetros se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Coeficientes cinéticos del crecimiento microbiano con efecto inhibitorio.

	C_{fenol} (mg/L)	μ_{max} (h^{-1})	K_S (mg/L)	α'	α
Sintética	100	0.0421	38.56	-	-
	200	0.0383	74.36	1.10	2.12
	400	0.0359	227.57	1.17	3.04
Real	100	0.0408	53.22	-	-
	200	0.0329	115.85	1.24	2.70
	400	0.0339	175.23	1.2	3.96

Al presentar este tipo de inhibición su comportamiento es similar al de la figura 2.15, la similitud con este comportamiento se muestra en las figuras 4.9 y 4.10. En estos gráficos se puede observar el aumento de la pendiente de la curva con respecto al aumento de concentración y por igual un aumento en α y α' .

El fenómeno de inhibición se puede observar también con la ecuación de Haldane representada en la figura 2.19 y si es el caso de que no presente inhibición, como lo es a la concentración de 100 mg/L, se rige por la ecuación de Monod cuyo comportamiento se representa en la figura 2.20.

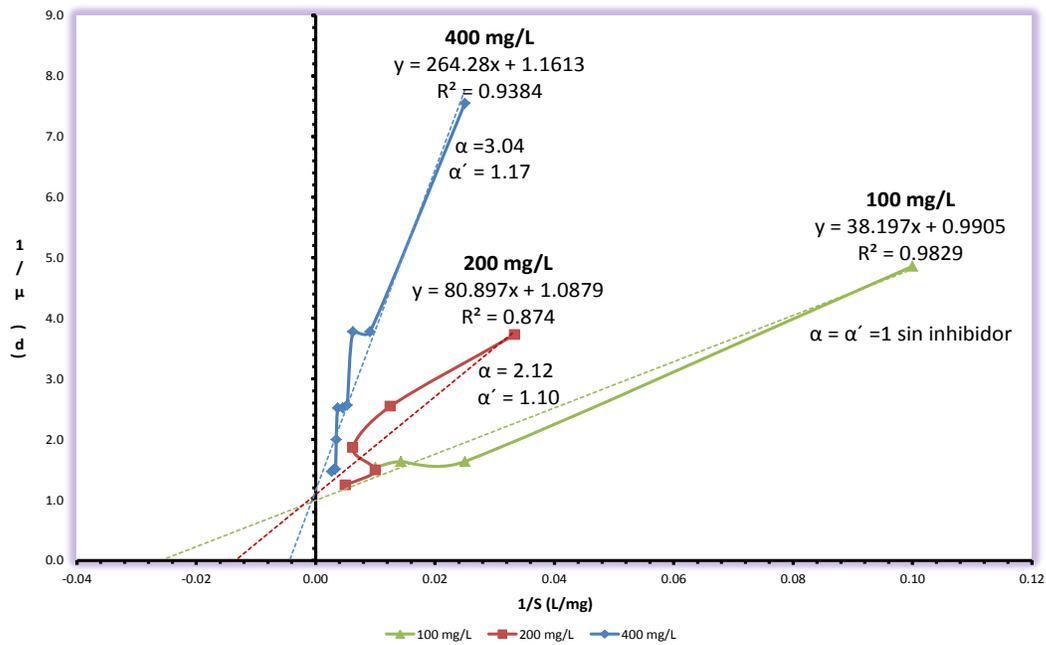


Figura 4.9: Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk para el agua sintética.

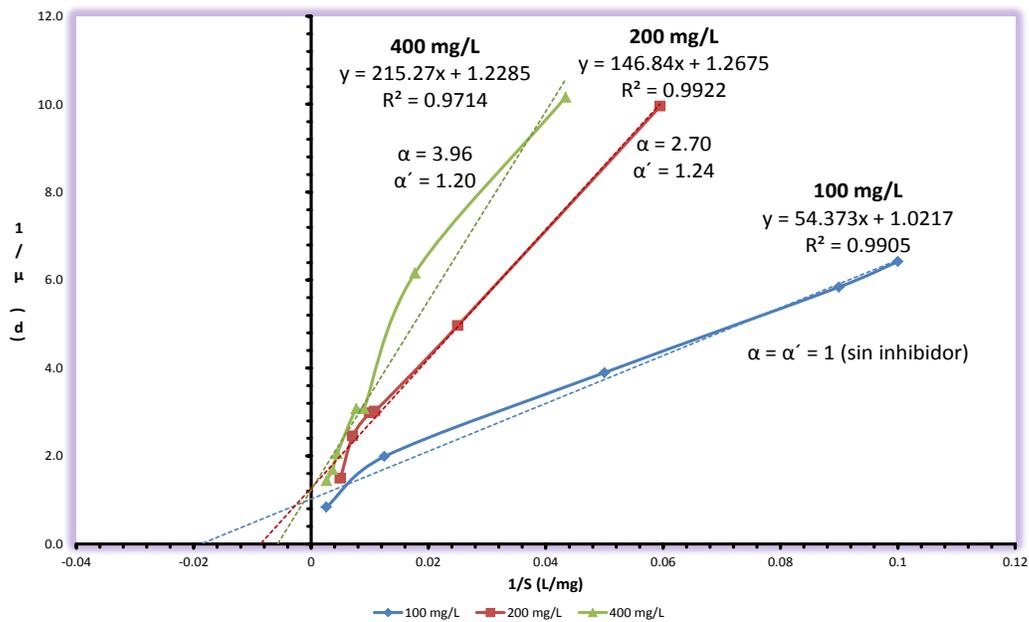


Figura 4.10: Representación de la ecuación de Lineweaver- Burk para el agua real.

Similarmente, trazando μ contra el sustrato se pueden ver estos comportamientos y comprobar la presencia de inhibición a 200 y 400 mg/L al formar una campana como se muestra en las figuras 4.11 y 4.12.

