



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

REMOCIÓN DE NAFTALENO Y FENANTRENO EN BIORREACTORES CON MEMBRANA
SUMERGIDA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. ALBERTO ESQUIVEL SOTELO

DIRECTORA DE TESIS
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA, FACULTAD DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR:
DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. ALFONSO DURAN MORENO, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 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: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
Secretario: DR. OSCAR GONZÁLEZ BARCELÓ
Vocal: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
1^{er.} Suplente: DR. ALFONSO DURAN MORENO
2^{do.} Suplente: DR. IVAN MORENO ANDRADE

Lugar donde se realizó la tesis: FACULTAD DE INGENIERÍA – CAMPUS MORELOS

TUTOR DE TESIS:

DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

FIRMA

AGREDECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ingeniería por permitirme seguir con mi desarrollo académico dentro de sus planes de estudio.

A CONACYT por otorgarme una beca la cual me permitió salir adelante durante la realización de estos estudios de posgrado.

A la Dra. Petia Mijaylova Nacheva, porque en ella encontré un gran respaldo el cual me ayudo a salir adelante durante todos los problemas que se me fueron presentando en la realización de este proyecto y además le doy gracias por todas las enseñanzas adquiridas estando a su lado.

Al Dr. Germán Buitrón Méndez y al Dr. Alfonso Duran Moreno, por todos sus comentarios y propuestas acertadas en cada uno de los trabajos de investigación que permitieron que esta investigación se enriqueciera con sus grandes ideas.

A los integrantes del H. jurado por todas las aportaciones realizadas para mejorar la calidad de este documento.

Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Dr. Germán Buitrón Méndez

Dr. Alfonso Duran Moreno

Dr. Iván Moreno Andrade

Dr. Oscar González Barceló

A la Ing. Cristina Araoz que a pesar de tener una gran responsabilidad dentro del posgrado de ingeniería se da un tiempo para poder apoyarnos en nuestras necesidades.

Al Ing. Ernesto Bahena jefe de la Planta Piloto por todo el apoyo brindado en el laboratorio.

DEDICATORIA

Le doy gracias a Dios que me dio salud y fuerzas para poder terminar este proyecto de vida.

A mi guapa esposa Tania que siempre estuvo a mi lado brindándome su ayuda para salir adelante en todas la dudas que tuviera y que compartiera su tiempo para hacerme reír con sus ocurrencias en todos esos momentos que me encontraba estresado, de mal humor y desanimado porque las cosas no salían como uno quería. Y le agradezco a Dios por poner en mi vida a una mujer como ella. Te Amo mi amor.

A mis PADRES que siempre me brindaron su confianza, su apoyo y su amor para poder realizar mis metas. Y les doy gracias por todo lo que han hecho por mí; en especial, por los estudios que me dieron para tener una mejor calidad de vida.

A mis HERMANOS (Lupe, Pamelita y Juan Carlos) que con su compañía, su felicidad y sus bromas siempre me alegraron los días. A mi cuñado Alfonso por ser una motivación para salir adelante en cualquier circunstancia que se presente.

A mi abuelita (Delfina) que nos está cuidando y dándonos su amor desde el cielo.

A mis SUEGROS y mis cuñados.

A mis amigos que siempre están compartiendo momentos mágicos, Patito, Leito, Edson, Liliana, Marco Garzón, Serge, Diego, Alejandro Ruiz, Daniel, Memo, Liliana Arguelles, Jose Manuel, Ernest, Juventino.

RESUMEN

Esta investigación estuvo enfocada a la determinación de la remoción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos naftaleno y fenantreno, presentes en un agua residual industrial sintética, mediante el uso de biorreactores con membranas de ultrafiltración sumergidas.

Con el objeto de encontrar las mejores condiciones de operación del sistema se trabajó con diferentes cargas orgánicas (F/M), tiempos de residencia hidráulica (TRH) y tiempos de retención celular (TRC). En la composición del agua sintética se utilizaron concentraciones de 15 y 1 mg·L⁻¹ de naftaleno y fenantreno respectivamente durante todo el periodo experimental (197 días de operación). Las muestras fueron tomadas en fase líquida (influyente y permeado) y fase sólida (biomasa), y posteriormente analizadas por cromatografía de gases acoplada a masas-masas.

Como resultado se determinó que tanto el naftaleno como el fenantreno pueden ser completamente removidos del agua utilizando cargas orgánicas de 0.25 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, TRH de 8 h y TRC de 30 días. En estas condiciones de operación se obtiene una biomasa libre de naftaleno, pero en la biomasa queda fenantreno en una concentración másica de 0.23 ± 0.13 µg gSST⁻¹. Se observó que el aumento de la tasa de nitrificación en los biorreactores con membrana permite aumentar la tasa de remoción del naftaleno y fenantreno.

El balance de masa general y los resultados de las pruebas para la determinación de la cinética realizadas en batch, indicaron que el principal mecanismo de remoción para ambos compuestos fue por biodegradación. El mejor ajuste de los resultados se obtuvo con el modelo cinético de primer orden, con un coeficiente de correlación alto ($R^2 > 0.99$) para ambos compuestos. Los coeficientes de la velocidad de reacción fueron de 10.7 y 9.5 d⁻¹ para naftaleno y fenantreno respectivamente.

ABSTRACT

This research was focused on the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons naphthalene and phenanthrene present in a synthetic industrial wastewater, using bioreactors with submerged ultrafiltration membranes.

In order to find the best operating conditions of the system different organic loads (F/M), hydraulic residence times (HRT) and cell retention times (CRT) were tested. Naphthalene and phenanthrene concentrations were 15 and 1 mg·L⁻¹ respectively throughout the experimental period (197 days of operation). The samples were collected in liquid (influent and permeate) and solid phase (biomass), and analyzed by gas chromatography–mass spectrometry coupled to mass-mass.

As a result complete naphthalene and phenanthrene removals were achieved using organic load of 0.25 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, HRT of 8 h and CRT of 30 days. There was not naphthalene in the biomass at these operating conditions; however the phenanthrene mass concentration was determined of 0.23 ± 0.13 µg·gSST⁻¹. It was observed that the increase of the nitrification rate enhanced the naphthalene and phenanthrene removals.

The mass balance and the results of the batch tests performed for the kinetics determination indicated that the main removal mechanism was biodegradation for both compounds. The best fit was obtained using the first order kinetic model, with high *correlation coefficient* ($R^2 > 0.99$) for both compounds. The reaction rate coefficients were 10.7 and 9.5 d⁻¹ for naphthalene and phenanthrene respectively.

ÍNDICE

Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1 Justificación del estudio.....	2
1.2 Hipótesis.....	4
1.3 Objetivo general.....	4
1.4 Objetivo específico.....	4
1.5 Alcances.....	4
Capítulo 2 Marco teórico.....	5
2.1 Compuestos xenobióticos.....	5
2.2 Características de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	6
2.3 Problemática de los HAP.....	9
2.4 Características del naftaleno y fenantreno.....	10
2.5 Presencia de los HAP en aguas residuales.....	11
2.6 Tecnología de biorreactores con membrana.....	16
Capítulo 3 Metodología.....	22
3.1 Instalación experimental.....	22
3.2 Agua residual.....	23
3.3 Pruebas hidráulicas para determinar la presión crítica y sub-crítica.....	24
3.4 Pruebas abióticas.....	24
3.4.1 Volatilización de naftaleno y fenantreno.....	24
3.4.2 Adsorción de naftaleno y fenantreno en tuberías y paredes del sistema.....	24
3.4.3 Retención de naftaleno y fenantreno en las membranas.....	25
3.5 Aclimatación de la biomasa y parámetros de operación.....	25
3.6 Muestreo del sistema.....	26
3.7 Métodos de análisis.....	27
3.8 Método analítico para la determinación de naftaleno y fenantreno.....	27
3.8.1 Reactivos.....	27
3.8.2 Condiciones de operación del cromatógrafo.....	27
3.9 Determinación de las cinéticas de remoción en batch.....	29
Capítulo 4 Resultados.....	31
4.1 Pruebas hidráulicas.....	31
4.2 Pruebas abióticas.....	31
4.3 Inoculación y aclimatación del sistema.....	36
4.4 Análisis de los parámetros de respuesta obtenidos durante la evaluación.....	41
4.4.1 Remoción de DQO.....	41
4.4.2 Cantidad de biomasa medida con los parámetros SSTLM y SSVLM.....	43
4.4.3 Remoción del naftaleno y fenantreno.....	45

4.4.4 Seguimiento del nitrógeno en el sistema.....	51
4.4.5 Seguimiento de la temperatura y pH.....	57
4.4.6 Concentración de naftaleno y fenantreno en la biomasa.....	58
4.5 Cinéticas de remoción.....	61
Capítulo 5 Conclusiones.....	70
Anexos.....	72
Anexo I. Tasa de biodegradación del naftaleno.....	72
Anexo II. Tasa de biodegradación del fenantreno.....	73
Referencias.....	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Principales hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	8
Tabla 2.2. Características físico-químicas del naftaleno y fenantreno.....	11
Tabla 2.3. Concentraciones de HAP en las aguas residuales del proceso de la madera.....	13
Tabla 2.4. Concentraciones de naftaleno y fenantreno en cuerpos de agua.....	14
Tabla 2.5. Concentración de naftaleno y fenantreno en plantas de tratamiento de aguas residuales.....	15
Tabla 2.6. Características de los diferentes tipos de membranas.....	18
Tabla 3.1. Composición del agua residual sintética.....	23
Tabla 3.2. Esquematización de las pruebas abióticas por reactores.....	25
Tabla 3.3. Parámetros de operación.....	26
Tabla 3.4. Monitoreo del sistema.....	26
Tabla 3.5. Métodos de análisis.....	27
Tabla 3.6. Parámetros de operación cinéticas de remoción en batch.....	30
Tabla 4.1. Resumen de los resultados de las pruebas abióticas con agua desionizada.....	32
Tabla 4.2. Promedios de las remociones de DQO y cargas orgánicas.....	43
Tabla 4.3. Concentraciones promedio de SSTLM y SSVLM.....	44
Tabla 4.4. Balance de nitrógeno durante las diferentes fases experimentales.....	55
Tabla 4.5. Comparación de la tasa de nitrificación y la tasa de remoción del N-NH ₄	56
Tabla 4.6. Tasas de biodegradación y adsorción de naftaleno y fenantreno.....	65
Tabla 4.7. Velocidades obtenidas en las diferentes cinéticas aplicadas.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Principios de operación de las membranas.....	16
Figura 2.2. Biorreactores con membrana sumergida.....	17
Figura 2.3. Biorreactor con membrana externa.....	17
Figura 3.1. Diagrama del sistema experimental BRM.....	22
Figura 3.2. Fotografía de los biorreactores con membrana sumergida.....	23
Figura 3.3. Cromatograma del fenantreno y naftaleno.....	28
Figura 3.4. Desarrollo de la técnica analítica en fase líquida.....	28
Figura 3.5. Desarrollo de la técnica analítica en fase sólida.....	29
Figura 4.1. Comportamiento del flux y la PTM a través del tiempo.....	31
Figura 4.2. Remoción de naftaleno en prueba abiótica con agua desionizada.....	33
Figura 4.3. Remoción de fenantreno en prueba abiótica con agua desionizada.....	33
Figura 4.4. Remoción de naftaleno en prueba abiótica con agua desionizada y oligo- elementos.....	34
Figura 4.5. Remoción de fenantreno en prueba abiótica con agua desionizada y oligo- elementos.....	35
Figura 4.6. Comparación de la adsorción en la membrana con naftaleno y fenantreno.....	35
Figura 4.7 Concentración de SSTLM y SSVLM durante la aclimatación.....	36
Figura 4.8. Comportamiento de la DQO en la aclimatación del sistema.....	37
Figura 4.9. Remoción de naftaleno y fenantreno durante la aclimatación.....	38
Figura 4.10. Seguimiento del nitrógeno durante la aclimatación.....	39
Figura 4.11. Temperatura durante la aclimatación del sistema.....	40
Figura 4.12. Variación del pH durante la aclimatación del sistema.....	40
Figura 4.13. Valores y remociones de DQO en las diferentes fases de operación.....	42
Figura 4.14. Remociones de DQO y valores de F/M en R1.....	42
Figura 4.15. Remociones de DQO y valores de F/M en R2.....	42
Figura 4.16. Remociones de DQO y valores de F/M en R3.....	43
Figura 4.17. Concentración de SSTLM y SSVLM.....	44
Figura 4.18. Concentración de naftaleno durante las diferentes fases de operación.....	46
Figura 4.19. Concentración de fenantreno durante las diferentes fases de operación.....	47
Figura 4.20. Remoción naftaleno y fenantreno en R1.....	48
Figura 4.21. Remoción de naftaleno y fenantreno en R2.....	48
Figura 4.22. Remoción naftaleno y fenantreno en R3.....	50
Figura 4.23. Remociones de naftaleno y fenantreno en las diferentes condiciones de operación.....	50
Figura 4.24. Seguimiento del nitrógeno durante la operación del sistema.....	53
Figura 4.25. Remoción de N-NH ₄ durante la operación del sistema.....	54
Figura 4.26. Remoción de NT durante la operación del sistema.....	54
Figura 4.27. Tasa de remoción del naftaleno.....	57
Figura 4.28. Tasa de remoción del fenantreno.....	57

Figura 4.29. Temperatura durante la operación del sistema.....	58
Figura 4.30. Variación del pH durante la operación del sistema.....	58
Figura 4.31. Concentración de naftaleno en la biomasa.....	59
Figura 4.32. Concentración de fenantreno en la biomasa.....	60
Figura 4.33. Concentración del naftaleno a través del tiempo.....	62
Figura 4.34. Concentración de fenantreno a través del tiempo durante las cinéticas de remoción.....	62
Figura 4.35. Remoción del naftaleno durante las cinéticas de degradación.....	63
Figura 4.36. Remoción del fenantreno durante las cinéticas de degradación.....	63
Figura 4.37. Tasa de remoción del naftaleno.....	64
Figura 4.38. Tasa de remoción del fenantreno.....	65
Figura 4.39. Modelo cinético de orden cero.....	66
Figura 4.40. Modelo cinético de primer orden y pseudo primer orden.....	67
Figura 4.41. Modelo cinético de Monod.....	67
Figura 4.42. Modelo exponencial.....	68

ABREVIATURAS.

ADN: Ácido desoxirribonucleico

BRM: Biorreactores de membrana

CG: Cromatografía de gases

DCM: Diclorometano

DQO: Demanda química de oxígeno

F/M: Carga orgánica

HAP: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

HAPB: Hidrocarburos aromáticos policíclicos biogénicos

HAPP: Hidrocarburos aromáticos policíclicos pirogénicos

HAPPT: Hidrocarburos aromáticos policíclicos petrogénicos

HPLC: High performance liquid chromatography

MF: Microfiltración

NADH: Forma Reducida del dinucleótido de nicotiamida-adenina

NAD(P)H: Forma reducida del dinucleótido de nicotinamida-adenina

NF: Nanofiltración

N-NO₃: Nitratos

N-NO₂: Nitritos

N-NH₄: Nitrógeno amoniacal

NT: Nitrógeno total

pH: potencial de hidrógeno

PTM: Presión transmembrana

SSF: Sólidos suspendidos fijos

SST: Sólidos suspendidos totales

SSV: Sólidos suspendidos volátiles

TRC: Tiempo de retención celular

TRH: Tiempo de retención hidráulico

UF: Ultrafiltración.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria ha crecido de manera desmesurada creando contaminación en agua, suelo y aire. La problemática de la calidad del agua para consumo humano ha sido recurrente a lo largo de la historia, ya que su deterioro se ha derivado en muchos casos de actividades antropogénicas. Sin embargo, los problemas actuales de contaminación del agua por compuestos químicos tienen su origen principalmente por el desarrollo a gran escala de la síntesis química (Cutz y Redón, 2010). Los pesticidas y herbicidas utilizados principalmente en la práctica de la agricultura son productos elaborados a partir de síntesis química, que al presentarse en el ambiente son catalogados por diversos autores como compuestos xenobióticos (Rodil *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2006; Blanchard *et al.*, 2004; ATSDR, 1995). Estos productos tienen un período de persistencia en el suelo afectando el medio ambiente y logrando acumularse en el suelo, plantas y vegetales (Tao *et al.*, 2004).

Dentro de los pesticidas y plaguicidas se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). La compleja estructura que tienen estos compuestos los hace difícil de biodegradar (recalcitrantes). Los hidrocarburos pueden producir daños ecológicos irreparables; entre los que se encuentran pérdidas de ecosistemas, desaparición de especies (flora y fauna) y migración de contaminantes hacia cuerpos de agua. El principal efecto en la salud humana se centra en sus propiedades genotóxicas (teratogénicas, mutagénicas y carcinogénicas) (Neff, 2004; Menzie *et al.*, 1992).

En México la explotación, producción y distribución de hidrocarburos y sus derivados constituyen una de las actividades económicas más importantes. La petroquímica, petrolera y química son las industrias que más contaminan el agua debido a sus descargas de aguas residuales (INE, 1999).

Los procesos convencionales tales como los sistemas de lodos activados pueden remover parcialmente HAP presentes en las descargas de aguas residuales industriales quedando concentraciones trazas en sus efluentes. En consecuencia, si se consume o reutiliza agua en la cual estuvieron presentes compuestos HAP y que pasó por un tratamiento convencional, puede generar una acumulación de estos compuestos en los suministros de agua, provocando potencialmente cambios fisiológicos en los organismos expuestos y además afectando negativamente a la salud humana. En consecuencia existe la necesidad de sustituir un tratamiento convencional por un tratamiento avanzado para la remoción de estos compuestos.

En esta investigación se aplicó un sistema de biorreactores con membrana sumergida (BRM) para la remoción de compuestos aromáticos policíclicos. La tecnología de BRM

puede emplearse como una opción viable para obtener una remoción considerable de estos compuestos. Recientemente se ha incrementado el uso de los procesos con membranas para el tratamiento y reúso de aguas residuales domésticas, municipales e industriales en la irrigación agrícola, procesos industriales (sistemas de enfriamiento), servicio al público, lugares recreativos y recargas al acuífero. Los principales factores que han favorecido la implementación de esta tecnología han sido la construcción de membranas más eficientes y menos caras.

1.1 JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Actualmente está demostrada la presencia de compuestos HAP en el ambiente (Kassinis *et al.*, 2009). Las fuentes de generación y los diversos usos de este tipo de compuestos son diversos. Los daños que pueden ocasionar se han visto reflejados tanto en el medio ambiente como en la salud humana. Algunos compuestos xenobióticos como fertilizantes, tintes, pinturas, conservantes, aditivos alimentarios, productos farmacéuticos, detergentes, residuos petroquímicos por nombrar unos pocos al ser vertidos en las aguas residuales han presentado problemas en el medio ambiente como genotoxicidad y feminización en peces (Kassinis *et al.*, 2011) y en la salud humana deformación de fetos, cáncer, problemas respiratorios e inclusive la muerte cuando se está expuesto por un tiempo prolongado a concentraciones altas (Fernández y Freire, 2005; Agencia Española de Seguridad Alimentaria, 2003; ATSDR,1990).

Los HAP pueden entrar a las aguas de superficie a través de las descargas de plantas industriales. Los HAP pueden llegar a contaminar los acuíferos por medio de las infiltraciones en los suelos donde son descargados estos compuestos, su degradación en el suelo y en el agua puede llevar semanas y meses y es causada principalmente por la acción de microorganismos (Men *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2007; Yim *et al.*, 2007; Anyakora *et al.*, 2005)

El interés por estudiar el naftaleno y fenantreno se debe a las altas concentraciones reportadas en distintos tipos de sedimentos urbanos y aguas residuales (Fernández y Freiren, 2005; Mastandrea *et al.*, 2005; ATSDR, 1995), a su presencia en aguas subterráneas (OMS, 2003), y además de que estos compuestos orgánicos han sido reportados por diversos autores como tóxicos, carcinogénicos y mutagénicos (Menzie *et al.*, 1992).

Estudios han revelado diversos tipos de tratamiento para la eliminación o remoción de compuestos HAP. Sin embargo se ha observado que estos compuestos al ser altamente recalcitrantes son difíciles de remover en sistemas de tratamiento para aguas residuales convencionales como los sistemas de lodos activados, lagunas aireadas, filtros biológicos,

etc., y se han optado por nuevas tecnologías como osmosis inversa, sistemas de membranas, biofiltración anaerobia-aerobia, electrocoagulación química, entre otros. Por tal motivo, este trabajo estudia la remoción de dos compuestos HAP con un sistema de membrana sumergida. La tecnología de biorreactores con membranas sumergida ofrece altas remociones de contaminantes recalcitrantes y un efluente con una alta calidad de agua tratada en una área muy reducida en comparación con otros sistemas.

1.2 HIPÓTESIS

Los biorreactores con membrana sumergida permiten lograr la remoción completa de naftaleno y fenantreno en el agua. La carga orgánica y los tiempos de residencia hidráulica, y de retención celular influyen sobre la remoción de estos compuestos en los reactores.

1.3 OBJETIVO GENERAL

Determinar la remoción de naftaleno y fenantreno en biorreactores con membrana sumergida.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la remoción de los compuestos en estudio en una instalación experimental de reactores biológicos con membranas utilizando diferentes condiciones de operación (TRH, F/M y TRC).
- Analizar la variación del contenido de los compuestos en estudio en la biomasa de los reactores.
- Determinar las mejores condiciones y parámetros de operación del sistema.
- Determinar la cinética de remoción de los compuestos en estudio.

1.5 ALCANCES

El trabajo experimental se realizó en laboratorio utilizando tres biorreactores de 8 L cada uno con membranas sumergidas. El estudio se llevó a cabo con un agua residual sintética que contenía naftaleno y fenantreno, además de metanol como fuente de carbono para el crecimiento de la biomasa.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 COMPUESTOS XENOBIOTICOS

El término “xeno” es un vocablo que significa extraño y se denomina compuestos xenobióticos a aquellos compuestos sintetizados por el hombre mediante reacciones químicas con fines industriales o agrícolas.

Algunos de los compuestos xenobióticos más conocidos son los plaguicidas entre los que se incluyen herbicidas, insecticidas, nematocidas, fungicidas, entre otros. Dentro de los plaguicidas se encuentran los ácidos clorofenoxialquil carboxílicos, ureas sustituidas, nitrofenoles, triacinas, fenilcarbamato, organoclorados, organofosforados y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) con diversos grupos sustituidos los cuales se clasifican en hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos; compuestos halogenados (alifáticos y aromáticos), compuestos aromáticos nitrados y sulfonados, polímeros sintéticos, entre otros. Algunas de estas sustancias pueden actuar como donadores de electrones o como fuente de carbono para ciertos microorganismos (Kassinis *et al.*, 2009). Estos compuestos tienen diferencias en la persistencia en el ambiente debido a que depende de varios factores ambientales como la temperatura, el pH, la aireación y el contenido de sustancias orgánicas del suelo. Algunos de los insecticidas clorados pueden persistir por más de 10 años ya que en la degradación de un plaguicida no solo intervienen los microorganismos, sino que también puede sufrir volatilización, filtración o degradación química. Por ejemplo, cuando un plaguicida llega al suelo éste queda sometido a diversos factores que van a afectar su persistencia como el lavado de los suelos, la degradación biológica y química, la adsorción por coloides, la volatilización y la absorción por los cultivos. El período en que un pesticida persiste en el suelo es de gran importancia ya que refleja el tiempo en que la plaga estará sometida al control, afectando el medio ambiente y su acumulación en plantas, suelos e incluso en vegetales (Tao *et al.*, 2004).

La estructura compleja de los compuestos xenobióticos los hacen ser recalcitrantes, es decir resistentes a la biodegradación, además de que se caracterizan por ser lipofílicos, suelen sufrir el fenómeno de biomagnificación debido a que dichos compuestos permiten que cantidades mínimas disueltas en agua se concentren en la parte lipídica tanto de células eucariotas como de procariotas elevando la concentración, respecto al agua circundante, hasta en tres órdenes de magnitud. Un ejemplo de esto es con los ftalatos que a pesar que presentan baja toxicidad, a concentraciones menores, incluso a 3 ppm, se ha observado que reducen la tasa de reproducción de los crustáceos, su biomagnificación como es de esperarse aumenta proporcionalmente con el aumento de la cadena alimenticia (Chaundhry, 1994).

Los compuestos xenobióticos persistentes en el medio ambiente que son generados por diversas actividades industriales, urbanas o en explotaciones agrícolas han sido clasificadas por Guillén (2001) de acuerdo a sus propiedades como:

- Químicas: Tienen sustituyentes complejos y/o enlaces inusuales (carbonos cuaternarios), anillos aromáticos muy condensados.
- Físicas: Baja solubilidad en agua.
- Celulares: Carencia de permeasas específicas y toxicidad.

Las aguas residuales industriales suelen contener compuestos químicos ajenos a la biósfera desde el advenimiento de la química industrial (Temmini, 1993; Mortlock, 1982). Estos compuestos xenobióticos, alteran las rutas metabólicas de los microorganismos degradadores de las materias orgánicas transportadas por las aguas residuales. Algunos de los compuestos más conocidos son los plaguicidas y los HAP (Hlavinek *et al.*, 2007). En consecuencia, si se consume o reutiliza agua que ha tenido un tratamiento convencional, los compuestos xenobióticos no serán removidos y a esto se le atribuirá una acumulación en los suministros de agua, la cual potencialmente provocará cambios fisiológicos en los organismos expuestos y afectará negativamente a la salud pública.

2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Los HAP están formados por dos o más anillos aromáticos condensados. Los anillos pueden estar en forma recta, angulados o racimados, se han identificado más de 100 compuestos de esta familia en mezclas complejas o compuestos complejos (Callejón *et al.*, 2006; Mastandrea *et al.*, 2005; Concetta *et al.*, 2000).

Los HAP están clasificados en cuatro grupos de acuerdo a Cutz y Rendón (2010).

- 1) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Petrogénicos (HAPPT). Están relacionados con el petróleo crudo y los subproductos refinados de este.
- 2) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Biogénicos (HAPB). Generados por procesos biológicos o, por las primeras etapas de la diagénesis de sedimentos marinos. Por ejemplo el perileno.
- 3) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Pirogénicos (HAPP). Generados por la combustión de combustibles fósiles o material orgánico reciente, como la madera o cualquier combustible. Los HAP relacionados con los procesos de combustión son

una mezcla en la que predominan los compuestos de 3,4 y 5 anillos. El fluoranteno y el pireno son usualmente los más abundantes.

- 4) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos de producción industrial. Solo algunos de estos compuestos son utilizados en la producción de medicinas y para la producción de tintas, plásticos y plaguicidas. El naftaleno, fluoreno, antraceno, fenantreno y pireno son algunos ejemplos de este tipo de compuestos.

Los HAP se encuentran generalmente como mezclas complejas, no como compuestos simples. Existen más de 100 clases de diferentes HAP. En el medio ambiente se encuentran como compuestos volátiles (en la fase gaseosa) o unidos a partículas. Como sustancias químicas puras, los HAP existen generalmente como sólidos incoloros, blancos o verdes amarillosos pálidos y tienen un olor leve y agradable (Kassinis *et al.*, 2009).

Químicamente, los HAP reaccionan por sustitución del hidrógeno o por adición cuando se produce la saturación, conservándose el sistema de anillos. La mayoría de los HAP sufren foto-oxidación, siendo esta una forma para eliminarlos de la atmósfera. La reacción de foto-oxidación más frecuente es la formación de endoperóxidos, que pueden convertirse en quinonas (Mastandrea *et al.*, 2005).