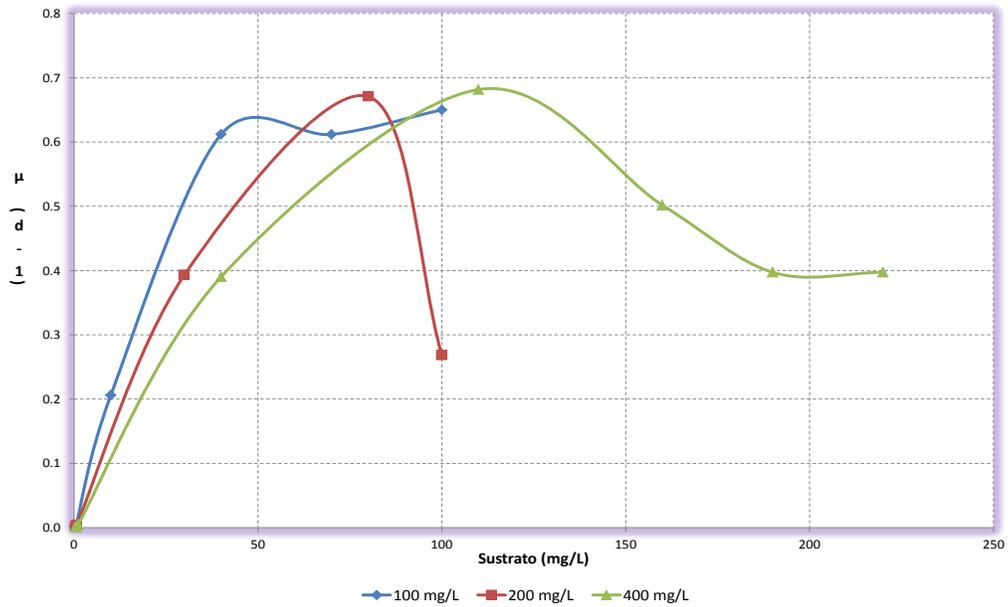


Figura 4.11: Representación de la ecuación de Haldane para el agua sintética.

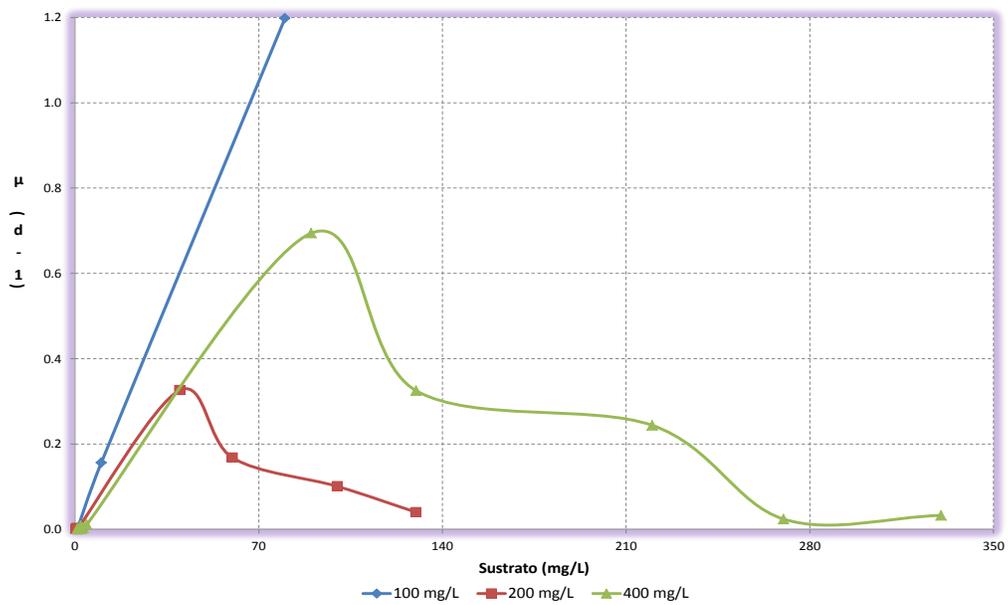


Figura 4.12: Representación de la ecuación de Haldane para el agua real.

Otros de los parámetros muestreados fueron el COD cuyo comportamiento se muestra en la figura 4.13 y el DQO mostrado en la figura 4.14.

El COD es una medida directa del carbón orgánico en el agua, esto se lleva a cabo mediante la medición de la cantidad de CO_2 que se genera al oxidar la materia orgánica.

Se puede observar que en la concentración del COD existe una disminución continua pero sin llegar a tener grandes remociones como en el caso del fenol, esto se puede deber a que el COD requiere de mayor tiempo para oxidar la materia orgánica debido a que contiene compuestos orgánicos complejos.

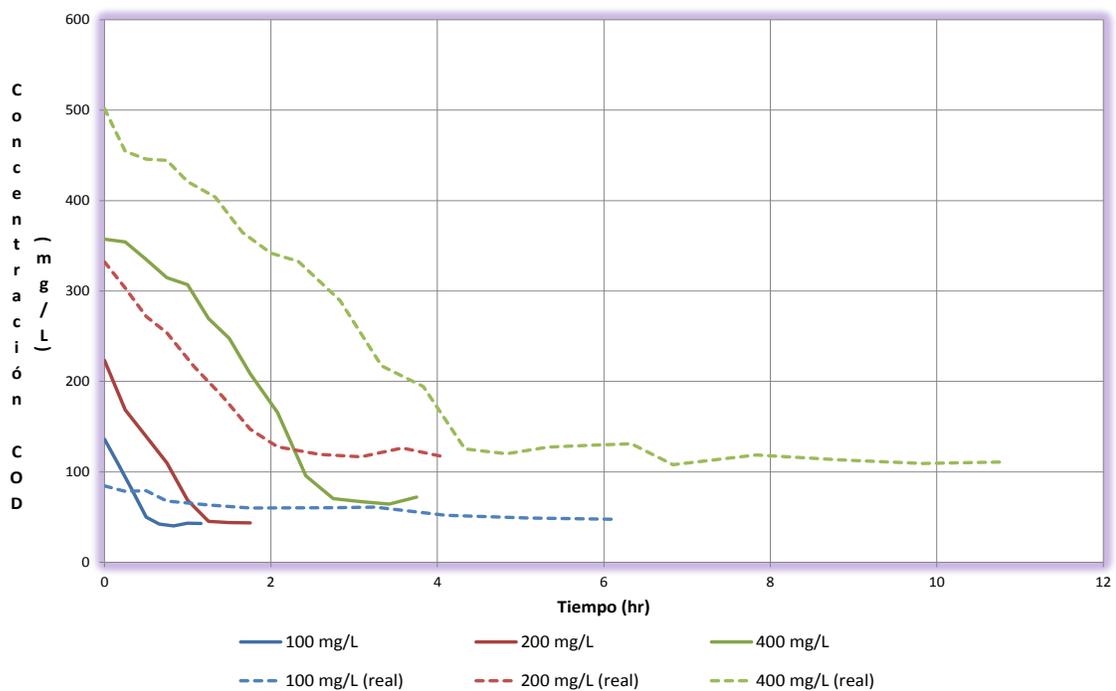


Figura 4.13: Disminución de COD.

Como se puede ver la concentración de DQO es mayor que la del COD debido a que esta prueba nos da una medida aproximada del contenido orgánico total, sea o no biodegradable, por lo que mide el contenido de

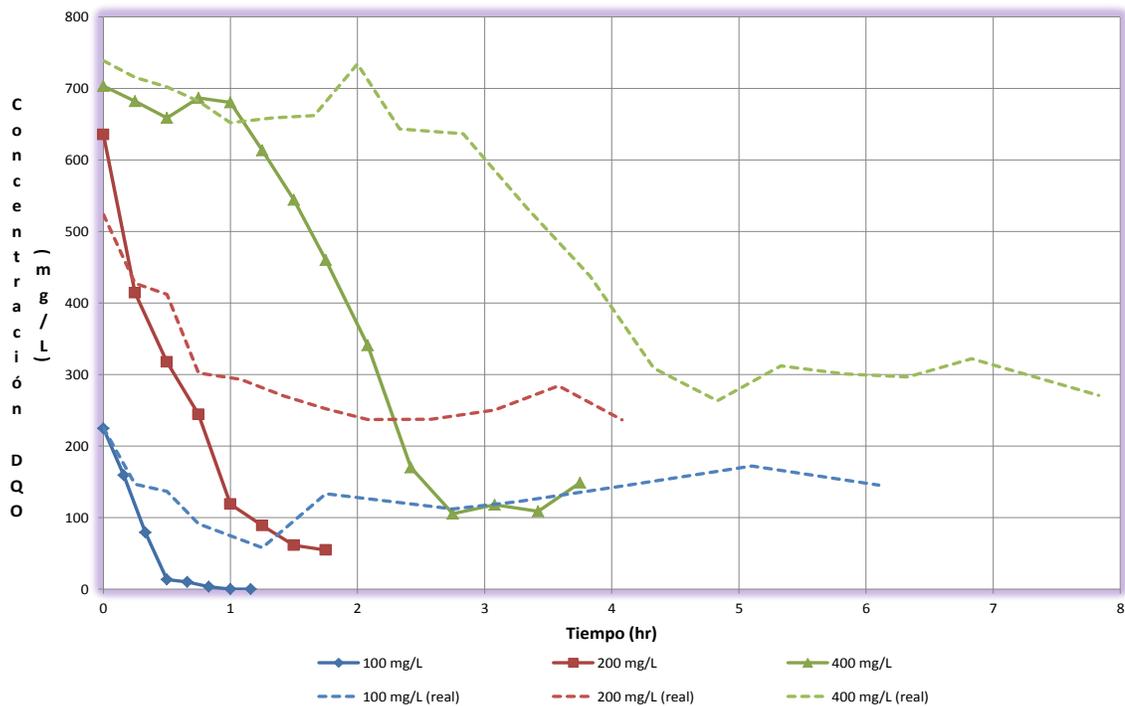


Figura 4.14: Disminución de DQO.

materia orgánica biodegradable por los microorganismos, materia orgánica no biodegradable y la materia inorgánica, que es oxidada por el dicromato de potasio en medio ácido.

Debido a la presencia de sustancias inorgánicas susceptibles a ser oxidadas, la prueba sufre interferencias que se reflejan en la medición como los pequeños saltos en la curva.

4.4. Determinación de K_{La}

Como resultado de la prueba de OD se pudo obtener un respirograma similar al de la figura 2.18, en el respirograma de la figura 4.15 se pueden ver las fases de la prueba.

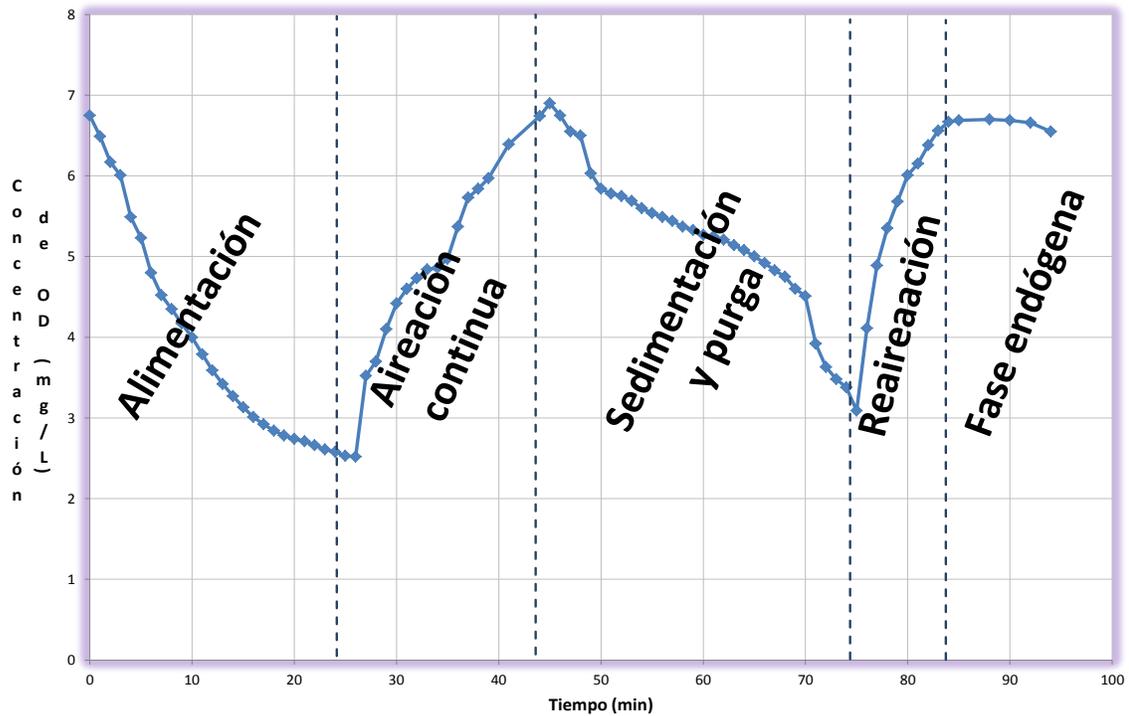


Figura 4.15: Respirograma.

De la prueba anterior se pudo obtener la concentración de saturación que es la correspondiente a las fases endógenas, esta concentración de saturación tiene un valor de 6.9 mg OD/L. Esta prueba se llevó a cabo a una concentración de 227 mg de fenol/L y a un flujo de 7.5 L/min. Tomando solamente los datos de la zona de reaireación se graficó el $\ln(C_s - C_t)$ en función del tiempo de acuerdo a la ecuación 2.66 que corresponde a la forma linealizada de la ecuación 2.65.

En la figura 4.16 se puede ver la curva utilizada para el cálculo de la figura 4.17 de la que se puede obtener el valor de la $K_L a$.

El valor de la pendiente corresponde al valor del coeficiente global de transferencia de masa, el cual es de 0.2952 min^{-1} .