Los HAP se pueden formar durante la pirólisis o combustión incompleta del carbón, petróleo, gas, madera, basura o cualquier otra sustancia que contenga alguna cantidad de materia orgánica. A elevadas temperaturas, la pirólisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas radicales que se combinan para dar lugar a los HAP (Kassinis *et al.*, 2009; Concetta *et al.*, 2000). La composición de los productos de la pirosíntesis depende del combustible, la temperatura y el tiempo de permanencia a altas temperaturas. Los combustibles que forman este tipo de compuestos son metano, otros hidrocarburos, hidratos de carbono, ligninas, péptidos entre otros. Los compuestos insaturados y las estructuras cíclicas suelen favorecer la formación de los HAP. Evidentemente, los HAP se liberan de la zona de combustión en forma de vapores, debido a sus bajas presiones de vapor, la mayoría de estos compuestos se condensan en el acto sobre partículas de hollín o forman ellos mismos partículas muy pequeñas.

Actualmente, se admite que los HAP son previamente activados en el organismo antes de ejercer su efecto como disruptor endocrino o cancerígeno/mutagénico y pueden hallarse casi en todas partes, en el aire, la tierra y el agua, procedentes de fuentes naturales, como los incendios forestales y los volcanes. La combustión de combustibles fósiles es la principal fuente de emisión. Sin embargo también proceden de los residuos de la madera, así como de los vertidos de petróleo crudo o refinado, o del humo de tabaco y en los alimentos a la parrilla, ahumados y fritos. El interés por estudiar estos tipos de compuestos en la actualidad se debe a que algunos autores han reportado que estos compuestos

orgánicos son tóxicos, carcinogénicos y mutagénicos (Menzie *et al.*, 1992), así mismo por las altas concentraciones de HAP reportadas en distintos tipos de sedimentos urbanos y en aguas residuales (Fernández y Freiren, 2005; Mastandrea *et al.*, 2005; ATSDR, 1995).

El centro de educación de salud ambiental de la Universidad de Maryland considera que algunos de estos compuestos pueden causar cáncer en vejiga, pulmones y piel. Los fetos se encuentran especialmente susceptibles a efectos como, retardos en el crecimiento, peso bajo al nacer, baja circunferencia cefálica, coeficiente intelectual bajo, daños al ADN, interrupción de sistemas endócrinos (estrógenos, tiroideo y esteroides) y menopausia temprana (UMBSON, 2005).

La exposición a los HAP raramente es de forma individual, por lo general se presentan como una mezcla de varios compuestos. En la Tabla 2.1 se reportan algunos de los HAP catalogados como comunes debido a que existe mayor información disponible sobre ellos que sobre los otros HAP, se ha reportado que son extremadamente dañinos al mostrar diversos efectos nocivos, la exposición a la cual uno se puede ver inmerso es mayor y son los que suelen presentar una mayor concentración en el ambiente (Agudo, 2009; ATSDR, 1995).

Tabla 2.1. Principales hidrocarburos aromáticos policíclicos

No.	Nombre	No.	Nombre
1	Acenafteno	11	Benzo[k]fluoranteno
2	Acenaftileno	12	Criseno
3	Antraceno	13	Dibenzo[a,h]antraceno
4	Benzo[a]antraceno	14	Fluoranteno
5	Benzo[a]pireno	15	Fluoreno
6	Benzo[e]pireno	16	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
7	Benzo[b]fluoranteno	17	Fenantreno
8	Indenol [1,2,3-c-d] pireno	18	Ciclopental[c,d]pireno
9	Benzo[g,h,i]perileno	19	Naftaleno
10	Benzo[j]fluoranteno	20	Pireno

(Agudo, 2009)

En los países industrializados la mayor parte de la emisión de HAP es de origen industrial y urbano, incluyendo esta última la correspondiente a las emisiones de vehículos y las calefacciones e incineración de residuos domésticos. La contribución de algunas fuentes puntuales es difícil de estimar con precisión, y varía según el país; por ejemplo en los Estados Unidos las calefacciones a base de madera es la fuente más importante de HAP (Armendáriz *et al.*, 2006). En Alemania durante los años 90 más del 50% las emisiones de

benzopireno (uno de los HAP más importantes) eran debidas a las calefacciones a base de carbón, 35% se originaban en la industria que utiliza el carbón como combustible y el 15% se originaba en los vehículos de motor (Boström *et al.*, 2002). No obstante, en países con baja densidad de población la producción de HAP es predominantemente industrial. Por ejemplo en Canadá más del 90% del total emitido se origina en la industria metalúrgica, especialmente la producción de aluminio, la siderometalúrgica, y manufactura de metales férricos (Manstandrea *et al.*, 2005).

Los hidrocarburos son biodegradables en condiciones aerobias. Sin embargo, la tasa de biodegradación aerobia depende de la complejidad de la molécula. Los hidrocarburos que se encuentran muy ramificados, o que contienen muchos anillos aromáticos suelen ser muy difíciles de degradar, esto se debe a su baja solubilidad en agua y una estructura compleja que hace que los organismos requieran de un ataque enzimático inicial. El paso inicial en la degradación de hidrocarburos por bacterias es, generalmente, la introducción de oxígeno en la molécula con una oxigenasa, la cual requiere una inversión de energía en forma de NAD(P)H y oxígeno elemental (Cutz y Rendón, 2010; Kassinos *et al.*, 2009; Manstandrea *et al.*, 2005). El hidrocarburo se oxida mediante dos electrones como NADH.

La degradación de los HAP se atribuye a la acción de microorganismos y toma generalmente entre semanas y meses su degradación (Pham y Proulx, 1997). Algunos de estos compuestos se degradan con dificultad o nada en absoluto, y tienden a acumularse en el medio ambiente generando problemas de contaminación. Normalmente la etapa limitante en la biodegradación o detoxificación de estos compuestos se debe a que la eficiencia y versatilidad de las rutas catabólicas microbianas tienen ciertos límites, ya que en ocasiones la toxicidad del compuesto contaminante es demasiado elevada. A pesar de que en muchos casos existe en la naturaleza el potencial genético y enzimático para que con una presión selectiva y prolongada se generen rutas con nuevas especificidades catabólicas, puede que estas no aparezcan suficientemente rápido o que no sean suficientemente eficaces (Lopez y Mondrego, 1994).

2.3 PROBLEMÁTICA DE LOS HAP

Existen centenares de HAP, pero hasta el momento sólo algunos han mostrado posibles efectos sobre la salud, especialmente de tipo carcinogénico. Para determinar estos posibles efectos se evalúan: la vía de entrada al organismo, su metabolismo, es decir, la serie de transformaciones que sufren los HAP una vez absorbidos, y por último las características químicas de los compuestos y de sus derivados (Anton y Lizaso, 2010).

Los HAP pueden entrar a las aguas de superficie a través de las descargas de plantas industriales, efluentes de tratamiento de aguas residuales municipales y pueden ser

liberados a los suelos a partir de desechos peligrosos si estos se escapan de los contenedores de almacenamiento. En el suelo los HAP se unen a otras partículas y algunos pueden contaminar los acuíferos. La degradación de los HAP en el suelo y en el agua puede llevar semanas y meses y es causada principalmente por la acción de microorganismos (Men *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2007; Yim *et al.*, 2007; Anyakora *et al.*, 2005).

Se han demostrado algunos efectos nocivos de los HAP en animales de experimentación, y aunque parece que también pueden afectar a los seres humanos, sus efectos no están suficientemente establecidos. La estructura química de los HAP es similar a la de los estrógenos, las hormonas femeninas. Además algunos HAP tienen la capacidad de atravesar la barrera de la placenta, por lo que pueden afectar al feto de una madre expuesta (Russ *et al.*, 2005; Boffetta *et al.*, 1997; ATSDR, 1995).

La capacidad de producir cáncer es sin duda el principal motivo de preocupación en cuanto a los efectos sobre la salud atribuibles a los HAP. El principal mecanismo para la inducción de tumores por parte de los HAP es su genotoxicidad. El efecto cancerígeno de los HAP ha sido claramente demostrado en los seres humanos para diversos tumores y para varios tipos de exposición. Algunos de los tumores cancerígenos mayormente reportados por los HAP son cáncer de pulmón, de vejiga urinaria, de piel, hígado y estomago (Ramesh *et al.*, 2004; Boffetta *et al.*, 1997).

2.4 CARACTERÍSTICAS DEL NAFTALENO Y FENANTRENO

El naftaleno es un sólido blanco que se conoce también como bolas de naftalina, copos de polilla, alquitrán blanco y alcanfor alquitrán. Sus principales productos son los repelentes de polillas (utilizados en las maderas), en forma de bolas de naftalina o cristales, y bloques de letrinas desodorante. También se utiliza para la fabricación de colorantes, resinas, agentes de curtido de cuero, y el carbaril insecticida (Kassinis *et al.*, 2009).

El naftaleno entra al ambiente por medio de usos industriales, como un repelente de polillas, a partir de la quema de madera o de tabaco, y de derrames accidentales. El naftaleno puede disolverse en agua y estar presente en el agua potable (Song *et al.*, 2006). El naftaleno puede adherirse o pasar a través de las partículas del suelo al agua subterránea. En la Tabla 2.2 se presentan las características físico-químicas del naftaleno como su estructura, peso molecular y constante de volatilización de acuerdo a lo reportado por algunos autores (Hydnes, 2012; ATSDR, 1995; CEPA, 1994; USEPA, 1993).

La mayor parte del naftaleno detectado en el medio ambiente es debido a la quema de madera y combustibles fósiles en el hogar. Alrededor del 10% del naftaleno que entra en el medio ambiente es por la producción de carbón y destilación. Menos del 1% del naftaleno

liberado a la atmósfera se puede atribuir a las pérdidas de la producción de naftaleno. El consumo de cigarrillos también libera pequeñas cantidades de naftaleno en el aire. Algunos productos derivados del naftaleno se disuelven en agua en ríos, lagos o pozos. Chunlong *et al.* (2003) mencionan que algunos HAP se evaporan a la atmósfera desde cualquier superficie que los contenga, pero la mayoría se adhiere a partículas sólidas y se depositan en el fondo de ríos o lagos, donde experimentan un proceso de transporte complejo debido a su baja solubilidad en los sistemas acuosos.

El naftaleno se une débilmente a los suelos y sedimentos, pasa fácilmente a través de los suelos arenosos y de esta manera se infiltra en aguas subterráneas. En el suelo, algunos microorganismos descomponen naftaleno en un periodo de 1 a 3 meses (Kassinis *et al.*, 2009; CEPA, 1994). Se ha reportado que el naftaleno puede llegar a ser bioacumulable, por ejemplo, si vacas lecheras están expuestas al naftaleno, un poco de este estará en su leche, si las gallinas ponedoras están expuestas de igual manera al compuesto, algunos de sus huevos pueden estar contaminados. El naftaleno ha sido encontrado en cantidades muy pequeñas en algunas muestras de pescados y mariscos de aguas contaminadas (Agudo, 2010; Rieger *et al.*, 2002).

El fenantreno es una sustancia cristalina incolora, utilizada en la fabricación de colorantes y explosivos (Tabla 2.2), en la investigación clínica, en la síntesis de fármacos y en la producción protección de la madera como recubrimiento (Cutz y Rendón 2010; Weiss, 2000).

Una de las formas más comunes en las que el fenantreno puede entrar al cuerpo es a través de la respiración del aire contaminado entrando por los pulmones cuando se respira. Así mismo puede ser consumido al beber o ingerir alimentos y agua que están contaminados. La exposición también puede ocurrir si la piel entra en contacto con el suelo contaminado o productos como los aceites pesados, alquitrán de hulla o alquitrán para techos y una vez que entra al cuerpo, el fenantreno puede propagarse y dañar órganos como los riñones, el hígado (WHO, 1996; USEPA, 1993; ATSDR, 1990)

Tabla 2.2. Características físico-químicas del naftaleno y fenantreno.

Compuesto	Peso Molecular $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Constante de Henry, $\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	Coefficiente de partición octanol/agua $\text{Log } k_{ow}$	Solubilidad en agua a 25°C , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Estructura Molecular
Naftaleno	128.19	4.4×10^{-4}	3.3	31	
Fenantreno	178.20	2.56×10^{-5}	4.46	1.3	

2.5 PRESENCIA DE LOS HAP EN AGUAS RESIDUALES

Los compuestos HAP pueden incorporarse a cualquier cuerpo de agua, a través de las descargas de aguas residuales de plantas industriales, así como a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales.

Staples *et al.* (1985) realizaron una evaluación de datos de diversos artículos publicados de 1980 a 1982, con respecto a las concentraciones de diferentes HAP reportadas en aguas superficiales de E.U.A y reportaron concentraciones menores a los $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [g, h, i] perileno, el benzo [a] pireno, criseno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno, fenantreno y pireno.

La OMS (2003) reportó que concentraciones de HAP en aguas subterráneas sin contaminar suelen oscilar entre 0.1 y $5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; las concentraciones en aguas subterráneas contaminadas pueden superar los $10,000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; el intervalo habitual de la suma de las concentraciones en el agua de consumo de un conjunto de HAP representativos seleccionados es de $1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $11,000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, aproximadamente.

El gobierno federal de los EUA y la ATSDR han fijado algunas regulaciones sobre las cantidades máximas permisibles de exposición a HAP que no representan riesgos para la salud humana. Estas regulaciones son: $0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de peso para el antraceno, $0.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de peso para el acenafteno, $0.04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de peso para el fluoranteno y $0.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de peso para el pireno (ATSDR, 1995).

Debido a la naturaleza hidrofóbica de los compuestos orgánicos como los HAP, su depósito final y transporte está en función de la presencia de la materia orgánica en los ambientes acuáticos. Por ello se estima que los HAP pueden finalmente ser depositados y persistir en el sedimento, como un gran reservorio de los sistemas acuáticos debido a su baja solubilidad. La mayoría de los HAP se ligan a los compuestos orgánicos en los sedimentos, volviéndolos más resistentes a la degradación bacteriana, en condiciones anóxicas. Las concentraciones y cargas reportadas por la EPA en el manual de tratabilidad (1980) de agua residual del proceso de producción de madera para algunos compuestos HAP se encuentran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Concentraciones de HAP en las aguas residuales del proceso en la producción de madera.

Compuesto	Concentración, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			Carga, $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$		
	Mínimo	máximo	medio	mínimo	máximo	medio
Acenafteno	BLD	55,000	170	0	7.8	0.015
Fluoranteno	BLD	35,000	1,600	0	74	0.14
Naftaleno	BLD	45,000	3,500	0	160	0.3
Acenaftileno	BLD	2,060	930	0	43	0.08
1,12 Benzoperileno	BLD	315	6	0	0.28	0.00052
Fenantreno	BLD	39,000	3,800	0	170	0.33
Indeno(1,2,3-C.D) pyreno	BLD	5,550	130	0	6	0.011
Pireno	BLD	22,000	1,000	0	46	0.086

BLD - Bajo límite de detección

En un estudio realizado por Rudolph *et al.* (2002) en la Bahía de Chile, reportaron concentraciones de diversos HAP en sedimentos. El fenantreno, fluoranteno y pireno se encontraron en concentraciones de 281, 706 y 572 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de masa seca, respectivamente y concluyeron que estos compuestos son bioacumulables con el paso del tiempo. Estudios han revelado que los HAP afectan al metabolismo de los peces, así como una bioacumulación de ellos (Baumard *et al.*, 1998). En Venecia, Italia, se reportaron concentraciones de 16 HAP (mezclados) de 4.72 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en aguas residuales industriales y municipales (Busetti *et al.*, 2006). En aguas municipales de Finlandia se han registrado concentraciones de 500 a 3,400 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ de diferentes HAP siendo los más predominantes el naftaleno, fenantreno, fluorantreno y pireno (Martinen *et al.*, 2003). En influentes de 2 plantas de tratamiento en Montreal, Canadá, se han reportado concentraciones de fenantreno, fluorantreno y pireno de 80 a 446 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, las cuales son comparables a las reportadas por Paxeus *et al.* (1992) en Suecia (100-500 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). En los efluentes de estas mismas plantas de tratamiento se registraron concentraciones para los mismos compuestos de 20 a 109 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, similares a los que reportan Nicoud *et al.* (1988) en Suiza (1 a 80 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

Se ha demostrado la presencia de los HAP en aguas superficiales y subterráneas desde hace más de 30 años (Tabla 2.4). Basu y Saxena (1978) reportaron concentraciones de HAP en aguas superficiales las cuales eran utilizadas como fuente de agua potable en dos ciudades de E.U.A. En Buffalo obtuvieron concentraciones totales de HAP de 4.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ y 600 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Menzi *et al.* (1992) realizaron un estudio en 24 condados de E.U.A y encontraron concentraciones de 0.1 a 830 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en aguas superficiales y concentraciones de 0.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en aguas subterráneas. Ellos mencionan que estos compuestos llegan a las aguas

subterráneas de manera natural al filtrarse a través del suelo. Así mismo estos autores mencionan con respecto al agua potable haber encontrado concentraciones de $0.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ y en algunos lugares como Pittsburgh concentraciones de hasta $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ellos mencionan que esto puede atribuirse al paso del agua a través de tuberías recubiertas con HAP. En la Tabla 2.4 se presentan concentraciones de fenantreno y naftaleno encontradas en diversos cuerpos de agua en todo el mundo.

Tabla 2.4. Concentraciones de naftaleno y fenantreno en cuerpos de agua.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	LUGAR DETECTADO	REFERENCIA
Naftaleno Fenantreno	472 150	Ríos de Tianjin, China	Shi <i>et al.</i> , 2005
Naftaleno Fenantreno	47-1,818 153-1,445	Bahía Daya, China	Zhoua y Maskaoui, 2003
Naftaleno Fenantreno	1-120 4-136	Rio Danubio, Hungría	Nagy <i>et al.</i> , 2012
Naftaleno	24,821	Mar, Inglaterra y Gales	Law <i>et al.</i> , 1997
Naftaleno	271	Golfo de Aliveri, Grecia	Karapanagioti <i>et al.</i> , 2009
Fenantreno	44.1-3,140 64-1,200 200-1,000 53-1,200	Rio Qiantang, China Canal Hangzhou, China Inland river, China Lago del Norte, China	Chen <i>et al.</i> , 2004
Naftaleno Fenantreno	294-32,432 531-1,420	Aguas superficiales, China	Zhonghong <i>et al.</i> , 2005
Fenantreno	34	Rio Mississippi, EUA	DeLeon <i>et al.</i> , 1986
Fenantreno	13-120	Costa de Alejandría, Egipto	El Nemr y Abd- Allah, 2003.
Naftaleno Fenantreno	1-43 7- 20	Laguna Mecoacan, Tabasco, México.	Díaz <i>et al.</i> , 1994
Naftaleno Fenantreno	4, 500-13,500 1,000-9,320	Cuerpos de agua de la Reserva de la Biosfera Barranca de Metztitlán, Hidalgo, México.	García <i>et al.</i> , 2010.
Fenantreno	1,500,000	Lago de Tecocomulco, Hidalgo, México	Romo <i>et al.</i> , 2010

Algunos autores han asociado la exposición de compuestos xenobióticos con cambios fisiológicos en peces (Hutchinson *et al.*, 2006; Kollner *et al.*, 2002; Whyte *et al.*, 2000; Zelikoff *et al.*, 2000; Daughton y Ternes 1999; Zelikoff *et al.*, 1998), así como la integridad de sus tejidos (Schwaiger *et al.*, 2004; Triebkorn *et al.*, 2004), el metabolismo (Sakamoto *et al.*, 2003; Whyte *et al.*, 2000; Wong *et al.*, 2000), la reproducción (Aravindakshan *et al.*, 2004; Spano *et al.*, 2004; Rodgers-Gray *et al.*, 2001), y la respuesta inmune (Chen *et al.*, 2005; Carlson *et al.*, 2002; Beaman *et al.*, 1999; Zelikoff *et al.*, 1998; Arkoosh *et al.*, 1994).

En un estudio realizado por Wang *et al.* (2006) reportaron remociones de naftaleno entre 48.9 y 92.6% utilizando un sistema de micro-electrólisis con Fierro-Carbón donde el principal mecanismo de remoción es debido a la formación de flóculos producidos por la electrólisis. Con fenton se han encontrado remociones de 68 a 84 % de naftaleno (Li y Goel, 2010) y con la planta acuática *Eichhornia crassipes* se han reportado remociones de 45% con un tiempo de exposición durante 7h y de 100% con 14h (Nesterenko *et al.*, 2012). Sánchez *et al.* (2009) reportaron altas concentraciones de compuestos HAP en los cuales los mas predominates fueron el naftaleno, fenantreno y pireno de 26,500 – 95,000 ng·L⁻¹ en plantas de tratamiento de agua residual en España. Y reportaron remociones máximas entre 65 y 80 % de estos compuestos en sistemas convencionales. En la tabla 2.5 se muestran concentraciones de naftaleno y fenantreno en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 2.5. Concentración de naftaleno y fenantreno en plantas de tratamiento de aguas residuales.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN, ng·L ⁻¹	REFERENCIA
Naftaleno	100	Reemtsma <i>et al.</i> , 2006
Naftaleno	66-570	Volgelsang <i>et al.</i> , 2006
Naftaleno	56-220	Jiries <i>et al.</i> , 2000
Naftaleno	5 ⁷	Yi <i>et al.</i> , 1994
Naftaleno Fenantreno	4,500 1,890	Sánchez <i>et al.</i> , 2009
Naftaleno Fenantreno	91- 120 33-47	Battistoni <i>et al.</i> , 2007
Naftaleno y fenantreno	200- 25000	Blanchaart <i>et al.</i> , 2004
Naftaleno y fenantreno	500	Stackellberg <i>et al.</i> , 2004
Fenantreno	80-446	Pham y Proulx, 1997
Fenantreno	100- 500	Paxéus <i>et al.</i> , 1992
Fenantreno	10- 109	Nicoud <i>et al.</i> , 1998
Naftaleno	74 - 1.87x10 ⁷	Cardinal, 1989.
Naftaleno Fenantreno	5.2 – 127 3.2 – 464	Buseti <i>et al.</i> , 2006.

2.6 TECNOLOGÍA DE BIORREACTORES DE MEMBRANA

La tecnología de biorreactores de membrana (BRM) se presenta como una novedosa forma de depuración de las aguas residuales. La investigación y comercialización de los biorreactores de membranas comenzó cuando se empezó a considerar la combinación de membranas con un proceso biológico como un sistema muy efectivo para el tratamiento de las aguas residuales. En un principio, tenía uso limitado y solamente se empleaba como tratamiento terciario en el proceso convencional. Con el tiempo, se fueron desarrollando nuevas membranas, tanto por su proceso de fabricación, como por sus aplicaciones, permitiendo el reemplazo del tratamiento terciario por etapas a la microfiltración (MF) o ultrafiltración (UF).

Actualmente, operan alrededor de 500 BRM en diversas partes del mundo y otros más están en proyectos de construcción. Japón, Norte de América y Europa son los países en los que más se ha utilizado esta tecnología. Y aproximadamente el 55% de estos sistemas funcionan con membrana sumergida en el biorreactor, mientras que el 45% presenta una configuración de membranas externas al biorreactor (Stephenson *et al.*, 2000)

Los BRM aerobios han tratado con éxito efluentes de diversas industrias, como las cosméticas, farmacéuticas, metálicas, textiles, alimenticias, papeleras y químicas. El interés en la tecnología para el tratamiento de aguas residuales mediante un biorreactor de membrana se ha incrementado, debido a las estrictas regulaciones de calidad del agua, la necesidad de reutilización y reciclaje y el incremento de la eficiencia en los costes de las tecnologías de membrana. El uso de membranas sumergidas ha reducido significativamente los consumos energéticos en los BRM y ha afianzado el incremento potencial de las membranas en el tratamiento del agua residual (Khan *et al.*, 2009; Graeme, 2008; Judd y Judd, 2006).

Una membrana puede definirse como una película delgada que separa dos fases y actúa como barrera selectiva al transporte de materia (Aptel y Buckley, 1998). Operan con una corriente de alimentación que se divide en dos: un permeado, contiene el material que ha pasado a través de la membrana y un retenido conteniendo las especies que no la atraviesan. (Figura 2.1).

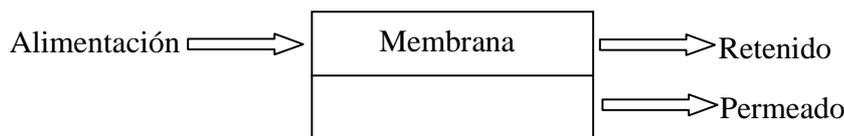


Figura 2.1. Principio de operación de las membranas.

Las membranas pueden ser incorporadas en el diseño del tratamiento mediante biorreactores con una etapa de separación sólido-líquido de dos maneras diferentes: *biorreactores con membrana sumergida* y *biorreactores con membrana externa*.

Los *biorreactores con membrana sumergida* se caracterizan por que la unidad de membrana que realiza la separación física (sólido-líquido) está inmersa en el tanque biológico (Figura 2.2). La fuerza impulsora a través de la membrana es alcanzada presurizando el biorreactor o creando presión negativa en el lado de permeado de la membrana (Manem y Sanderson, 1998). La limpieza de la membrana se realiza a través de lavado a contracorriente o retrolavado y ocasionalmente mediante lavados con soluciones químicas. Generalmente se coloca un difusor de aire justo debajo del módulo de membrana para suministrar el aire necesario para el proceso biológico, para homogeneizar el contenido del tanque y para la propia limpieza de la membrana.

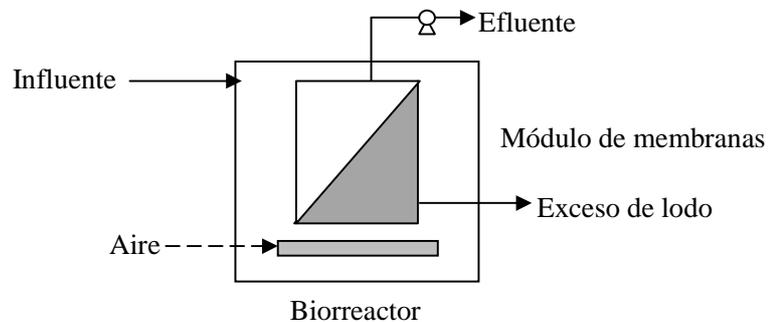


Figura 2.2. Biorreactor con membrana sumergida.

Los *biorreactores con membrana externa*: Es una configuración que implica que el licor mezcla es recirculado desde el biorreactor hasta la unidad de membrana que se dispone externamente a la unidad biológica (Figura 2.3). La fuerza impulsora es la presión creada por la alta velocidad del flujo de recirculación a través de la superficie de la membrana (Manem y Sanderson, 1998).

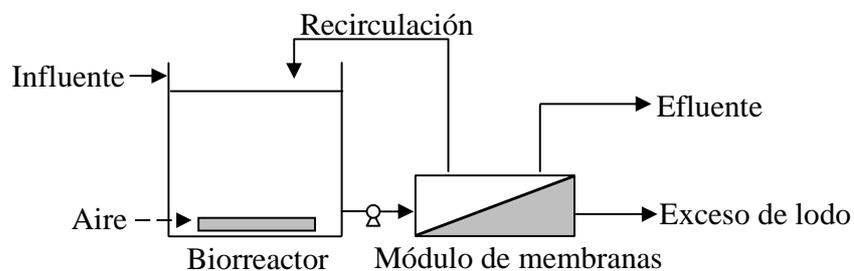


Figura 2.3. Biorreactor con membrana externa.

Considerando su tamaño de poro o peso molecular del corte de las membranas se pueden clasificar en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Para lograr un flujo transmembraniano es importante seleccionar la membrana adecuada, ya que proporcionará las características requeridas en cuanto a concentración de especies en el permeado, es por esto que existen de diferentes materiales, geometría, morfología y mecanismos de separación (Tabla 2.6).

Tabla 2.6. Características de los diferentes tipos de membranas.