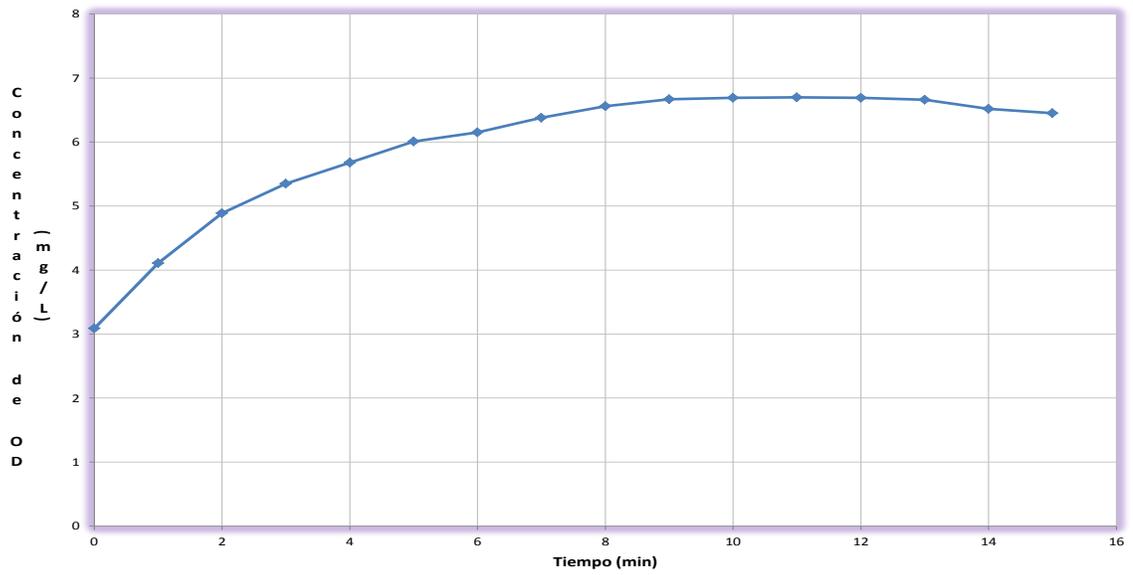


Figura 4.16: Curva de reaireación.

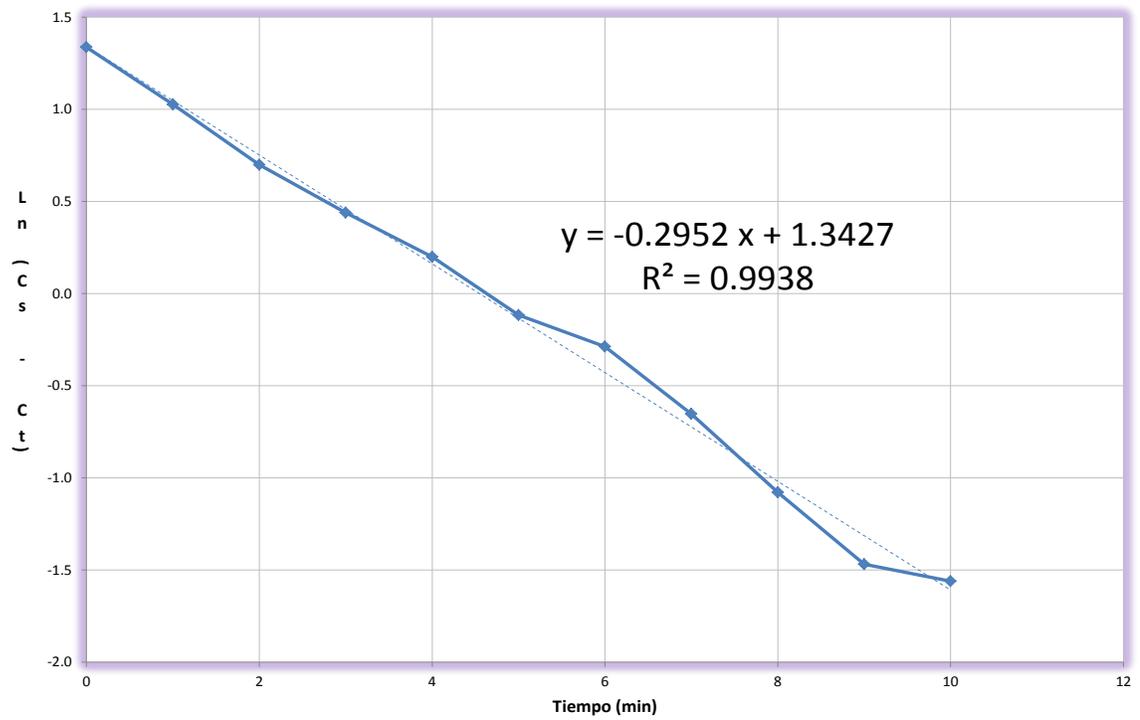


Figura 4.17: Obtención de K_{La}

Capítulo 5

Conclusiones

Con base a los objetivos establecidos al inicio del trabajo, se obtienen las siguientes conclusiones:

- Se pudo realizar una caracterización del agua que como principal objetivo era el conocer la concentración de fenoles obteniendo un valor de 210 mg/L, por lo que la concentración de fenoles fue la adecuada para poder llevar a cabo nuestro proyecto.
- Se completó la etapa de aclimatación del consorcio microbiano, obteniendo remociones de fenoles, COD y DQO mayores del 90 %.
- Para el caso del agua sintética, a las concentraciones de 100, 200 y 400 mg/L los tiempos en que se llegó a degradar completamente el fenol fueron de 1, 2 y 4 h, respectivamente.
- En el caso del agua real, a las concentraciones de 100, 200 y 400 mg/L los tiempos en que se llegó a degradar completamente el fenol fueron de 6, 6.5 y 8, respectivamente.
- La concentración de SSV en el reactor aumenta al aumentar la concentración de sustrato. Este aumento de biomasa afecta a la concentración

de OD disminuyéndola, ya que esta biomasa necesita consumir oxígeno para degradar el sustrato.

- Se obtuvieron los valores del coeficiente de crecimiento celular, Y , siendo de 0.6429 mg SSV/ mg fenol, para el agua sintética y de 0.7488 mg SSV/ mg fenol, para el agua real.
- En el sistema se determinó que la adición de fenol se traduce en una inhibición mixta sobre la biomasa a concentraciones de 200 y 400 mg/L debido a la diferencia obtenida con la rapidez máxima específica de crecimiento, la cual también se puede observar al graficar los resultados obtenidos de acuerdo a la ecuación de Haldane presentando comportamiento en campana.
- En cuanto a la remoción de COD, para el caso del agua residual sintética, se obtuvieron valores de remoción de 68 %, 81 % y 80 % con concentraciones de fenol de 100 mg/L, 200 mg/L y 400 mg/L, respectivamente. Para el caso del agua residual real, se obtuvieron valores de remoción de 44 %, 65 % y 78 % con 100 mg/L 200 mg/L y 400 mg/L, respectivamente. Las bajas remociones en aguas reales se deben a la presencia de compuestos orgánicos complejos que requieren de mayor tiempo para su depuración.
- Para el DQO en el caso del agua residual sintética, se obtuvieron valores de remoción de 100 %, 92 % y 79 %, con concentraciones de fenol de 100 mg/L, 200 mg/L y 400 mg/L, respectivamente. Para el caso del agua residual real, se obtuvieron valores de remoción de 36 %, 55 % y 60 % con 100 mg/L, 200 mg/L y 400 mg/L.
- Se obtuvo el coeficiente de transferencia de masa con un valor de 0.2952 min^{-1} . Según datos reportados en la literatura es un valor alto por lo que el oxígeno tendrá mayor facilidad para disolverse.

- Comparando ambos casos, trabajando con agua sintética se obtienen remociones para los tres parámetros mayores al 68 % en 4 h.
- A concentraciones de 100 y 200 mg/L trabajando con agua sintética, se cumplen con los límites máximos permisibles establecidos por el INE para agua residuales provenientes de la industria petrolera.

Apéndice A

Determinación de fenoles totales

Análisis de agua - Determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales tratadas - Método de prueba (cancela a la NMX- AA- 050- 1981)

NMX- AA- 050- SCFI- 2001

REACTIVOS

Disolución patrón de fenol (1 g/L)

Para preparar 500 mL de disolución patrón se pesan con precisión 0.5 g de fenol y se diluye con agua a 500 mL en un matraz aforado.

Disolución patrón de 4- aminoantipiridina (2% P/V).

Duración de 4 semanas en refrigeración. Pesar con precisión 2.0 g de 4-aminoantipiridina y disolver en 100 mL de agua.

Disolución de amoniaco (0.5 N)

Diluir 35 mL de amoniaco concentrado en 1L de agua (hacerlo en la campana de extracción)

Disolución de ferrocianuro de potasio (8% P/V)

Duración 3 meses en refrigeración. Pesar con precisión 8.0 g de ferrocianuro de potasio y disolver en 100 mL de agua, filtrar si es necesario. Almacenar en frasco color ámbar.

PROCEDIMIENTO

Tomar seis matraces Erlenmeyer de 100 mL y preparar los estándares de fenol como sigue:

- Matraz 1 (0 mg/L "blanco"): Adicionar 100 mL de agua únicamente.
- Matraz 2 (1 mg/L): Tomar 100 μ L de la disolución patrón de fenol (1 g/L) y aforar a 100 mL.
- Matraz 3 (2 mg/L): Tomar 200 μ L de la disolución patrón de fenol (1 g/L) y aforar a 100 mL.
- Matraz 4 (3 mg/L): Tomar 300 μ L de la disolución patrón de fenol (1 g/L) y aforar a 100 mL.
- Matraz 5 (4 mg/L): Tomar 400 μ L de la disolución patrón de fenol (1 g/L) y aforar a 100 mL.
- Matraz 6 (5 mg/L): Tomar 500 μ L de la disolución patrón de fenol (1 g/L) y aforar a 100 mL.

Una vez preparados los estándares y el blanco tratarlo como sigue:

- Añadir a cada matraz 2.5 mL de la disolución de amoníaco 0.5 N. Adicionar 1 mL de la disolución 4- aminoantipiridina y mezclar bien.

Posteriormente añadir 1 mL de disolución de ferrocianuro de potasio y mezclar.

- Después de 15 minutos transferir a la celda del espectrofotómetro y leer la absorbancia del blanco y los estándares a 525 nm. Hacer la curva de calibración.
- La muestra problema se trata de la forma similar a los estándares.

Se realiza una curva con los valores de calibración de donde se obtendrá la ecuación con la que se puede calcular la concentración de fenol en la muestra.

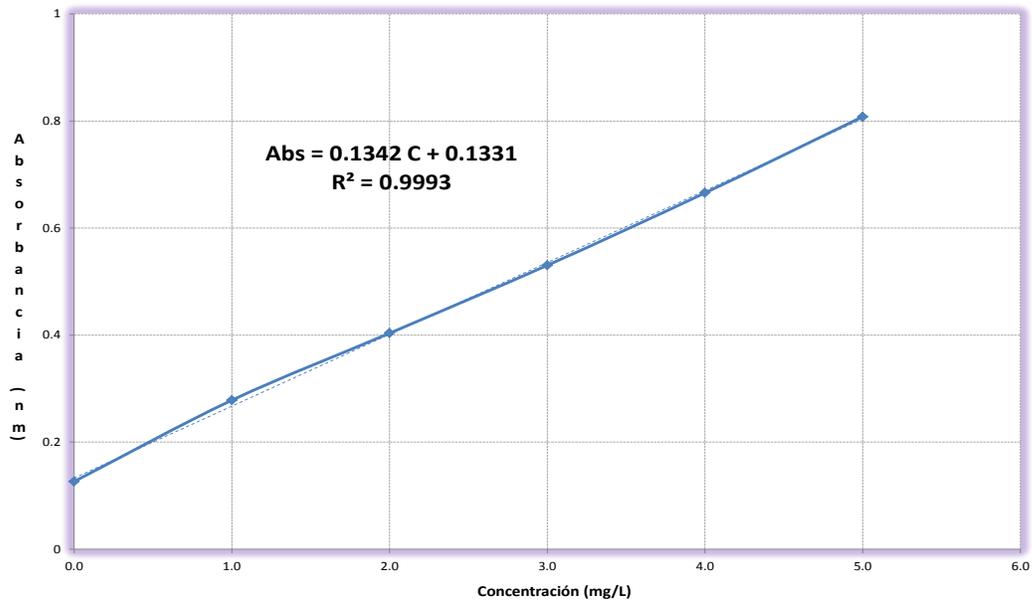


Figura A.1: Curva de calibración para la determinación de fenoles.



Figura A.2: Representación colorimétrica de la curva de calibración.

Apéndice B

Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

Análisis de agua - Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba (Cancela a la NMX-AA-030-1981).

NMX- AA- 030- SCFI- 2001

Se entiende por Demanda Química de Oxígeno, la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. La oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos se lleva a cabo mediante la adición de una solución de ácido crómico y sulfúrico. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide por espectrofotometría para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.

REACTIVOS

Disolución de Sulfato de Plata en ácido sulfúrico.