	MICROFILTRACIÓN	ULTRAFILTRACIÓN	NANOFILTRACIÓN	ÓSMOSIS INVERSA
GEOMETRIA DE MEMBRANA	Simétrica/Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica
GROSOR DE PELICULA, μm	10-150	1-250	1-150	1-150
TAMAÑO DE PORO, μm	4-0.1	0.1-0.02	<0.01	<0.001
RECHAZO	Sólidos en suspensión	Macromoléculas, proteínas, virus, bacterias.	Componente de alto peso molecular (Oligosacáridos, aminoácidos).	Salas, glucosa, iones metálicos.
MATERIAL	Cerámica, polimérico	Cerámica, polimérico	Polimérico	Polimérico
MODULOS DE MEMBRANA	Tubulares (Fibra hueca)	Tubulares (espirales, fibra hueca y planas)	Tubulares (espirales y planas)	Tubulares (espirales y planas)
PRESIÓN DE OPERACIÓN, bar	<2	1-10	5-35	15-150

(Nota: Información recopilada de Mujeriego y Martí, 2003; Fane y Chang, 2002; Manem y Sanderson, 1998)

Las *Membranas de Microfiltración (MF)* tienen tamaños de poro de 0.1 μm o mayores, y proporcionan una elevada eliminación de sólidos en suspensión incluyendo la mayoría de bacterias, así como la eliminación parcial de virus y macromoléculas. La presión de trabajo se mantiene baja y similar a la de las membranas de ultrafiltración (Judd, 2006; Metcalf y Eddy, 2003).

Las *Membranas de Ultrafiltración (UF)* tienen tamaños de poro que van desde 0.1 μm hasta menos de 5 nm (0.05 μm). Este tipo de membrana suele permitir el rechazo de macromoléculas, todo tipo de microorganismos como virus y bacterias y otros tipos de partículas (Judd, 2006; Metcalf y Eddy, 2003).

Las *Membranas de Nanofiltración (NF)* tienen poros de un tamaño inferior a 0.01 μm , lo que permite la eliminación de la mayoría de las especies, excepto de ciertos iones monovalentes y moléculas de bajo peso molecular. Este tipo de membranas raramente son utilizados en biorreactores de membranas debido a su alta resistencia hidráulica (Fane y Chang, 2002), pero pueden ser de interés en muchos otros procesos, como el ablandamiento por membranas (eliminación de iones polivalentes de calcio y magnesio de agua).

El módulo de membranas define cómo están agrupadas las membranas y permite conocer el comportamiento del fluido, es decir la distribución de la alimentación sobre la superficie de la membrana. Con base en esta distribución, los cuatro tipos principales de módulos que se encuentran son:

Placa Plana: En estos módulos, la alimentación circula entre las membranas de dos placas adyacentes. El módulo se obtiene apilando “paquetes” formados por espaciador-membrana-placa-membrana.

Arrollamiento espiral: Esta configuración está formada por membranas planas enrolladas en espiral alrededor de un tubo central. Cada paquete consta de una lámina rectangular de membrana semipermeable doblada por la mitad de forma que la capa activa quede en su exterior. Entre las mitades se coloca un tejido provisto de diminutos canales para recoger el permeado que atraviese la membrana y conducirlo hacia el tubo central de recogida.

Tubular: El nombre de esta configuración se debe a que los módulos se fabrican a partir de membranas tubulares y tubos perforados o porosos que les sirven de soporte.

Fibra Hueca: El flujo de alimentación tiene lugar por dentro de las fibras (configuración de dentro - fuera) o bien por fuera de las fibras (configuración exterior - interior). En la configuración dentro - fuera la alimentación ingresa al interior de la membrana y el permeado se obtiene al pasar del interior de la membrana al exterior. En la configuración exterior - interior o fuera - dentro, la alimentación viene por fuera de la membrana y el permeado se obtiene al pasar del exterior al interior de la fibra (lumen). Además en esta configuración, el haz tubular se dispone a menudo en forma de U y las fibras se sellan sólo por un lado o final (Judd, 2006; Metcalf y Eddy, 2003).

A pesar de que esta tecnología ha sido estudiada, probada y ampliamente recomendada para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales, existe un conocimiento insuficiente de si los BRM son una tecnología apropiada para la remoción de compuestos HAP presentes en aguas residuales (Fantone *et al.*, 2011; Lesjean *et al.*, 2008). Actualmente tres grandes refinerías de petróleo en Italia tienen instalados sistemas MBR para el tratamiento de sus aguas residuales con remociones de contaminantes aromáticos entre 55 y 90% (Lesjean *et al.*, 2009). En un estudio realizado por Fantone *et al.*, 2011, se comparó la

remoción de varios HAP, incluyendo el naftaleno y fenantreno, en un sistema de lodos activados y un sistema BRM. Ambos sistemas operaron con el mismo TRH pero diferentes tiempos de retención celular, de 12 y 500 días respectivamente. Como resultado se obtuvo una remoción similar en ambos sistemas (40-60%), pero por otro lado observaron que la acumulación diaria del naftaleno y fenantreno en la biomasa del sistema MBR disminuyó logarítmicamente con el aumento de la edad de lodos, lo que indicó una mejor biodegradación de los HAP.

Se ha mencionado ya que la remoción de compuestos como el naftaleno y fenantreno por medio de membranas ha sido poco estudiada, sin embargo, compuestos sulfonados son generalmente estudiados aplicando esta tecnología. En un estudio realizado por Weiss y Reemtsma (2008) comparó la remoción de 6 compuestos sulfonados (1,6-naftaleno disulfonato, 1,5-naftaleno disulfonato, 1,3-naftaleno disulfonato, 4-Tolitriazol, naftaleno-1-sulfonato y benzotiazol-2-sulfonato) usando sistemas de BRM y de lodos activados, con un TRH entre 7 y 14h; y TRC de 26 a 102d. En el MBR se reportaron remociones en unos 20-50% mayores en comparación con las obtenidas en el reactor de lodos activados (15- 70%).

En un estudio realizado por Guerrero y Rodriguez (2005) se menciona que el fenantreno puede ser removido en los sistemas radicales de las plantas, quedando el compuesto bioconcentrado en las raíces debido a sus características lipófilas e hidrófobas y procesado después lentamente por las plantas. Sin embargo, las remociones obtenidas utilizando plantas *Cyperus elegans* fueron de solo 32%. Se menciona que pese a la baja remoción se presentó un aumento en la actividad enzimática de los radicales debido al fenantreno, lo cual podría estar relacionado con su transformación.

Continuando con la remoción de los compuestos en estudio con otros sistemas de tratamiento se ha observado que cuando se agrega un tensoactivo con la ayuda de dispersión química o tratamiento térmico se incrementa la solubilidad y la biodisponibilidad del fenantreno en medios acuosos, y por lo tanto aumenta su biodegradación. Se ha investigado la biodegradación de fenantreno por *Pseudomonas putida*, cuando se reduce el tamaño de partícula de fenantreno por dispersión química no influye en su degradación, sugiriendo que *Pseudomonas putida* solo consume fenantreno soluble (Pantsyrnaya *et al.*, 2011). Además muchos tensoactivos han sido investigados para su posible uso en la facilitación de la biodegradación de los HAP. Sin embargo, se han reportado tanto mejoras como disminución de la remoción de estos compuestos (Li y Chen, 2009; Zhao *et al.*, 2009; Avramova *et al.*, 2008; Laha y Luthy, 1991).

El carbón activado se encuentra dentro de las posibles opciones para la remoción de HAP, reportándose remociones de fenantreno por adsorción de hasta 85% (Marchal *et al.*, 2013). La remoción de los HAP ha sido estudiada también en columnas de fibras de madera de

álamo y se ha encontrado que estos compuestos tienden a adsorberse hasta en un 90% lo cual puede ser factible para removerlos del agua residual (Boving y Zhang; 2004).

3 METODOLOGÍA

3.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El sistema experimental consistió de tres reactores biológicos semi-automatizados a escala laboratorio, elaborados de acrílico y con un volumen útil de 8 L cada uno. En cada reactor estuvo sumergido un módulo de membrana de ultrafiltración de fibra hueca de polisulfona (General Electric) con un área superficial de 0.042 m². El sistema operó en forma continua, utilizando una configuración de biorreactores con membrana sumergida y diferentes condiciones de operación como TRH, TRC y F/M.

La alimentación de los reactores biológicos fue por medio de una bomba peristáltica tipo Masterflex de control variable en forma continua. Para realizar la succión y retro-lavado se utilizaron bombas peristálticas tipo Masterflex automatizadas por medio de un temporizador (reloj programable), utilizando ciclos de succión de 3 min y retro-lavados de 15 seg. Para controlar la presión y mantener un flujo constante durante la experimentación se instaló un vacuómetro llenado con glicerina (Cole-Parmer).

La aeración de los reactores biológicos se realizó por medio de difusores de piedra porosa colocados por debajo del módulo de membranas permitiendo un mezclado completo de la biomasa y realizando un flujo paralelo entre las burbujas de aire y la superficie de las membranas reduciendo el efecto de taponamiento. La aeración fue controlada por medio de un rotámetro (GILMONT[®]) con un flujo de aeración de 5 L·min⁻¹, asegurando concentraciones de oxígeno disuelto mayores a 2 mg·L⁻¹ (Figura 3.1 y 3.2).

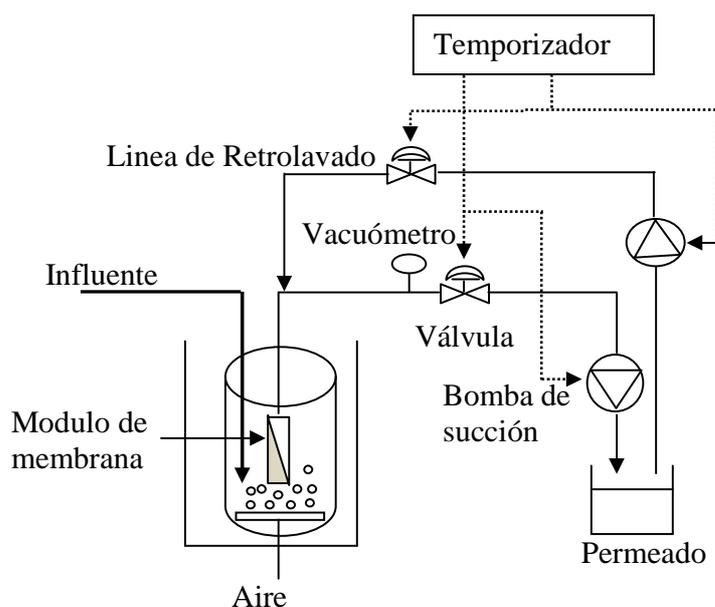


Figura 3.1. Diagrama del sistema experimental BRM.



Figura 3.2. Fotografía de los biorreactores con membrana sumergida.

3.2 AGUA RESIDUAL

El agua residual utilizada en este estudio fue un agua sintética que contenía los dos compuestos en estudio, naftaleno y fenantreno, en concentraciones de 15 y 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente. Estas concentraciones fueron las más altas de las reportadas en aguas residuales industriales para estos compuestos. En la Tabla 3.1 se muestra la composición completa del agua residual sintética. Como fuente de carbono se utilizó metanol con un grado de pureza del 99.8 %. El agua contenía nutrientes necesarios para el funcionamiento y el crecimiento de los microorganismos, se adicionó cloruro de amonio (NH_4Cl) y fosfato de potasio monobásico (K_2HPO_4) como macronutrientes y como micronutrientes Fe, Mo, Ca, K, Mg y Zn (Madigan *et al.*, 2002).

Tabla 3.1. Composición del agua residual sintética.

COMPUESTO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Fenantreno	1.0
Naftaleno	15
DQO	500
Metanol	326
NH_4Cl	90
K_2HPO_4	9
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	17.4
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.01
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.4
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12.2
$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.132
$\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	0.04
$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.03

3.3 PRUEBAS HIDRÁULICAS PARA DETERMINAR LA PRESIÓN CRÍTICA Y SUB-CRÍTICA

Se llevaron a cabo pruebas hidráulicas para definir las condiciones hidrodinámicas óptimas del sistema experimental determinando las presiones críticas y sub-críticas. Con base en estos resultados se seleccionaron las presiones para la operación de los tres sistemas experimentales con BRM. En el estudio se aplicaron presiones subcríticas para disminuir los efectos de ensuciamiento de las membranas. En todas las pruebas hidráulicas se determinaron los cambios de la presión transmembana (PTM) y el flux.

3.4 PRUEBAS ABIÓTICAS

Se realizaron las pruebas abióticas para determinar las pérdidas por volatilización de los compuestos, la adsorción de los compuestos a las tuberías, paredes de los reactores y en las membranas; determinando de esta manera las cantidades de los compuestos naftaleno y fenantreno que pueden ser removidas en el sistema experimental sin la acción de microorganismos. Las pruebas se llevaron a cabo en los tres reactores piloto de acrílico con una duración de 48 hrs cada una.

3.4.1 VOLATILIZACIÓN DE NAFTALENO Y FENANTRENO

Se realizaron pruebas de volatilización con el objetivo de determinar las pérdidas de los compuestos al medio ambiente. Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor piloto de acrílico, en el cual se vaciaron 6 L de agua desionizada a pH de 7 y concentraciones de naftaleno y fenantreno de 15 y 1 mg·L⁻¹, respectivamente. Se aplicó aeración con un flujo de aire de 3 L·min⁻¹, durante un periodo de 48 hrs. Se tomaron las muestras por duplicado al inicio y al final de la prueba en frascos ámbar. Se analizaron por analizadas por cromatografía de gases (CG).

3.4.2 ADSORCIÓN DE NAFTALENO Y FENANTRENO EN TUBERÍAS Y PAREDES DEL SISTEMA

Se efectuaron pruebas de adsorción para determinar la cantidad de naftaleno y fenantreno que se adsorbe sobre el material de construcción de los reactores y en las tuberías del sistema. La prueba se realizó en un reactor piloto con una alimentación de agua residual sintética que contenía naftaleno y fenantreno en concentraciones de 15 y 1 mg·L⁻¹, respectivamente. Esta prueba se realizó sin aeración. Se tomaron muestras por duplicado en los frascos ámbar al inicio y al final de la prueba, que tuvo una duración de 48 hrs. Las muestras se analizaron por CG.

3.4.3 RETENCIÓN DE NAFTALENO Y FENANTRENO EN LAS MEMBRANAS

Esta prueba se realizó con el objetivo de evaluar la adsorción de naftaleno y fenantreno sobre las paredes de la membrana. La prueba fue llevada a cabo en un reactor de acrílico, donde se agregaron 6 L de agua desionizada a pH 7 y naftaleno y fenantreno en concentraciones de 15 y 1 mg·L⁻¹, respectivamente. En cada reactor estuvo inmerso un módulo de membrana de ultrafiltración de fibra hueca. Las muestras se recolectaron por duplicado en frascos ámbar al inicio y otra al final de la prueba, la cual tuvo una duración de 48 hrs. Estas muestras de igual manera fueron analizadas por CG.

En la Tabla 3.2 se presentan en forma resumida las pruebas realizadas en el sistema experimental antes de la introducción de la biomasa para evaluar si existen pérdidas de fenantreno y naftaleno por volatilización y para determinar las cantidades de estos compuestos que se adsorben en las paredes de los reactores y en las tuberías del sistema experimental, así como su remoción por las membranas sin utilizar biomasa. También se evaluó el efecto de los oligo-elementos. En las pruebas se usaron los tres reactores, realizando en cada uno de ellos dos diferentes pruebas. Todas las pruebas se realizaron con dos tipos de agua, agua desionizada y agua desionizada con los oligo-elementos.

Tabla 3.2. Esquematización de las pruebas abióticas por reactores.

REACTOR	R1	R2	R3
TIPO DE OPERACIÓN	Membrana + aireación	Solo aireación	Sin aireación y sin membrana
OBJETIVO A EVALUAR	Adsorción en la membrana	Pérdidas por volatilización	Adsorción en las paredes del reactor y tuberías

3.5 ACLIMATACIÓN DE LA BIOMASA Y PARÁMETROS DE OPERACIÓN

Los tres reactores fueron inoculados con biomasa proveniente del reactor de lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) con una concentración de 4523 mg·L⁻¹ SSTLM. Para la caracterización del licor mezclado se determinaron los sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV).

Durante aproximadamente dos meses los tres reactores se operaron con una carga orgánica relativamente baja, entre 0.1 y 0.2 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹ con el objetivo de lograr la aclimatación de los microorganismos al nuevo sustrato. El funcionamiento del proceso de biodegradación aerobia se evaluó con base en el parámetro DQO. Una vez alcanzada la

estabilidad del proceso (remoción mayor de 90% y un crecimiento de la biomasa relativamente constante), se procedió al incremento de la carga orgánica en dos de los reactores (R2 y R3). Una vez estabilizado el proceso se procedió al incremento de la carga en el reactor R3. En la Tabla 3.3 se presentan los valores de los parámetros de operación durante las diferentes fases experimentales.

Tabla 3.3. Parámetros de operación.

CORRIDA EXPERIMENTAL	VARIABLE	R1	R2	R3
	F/M, mgDQO·mgSSTLM ⁻¹ ·d ⁻¹	0.25	0.33	0.51
	TRH, h	8	6	4
	SSTLM, mg·L ⁻¹	6000	6000	6000
	TRC, d	30	21	12

3.6 MUESTREO DEL SISTEMA

La evaluación del proceso de biodegradación en los tres reactores experimentales se basó en el análisis de la remoción de la DQO y de los compuestos en estudio determinados por cromatografía de gases. Para evaluar el proceso de nitrificación se determinaban nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos en el influente y el efluente de cada reactor mediante los métodos recomendados por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999). El oxígeno disuelto en los reactores se mantuvo alrededor de 2 mg·L⁻¹. En el reactor se determinaban los SST y SSV y se medía el pH y la temperatura. Los puntos y la frecuencia del muestreo se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Monitoreo del sistema.

PARÁMETRO	PUNTO DE MUESTREO	PERÍODO
Compuestos	I, E y B	1 vez por semana
DQO	I y E	3 veces por semana
pH	R	Diario
Temperatura	R	Diario
SSTLM	R	1 vez por semana
SSVLM	R	1 vez por semana
N-NH ₄	I y E	1 vez por semana
Nitratos	E	1 vez por semana
Nitritos	E	1 vez por semana

I: influente, E: efluente, B: biomasa, R: reactores, P: Purgas

3.7 METODOS DE ANÁLISIS

En la Tabla 3.5 se presentan las técnicas analíticas en la determinación de los parámetros convencionales de calidad del agua usados en la evaluación del proceso en este estudio.

Tabla 3.5. Métodos de análisis.

PARAMETRO	TÉCNICA
pH	Potenciómetro
Temperatura	
DQO	APHA, 1999
SSTLM	APHA, 1999
SSVLM	

3.8 MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL NAFTALENO Y FENANTRENO

3.8.1 REACTIVOS

Los compuestos naftaleno y fenantreno fueron comprados a Sigma Aldrich con un grado de pureza >98%. Los solventes utilizados fueron grado HPLC. Se utilizó diclorometano (DCM) como estándar externo. El método analítico utilizado se basó en la norma EPA 8270. La técnica cumple con los criterios de la prueba de desempeño CAGC7-07 para garantía de calidad.

3.8.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CROMATÓGRAFO

El volumen de inyección fue de 1 μL en un cromatógrafo Varian modelo 3800 con detector de masas modelo Saturno 2200, a una temperatura de 260°C y una velocidad de flujo de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ con un modo Split. La rampa de temperatura se inició a 90°C (se mantuvo por 2 min), se aumentó a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta llegar a una temperatura de 140°C . Nuevamente se incrementó la temperatura hasta 250°C a una velocidad de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (se mantuvo por 1 min) y finalmente se incrementó la temperatura hasta 300°C a una velocidad de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El impacto iónico fue de 70 eV. Se utilizó el método de Ion selectivo o SIM debido a la ventaja que proporciona este método es que ciertos fragmentos de ion son detectados dando como resultado límites de detección más bajos puesto que el instrumento está observando solamente una pequeña cantidad de fragmentos durante cada corrida

En la Figura 3.3 se observa el tiempo al cual son detectados los compuestos en estudio, 6.75 min para en naftaleno y 12 min para el fenantreno obteniendo un tiempo total de corrida de 15 min.

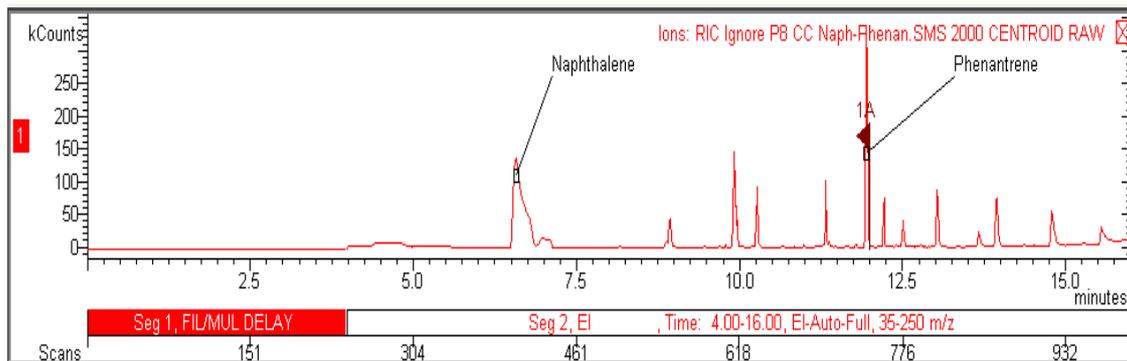


Figura 3.3. Cromatograma del fenantreno y naftaleno.

Para la identificación de los compuestos en estudio en fase líquida y sólida se tomó 1 L de muestra para el influente y el efluente de cada reactor. Para poder inyectar la muestra al cromatógrafo se realiza un proceso de extracción líquido-líquido para la fase líquida y centrifugación para la fase sólida, así como una serie de pasos presentados en la Figura 3.4 y 3.5.

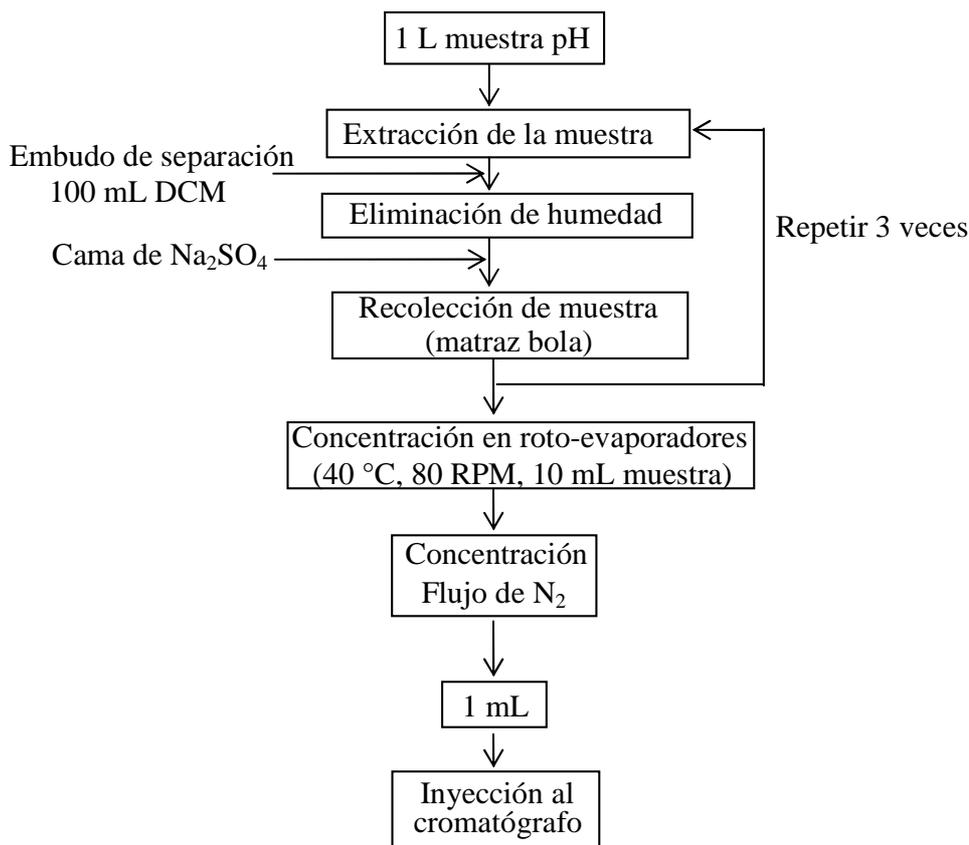


Figura 3.4. Desarrollo de la técnica analítica en fase líquida.

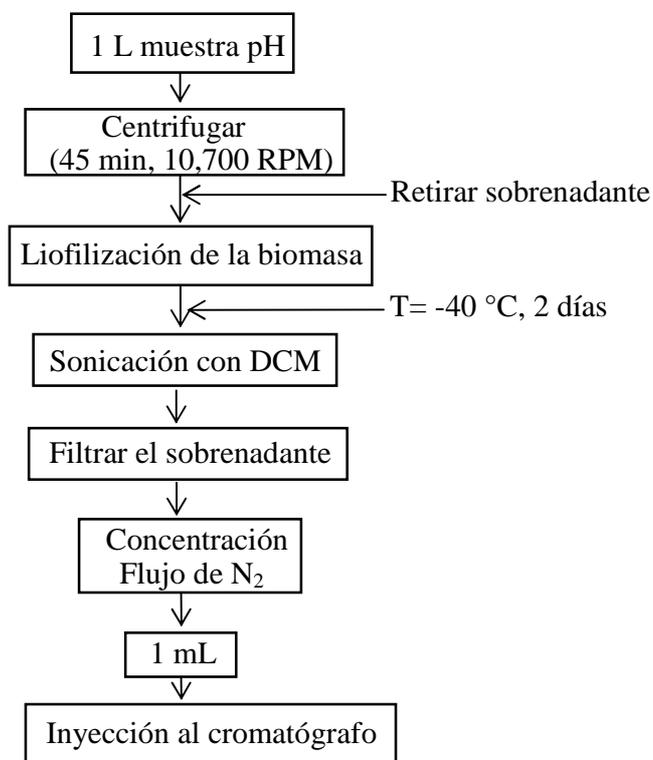


Figura 3.5. Desarrollo de técnica analítica en fase sólida.

3. 9 DETERMINACIÓN DE LAS CINÉTICAS DE REMOCIÓN EN BATCH

Para determinar el mecanismo de remoción del naftaleno y fenantreno se realizaron cinéticas de remoción en reactores tipo batch con un volumen útil de 2.5 L cada uno. Las pruebas se realizaron con biomasa nitrificada provenientes de los BRM (al término de la experimentación). Los parámetros a los cuales operaron todos los reactores se presentan en la Tabla 3.6. Las muestras fueron colectadas en botellas color ámbar en los siguientes intervalos de tiempo: 0, 15 (R1), 30 (R2), 45 (R3), 60 (R4), 180 (R5), 300 (R6), 420 (R7), 540 (R8), 720 (R9) y 1440 (R10) tanto en biomasa (sedimentada) como el líquido (sobrenadante) e inmediatamente se ajustaron a pH 3 con HCl para posteriormente filtrarse (filtros de fibra de vidrio 120 mm) y analizarse por GC/MS.

Tabla 3.6 Parámetros de operación cinéticas de remoción en batch.