Pesar aproximadamente y con precisión 15 g de sulfato de plata y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución. La disolución formada debe mantenerse en la oscuridad para evitar su descomposición.

Disolución de digestión.

Pesar aproximadamente y con precisión 10.216 g de dicromato de potasio, previamente secado a 103 °C por 2 horas, y añadirlos a 500 ml de agua, añadir 167 ml de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33.3 g de sulfato mercúrico. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.

Disolución estándar de biftalato de potasio (500 mg O_2 / mL).

Pesar aproximadamente y con precisión 0.425 g de biftalato de potasio patrón primario previamente secado a 120 °C durante 2 h, disolver y aforar a 1 L con agua. El biftalato tiene una DQO teórica de 1.176 mg O_2 /mg de biftalato, por lo que la DQO teórica de esta disolución es de 500 mg O_2 /mL. Esta disolución es estable hasta por 3 meses si se mantiene en refrigeración y en ausencia de crecimiento biológico visible.

PROCEDIMIENTO

Preparar por lo menos cinco disoluciones de biftalato de potasio con DQO equivalentes de 20 mg O_2 /L a 900 mg O_2 /L, ajustar el volumen con agua destilada.

Utilizar los mismos volúmenes de reactivo y procedimiento de digestión que para las muestras. Tratar las muestras y estándares como sigue:

1. Precalentar a 165 °C el digestor de DQO o la estufa donde se llevará a cabo la digestión.
2. Colocar en tubos de ensaye 1 mL de la disolución de digestión, 2 mL de muestra previamente homogeneizada y 3 mL de disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico.

Asegurarse de que estén herméticamente cerrados. Suavemente invertir los tubos varias veces destapando después de cada inversión para liberar la presión.

NOTA: La disolución es fuertemente ácida y el tubo se calienta en este proceso, trabajar con guantes aislantes.

3. Colocar 2 mL de agua en un tubo para la determinación del blanco y tratar de la misma forma.
4. Colocar todos los tubos en el digestor previamente calentado y poner a reflujo por 30 minutos.
5. Retirar los tubos del digestor y dejarlos enfriar a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente.
6. Medir la absorbancia en el espectrofotómetro, previamente calibrado a una longitud de onda de 620 nm.
7. Calcular la DQO presente en la muestra (mg/L) con la curva de calibración realizada.

Debido a que las muestras antes de ser analizadas fueron filtradas y posteriormente tratadas con base a este método, los valores de DQO corresponden a una DQO soluble.

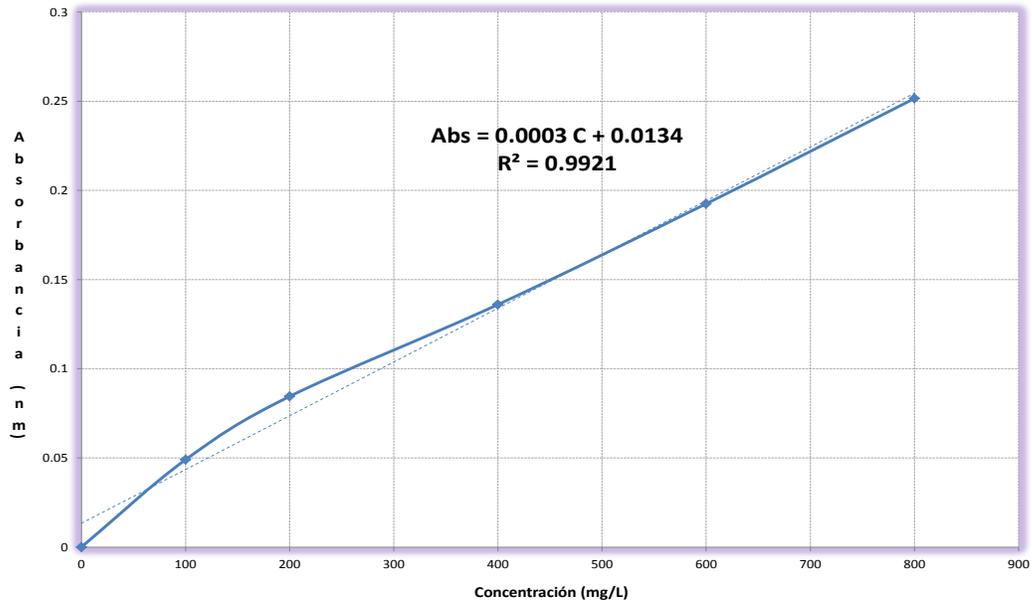


Figura B.1: Curva de calibración para la determinación de la DQO.



Figura B.2: Curva de calibración para la determinación de la DQO.

Apéndice C

Determinación de carbono orgánico disuelto (COD)

Es la determinación directa de la cantidad de moléculas orgánicas en disolución o suspendidas, medidas como carbono (CO_2). Es un método simple en el que una muestra sólida o líquida es oxidada y convertida a H_2O Y CO_2 .

- REACTIVOS

Agua destilada. Biftalato de potasio

- EQUIPO

SHIMADZU modelo TOCV- CSH

- MATERIAL

Viales especiales para el equipo de carbono orgánico total

La muestra se debe analizar inmediatamente después de su toma, en caso contrario debe conservarse en refrigeración a 4 °C. El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 28 días.

Apéndice D

Determinación de sólidos (SSV Y SST)

Análisis de agua - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba (Cancela a las NMX-AA-020-1980 Y NMX-AA-034-1981)

NMX- AA- 034- SCFI- 2001

MATERIAL

- Filtros de 5 micras
- Matraz Kitasato
- 1 Equipo de filtración Buchner
- 1 Pipeta volumétrica de 25 mL

PROCEDIMIENTO

- Precalentar en una estufa a 105 °C filtros de 5 micras durante 1 hora y colocar en un desecador de sílica por 1 hora hasta peso constante. Pesar los filtros y registrar el valor (P_1).

- Filtrar con el equipo de filtración Buchner un volumen de 10 mL de la muestra a analizar y colocar el filtro durante 1 hora en la estufa a 105 °C.
- Colocar los filtros en un desecador por 1 hora hasta alcanzar peso constante. Pesar y registrar los valores (P_2).
- Colocar los filtros en una mufla a 550 °C por 15 minutos.
- Colocar en un desecador por 1 hora hasta peso constante y posteriormente pesar y registrar los valores (P_3).

Cálculos:

Sólidos suspendidos totales:

$$SST = \frac{P_2 - P_1}{V_{Muestra}} \quad (D.1)$$

Sólidos suspendidos volátiles:

$$SSV = \frac{P_2 - P_3}{V_{Muestra}} \quad (D.2)$$



Figura D.1: Determinación de sólidos.