Parámetro	Concentración
SSTLM	1600 mg·L ⁻¹
pH	7
OD	2 mg·L ⁻¹
Naftaleno	15 mg·L ⁻¹
Fenantreno	1 mg·L ⁻¹

Para la determinación del orden de la reacción se utilizaron los modelos de orden cero (Ecuación 3.1), de primer orden (ecuación 3.2) y Monod (ecuación 3.3) basados en Levenspiel (1992) y Fogler, (2001).

$$\frac{dS}{dt} = k \quad (3.1)$$

$$\frac{dS}{dt} = kS \quad (3.2)$$

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (3.3)$$

Donde:

S, Concentración soluble del compuesto, g·L⁻¹

t , tiempo, d

k, constante de reacción

SST, concentración de sólidos suspendidos totales, g·L⁻¹

μ, tasa de crecimiento específico de la biomasa, d⁻¹

μ_{max} , tasa máxima de crecimiento específico de la biomasa, d⁻¹

K_s constante de saturación g·L⁻¹

4 RESULTADOS

4.1 PRUEBAS HIDRÁULICAS

Las pruebas hidráulicas con biomasa se realizaron manteniendo constante la presión durante lapsos de 15 min por espacio de 6 h. En la Figura 4.1 se observa como en un inicio la PTM y el flux incrementan de manera proporcional. Sin embargo, cuando la PTM es de 48 kPa el flux comienza a disminuir lo cual puede atribuirse a que la membrana comienza a presentar problemas de colmatación y/o ensuciamiento. Judd (2005) menciona que las condiciones críticas se alcanzan cuando se pierde más del 10% de la permeabilidad de la membrana ($\Delta K = 10\% K$) y lo más recomendable es operar a condiciones sub-críticas, por lo tanto se determinó que la PTM óptima debe ser menor de 20 kPa y los fluxes menores de $10 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para tener un óptimo desempeño de la membrana.

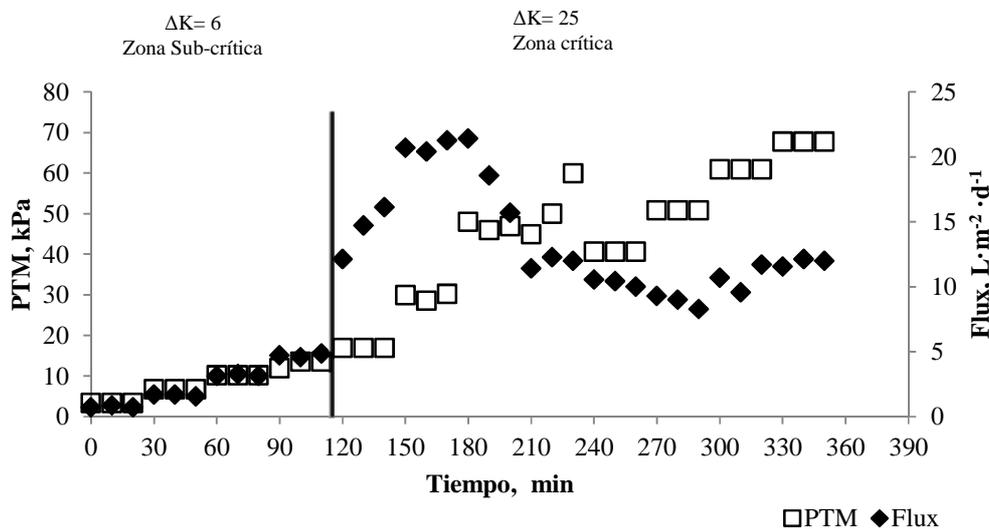


Figura 4.1. Comportamiento del flux y la PTM a través del tiempo.

4.2 PRUEBAS ABIÓTICAS

Los resultados de las concentraciones de naftaleno y fenantreno, así como su retención en las pruebas con agua desionizada en los tres reactores se presentan en la tabla 4.1. La concentración del naftaleno en el agua inicial fue de $15.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En el R1 (con membrana y aireación) se observó una disminución de la concentración del naftaleno, en el efluente se determinó $14.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Por lo tanto, esta disminución corresponde a 1.2% de pérdidas por adsorción a la membrana y paredes y volatilización. En R2 (sin membrana y con aireación) la remoción por volatilización y adsorción en las paredes corresponde a un 0.6 % y finalmente en R3 (sin membrana y sin aireación) la remoción por adsorción en las paredes

sin aplicar aireación fue 0.95% (Figura 4.2). De aquí se deduce que la adsorción del naftaleno en las paredes fue menor cuando se aplicó aireación y que la adsorción en las membranas fue de 0.6% (Figura 4.6). A pesar de que no se puede cuantificar con precisión qué fracción de la remoción del naftaleno en R2 (sin membrana y con aireación) corresponde a volatilización y qué fracción a adsorción a las paredes en las condiciones de aireación, comparando las concentraciones obtenidas en R2 y R3 se podría deducir que prácticamente no hay volatilización.

Para el fenantreno la concentración inicial fue de $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En el R1 (con membrana y aireación) se observó que hubo una disminución en la concentración del fenantreno en el efluente, dando una concentración final de $0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta disminución corresponde al 1.3% de pérdidas por adsorción en la membrana y en las paredes, y por volatilización. En el R2 (sin membrana y solo con aireación) la remoción por adsorción en las paredes y volatilización fue del 0.7% y por último en el R3 (sin membrana y aireación) la remoción del fenantreno por adsorción en las paredes y sin aireación es del 0.8% (Figura 4.3). Por lo tanto, se obtuvo que la adsorción del fenantreno en la membrana es del 0.5% (Figura 4.6) y que se tiene mayor adsorción a las paredes cuando no se está aireando el sistema. Igual que en el caso de naftaleno no se observó pérdida por volatilización.

Tabla 4.1. Resumen de los resultados de las pruebas abióticas con agua desionizada.

	R1 Fenantreno	R1 Naftaleno	R2 Fenantreno	R2 Naftaleno	R3 Fenantreno	R3 Naftaleno
Concentración $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.0	14.8	1.0	14.9	1.0	14.8
Retención a 48 h, %	1.3	1.2	0.7	0.6	0.8	0.9

R1- con membrana y aireación; R2- sin membrana y con aireación; R3- sin membrana y sin aireación.

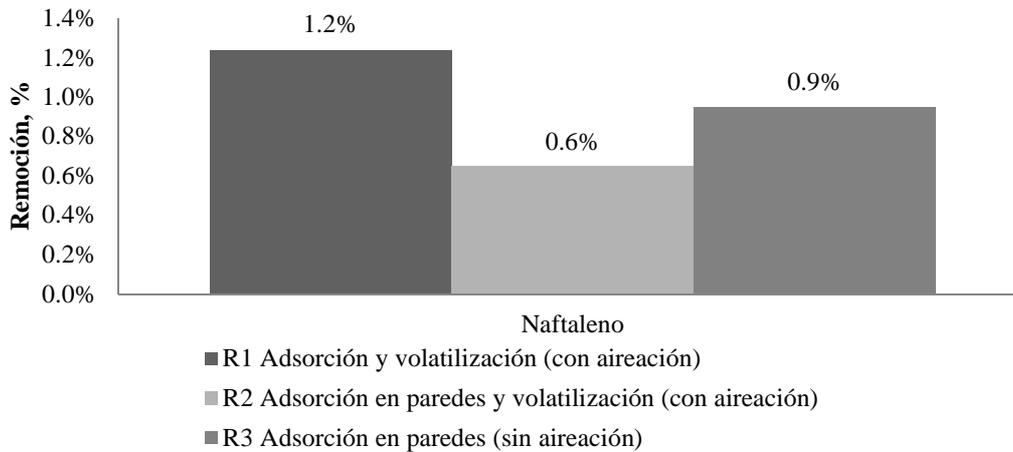


Figura 4.2. Remoción de naftaleno en prueba abiótica con agua desionizada. R1- con membrana y aireación; R2- sin membrana y con aireación; R3- sin membrana sin aireación.

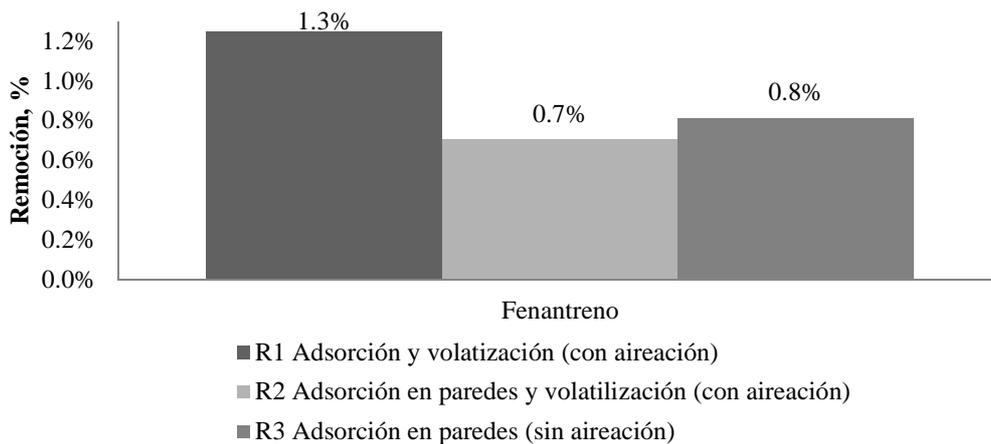


Figura 4.3. Concentración de fenantreno en prueba abiótica con agua desionizada. R1- con membrana y aireación; R2- sin membrana y con aireación; R3- sin membrana y sin aireación.

Las pruebas abióticas también se realizaron en los tres reactores con naftaleno, fenantreno, agua desionizada y los oligoelementos (solución nutritiva). La concentración del naftaleno en el agua de alimentación fue de $14.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En el R1 (con membrana y aireación) se observó una disminución de la concentración del naftaleno, en el efluente se determinó $14.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta disminución equivale al 1.2% de pérdidas por adsorción a la membrana y paredes y volatilización. La remoción obtenida en este experimento con oligo-elementos fue igual a la obtenida sin oligo-elementos. En R2 (sin membrana y con aireación) la remoción por volatilización y adsorción en las paredes fue del 0.8%, en un 0.2% mayor que

en el caso sin oligo-elementos. En R3 (sin membrana y sin aireación) la remoción por adsorción en las paredes sin aplicar aireación fue del 0.5% (Figura 4.4), 0.4% menor que sin oligoelementos. Se calculó que la adsorción en las membranas fue de 0.4% con oligo-elementos (Figura 4.6), 0.2% menor que sin oligo-elementos. La diferencia de los resultados obtenidos en R2 y R3, que en este caso fue de 0.3%, se puede atribuir parcialmente a volatilización, pero también a adsorción sobre partículas provenientes de los oligoelementos que no se disolvieron en el agua.

Para el fenantreno la concentración inicial fue de $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En el R1 (con membrana y aireación) se observó una disminución de la concentración de fenantreno en el efluente, se determinó de $0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta disminución corresponde al 1.4% de pérdidas por adsorción en la membrana y paredes y volatilización, 0.2% mayor que la obtenida sin oligo-elementos. En el R2 (sin membrana y sólo con aireación) la remoción por adsorción en las paredes y volatilización fue del 0.6%, un 0.1% menor que sin oligo-elementos. En el R3 (sin membrana y aireación) la remoción del fenantreno por adsorción en las paredes y sin aireación fue del 0.9% (Figura 4.5). Por lo tanto, se obtuvo que la adsorción del fenantreno en la membrana es del 0.8% (Figura 4.6), en un 0.1% mayor que sin oligo-elementos. Se tiene mayor adsorción a las paredes cuando no se está aireando el sistema. No se determinó pérdida por volatilización.

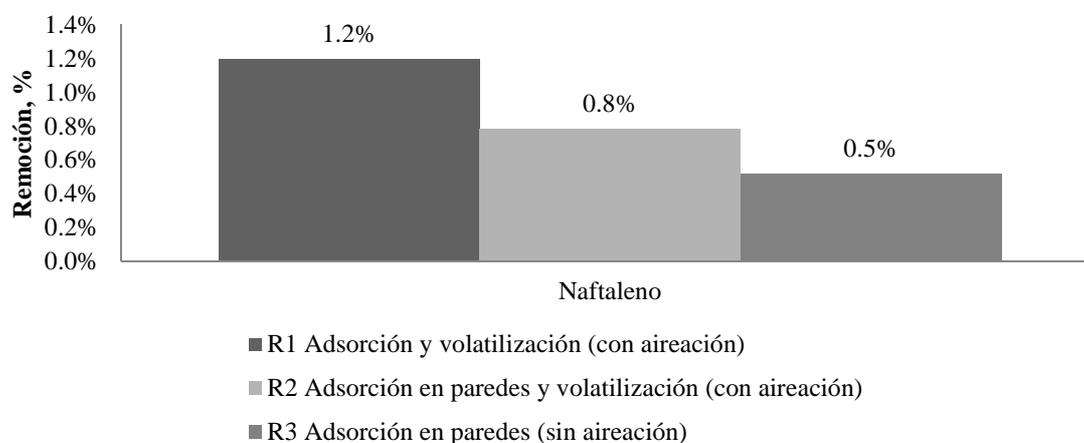


Figura 4.4. Remoción de naftaleno en prueba abiótica con agua desionizada y oligo-elementos. R1- con membrana y aireación; R2- sin membrana y con aireación; R3- sin membrana y sin aireación.

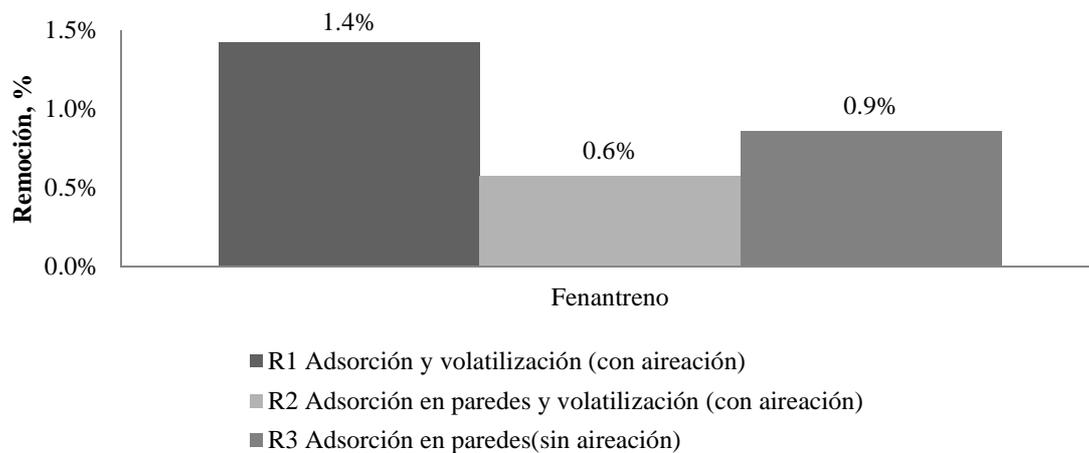


Figura 4.5. Remoción de fenantreno en prueba abiótica con agua desionizada y oligoelementos. R1- con membrana y aireación; R2- sin membrana y con aireación; R3- sin membrana y sin aireación.

Los resultados de estos experimentos indican remociones muy pequeñas de naftaleno y fenantreno (de máximo 1.4%) por adsorción en las membranas y en las paredes de los reactores. Las remociones por adsorción en las membranas se ilustran en la Figura 4.6, se observan remociones muy pequeñas, en el intervalo 0.4-0.8%. La presencia de oligoelementos tiene un efecto muy pequeño sobre la adsorción de los compuestos naftaleno y fenantreno, tanto en las membranas, como en las paredes de los reactores.

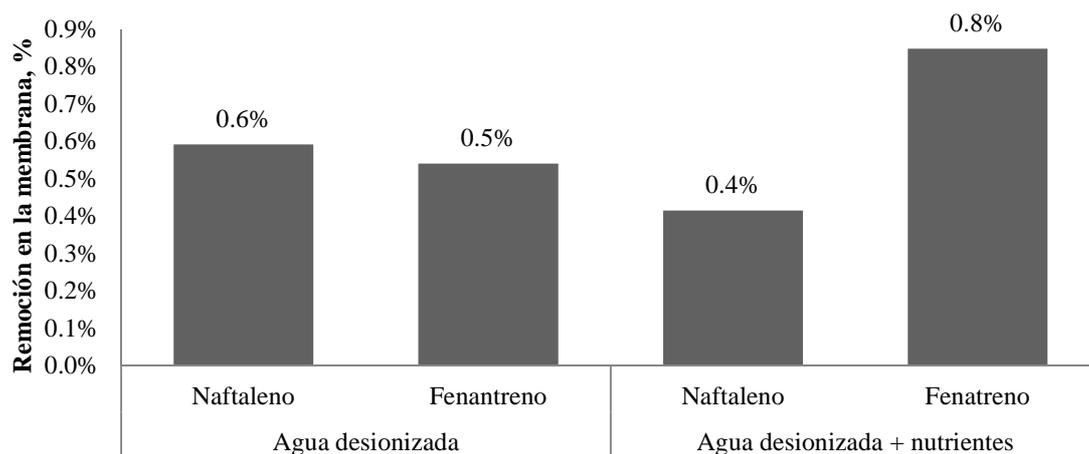


Figura 4.6. Comparación de la adsorción en la membrana del naftaleno y fenantreno.

4.3 INOCULACIÓN Y ACLIMATACIÓN DEL SISTEMA

Los tres reactores experimentales fueron inoculados con licor mezclado proveniente del reactor de lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA con una concentración de $4,523 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SSTLM. Se empezó la alimentación en continuo con agua residual sintética fortificada con $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de naftaleno y $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenantreno. El aumento de la biomasa en los reactores se ilustra en la Figura 4.7. Se puede observar el aumento de las concentraciones de los SSTLM y SSVLM. Cabe mencionar que durante la fase de aclimatación no se realizaban extracciones de biomasa de los reactores con la finalidad de alcanzar la concentración de SSTLM deseada de $6,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo cual se logró en aproximadamente un mes de operación. Los promedios de los SSTLM calculados para esta fase de aclimatación (35 días) fueron de 5788, 5843 y 5613 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en R1, R2 y R3, respectivamente. Con los valores de DQO en el agua sintética y las concentraciones de la biomasa se calcularon los promedios de F/M en cada reactor, los cuales fueron de 0.31, 0.30 y 0.33 $\text{mgDQO}\cdot\text{mgSST}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en R1, R2 y R3, respectivamente.

En la Figura 4.8 se presenta la variación de los valores de la DQO y su remoción durante el período de aclimatación. Se puede observar el aumento de las remociones desde 9% hasta 92% en un período de 35 días. Se tomó la decisión de finalizar la fase de aclimatación en el día 35 ya que aplicando una F/M de $0.25 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSST}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ se alcanzaron remociones de DQO mayores al 90% y una concentración de la biomasa de $6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SSTLM, condiciones necesarias para empezar la Fase I de la evaluación experimental con un TRH de 8 h.

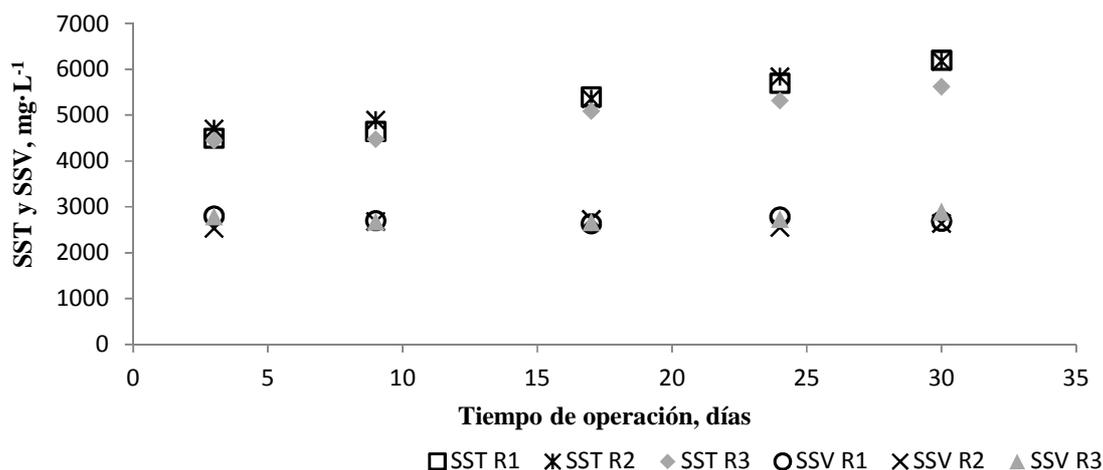


Figura 4.7. Concentración de SSTLM y SSVLM durante la aclimatación.

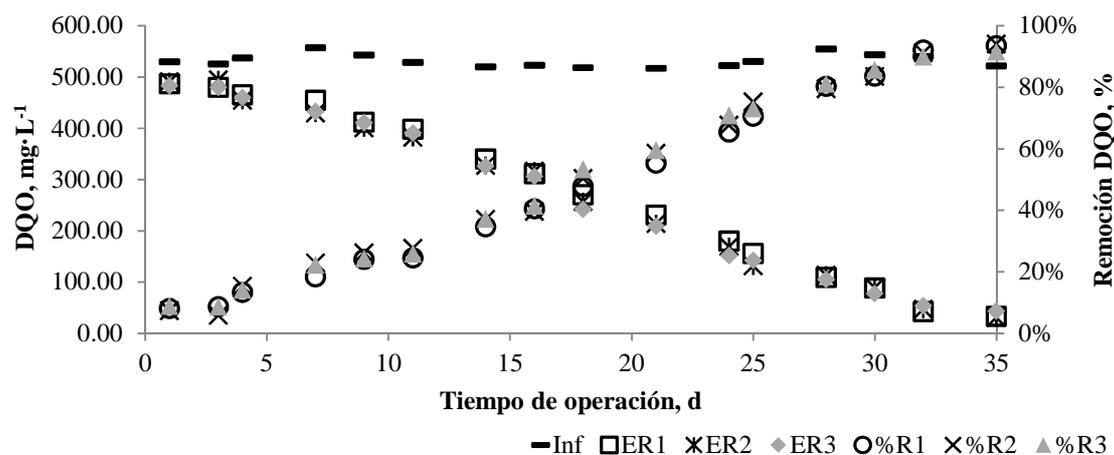


Figura 4.8. Comportamiento de la DQO durante la aclimatación del sistema.

Durante la aclimatación de los reactores se obtuvieron porcentajes de remoción de naftaleno y fenantreno relativamente bajos (Figura 4.9). Para el naftaleno los porcentajes de remoción en los tres reactores fueron entre 10 y 35%. Las remociones de fenantreno fueron mayores, entre 22 y 54%. Los porcentajes de remoción de los compuestos en los primeros días de aclimatación son bajos, debido a que, la biomasa se encuentra en la fase de retardo, donde se requiere del tiempo necesario para poder aclimatarse a su nuevo entorno, como es al nuevo sustrato, los nutrientes, la temperatura o el pH (Metcalf y Eddy, 2003). Conforme pasan los días, las células bacterias se multiplican a su tasa máxima, esto es, que hay un crecimiento exponencial de la biomasa, debido a que ya no hay limitación al nuevo sustrato o nutrientes (Metcalf y Eddy, 2003). Por tal motivo, en esta fase de crecimiento la remoción tanto del naftaleno como del fenantreno va en aumento.

Durante esta fase se dio seguimiento a nitratos ($N-NO_3$), nitritos ($N-NO_2^-$), nitrógeno amoniacal ($N-NH_4$) y nitrógeno total (NT) en el sistema (Figura 4.10). La disminución de la concentración del $N-NH_4$ en R1, se observó 18 días posteriores al arranque de la aclimatación del sistema. Un incremento en la concentración de los nitratos en el efluente se observó a partir del día 23, el aumento de los nitratos está relacionado con la oxidación biológica del $N-NH_4$. Este hecho generó un aumento progresivo de los nitratos y al mismo tiempo una disminución en $N-NH_4$ indicando un proceso de nitrificación del sistema. La concentración promedio de los nitratos en la fase de aclimatación fue de $4.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En R2 la concentración del $N-NH_4$ disminuyó durante la aclimatación hasta concentraciones menores de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los nitratos se comportaron inversamente proporcionales al $N-NH_4$ alcanzando concentraciones máximas de $6.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indicando una nitrificación en el sistema de la misma manera que en R1. Las concentraciones promedio en esta fase de $N-NH_4$ y $N-NO_3$ fueron de $8.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. En R3 el $N-NH_4$

disminuyó a partir del día 23. Los nitratos durante esta fase fueron en promedio de $3.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y el promedio del N-NH_4 fue de $9.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

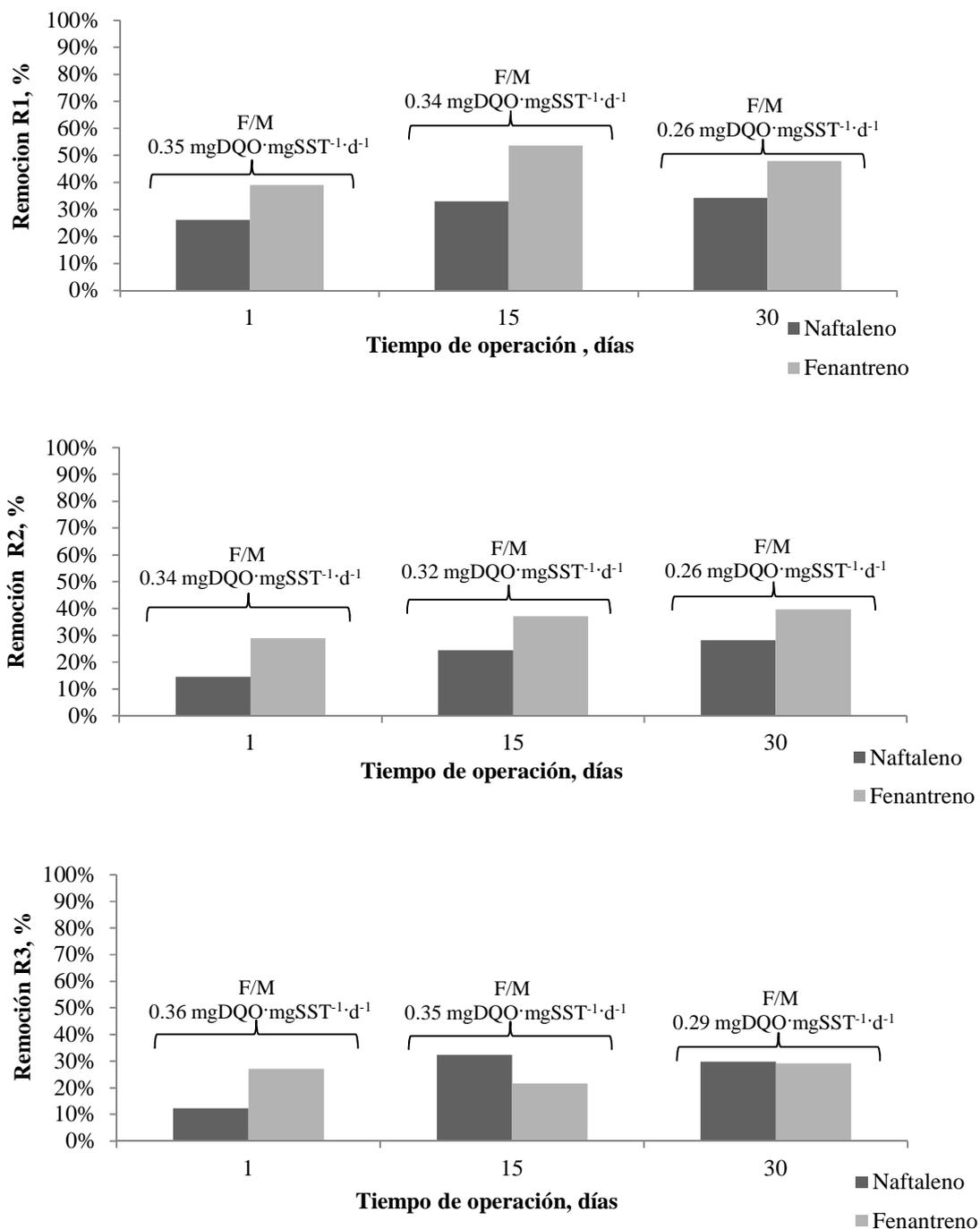


Figura 4.9. Remoción de naftaleno y fenantreno durante la aclimatación.