Apéndice E

Reactor

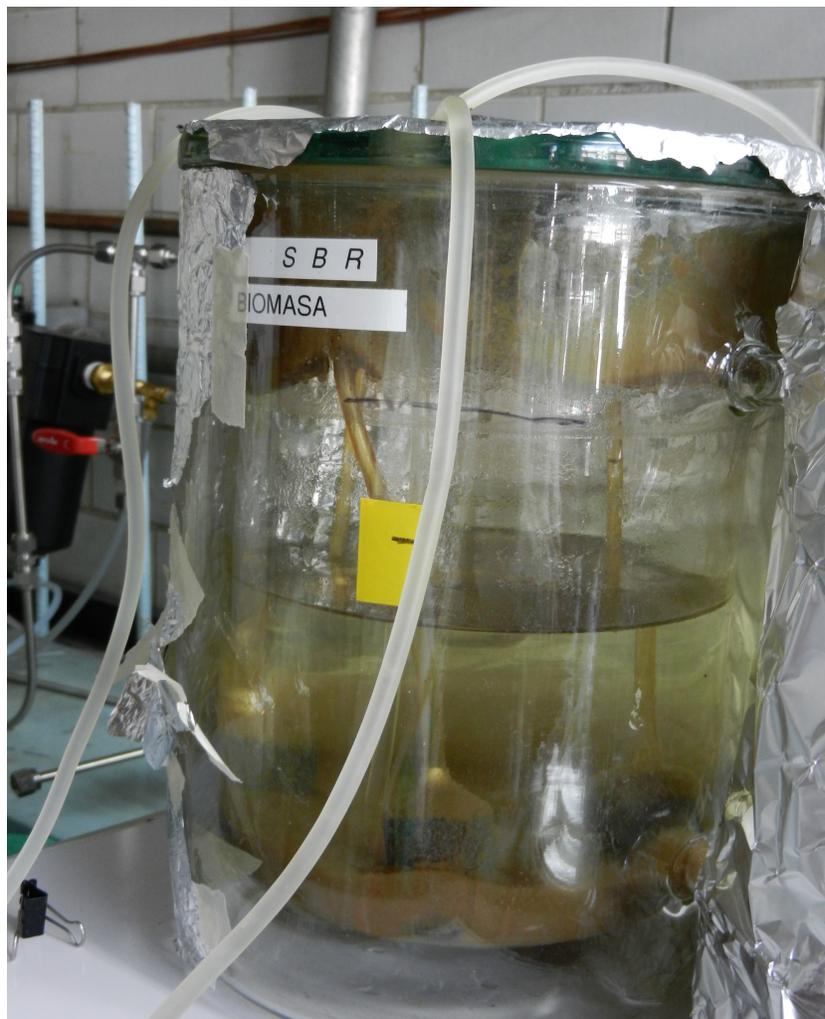


Figura E.1: Fotografía del reactor.

Bibliografía

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos por sus siglas en inglés (U.S. Environmental Protection Agency) USEPA.
<http://www.epa.gov/opptintr/aegl/pubs/chemlist.htm>

Ahumada M. P., Gómez R. K., 2009. Evaluación y selección de bacterias degradadoras de fenol por Respirometría. Tesis de licenciatura. Facultad de ciencias. Pontifica Universidad Javeriana, Colombia.

Armstrong T., Scott B., Taylor K., Gardner A., 1996. Refining details, notebook: Sour water stripping. Today's Refinery, June.

Arriaga Ma. Dolores de, Soler Joaquín, Busto Félix, Cadenas Eduardo, 1978. Cinética enzimática: manejo de datos. Departamento de Bioquímica. Facultades de Biología y Veterinaria. Universidad de Oviedo (León).

Athanasios Eftaxias, 2002. Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol in a Trickle Bed Reactor: Kinetics and Reactor Modeling. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Química. Universidad Pública de Tarragona. Tarragona, España.

Bailey J. E., Ollis D. F., 1986. Biochemical engineering fundamentals. Ed. Mc Graw-Hill Interamericana.

Barrios A., Barbot E., Marrot B., Moulin P., Roche R., 2006. Degradation of

- synthetic phenol- containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science*, V. 281. Págs. 288–296.
- Betancur M. J. et. al., 2009. Acclimatization model of an aerobic biorreactor for the treatment of toxic wastewater. *Simulation modeling practice and theory* 17. Págs. 680–691.
- Borja Rafael, Alba José, Martín Antonio, Mancha Angela, 1999. Estudio cinético del proceso de digestión anaerobia de aguas de lavado de aceitunas de almazara en reactores de mezcla completa con microorganismos inmovilizados. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba. *Revista "Grasas y Aceites"*. Vol. 50. Fasc. 2. Págs. 87–93.
- Castillo Ramírez Francisco, 2005. *Biotecnología Ambiental*. Madrid. Editorial Tébar.
- Cervantes Quiroz Luis Rodrigo, 2005. Puesta en marche de una planta prototipo para el tratamiento de aguas residuales tóxicas. Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería. UNAM.
- Cheyns K., Mertens J., Diels J., Smolders E., Springael D., 2010. Monod kinetics rather than a first- order degradation model explains atrazine fate in soil mini columns: Implications for pesticide fate modeling. *Environmental Pollution* 158. Págs. 1405–1411.
- Degremont, 1995. *Wastewater treatment handbook*. Lavoisier, 19th ed. Francia.
- Derin Orhon, Emine Ubay Cokgor, Guclu Insel, Ozlem Karahan, Tugce Katipoglu, 2009. Validity of Monod kinetics at different sludge ages – Peptone biodegradation under aerobic conditions. *Bioresource technology* 100. Págs. 5678–5686.