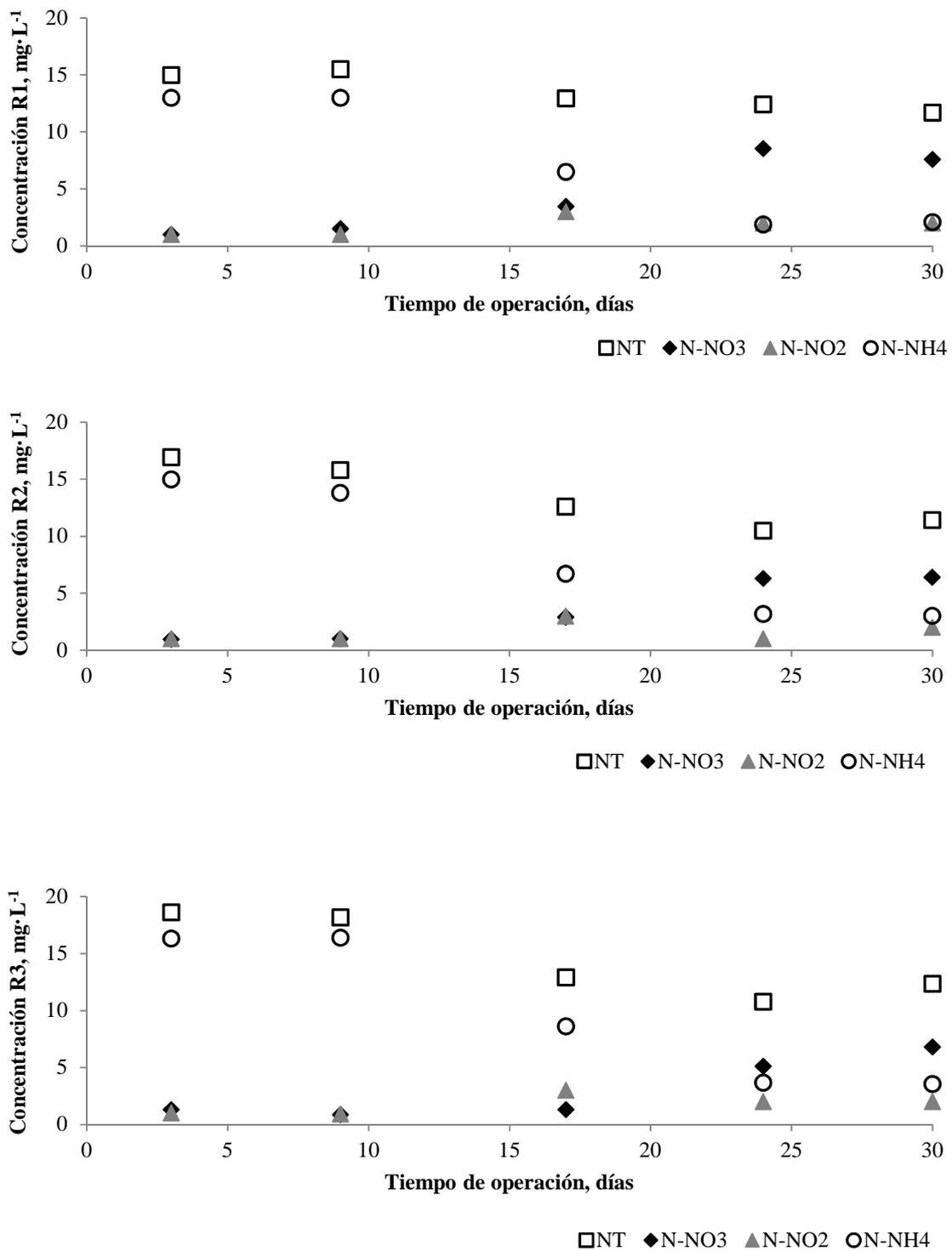


Figura 4.10. Seguimiento del nitrógeno durante la aclimatación.

En la Figura 4.11 se presenta la variación de la temperatura en los reactores durante los 35 días de la aclimatación de la biomasa. La temperatura promedio en los tres reactores fue de $22.8 \pm 0.54^\circ\text{C}$. Los resultados del pH se presentan en la Figura 4.12 y se observa que durante los días 18 al 20 el pH disminuyó en el efluente de los tres reactores. Esto se atribuye a imprecisión en la dosificación de la solución buffer al sistema. Para contrarrestar la disminución del pH se agregó una solución de CaCO_3 en el influente. En promedio el pH fue de 6.8 ± 0.73 en el efluente de los tres reactores.

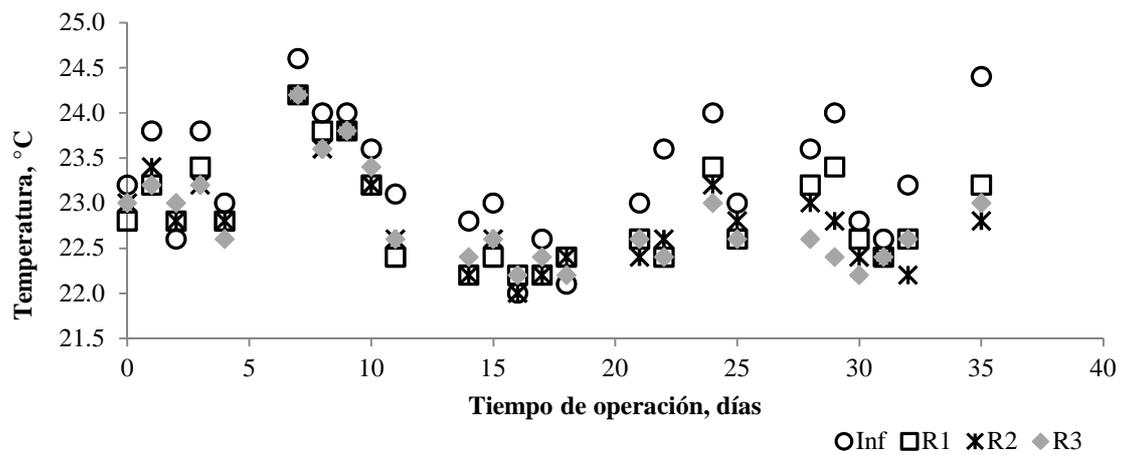


Figura 4.11. Temperatura durante la aclimatación del sistema.

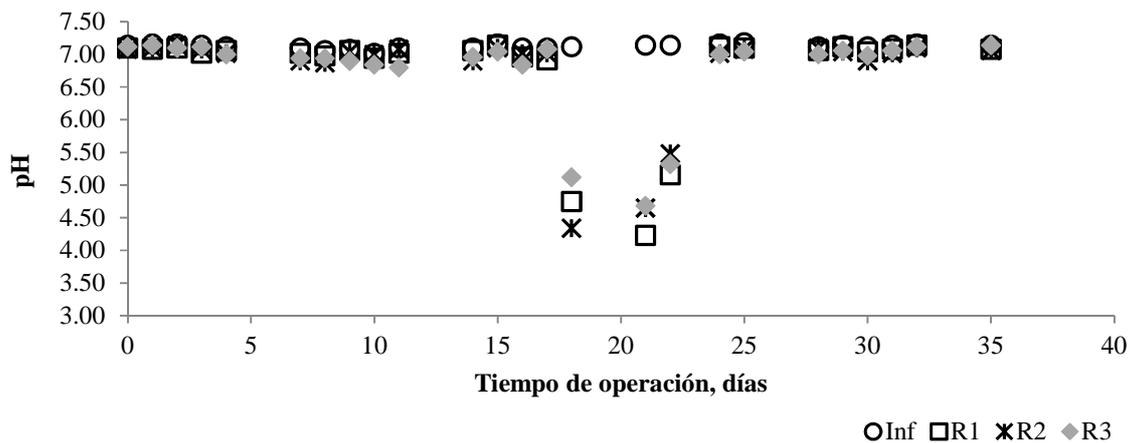


Figura 4.12. Variación del pH durante la aclimatación del sistema.

4.4 ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE RESPUESTA OBTENIDOS DURANTE LA EVALUACIÓN

4.4.1 REMOCIÓN DE DQO

En la Figura 4.13 se presentan los valores de la DQO y sus remociones determinadas en los tres reactores durante todo el período experimental. En las siguientes Figuras 4.14, 4.15, y 4.16 se ilustran las cargas orgánicas aplicadas y las remociones obtenidas en cada uno de los reactores. En la Tabla 4.2 se muestran las remociones promedio de DQO, así como las cargas orgánicas promedio que se utilizaron en las diferentes fases de operación del sistema.

En la Figura 4.13 se observa que durante la primera semana después del día 35, cuando se alcanzó el 90% de remoción y se consideró que se había logrado la aclimatación, hubo un aumento de la remoción hasta lograr 98%. Esta remoción se mantuvo hasta el final de la primera fase experimental manejando una F/M de $0.25 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSST}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ en R1 y R2 y $0.26 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSST}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ en R3, y SSTLM de 6200, 6180 y $5623 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para R1, R2 y R3, respectivamente. Las remociones promedio de DQO que se obtuvieron en la Fase I fueron del 98% en todos los reactores (Tabla 4.2).

Al iniciar la Fase II el aumento de la carga orgánica en R2 y R3 de 0.25 a $0.33 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSST}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ disminuyó la remoción de DQO (Figura 4.13, 4.14 y 4.15). En aproximadamente dos semanas después del cambio, la remoción de DQO aumentó alcanzando 92-97%. Las remociones promedio en esta fase fueron del 95% en R2 y R3. El promedio de la remoción en el reactor R1, en el cual no se efectuó cambio de carga, aumentó a 99% en el transcurso de esta fase.

En la Fase III pasó algo similar a lo observado en la Fase II (Figura 4.13 y 4.16). Cuando se aumentó la carga orgánica en R3 a $0.51 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSST}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ esta repercutió en la remoción de la DQO que disminuyó de 99% a 95%. Después paulatinamente la remoción aumentó (Figura 4.16). La remoción promedio en R3 durante la Fase III se calculó de 98% (Tabla 4.2). Las remociones determinadas en R1 y R2 durante el período de la Fase III se calcularon de 99%, permaneció la eficiencia que ya se había alcanzado en R1 desde la Fase II y subió la eficiencia en R2 comparada con la determinada en la fase anterior.

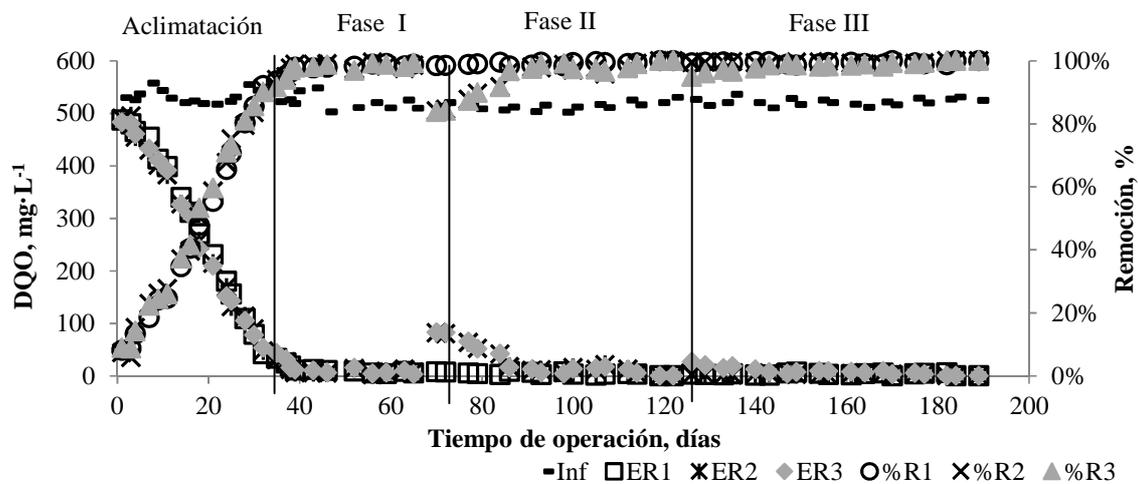


Figura 4.13. Valores y remociones de DQO en las diferentes fases de operación.

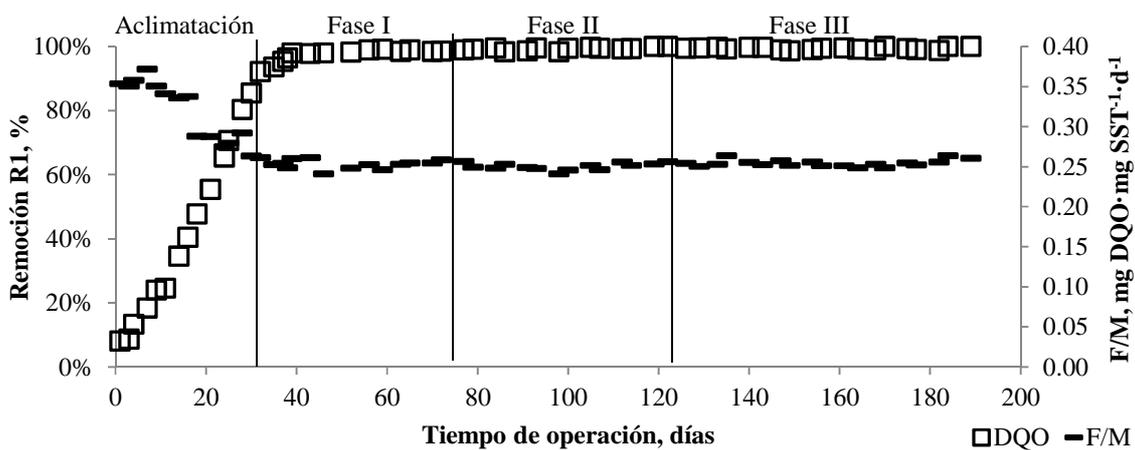


Figura 4.14. Remociones de DQO y valores de F/M en R1.

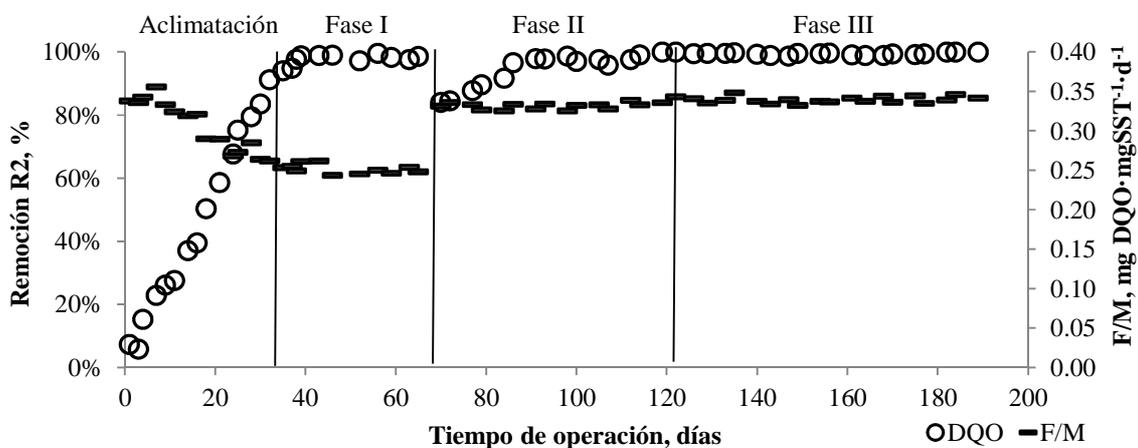


Figura 4.15. Remociones de DQO y valores de F/M en R2.

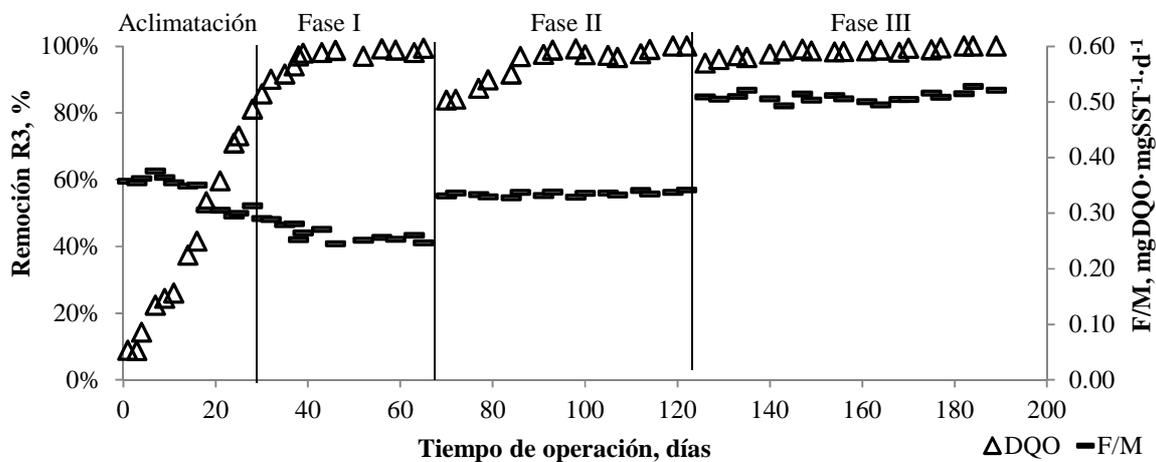


Figura 4.16. Remociones de DQO y valores de F/M en R3.

Tabla 4.2 Promedios de las remociones de DQO y cargas orgánicas.

PERIODO	F/M PROMEDIO, mgDQO·mgSST ⁻¹ ·d ⁻¹			REMOCION PROMEDIO DE DQO, %		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Aclimatación	0.31	0.30	0.33	48%	49%	49%
Desv. estándar	±0.04	±0.03	±0.03	±30%	±30%	±30%
Fase I	0.25	0.25	0.26	98%	98%	98%
Desv. estándar	±0.006	±0.006	±0.01	±1.2%	±1.3%	±1.6%
Fase II	0.25	0.33	0.33	99%	95%	95%
Desv. estándar	±0.005	±0.005	±0.004	±0.6%	±5.4%	±5.6%
Fase II	0.25	0.34	0.51	99%	99%	98%
Desv. estándar	±0.004	±0.004	±0.009	±0.4%	±0.4%	±1.4%

4.4.2 CANTIDAD DE BIOMASA MEDIDA COMO SSTLM Y SSVLM.

En la Figura 4.17 se presentan las concentraciones de SSTLM y SSVLM determinados en los tres reactores biológicos durante la experimentación. Una vez alcanzada la concentración de SSTLM de $6,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ el día 35 después del arranque, se empezó a extraer biomasa de los reactores ($267 \text{ mL}\cdot\text{d}^{-1}$) para mantener la concentración de la biomasa, así como para mantener la F/M de $0.25 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSST}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ y el tiempo de retención de los sólidos de 30 d. Los promedios calculados para cada fase experimental se presentan en la Tabla 4.3.

En la Fase I se tienen concentraciones promedio de SSTLM de 6203 ± 103 , 6218 ± 42 y $6132 \pm 57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en R1, R2 y R3, respectivamente. En la Fase II y III prácticamente no hay variación en las concentraciones promedio de los SSTLM.

Los SSFLM en R1 en todas sus fases de operación estuvieron entre 2570 ± 739 y $3602 \pm 96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en R2 son de entre 2767 ± 625 y $3630 \pm 91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y en R3 estuvieron entre 2238 ± 481 y $3657 \pm 128 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Durante la Fase I en los tres reactores no hubo mucha variación en los SSFLM ya que se tuvieron valores de entre 3395 ± 138 y $3453 \pm 77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este fenómeno también se pudo observar en la Fase II y Fase III.

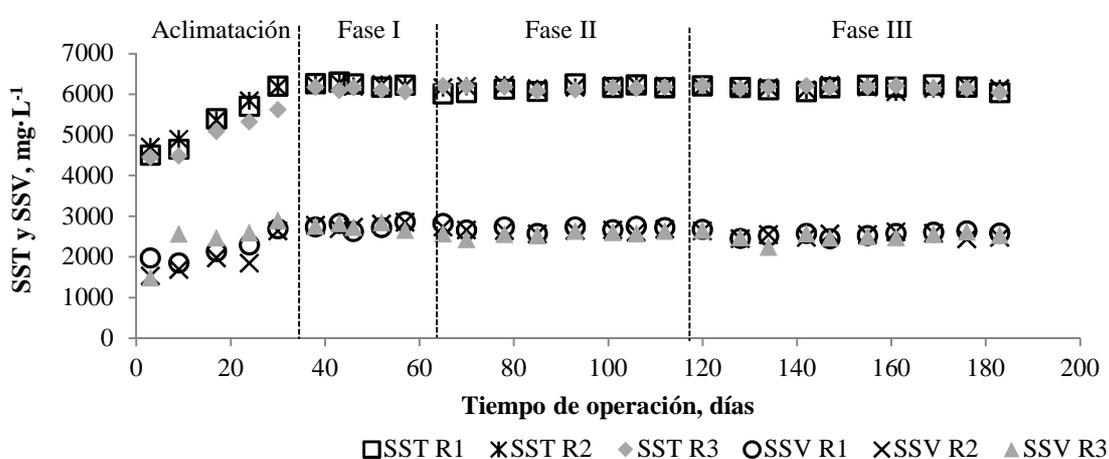


Figura 4.17. Concentración de SSTLM y SSSVLM.

Tabla 4.3. Concentraciones promedio de SSTLM y SSVLM.

FASES	SSTLM y SSVLM, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$								
	R1			R2			R3		
	SSTLM	SSVLM	SSFLM	SSTLM	SSVLM	SSFLM	SSTLM	SSVLM	SSFLM
Fase Aclimatación	5290	2720	2570	5394	2627	2767	4992	2754	2238
Desv. estándar	± 714	± 70	± 739	± 623	± 84	± 625	± 517	± 92	± 481
Fase I	6203	2763	3440	6218	2766	3453	6132	2736	3395
Desv. estándar	± 103	± 89	± 153	± 42	± 61	± 77	± 57	± 103	± 138
Fase II	6156	2692	3464	6193	2639	3554	6159	2582	3577
Desv. estándar	± 75	± 57	± 58	± 30	± 38	± 37	± 45	± 74	± 86
Fase III	6150	2548	3602	6152	2522	3630	6156	2499	3657
Desv. estándar	± 67	± 67	± 96	± 49	± 62	± 91	± 52	± 106	± 128

4.4.3 REMOCIÓN DEL NAFTALENO Y FENANTRENO

La concentración de naftaleno en el influente (agua sintética) fue de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante los 196 días de operación. En la Figura 4.18 se presentan las concentraciones de naftaleno durante las tres diferentes fases experimentales. Se observa una disminución de la concentración del naftaleno en el efluente en el R1 el cual se operó durante las tres fases experimentales con una F/M de $0.25 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSTLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, un TRH de 8 h y un TRC de 30 d. A partir del día 66 desde el arranque la concentración del naftaleno en el efluente del R1 ya era menor de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y a partir del día 165 ya no se detectaba naftaleno en el efluente ($< 10^{-5} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Los reactores R2 y R3 se operaron en las mismas condiciones que R1 durante la aclimatación y la Fase I. Se observa que la concentración del naftaleno en los efluentes de los tres reactores fue muy similar, excepto dos resultados obtenidos en el R2 del día 42 y 53 que fueron mayores que el resto de los datos registrados en esta fase.

En el día 71 se aumentó la F/M en R2 y R3 a $0.33 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSTLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, disminuyendo el TRH a 6h y el TRC a 21d, y se operó de esta manera por 58 días. Se observó un incremento de la concentración del naftaleno en el efluente de los dos reactores que casi no disminuyó en el transcurso de los 58 d. Las concentraciones promedio de naftaleno durante la segunda fase fueron de 6.4 y $5.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en los efluentes de R2 y R3, respectivamente. Durante los primeros días de la Fase III se observa una disminución adicional de la concentración del naftaleno en R2 y el día 136 se alcanza una concentración de $4.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, después de lo cual esta concentración se mantuvo hasta el final del experimento. En el día 129 se aumentó la F/M solo en R3 a $0.55 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSTLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, disminuyendo el TRH a 4h y el TRC a 12d. Se observó nuevamente un aumento en la concentración del efluente para naftaleno ($8.34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta fase tuvo una duración de 72 días. En el día 151 se alcanzó una concentración de naftaleno de $6.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la cual no cambió hasta el final de la fase de experimentación.

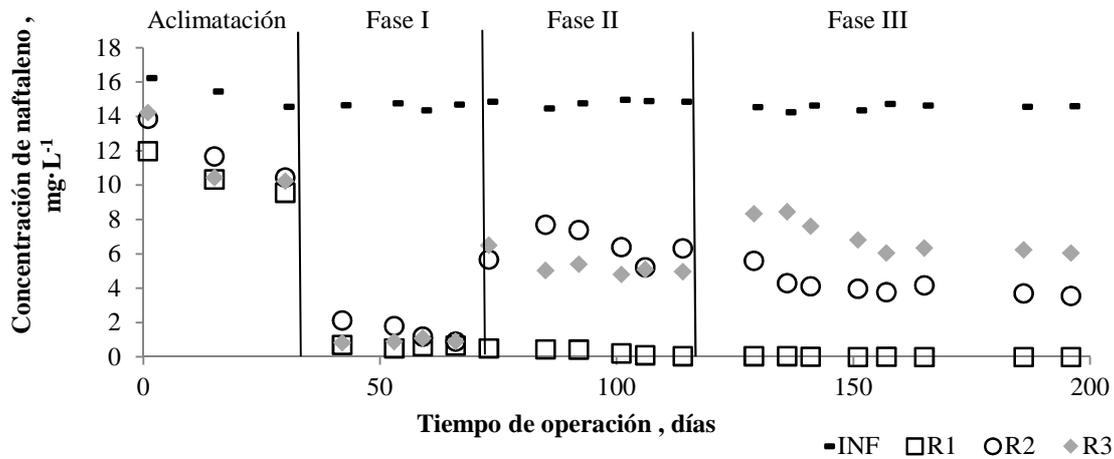


Figura 4.18. Concentración de naftaleno durante las diferentes fases de operación.

La concentración de fenantreno en el influente (agua sintética) fue de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante los 196 días de operación. En la Figura 4.19 se presentan las concentraciones de fenantreno durante las tres diferentes fases experimentales. Se observa una disminución de la concentración del fenantreno en el efluente en R1 el cual se operó durante las tres fases experimentales con una F/M de $0.25 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSTLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, un TRH de 8 h y un TRC de 30 d. A partir del día 165 desde el arranque, la concentración de fenantreno en el efluente del R1 fue menor del límite de detección ($< 10^{-5} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Los reactores R2 y R3 se operaron en las mismas condiciones que R1 durante la aclimatación y la Fase I, la concentración promedio para estas fases fue de 0.07 y $0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenantreno, respectivamente. Durante el día 71 con el aumento de la F/M en R2 y R3 a $0.33 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSTLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, la concentración del fenantreno se incrementó también a 0.35 y 0.30 , respectivamente, y se mantuvo de esa manera durante los 58 días de operación de la Fase II, así como durante la Fase III en la cual el reactor R2 se operó de la misma manera que en la Fase II. El promedio de la concentración del fenantreno para la Fase III fue de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en R2. Al inicio de la Fase III se realizó un aumento de la carga a $0.55 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSTLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ solo en R3. La concentración de fenantreno en el efluente se incrementó ligeramente y se mantuvo así durante los dos meses de operación de la Fase III. El promedio de la concentración del fenantreno en esta fase fue de $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

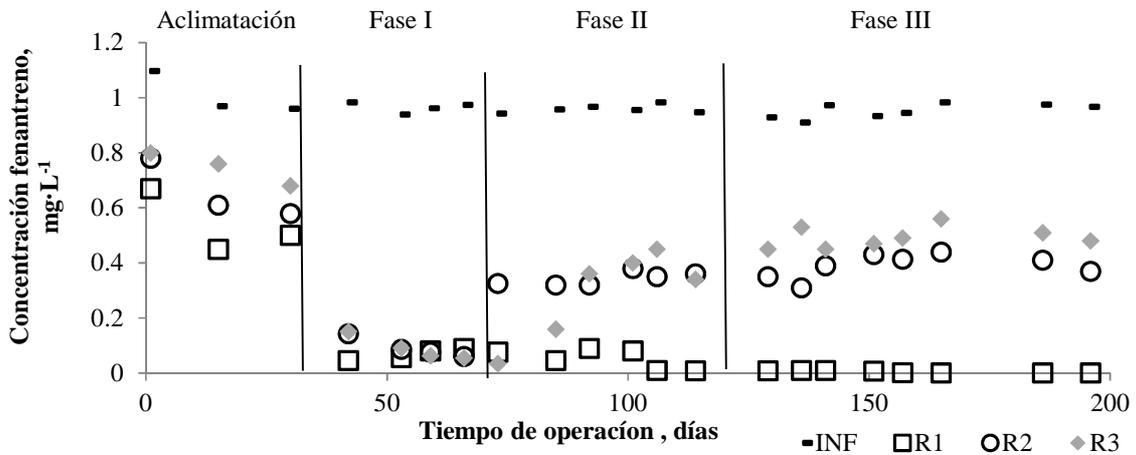


Figura 4.19. Concentración de fenantreno durante las diferentes fases de operación.

Las remociones de naftaleno y fenantreno en los tres reactores se presentan en las Figuras 4.20, 4.21, y 4.22. Se observa que en el reactor R1, el cual se operó con una F/M de 0.25 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, un TRH de 8 h y TRC de 30 d durante las tres fases (Figura 4.20), se obtuvo una remoción de 99% de ambos compuestos después de 106 días de operación y una completa remoción después de 165 días de operación.

El incremento de las remociones de naftaleno y fenantreno en el reactor R2 durante la Fase I fue ligeramente más lento que el observado en R1, pero en la última semana de esta fase se alcanzaron remociones similares a las obtenidas en R1 de 91-95% (Figura 4.21). Después del incremento de la carga orgánica se observa la disminución de las remociones en un 47% para naftaleno y en un 32% para fenantreno. Este reactor se operó con la carga de 0.33 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, TRH de 6 h y TRC de 21 d durante las Fases II y III. En la Figura 4.21 se observa que la remoción del naftaleno aumentó durante el período de la Fase II y después se estabilizó en 72% alcanzando al final de la Fase III un 76% de remoción. Para el caso de fenantreno no hubo incremento de la remoción siendo el promedio de la remoción de 65% durante el período de la Fase II el cual disminuyó a 60% durante la Fase III.

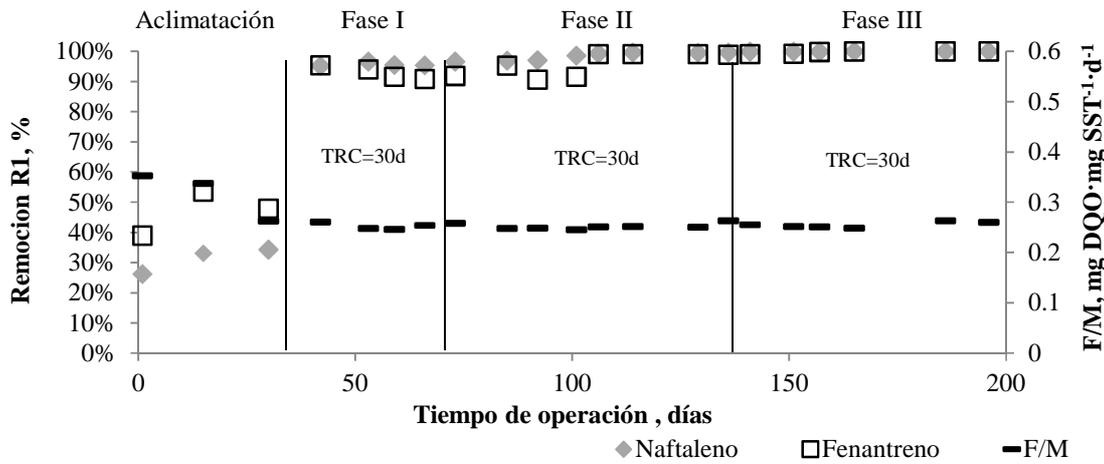


Figura 4.20. Remoción naftaleno y fenantreno en R1.

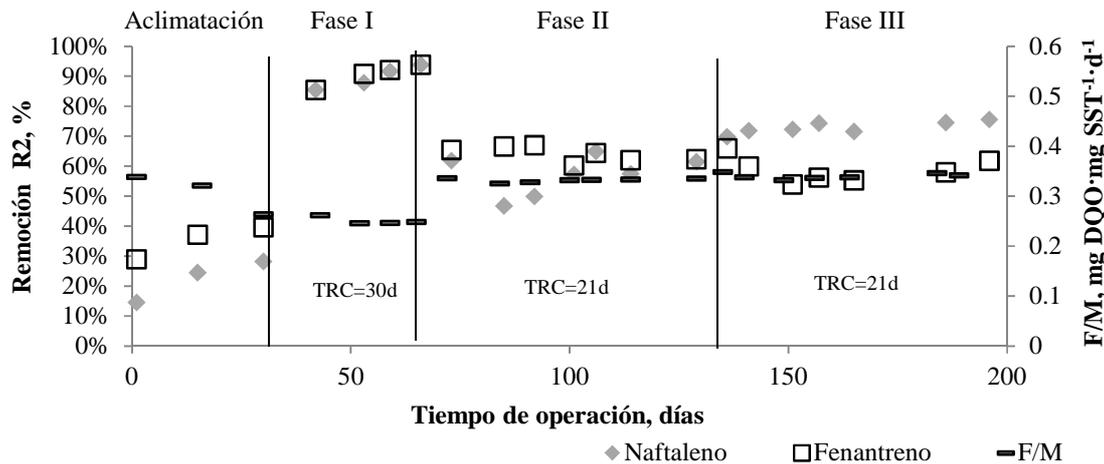


Figura 4.21. Remoción de naftaleno y fenantreno en R2.

En el R3 se utilizaron diferentes cargas orgánicas en cada fase. En la Fase I con una F/M de $0.25 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSTLM}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ al igual que en el R1 y R2 la remoción de ambos compuestos llegó hasta 94% (Figura 4.22). Para la Fase II se aumentó la F/M a $0.33 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSTLM}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ y se observó que la remoción del naftaleno disminuyó en un 28% y la de fenantreno en un 21%. Fue ligeramente menor la disminución de la remoción con el cambio de la carga en R3 que en R2. La remoción de naftaleno fue aumentando durante el período de la Fase II desde 56 hasta 68%, valor similar al obtenido al final de la Fase II en R2. Por lo tanto, la remoción de fenantreno no aumentó, conservándose alrededor de 65%, de forma muy similar a lo observado en esta fase en R2. En la Fase III nuevamente se aumentó la F/M a $0.5 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSTLM}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ y nuevamente se observó una disminución en un 21% para naftaleno y en un 12% para fenantreno con respecto a las remociones

logradas en la fase anterior. La remoción de naftaleno aumentó desde 41 hasta 59% en el día 157 desde el arranque conservándose así hasta el final de la Fase II. La remoción del fenantreno no aumentó y su promedio para esta fase fue de 50%.

En la Figura 4.23 se presentan las remociones de naftaleno y fenantreno logradas en las diferentes condiciones de operación. La completa remoción de naftaleno y fenantreno se logró en los BRM con la menor carga orgánica, de $0.25 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSTLM}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, y con los mayores TRH de 8 h y TRC de 30 d. El incremento de la carga orgánica y la disminución de los tiempos de retención celular y de residencia hidráulica provocaron grandes disminuciones de la eficiencia de remoción de ambos compuestos. Las disminuciones fueron mayores para el caso de fenantreno, en cuyo caso el aumento de la carga al doble provocó una disminución a la mitad de la remoción.

Los resultados obtenidos en esta investigación indicaron que con los reactores BRM se pueden lograr altas remociones de naftaleno y fenantreno y que en determinadas condiciones de operación se puede alcanzar su completa remoción sin que los compuestos se acumulen en la biomasa. Estos resultados son mejores comparados con las remociones reportadas hasta el momento. Por ejemplo, Fantone *et al.* (2011) obtuvo remociones de naftaleno y fenantreno de 40-60% utilizando lodos activados y BRM; Guerrero y Rodriguez (2005) determinaron una remoción de fenantreno de 32% utilizando plantas *Cyperus elegans*; Marchal *et al.* (2013) reportan remociones de fenantreno hasta 85% por medio de adsorción con carbón activado; Boving y Zhang (2004) obtuvieron remociones de HAP hasta 90% en columnas de fibras de madera.

En un estudio realizado por Buitrón y Capdeville (1993) utilizando un reactor secuencial intermitente con biomasa suspendida, con TRS de 15 días y ciclos de aireación entre 2.8 y 8 h dependiendo de la concentración inicial la cual fue de $5\text{-}26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, se obtuvieron remociones de naftaleno de 99%. En este estudio se obtuvieron remociones similares del naftaleno con TRS de 30 d y TRH de 8 horas. En el estudio de Buitrón y Capdeville (1993) se encontró que el 27% de la concentración inicial del naftaleno se mineralizó a CO_2 , el 4% fue transformado a productos metabólicos y el resto fue transformado en biomasa. El segundo compuesto estudiado en Buitrón y Capdeville (1993) fue el hexadecano el cual se removió al 95%. En la presente investigación el segundo compuesto estudiado fue el fenantreno lográndose su completa remoción en el BRM.

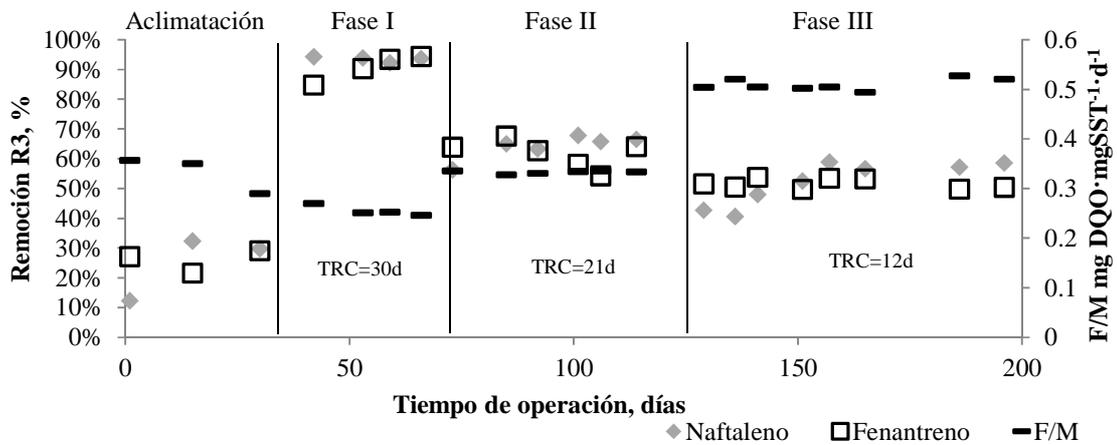


Figura 4.22. Remoción naftaleno y fenantreno en R3.

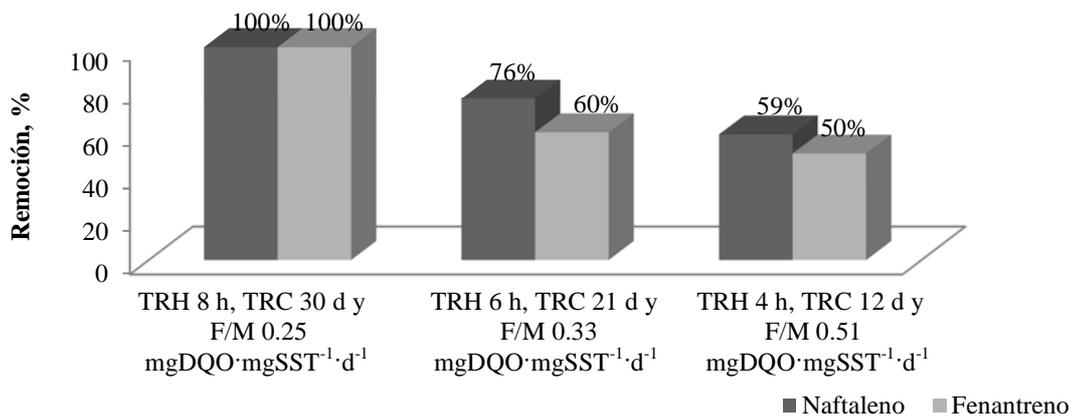


Figura 4.23. Remociones de naftaleno y fenantreno en las diferentes condiciones de operación.

4.4.4 SEGUIMIENTO DEL NITRÓGENO EN EL SISTEMA

Se dio seguimiento a la presencia de nitratos (N-NO_3), nitritos (N-NO_2), nitrógeno amoniacal (N-NH_4) y nitrógeno total (NT) en el sistema. La disminución de la concentración del N-NH_4 en R1, se observó 18 días posteriores al arranque de la operación del sistema y al inicio de la Fase I las concentraciones fueron menores a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentraciones menores de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se obtuvieron también y durante el resto del período experimental (Figura 4.24a), siendo el promedio de $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Un incremento de la concentración de los nitratos en el efluente se observó a partir del día 18, el aumento de los nitratos está relacionado con la oxidación biológica del N-NH_4 . Este hecho generó un aumento progresivo de los nitratos y al mismo tiempo una disminución en N-NH_4 indicando un proceso de nitrificación del sistema. La concentración promedio de los nitratos en la Fase I fue de $6.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este promedio se mantuvo hasta el final del experimento. La concentración de los nitritos se mantenía menor de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante todo el período experimental. A partir del día 20 desde el arranque se observó una disminución del NT, la cual se puede atribuir a bioasimilación por parte de las bacterias y a una desnitrificación. La concentración del NT llegó a un valor de $8.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el inicio de la primera fase experimental y se mantuvo entre 8 y $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta el final del experimento.

En R2 la concentración del N-NH_4 disminuyó durante la aclimatación llegando a concentraciones menores de $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al inicio de la Fase I (Figura 4.24b). En la Fase II y III la concentración promedio se mantuvo menor de $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los nitratos se comportaron inversamente proporcionales al N-NH_4 , llegando a $6.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al inicio de la Fase I y manteniéndose así durante toda la Fase I. Los nitritos durante esta fase fueron alrededor de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Estos resultados son muy similares a los obtenidos en el reactor R1. También se observó disminución en la concentración del NT la cual empezó desde la Fase de aclimatación y durante la Fase I se mantuvo entre 8.2 y $8.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Al inicio de la Fase II se aumentó la carga orgánica y de nitrógeno al reactor. Esto no provocó aumento de la concentración de N-NH_4 pero se observó un incremento en la concentración de nitritos que duró casi 1.5 meses después del aumento de la carga llegando hasta una concentración de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ el día 113 desde el arranque, después de lo cual los nitritos disminuyeron ligeramente y el promedio calculado durante el período correspondiente a la Fase III fue de $2.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En la Fase II se observó un ligero aumento de la concentración de los nitratos de 7 a $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, también aumentó significativamente la concentración del NT, desde 8 hasta $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Es decir, el aumento de la carga orgánica perjudicó ligeramente el proceso de nitrificación, pero sobre todo la desnitrificación en el reactor R2. Como ya se mencionó este reactor se siguió operando con la misma carga durante el período de la Fase III. En la Figura 4.24b se observa que con el transcurso del tiempo de operación y durante el período de la Fase III la concentración del N-NH_4 se mantuvo entre 0.3 y $1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, disminuyeron los nitritos, siendo su promedio de $2.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los nitratos se incrementaron ligeramente entre los días 128 y 142, después de lo cual disminuyeron, siendo el promedio de los

nitratos en la Fase III de $8.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El NT disminuyó durante el período de la Fase III, lo cual indica un fortalecimiento del proceso de desnitrificación en el reactor. El promedio del NT en la Fase III fue de $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ligeramente mayor que el determinado en R1.

En R3 la concentración del N-NH_4 disminuyó durante la aclimatación de la manera similar a lo observado en R1 y R2 llegando a una concentración de $1.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al inicio de la Fase I (Figura 4.24c). Las concentraciones de N-NH_4 , N-NO_2 , N-NO_3 y NT determinados en el R3 durante la primera fase experimental fueron muy similares a las obtenidas en R1 y R2. Los promedios fueron de 1.0, 0.9, 6.5 y $8.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Con el incremento de la carga orgánica y de nitrógeno al iniciar la Fase II, al igual que lo observado en el reactor R2, subió la concentración de nitritos, nitratos y nitrógeno total. El N-NH_4 se mantuvo alrededor de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los nitritos aumentaron hasta $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en un mes de operación con la carga más alta, después empezaron a disminuir ligeramente llegando hasta $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al final de la Fase II. Los nitratos se mantuvieron alrededor de $11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la Fase II. Igual que en el reactor R2, al incrementar la carga orgánica en la Fase II subió la concentración del NT de 8 a $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Es decir, en el R3 se observó la misma afectación de los procesos de nitrificación y desnitrificación que en R2. Al inicio de la Fase III en R3 se realizó otro aumento de la carga. Como se puede observar en la Figura 4.24c, esta vez no hubo repercusiones significativos en el proceso, solo que los nitritos no disminuyeron como en el R2 sino que se mantuvieron alrededor de $3.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El promedio de los nitratos en la Fase III fue de $10.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mayor que el determinado en el R2 pero similar al promedio en R3 durante la Fase II. El promedio de NT en el reactor R3 durante la Fase III se calculó de $15.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, similar al obtenido en la Fase II.

Las remociones del N-NH_4 obtenidas en los tres reactores se presentan en la Figura 4.25. Se observa el incremento paulatino de la remoción durante la fase de aclimatación en los tres reactores. Las remociones promedio en el R1 fueron de 97, 96 y 98% en las Fases I, II y III, respectivamente. Las remociones promedio en R2 fueron de 96% durante las Fases I y II y de 97% en la Fase III. Las remociones promedio en R3 fueron de 96% en todas las fases. No hubo ningún efecto de los incrementos de F/M sobre la remoción del N-NH_4 .

En la Figura 4.26 se presenta la remoción del NT en las tres diferentes fases de operación en cada uno de los reactores. Durante la aclimatación y Fase I la cual corresponde a una F/M de $0.25 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSST}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ se puede observar que para los tres reactores la remoción es similar, en promedio en la Fase I se obtuvieron remociones de 71% en R1, R2 y R3. En la Fase II con el aumento de la carga orgánica en R2 y R3 se observó un decremento en la remoción del NT en un 10% para R2 y un 20% para R3, lo cual se puede atribuir al aumento de la carga orgánica ya que en el R1 no se modificó la F/M y la remoción se mantuvo (70%). En la Fase III solo se aumentó la F/M en el R3 ($0.5 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSTLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$). De manera que, la remoción de NT se mantuvo en 50% a pesar del aumento de la carga orgánica.

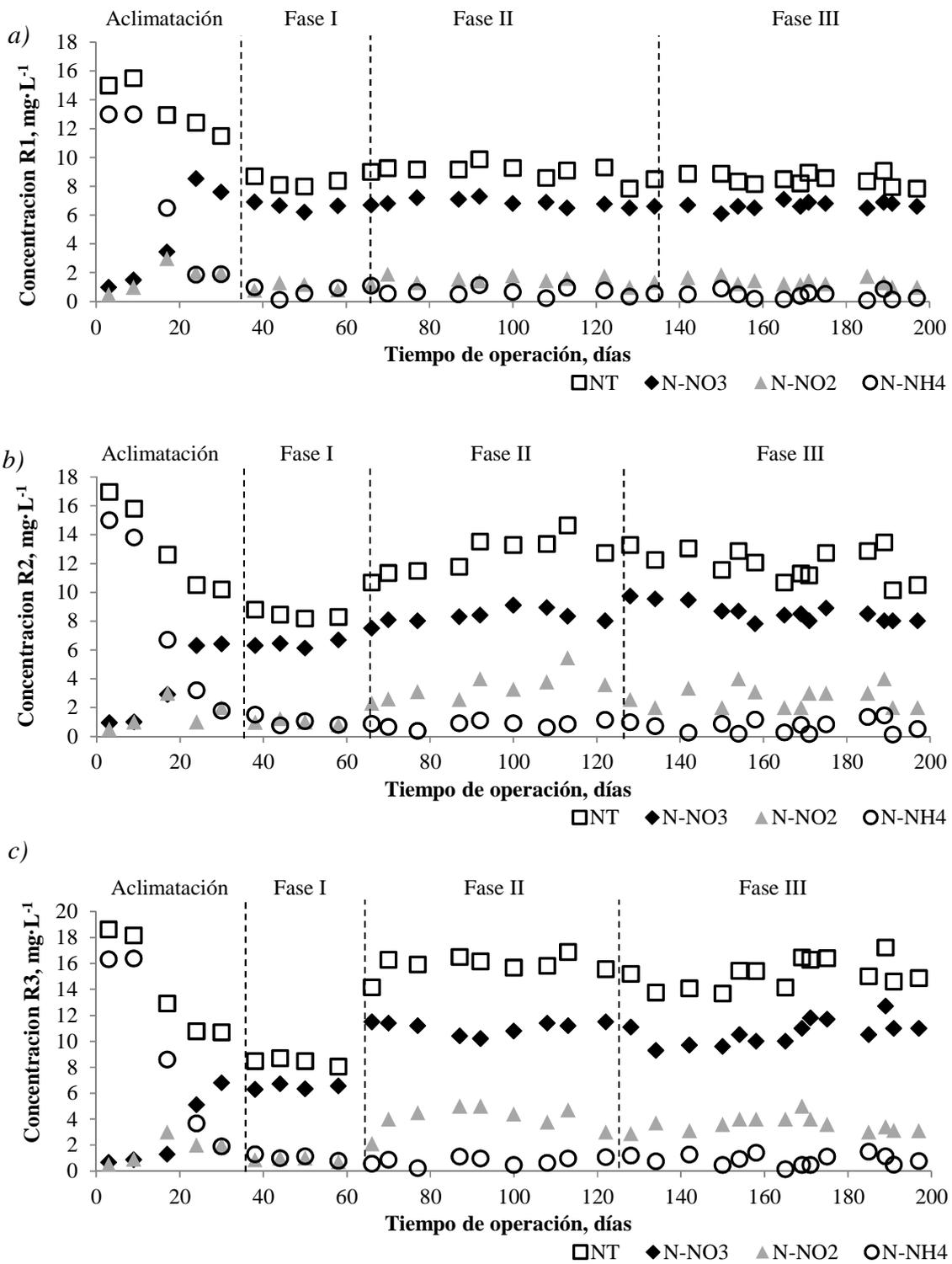


Figura 4.24. Seguimiento del nitrógeno durante la operación del sistema.

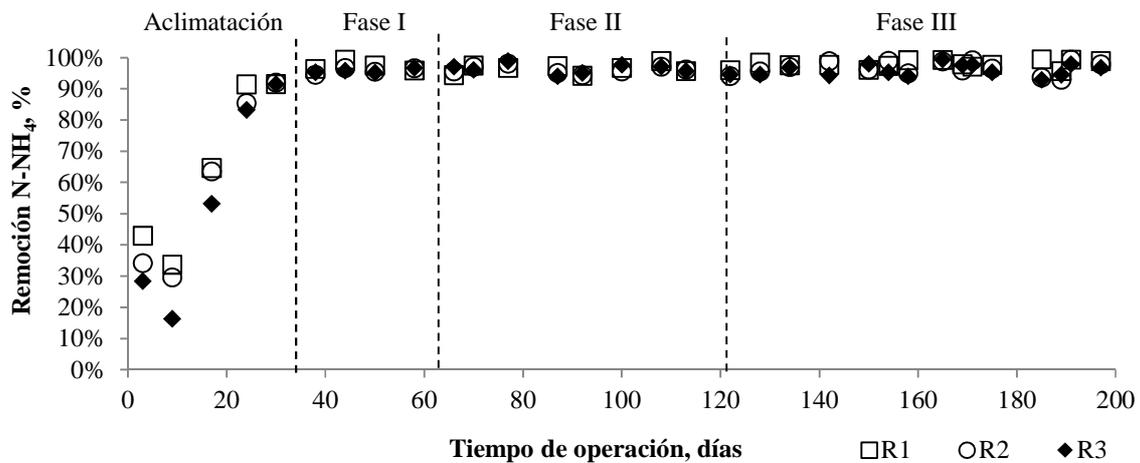


Figura 4.25. Remoción de NH_4 durante la operación del sistema.

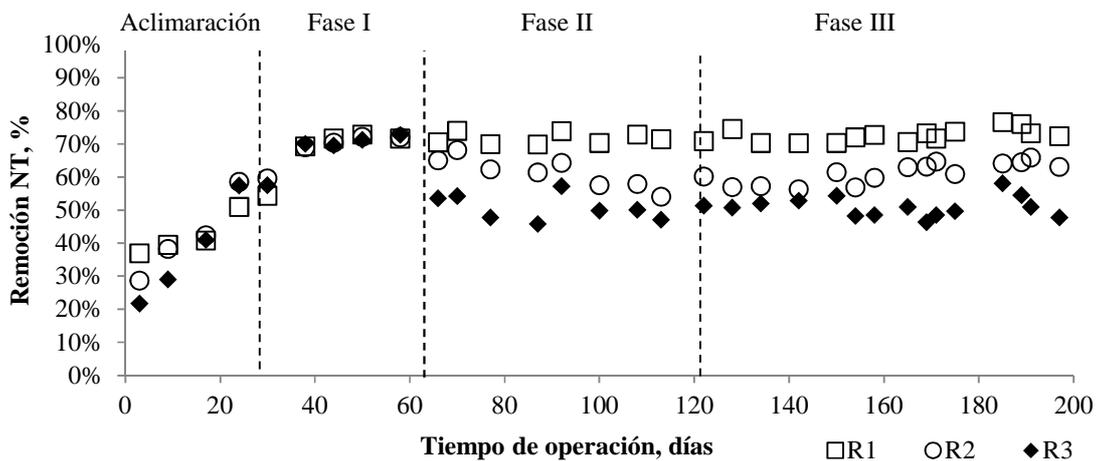


Figura 4.26. Remoción de NT durante la operación del sistema.

El balance del N-NH_4 se presenta en la Tabla 4.4. Se calculó teóricamente el N-NH_4 requerido para el crecimiento de los microorganismos (N-NH_4 bioasimilado). Se observa que 24-30% del N-NH_4 removido se utiliza por los microorganismos para su crecimiento y el resto del N-NH_4 está disponible para la nitrificación. La remoción del NT fue de 70% en el R1, significa que alrededor de unos 40% se deben a nitrificación-desnitrificación. En R2 y R3 la remoción atribuida a estos procesos fue de 25-30%.