- Díaz Mora Cynthia Paulina, 2007. Cinética bacteriana de cinco cepas degradadoras de hidrocarburos y su consorcio, en diferentes condiciones de PH y temperatura, a nivel de laboratorio y biofermentador para la producción piloto semindustrial. PEPDA, Petroproducción, campo Sacha. Facultad de Ingeniería en Biotecnología. ESPE sede Sangolquí, Ecuador.
- Droste L. R., 1997. Theory and practice of waste water treatment. Wiley and Sons, EEUUA.
- Durán Pilotzi A., Ramírez Zamora R.M., Durán Moreno A., 2000. Bioadsorción de lixiviados viejos clarificados. Instituto de Ingeniería, UNAM. Coordinación de Ingeniería Ambiental.
- Ecker S., Kargi F., 2007. Performance of a hybrid-loop bioreactor system in biological treatment of 2, 4, 6-tri-chlorophenol containing synthetic wastewater: Effects of hydraulic residence time. Journal of Hazardous Materials, V. 144. Págs. 86–92.
- Fersht A., 1980. Serie de Biología fundamental. Estructura y mecanismo de las enzimas. Edición en español. Editorial Reverté.
- García Montaña Julio, Junio de 2007. Combinación de procesos de oxidación avanzada y tratamientos biológicos para la remoción de azo colorantes reactivos biorrecalcitrantes. Tesis de Doctorado en Química. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, Barcelona.
- García Nieto Jacobo, 2008. Estudio cinético de ozonación de aguas residuales de una refinería: aguas desfleadas. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.
- Gómez Gómez María, Gómez Gómez Elisa, Bódalo Santoyo Antonio, Hidalgo Montesinos Asunción María, D. Murcia María, Gómez Carrasco

- José Luis, 2006. Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales. *Revista Ingeniería Química*. ISSN 0210–2064. Núm. 431. Págs. 141–146.
- Góngora Carrillo Luis Jesús, 2002. Compuestos fenólicos de phagnalon rupestre activos en hipersensibilidad y liberación de mediadores inflamatorios. Tesis de doctorado. Facultad de Farmacia. Departamento de Farmacología. Universidad de Valencia. Valencia, España.
- Henley E. J. y Seader D. J., 1990. Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. Repla, 2^a ed, México.
- Hernández Ramírez Gloria, 2010. Aplicación de un sistema de carbón activado asistido biológicamente para la depuración de aguas amargas pretratadas en un proceso de desorción. Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM.
- Lazcano A. L. M., M Ortiz J.A., Ramírez R.M., Durán A., 2004. Evaluación de la biodegradabilidad de diferentes aguas residuales pretratadas con el método de Fenton. XIV Congreso Nacional de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. (FEMISCA) "Participación de la Sociedad en los Retos Ambientales". Del 12 al 14 de mayo de 2004. Mazatlán, Sinaloa.
- Lazcano L., 2010. Estudio de la oxidación química y de la biodegradación en la depuración del efluente acuoso final de una refinería: Eliminación de fenoles e hidrocarburos. Tesis doctoral. Facultad de Química. UNAM.
- Lehninger A., L. Nelson D. L., Cox M. M., 2005. *Lehninger principles of biochemistry*. W. H. Freeman.
- Linares García José Antonio, 2007. Operación de un biorreactor aerobio discontinuo bajo una estrategia de control óptima. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería, UNAM.

- López Rodríguez Alicia e Serpa Suárez Julio, Noviembre 2007. Tratamiento de residuales por digestión anaerobia, aplicación de la simulación de procesos. Estudio bibliográfico. Departamento de Química e Ingeniería Química. Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos". Facultad de Ingenierías Química–Mecánica.
- Lorenzo Cárdenas Lorena, 2011. Cinética de crecimiento en medio líquido de un cultivo microbiano aclimatado a altas concentraciones de turbosina. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.
- Mariscal Jurado Gabriela, 2010. Evaluación técnica de un soporte plástico en un reactor de lecho fijo para degradar compuestos fenólicos. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
- Martínez D Sergio A. y Rodríguez R. Miriam G., 2005. Tratamiento de aguas residuales con Matlab. Universidad Autónoma Metropolitana. Editorial Reverté.
- METCALF & EDDY, 2003. Wastewater Engineering, treatment and reuse. Mc Graw-Hill, cuarta edición, Singapur.
- Moreno I. et. al., 2003. Degradación de altas concentraciones de compuestos fenólicos en un biorreactor discontinuo con alimentación óptima controlada. XI Congreso nacional de biotecnología y bioingeniería. 17–22/ 09. Mérida, Yucatán.
- Murcia, 2007. Riesgo químico- Accidentes graves, fenol. Murcia, España.
- Nalco Chemical Company, 1988. Manual del agua: su naturaleza, tratamiento y aplicaciones (The Nalco water handbook). McGraw–Hill. E.U.
- Nelson L. Nemerow, 1977. Liquid waste of industry. Universidad de Siracusa. 1ª edición. H. Blone ediciones. Madrid, España.

- Nikolay Strigul, Holger Dette, Viatcheslav B. Melas, 2009. A practical guide for optimal designs of experiments in the Monod model. *Environmental modeling & software* 24. Págs 1019–1026.
- PEMEX Refinación, 2005. Bases de diseño de aguas amargas. Última revisión en febrero de 2005. Minatitlán, Veracruz, México.
- Peretó Juli, Sendra Ramón, Pamblaco Mercé, Bañó Carme, 1996. Fundamentos de Bioquímica. 1ª edición. PUV.
- Pimentel D., 1996. Green revolution agriculture and chemical hazards. *SCI Total Environ.* 188. Págs 86–98.
- Quintero R., 1998. Apuntes del curso: Procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales. UNAM, México.
- Ramalho R. S., 1993. Tratamiento de aguas residuales. Londres. 2ª Edición. Editorial Reverté.
- Razo D., 2003. Biorremediación de suelos contaminados con fenol. Tesis de licenciatura. Escuela de ciencias. Universidad de Puebla. Págs. 3–29.
- Riepert F., Felgentreu D., 2002. Relevance of soil storage to biomass development, N-mineralization and microbial activity using the higher plant growth test, ISO 11269–2, for testing of contaminated soils. *Applied soil ecology* 20. Págs. 57–68.
- Rodríguez Fernández Antonio y otros. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica. Círculo de Innovación en tecnologías medioambientales y energía. Universidad de Alcalá. Ministro de Educación y Ciencia. Universidad del Rey Juan Carlos. Madrid, España.

- Rosales Calderón Jesús, 1999. Empleo del oxígeno disuelto para el monitoreo y control de un reactor discontinuo utilizado para el tratamiento de aguas residuales. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
- Schlegel Hans G., 1997. Microbiología general. Nueva edición. Omega, Barcelona.
- Segura Miranda Juan Benjamín, 2007. Efecto de la variación de oxígeno disuelto en la velocidad específica de nitrificación de agua y agua residual enriquecida con amonio. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.
- Soler Andrea y Buitrago H. Gustavo, Diciembre 2010. Evaluación de la transferencia de oxígeno en cultivos con lactococcus lactis empleando un sistema de fermentación con aireación externa. Colomb Biotecnol. Vol. XII No. 2. Págs. 124–138.
- Torres Chávez Isis Alejandra, 2009. Depuración de aguas desfleadas mediante un reactor biológico aerobio de lecho fluidizado. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.
- Voet D. y Voet J. G., 2006. Bioquímica. 3a.ed. Médica Panamericana. México.
- Winkler Michael A., 1996. Tratamiento biológico de aguas de desecho. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Survey. Editorial Limusa.