La tasa de nitrificación se calculó primero con base en la cantidad de N-NO_3 y N-NO_2 determinados en el efluente de los reactores (Tabla 4.5). Se observa que en el reactor R1 se obtuvo la misma tasa de nitrificación durante toda la operación del sistema. En R2 y R3, reactores en los cuales se aumentó la carga orgánica y de nitrógeno en las Fases II y III se

observó aumento de las tasas de nitrificación. Las tasas de nitrificación promedio en R2 y R3 durante la Fase I fueron de $0.004 \text{ mgNO}_2+\text{NO}_3 \cdot \text{mgSST} \cdot \text{d}^{-1}$ y aumentaron 2-2.5 veces en la Fase II. En R2 la tasa de nitrificación promedio calculada para la Fase III se conservó similar a la determinada en la fase anterior, pero en R3 aumentó a $0.014 \text{ mgNO}_2+\text{NO}_3 \cdot \text{mgSST} \cdot \text{d}^{-1}$ lo cual se atribuye al aumento de la carga que se practicó solo en este reactor durante la Fase III. Esta última tasa es similar a la obtenida por Meng *et al.* (2008) que reportan tasas de nitrificación de $0.013\text{-}0.040 \text{ gN} \cdot \text{gSSLM}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ en un BRM operado con aguas residuales municipales.

Se determinó la tasa de remoción de N-NH_4 (Tabla 4.5) la cual es 1.5-2.5 veces mayor que la tasa de nitrificación calculada con base en la cantidad de N-NO_3 y N-NO_2 determinados en el efluente de los reactores. En la Tabla 4.4 se observa también que la tasa de nitrificación calculada con base en los nitratos y nitritos es mayor a la obtenida con base en el N-NH_4 susceptible a nitrificación durante las fases de aclimatación en los tres reactores. Por lo tanto, durante la Fase I en los tres reactores la tasa de nitrificación calculada con base en el N-NH_4 susceptible a nitrificación es mayor que la tasa determinada con los nitratos, lo cual significa que en los reactores tuvo lugar el proceso de desnitrificación. En la Fase II sucedió lo mismo solo en R1 pero en R2 y R3 los valores fueron muy similares, lo cual significa que disminuyó la desnitrificación. En la Fase III y R1, donde se mantenía la misma carga orgánica, sucedió lo observado en las fases anteriores, es decir se mantenía el mismo nivel de desnitrificación. Sin embargo en R2 y R3, igual que en la Fase II se presentó afectación del proceso de desnitrificación.

Tabla 4.4. Balance de nitrógeno durante las diferentes fases experimentales.

Fase	$\text{N-NH}_4, \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$				N-NH_4 removido, $\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$			N-NH_4 bioasimilado, $\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$			N-NH_4 susceptible a nitrificación, $\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	Inf	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Aclimatación	21.02	7.25	8.09	9.37	13.77	12.93	11.65	10.48	10.50	10.89	3.29	2.43	0.76
Fase I	24.57	0.67	1.03	1.05	23.90	23.54	23.52	5.98	5.99	5.96	17.92	17.55	17.55
Fase II	20.62	0.74	0.83	0.76	19.88	19.79	19.86	5.96	5.49	5.50	13.92	14.30	14.36
Fase III	22.27	0.44	0.69	0.86	21.83	21.58	21.41	5.19	4.98	5.48	16.64	16.60	15.92

Tabla 4.5. Comparación de la tasa de nitrificación y la tasa de remoción del N-NH₄.

Fases	Tasa de nitrificación (con base en N-NO ₃ ⁻ +N-NO ₂ ⁻), mg(N- NO ₃ ⁻ +N-NO ₂ ⁻) ·mgSSLM ⁻¹ ·d ⁻¹			Tasa de remoción del N-NH ₄ , mgN- NH ₄ ·mgSSLM ⁻¹ ·d ⁻¹			Tasa de nitrificación (N-NH ₄ susceptible a nitrificación), mgN- NH ₄ ·mgSSLM ⁻¹ ·d ⁻¹		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Aclimatación	0.003	0.003	0.003	0.008	0.007	0.007	0.0024	0.0024	0.0014
Fase I	0.004	0.004	0.004	0.011	0.011	0.012	0.0086	0.0084	0.0086
Fase II	0.004	0.008	0.010	0.010	0.013	0.013	0.0068	0.0092	0.0093
Fase III	0.004	0.007	0.014	0.011	0.014	0.021	0.0065	0.0086	0.0123

La mayor tasa de nitrificación se determinó aplicando la mayor carga orgánica, de 0.5 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, mayor carga de N-NH₄, de 0.022 mgN-NH₄·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹ y el menor TRC, de 15 d, siendo la concentración de los SSLM de 6,000 mg·L⁻¹ (Fase III, R3). Por el contrario, la menor tasa de nitrificación se presentó con la menor carga orgánica de 0.25 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, menor carga de N-NH₄, de 0.01 mgN-NH₄·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹ y el mayor TRC de 30 d, siendo la concentración de los SSLM de 6,000 mg·L⁻¹. Se sabe que la tasa de nitrificación disminuye con la disminución del TRC debido a la pérdida parcial de los microorganismos nitrificantes que ocurre en estas condiciones (Cicek *et al.*, 1998). Sin embargo, la tendencia observada en este trabajo es contraria a la reportada por Cicek *et al.* (1998) y se puede atribuir a las variaciones simultánea de las cargas orgánicas y de nitrógeno que se realizaron en los reactores, durante las diferentes fases de operación.

En la Figura 4.27 y 4.28 se observan las correlaciones entre las tasas de remoción del naftaleno y fenantreno, y las tasas de nitrificación. La tasa de remoción del naftaleno fue mayor que el fenantreno aplicando las tres diferentes cargas orgánicas utilizadas. Por lo tanto, para ambos compuestos la tasa remoción de fenantreno y naftaleno aumentaron con el aumento de la tasa de nitrificación. Esto indica que la nitrificación en los reactores favorece la remoción de ambos compuestos. La mayor tasa de remoción del naftaleno y fenantreno y la mayor tasa de nitrificación se presentó con TRC de 13 días, SSTLM de 6,000 mg·L⁻¹ y la mayor carga orgánica (0.5 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹), la cual corresponde a la mayor carga de nitrógeno (0.03 mgN-NH₄ mgSSTLM⁻¹ d⁻¹).

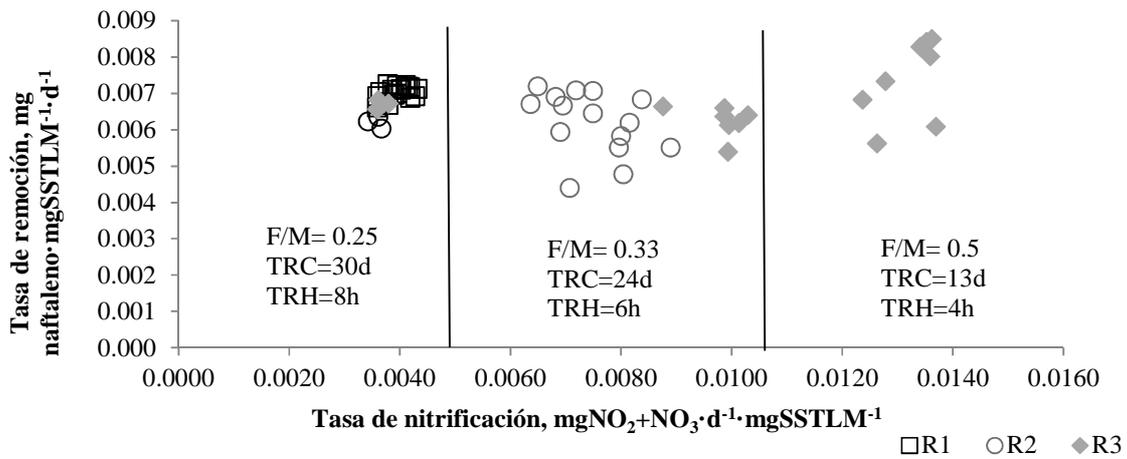


Figura 4.27. Tasa de remoción del naftaleno.

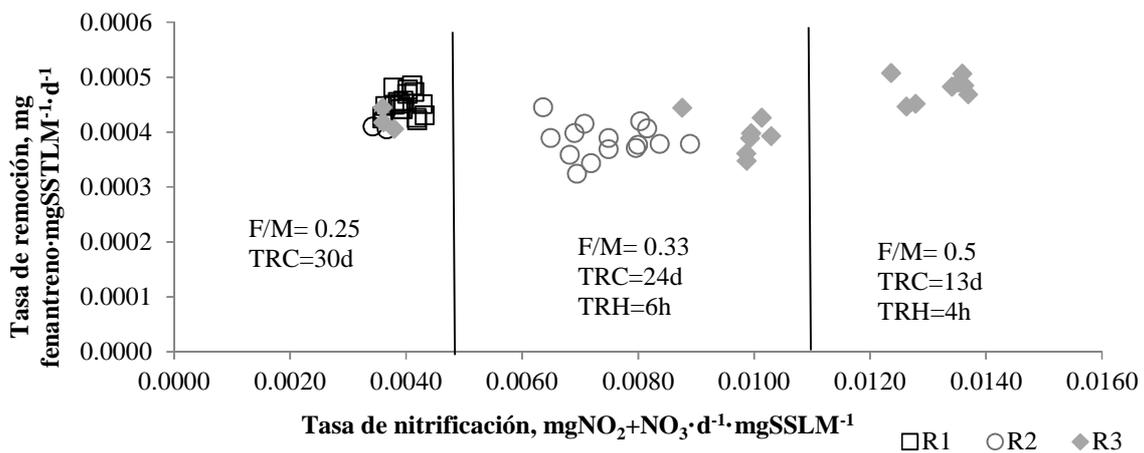


Figura 4.28. Tasa de remoción del fenantreno.

4.4.5 SEGUIMIENTO DE LA TEMPERATURA Y pH

En la figura 4.29 se ilustra la variación de la temperatura y en la figura 4.30 la variación de los valores de pH durante las tres fases experimentales del período de evaluación. Se observa que durante la Fase I hubo una disminución ligera de la temperatura en los reactores pero el pH se mantuvo sin variaciones significativas. La temperatura promedio en los tres reactores fue de $22.4 \pm 0.33^{\circ}\text{C}$ y el pH promedio de 7.1 ± 0.06 . Durante la Fase II la temperatura aumentó de nuevo. Para esta fase la temperatura promedio se calculó de $22.9 \pm 0.88^{\circ}\text{C}$ y el pH promedio de 7.1 ± 0.05 . Durante la Fase III no hubo variaciones sustanciales ni de la temperatura, ni del pH y los promedios fueron de $24.6 \pm 0.21^{\circ}\text{C}$ y 7.1 ± 0.05 , respectivamente. La variación de temperatura entre 21 y 25 °C no afectó la degradación del naftaleno y fenantreno; ya que como podemos observar durante los últimos

días de la Fase I se tenía una temperatura aproximada de 22 °C y un porcentaje de remoción mayor del 90% tanto de naftaleno como de fenantreno; de igual forma, se obtuvieron los mismos porcentajes de remoción de nuestros compuestos en estudio en la Fase II pero con una temperatura aproximadamente de 25°C.

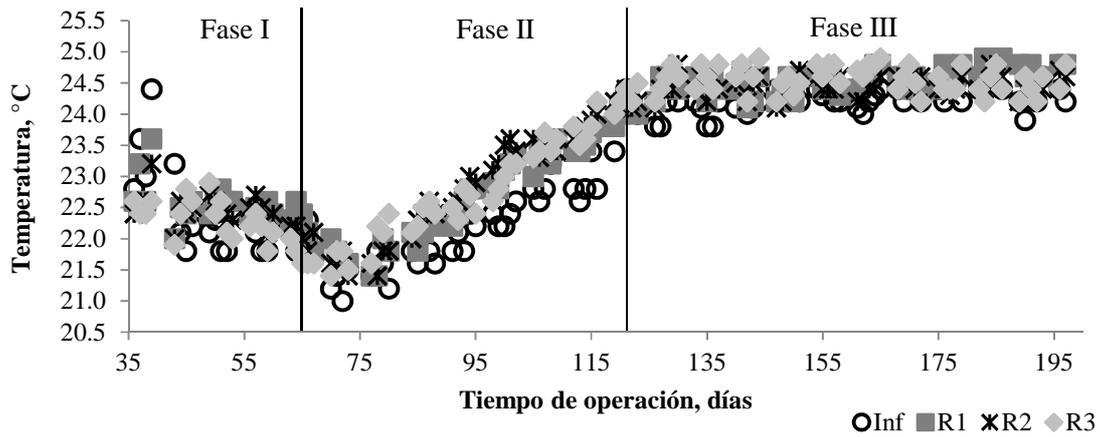


Figura 4.29. Temperatura durante la operación del sistema.

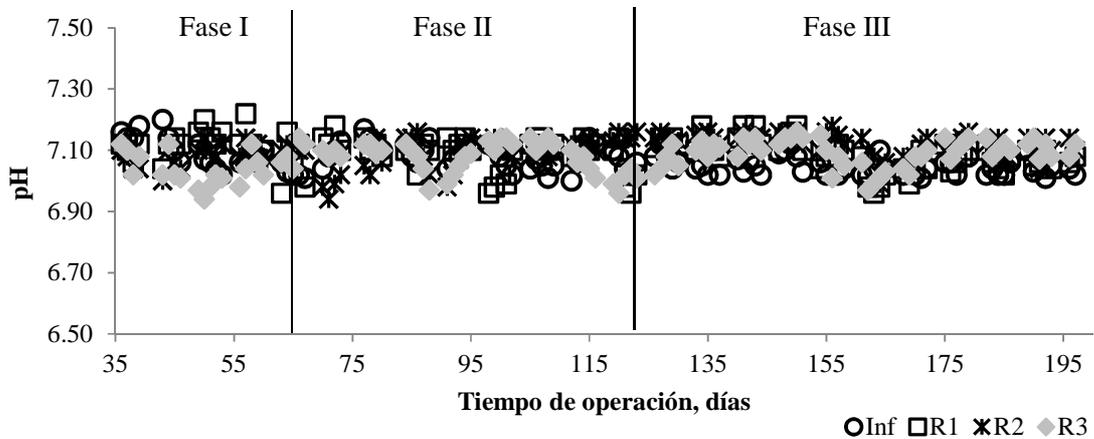


Figura 4.30. Variación del pH durante la operación del sistema.

4.4.6 CONCENTRACIÓN DE NAFTALENO Y FENANTRENO EN LA BIOMASA.

En la Figura 4.31 se presentan las concentraciones de naftaleno obtenidas en la biomasa. Se observa que durante los primeros 30 días de operación con una carga de $0.25 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSST}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ en los tres reactores (correspondiente a la fase de aclimatación) la concentración de naftaleno en la biomasa disminuyó desde 0.87, 0.94 y 0.91 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en

R1, R2 y R3, respectivamente, en el día 1 hasta 0.22, 0.09 y 0.15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente, en el día 30. Se calculó que la desviación estándar de los resultados obtenidos en los reactores operados en las mismas condiciones durante este período fue desde 0.04 hasta 0.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Posteriormente se aumentó la carga orgánica en R2 y R3, pero como se puede observar en la Figura 4.31, en el día 42 la concentración disminuyó aún más hasta 0.034, 0.028 y 0.031 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en R1, R2 y R3, respectivamente, y a partir del día 43 las concentraciones determinadas estuvieron debajo del límite de detección (0.010 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los tres reactores hasta el fin de la experimentación, sin notarse diferencia alguna al incrementar las cargas orgánicas en R2 y R3.

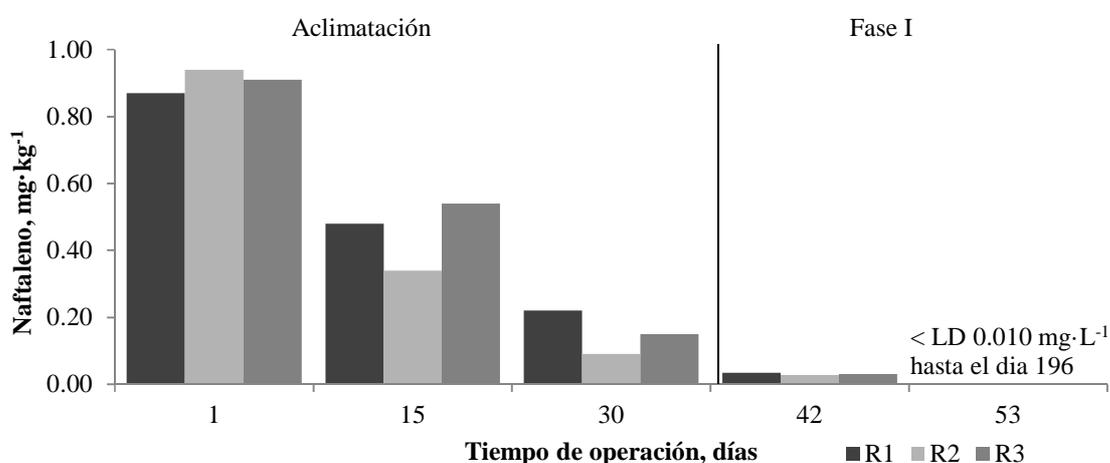


Figura 4.31. Concentración de naftaleno en la biomasa.

En la Figura 4.32 se presentan las concentraciones de fenantreno en la biomasa durante la operación del sistema. Durante la aclimatación con una carga orgánica de $0.25 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSST}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ se observó una disminución de la concentración del fenantreno en la biomasa, desde 0.8 hasta 0.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Se calculó que la desviación estándar de los resultados obtenidos en los reactores operados en las mismas condiciones durante este período fue desde 0.04 hasta 0.06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

En la Figura 4.32 se observa que la concentración del fenantreno durante el período de la Fase I ya no disminuyó comparada con la concentración que se había alcanzado el día 30 desde el arranque. Inclusive los días 59 y 66 se observó un aumento de la concentración. El promedio de la concentración del fenantreno durante la Fase I fue de $0.40 \pm 0.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. En la Fase II se observó una ligera disminución y el promedio para esta fase fue de $0.33 \pm 0.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. En el período de la Fase III el contenido de fenantreno en la biomasa bajó y la concentración promedio fué $0.23 \pm 0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

En el reactor R1 la carga de $0.25 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSTLM}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, obtuvo una remoción completa de naftaleno pero no así de fenantreno. Mientras que el naftaleno no se detectaba en la biomasa del R1 a partir del día 53, en el caso del fenantreno quedó una pequeña concentración de este compuesto desde el inicio hasta el final del experimento. Esto indica que el fenantreno es más difícil de biodegradar comparado con el naftaleno y para evitar su presencia en la biomasa se necesitaría probar con tiempos de retención celular mayores de 30d en los reactores.

Durante la Fase I los tres reactores se operaron con la misma carga. Si se comparan los resultados de la concentración del fenantreno en la biomasa obtenidos el mismo día desde el arranque en los tres reactores se obtienen desviaciones estándar entre 0.03 y $0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Las concentraciones promedio de fenantreno durante la Fase I se determinaron de $0.31 \pm 0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en el R2 y $0.28 \pm 0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en el R3. Se puede decir que la diferencia entre los promedios en R1, R2 y R3 no es estadísticamente significativa por lo cual el contenido de fenantreno en la biomasa de los tres reactores fue igual.

Durante la Fase II en los reactores R2 y R3 se aplicó una carga orgánica de $0.33 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSTLM}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, mayor que la evaluada en la Fase I. A pesar de esto, como se observa en la Figura 4.32, no hubo aumento de la concentración del fenantreno en la biomasa. Los promedios en R2 y R3 son muy similares entre sí, de $0.25 \pm 0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $0.24 \pm 0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Los valores de los promedios son ligeramente menores comparados con los obtenidos en la Fase I en estos mismos reactores, pero la diferencia no es estadísticamente significativa.

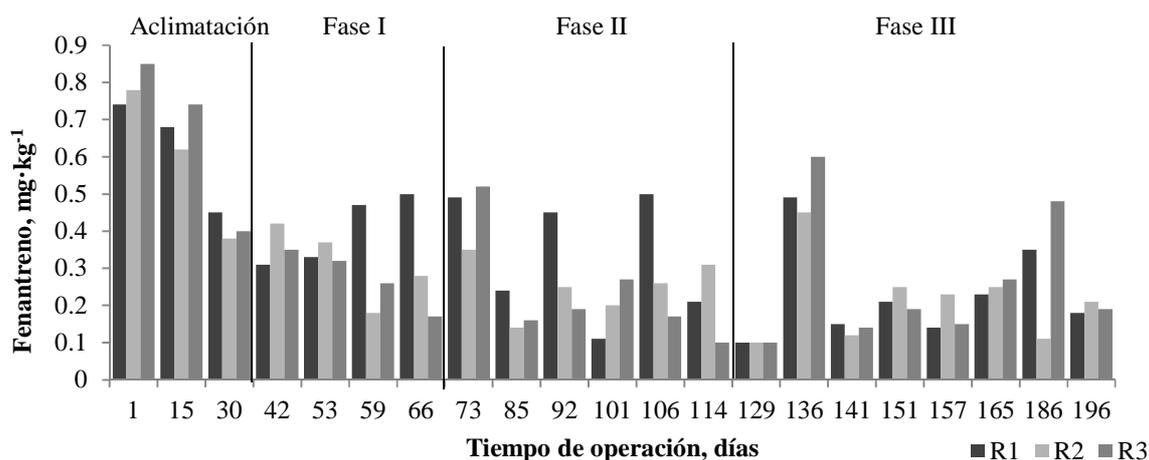


Figura 4.32. Concentración de fenantreno en la biomasa.

Durante la Fase III el reactor R2 se operó con la misma carga orgánica que la aplicada en la fase anterior. El promedio de la concentración del fenantreno en la biomasa de R2 durante Fase III fue de $0.22 \pm 0.11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, es decir no hubo un cambio significativo en el contenido de fenantreno durante las tres fases de operación de este reactor.

Durante la Fase III al reactor R3 se le aplicó una carga mayor, de $0.51 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSTLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, pero a pesar de esto no se observó un incremento sustancial en la concentración de fenantreno en la biomasa. El promedio calculado en R3 durante la Fase III es de $0.27 \pm 0.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, similar a los promedios de Fase I y II de $0.28 \pm 0.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $0.24 \pm 0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. Estos resultados indican que el aumento de las cargas orgánicas y la reducción de los TRH y TRC no provocaron aumentos del contenido de fenantreno en los reactores.

4.5 CINÉTICAS DE REMOCIÓN EN BATCH

Los análisis de naftaleno y fenantreno se realizaron tanto en muestras líquidas del reactor, como en muestras de la biomasa. En la Figura 4.33 y 4.34 se muestran las concentraciones determinadas en diferentes tiempos a lo largo del experimento. Se observa que la concentración de los dos compuestos en muestras líquidas disminuye paulatinamente llegando prácticamente a cero en el minuto 405 desde el inicio del experimento. En la biomasa se observó un incremento de las concentraciones de naftaleno y fenantreno que llegan a su máxima concentración en 1 hora, después las concentraciones de ambos compuestos empiezan a disminuir. En el caso de naftaleno se observó que este compuesto ya no se detectó en la biomasa en el minuto 405 desde el arranque y hasta el final del experimento excepto en el caso de la muestra correspondiente al tiempo de 705 min en la cual se determinó una concentración de $0.09 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. El resultado obtenido en este experimento es congruente con el resultado obtenido durante la operación de los tres BRM en la biomasa de los cuales no se detectó naftaleno a partir del día 53 desde el arranque del experimento. El seguimiento del fenantreno durante los experimentos para determinar la cinética indicó que a partir del minuto 60, cuando se presentó la máxima concentración de fenantreno en la biomasa, después su cantidad empezó a disminuir pero hasta el final del experimento (1425 minutos de duración) quedó en la biomasa una pequeña cantidad del compuesto de $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Este resultado es también congruente con el obtenido durante la operación de los tres BRM en la biomasa de los cuales se detectaba alrededor de $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de fenantreno durante toda la experimentación, incluyendo el R1 (TRH=8 h) en el cual en la fase líquida se logró la completa remoción de fenantreno durante la Fase 3 de la operación.

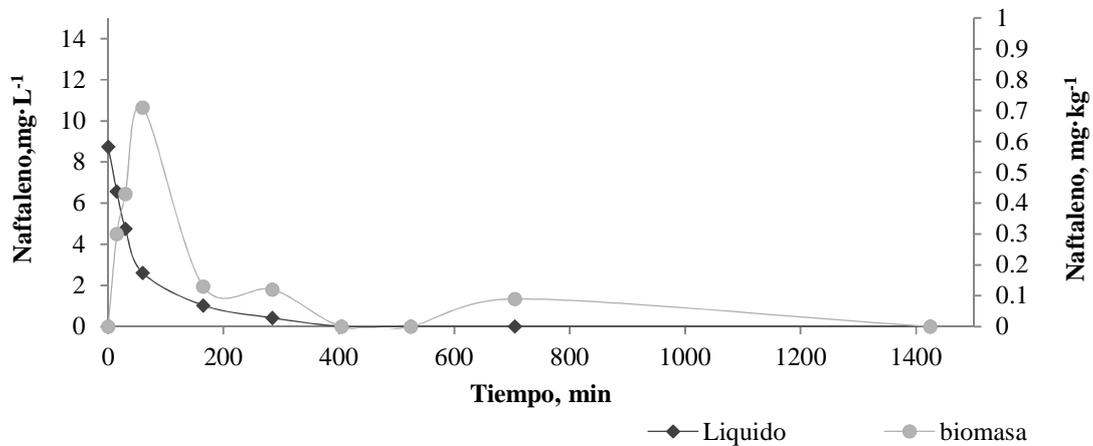


Figura 4.33. Concentración del naftaleno a través del tiempo.

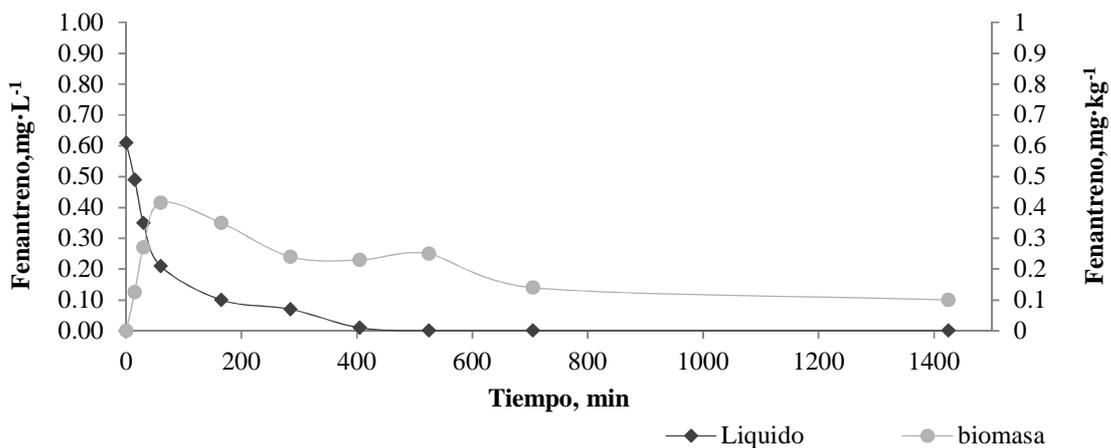


Figura 4.34. Concentración de fenantreno a través del tiempo durante las cinéticas de remoción.

Realizando un balance de masa para los dos compuestos en fase líquida y en la biomasa, se determinó la remoción atribuida a adsorción y a biodegradación. Estos resultados se presentan en las Figuras 4.35 y 4.36. Se observa que una remoción de más de 95% de naftaleno se logró en 5 h y una remoción completa en 7 h, y que la remoción es básicamente por biodegradación. Durante la primera hora se observó retención de naftaleno en la biomasa equivalente a un 10% de remoción, sin embargo, la cantidad retenida disminuyó paulatinamente y naftaleno no fue detectado a los 7 h. Esto significa que la remoción del naftaleno fue básicamente por biodegradación.

Para el fenantreno, como se puede observar en la Figura 4.36, durante los primeros 60 min se logró un 65% de remoción en la fase líquida pero esta fue debido a su adsorción en la

biomasa. El incremento posterior de la remoción se debe a la biodegradación. En 5 h se logró un 88% de remoción de fenantreno, en 7 h se alcanzó 98% y en 9 h se llegó a 99.8% correspondiente a una pequeña concentración de fenantreno de $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ que se mantuvo en la fase líquida hasta el final del experimento. La contribución del proceso de adsorción en la remoción del naftaleno de la fase líquida fue relativamente alta: de 38% a los 5 h, de 36% a los 7 h, y de 39% a las 9 h. Después de este tiempo la contribución empieza a disminuir llegando a 16% en un tiempo de 24 h. Con base en estos resultados se puede afirmar que la remoción de fenantreno fue mayormente por degradación pero con una alta contribución del proceso de adsorción.

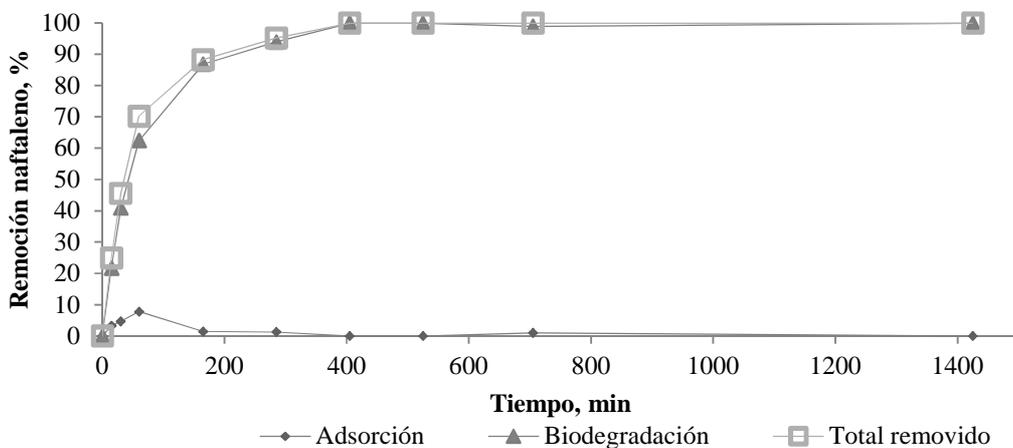


Figura 4.35. Remoción del naftaleno durante las cinéticas de degradación.

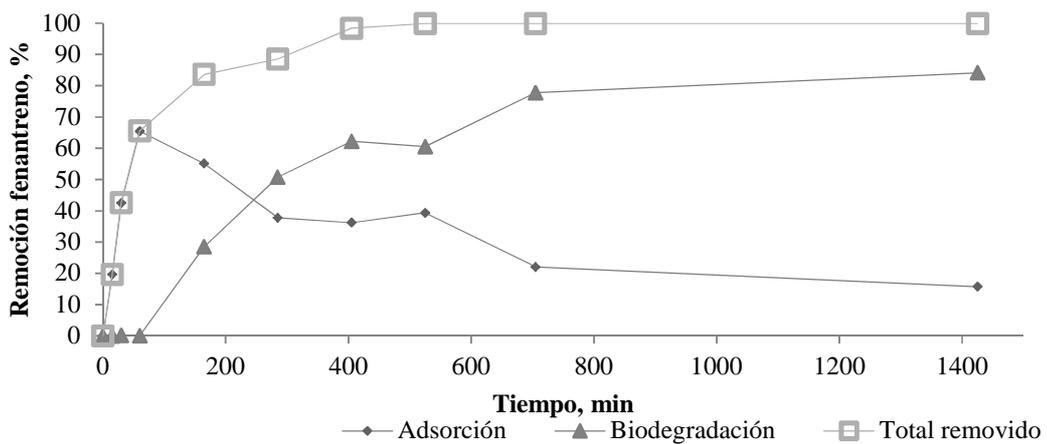


Figura 4.36. Remoción del fenantreno durante las cinéticas de degradación.

Con base en los resultados de la cinética se calcularon las tasas de remoción de naftaleno y fenantreno durante el experimento (Figuras 4.37 y 4.38).

La tasa de adsorción fue de $0.059 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ y la de biodegradación de $0.057 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0.059 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). La tasa de adsorción y biodegradación para el fenantreno fueron de $0.0045 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ y $0.0043 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0.0045 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) respectivamente.

La tasa por biodegradación del naftaleno se muestran en la Figura 4.37 y Anexo I, donde en los primeros minutos de la prueba (60 min) se presentan los resultados más altos de la tasa entre 0.11 y $0.15 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, después de este tiempo se observa que la tasa empieza a disminuir paulatinamente con el tiempo, encontrando en un tiempo de 3 h una tasa de $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ y $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ en un tiempo de 12 h hasta el término del experimento. Esta tendencia de igual forma se presenta con el fenantreno (Figura 4.38 y Anexo II), donde las mayores tasas de biodegradación obtenidas se encuentran en los primeros tiempos de la prueba entre 0.009 y $0.007 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, pero después de este tiempo la tasa empieza a disminuir encontrando en un tiempo de 9 h una tasa se encuentra de $0.001 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Al término de la cinética se alcanza una tasa de biodegradación del fenantreno de $0.0004 \text{ mg}\cdot\text{kgSSTLM}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

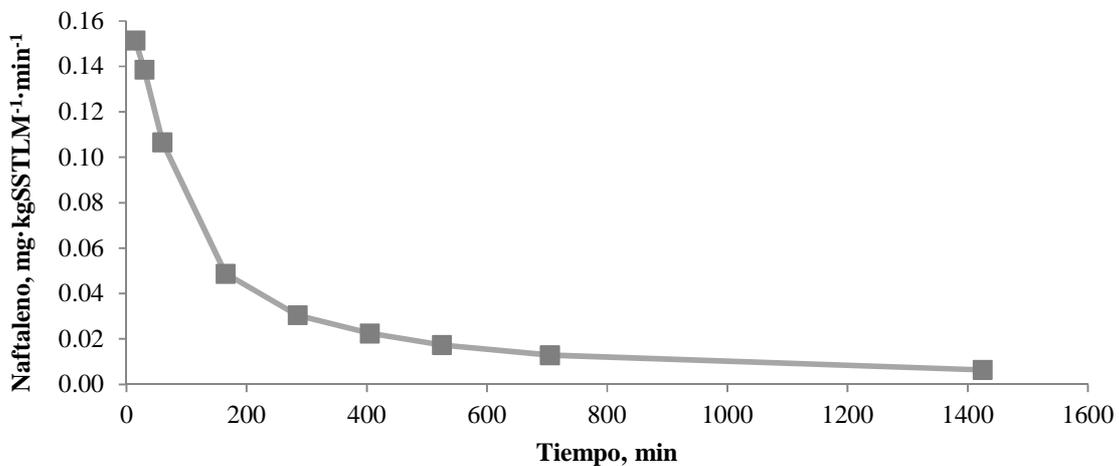


Figura 4.37. Tasa de remoción del naftaleno

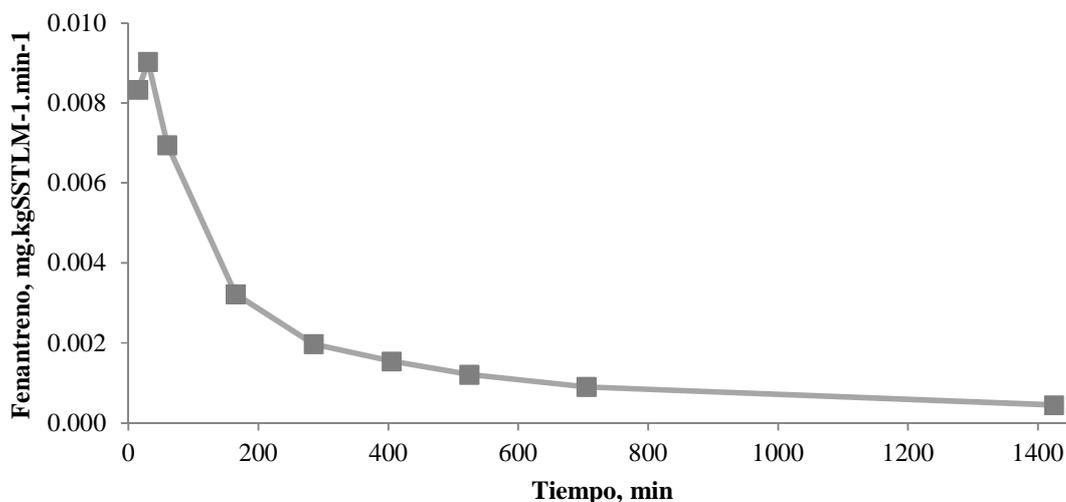


Figura 4.38. Tasa de remoción del fenantreno

En la Tabla 4.6 se presenta un resumen de las tasas de adsorción y biodegradación de naftaleno y fenantreno obtenidos durante las pruebas en batch. De acuerdo a estos resultados, el naftaleno fue el compuesto más biodegradable, por el contrario el fenantreno presenta una adsorción a la biomasa.

Tabla 4.6. Tasas de biodegradación y adsorción de naftaleno y fenantreno.

Compuesto	Remoción total, %	Remoción por biodegradación, %	Tasa de biodegradación, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	Remoción por adsorción, %	Tasa de adsorción, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Naftaleno	100	100	0.0057	0	0.0059
Fenantreno	100	84	0.004	15	0.004

Se utilizaron los modelos cinéticos de orden cero, primer orden, pseudo primer orden y el modelo de Monod para determinar la constante de reacción o velocidad de remoción k de cada HAP.

La forma básica de las ecuaciones para el modelado de biodegradación incluye un parámetro cinético, la concentración de microcontaminantes disuelto (el sustrato), y la concentración de biomasa, que es capaz de convertir este sustrato. Por lo general, las cinéticas más utilizadas son de primer orden (Byrns, 2001; Boeije *et al.*, 1998) o pseudo primer orden (Monteith *et al.*, 1995; Melcer *et al.*, 1994; Cowan *et al.*, 1993; Govind *et al.*, 1991). El término de orden cero indica que la velocidad de reacción es independiente de la concentración del contaminante, mientras que la de primer orden se refiere a que la

velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del compuesto. El término pseudo se refiere a que la concentración del sustrato es proporcional a la concentración de la biomasa X_{SST} , el cual se asume que es constante para cinéticas de corto tiempo (Joss *et al.*, 2006). El modelo de Monod tiene una forma hiperbólica en la que la tasa de eliminación tiende a un valor de saturación y representa la transición entre una reacción de orden cero y una reacción de primer orden.

Se graficaron los datos experimentales de S vs t para aplicar el modelo de orden cero y para el modelo de primer orden los datos de $\ln(S/S_0)$ vs t . En la Figura 4.39 y 4.40 se presentan los gráficos de las cinéticas de biodegradación de naftaleno y fenantreno mediante estos modelos cinéticos. La Figura 4.39 muestra el modelo cinético de orden cero. Los datos fueron ajustados a una regresión lineal obteniendo valores de R^2 de 0.97 para ambos compuestos. Los modelos cinéticos de primer orden y pseudo primer orden se muestran en la Figura 4.40, obteniendo valores de R^2 tanto para naftaleno como para fenantreno de 0.99. Para la determinación de los coeficientes cinéticos tanto de orden cero como de primer y pseudo primer orden. La velocidad de remoción k de naftaleno y fenantreno en los modelos de orden cero y primer orden fue la pendiente de cada reacción.

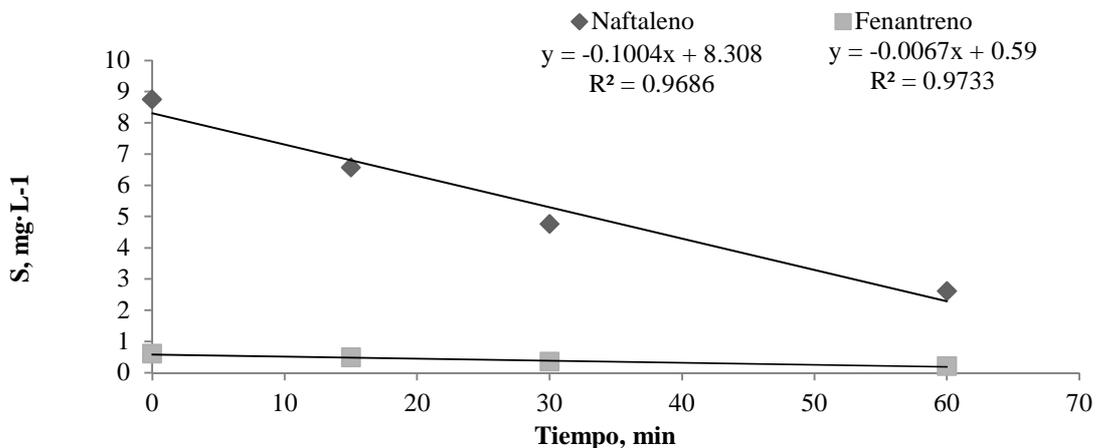


Figura 4.39. Modelo cinético de orden cero.

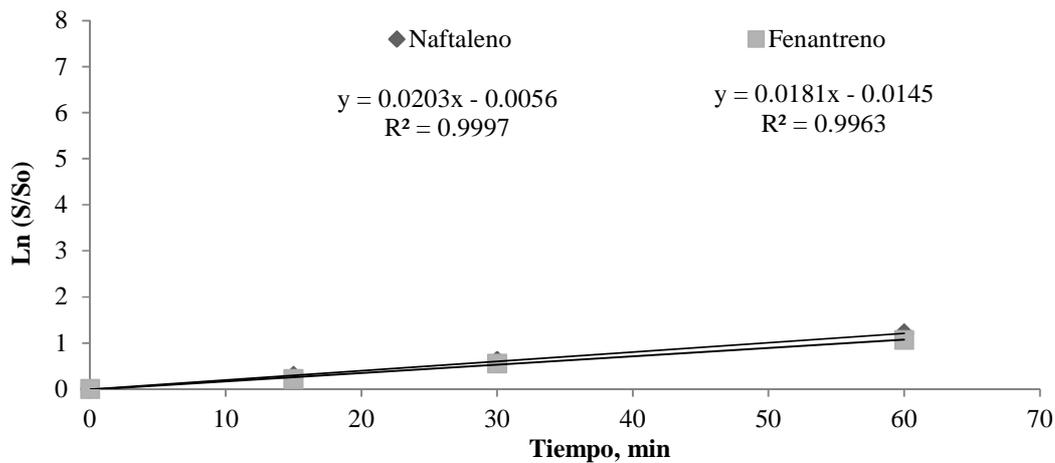


Figura 4.40. Modelo cinético de primer orden y pseudo primer orden.

La velocidad a la cual el sustrato es consumido está relacionada con la velocidad de crecimiento microbiano. La ecuación que mejor describe este comportamiento es el modelo cinético de Monod, la cual representa la relación entre la velocidad de crecimiento de microorganismos y la concentración del sustrato que ocupa para su crecimiento. Con más alimento o sustrato el crecimiento es más rápido hasta llegar a una tasa de crecimiento máximo (Clara *et al.*, 2005).

En la Figura 4.41 se presenta la cinética para el naftaleno y fenantreno aplicando la ecuación Monod para la determinación de los parámetros cinéticos μ_{max} y K_s . Se graficaron los datos de $1/(-dS/dt)$ vs $1/S$, para obtener la constante de reacción k . Se observa que el valor de R^2 fue de 0.94 y 0.98 para el naftaleno y fenantreno respectivamente.

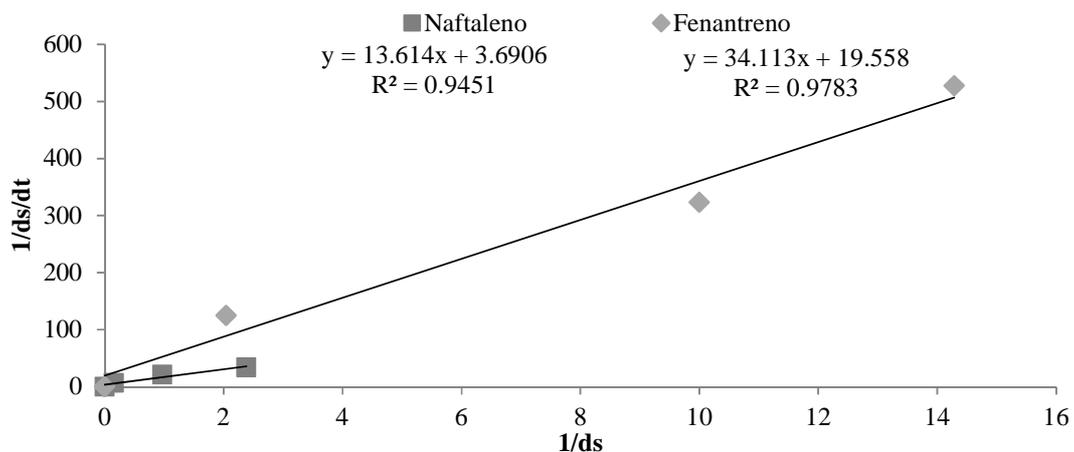


Figura 4.41. Modelo cinético de Monod

En la Figura 4.42 se presenta la cinética de reacción aplicando un modelo exponencial. Se muestra que el naftaleno se ajusta perfectamente a este modelo con un orden de 0.013 obteniendo una R^2 de 0.96, para el fenantreno al aplicar el modelo exponencial se obtuvo una R^2 de 0.94 con un orden de 0.011.

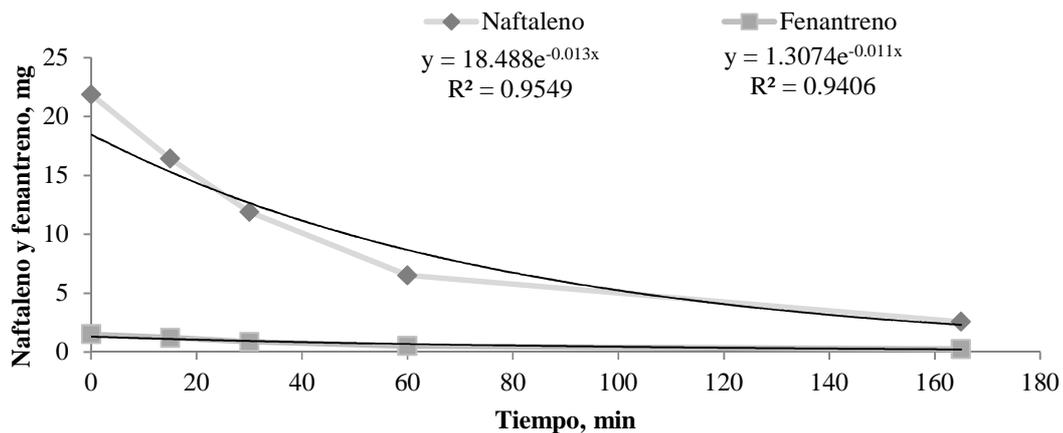


Figura 4.42. Modelo exponencial.

Los resultados al aplicar los diferentes modelos cinéticos mostraron que las cinéticas de remoción de naftaleno y fenantreno se ajustaron a los modelos de primer orden, pseudo primer orden y Monod. En la tabla 4.7 se presentan los valores de las velocidades de remoción de naftaleno y fenantreno obtenidas mediante la aplicación de los diferentes modelos cinéticos. En el caso del método de primer orden el naftaleno y fenantreno presentaron una k de 10.7 y 9.5 d^{-1} , respectivamente.

De acuerdo con lo reportado por Joss *et al.* (2006) al realizar cinéticas de biodegradación con biomasa de sistemas MBR y de lodos activados, estableció diferentes clases de compuestos con respecto a su susceptibilidad hacia la degradación biológica: compuestos con $K < 0.1 \text{ L} \cdot \text{gSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ solo presentan un 10% de remoción por biodegradación, compuestos con $0.1 < K < 10 \text{ L} \cdot \text{gSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ son parcialmente removidos y compuestos con $K > 10 \text{ L} \cdot \text{gSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ presentan una remoción del 90% por biodegradación.

Con respecto a las velocidades obtenidas para naftaleno y fenantreno de $8.2 \text{ L} \cdot \text{gSST}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ y $7.3 \text{ L} \cdot \text{gSST}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, se puede decir que estos compuestos son removidos en su mayoría por biodegradación. Los valores μ_{\max} y K_s indicaron que el naftaleno es el HAP que presentó mayor afinidad con la biomasa y por consiguiente más fácil de remover en comparación con el fenantreno. Los parámetros cinéticos μ_{\max} y K_s se encontraron dentro de los valores típicos reportados en los sistemas MBR de 3 a 13.5 d^{-1} (Judd, 2006).

Tabla 4.7 Velocidades obtenidas en las diferentes cinéticas aplicadas.

HAP	Orden cero	Primer orden	Pseudo primer orden	Monod		Exponencial	
	$g \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$	d^{-1}	$L \cdot g_{SST}^{-1} \cdot d^{-1}$	μ_{max}, d^{-1}	$K_s, g \cdot L^{-1}$	$g \cdot d^{-1}$	$g \cdot d^{-1}$
Naftaleno	52.7 ($R^2=0.97$)	10.7 ($R^2=0.99$)	8.2 ($R^2=0.99$)	0.27 ($R^2=0.94$)	3.7	18.48 ($R^2=0.95$) n=0.013	-
Fenantreno	3.5 ($R^2=0.97$)	9.5 ($R^2=0.99$)	7.3 ($R^2=0.99$)	0.05 ($R^2=0.98$)	667.2	-	1.31 ($R^2=0.94$) n=0.011

5. CONCLUSIONES

El biorreactor con membrana sumergida utilizado para el tratamiento de agua con presencia de naftaleno y fenantreno en concentraciones de 15 y 1 mg·L⁻¹ respectivamente, permite lograr la remoción completa de estos compuestos aplicando una carga orgánica de 0.25 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, tiempo de residencia hidráulica de 8 h y tiempo de retención celular en los reactores de 30 días, siendo la concentración de la biomasa de 6,000 mg·L⁻¹. En estas condiciones de operación se obtiene una biomasa libre de naftaleno, pero en la biomasa queda fenantreno en una concentración másica de 0.23±0.13 μg·gSST⁻¹. La remoción de DQO obtenida en el biorreactor con membrana sumergida fue de 99%, la de N-NH₄ fue de 98% y la de NT fue de 70%.

El aumento de la carga orgánica y la disminución de los tiempos de residencia hidráulica y de retención celular en los reactores causan una disminución de las eficiencias de remoción de naftaleno y fenantreno. La afectación de la remoción es más grande para el fenantreno el cual es más difícil de biodegradar que el naftaleno. Con una carga orgánica de 0.33 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, tiempo de residencia hidráulica de 6h y tiempo de retención celular de 21d la remoción de naftaleno se redujo a 76% y la de fenantreno a 60%. Con una carga orgánica de 0.51 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, tiempo de residencia hidráulica de 4h y tiempo de retención celular de 12d la remoción de naftaleno se redujo a 59% y la de fenantreno a solo 50%.

El aumento de la carga orgánica y la disminución de los tiempos de residencia hidráulica y de retención celular en los reactores no afectaron las remociones de DQO y N-NH₄, pero sí perjudicaron el proceso de desnitrificación reduciendo la remoción del NT a un 50%.

El aumento de la carga orgánica y la disminución de los tiempos de residencia hidráulica y de retención celular en los reactores no causan acumulación de naftaleno y fenantreno en la biomasa, por lo cual se puede concluir que la remoción de estos compuestos en los biorreactores con membrana es por biodegradación y no por adsorción. El aumento de la tasa de nitrificación en los biorreactores con membrana permite aumentar la tasa de remoción del naftaleno y fenantreno.

De acuerdo a los resultados obtenidos se determinó que las mejores condiciones para operar los BRM son cuando se tiene una F/M de 0.25 mgDQO·mgSSTLM⁻¹·d⁻¹, TRH de 8 h y TRC de 30 días, ya que se puede obtener una remoción completa de naftaleno y fenantreno.

Los resultados de pruebas abióticas realizadas en los reactores indican remociones muy pequeñas de naftaleno y fenantreno (máximo de 1.4%) por adsorción en las membranas y en las paredes de los reactores. De este porcentaje solo 0.4-0.8% se atribuye a adsorción en las membranas. La presencia de oligoelementos tiene un efecto muy pequeño sobre la

adsorción de los compuestos naftaleno y fenantreno, tanto en las membranas, como en las paredes de los reactores.

Con base en los resultados de las pruebas realizadas para obtener las cinéticas de remoción de naftaleno y fenantreno, en las cuales se determinaron sus concentraciones en fase líquida y sólida, se puede concluir que ambos compuestos son removidos por biodegradación. En el caso de naftaleno no hay contribución significativa de la adsorción, mientras que para el fenantreno la contribución de la adsorción es relativamente alta, de 17-39%. Los resultados de las cinéticas se ajustaron al modelo de primer orden con una R^2 de 0.99 para ambos compuestos y una velocidad de reacción (k) de 10.7 y 9.5 d^{-1} para naftaleno y fenantreno, respectivamente. Sin embargo, el fenantreno también se ajustó al modelo de monod presentado una R^2 de 0.98.

ANEXOS

Anexo I. Tasa de biodegradación del naftaleno.

Tiempo min	Naftaleno		Removido mg·L ⁻¹	Cantidad de naftaleno		Removido En el líquido mg	Porcentajes de remoción			Tasas	
	En la biomasa	En el líquido		En la biomasa	En el líquido		Total removido	Adsorción	Biodegradación	mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹	mg·kgSSTLM ⁻¹ ·min ⁻¹
	mg·kg ⁻¹	mg·L ⁻¹		mg	mg						
0	0.00	8.75	0.00	0.00	21.88	0.00	0	0	0	0.00	0.00
15	0.30	6.57	2.18	0.72	16.43	5.45	24.9	3.3	21.6	0.15	0.15
30	0.43	4.76	3.99	1.03	11.90	9.98	45.6	4.7	40.9	0.13	0.14
60	0.71	2.61	6.14	1.70	6.53	15.35	70.2	7.8	62.4	0.10	0.11
165	0.13	1.03	7.72	0.31	2.58	19.30	88.2	1.4	86.8	0.05	0.05
285	0.12	0.42	8.33	0.29	1.05	20.83	95.2	1.3	93.9	0.03	0.03
405	0.00	0.01	8.74	0.00	0.03	21.85	99.9	0.0	99.9	0.02	0.02
525	0.00	0.01	8.74	0.00	0.03	21.85	99.9	0.0	99.9	0.02	0.02
705	0.09	0.01	8.74	0.22	0.03	21.85	99.9	1.0	98.9	0.01	0.01
1425	0.00	0.01	8.74	0.00	0.03	21.85	99.9	0	99.9	0.01	0.01

Anexo II. Tasa de biodegradación del fenantreno.

Tiempo min	Fenantreno		removido mg·L ⁻¹	Cantidad de fenantreno		Removido En el líquido mg	Porcentajes de remoción			Tasas de remoción	
	En la biomasa	En el líquido		En la biomasa	En el líquido		Total removido	Adsorción	Biodegradación	mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹	mg·kgSSTLM ⁻¹ ·min ⁻¹
	mg·kg ⁻¹	mg·L ⁻¹		mg	mg						
0	0.00	0.61	0.00	0.00	1.53	0.00	0.0	0.0	0.0	0.000	0.000
15	0.13	0.49	0.12	0.30	1.23	0.30	19.7	19.7	0.0	0.008	0.008
30	0.27	0.35	0.26	0.65	0.88	0.65	42.6	42.5	0.1	0.009	0.009
60	0.42	0.21	0.40	1.00	0.53	1.00	65.6	65.5	0.1	0.007	0.007
165	0.35	0.10	0.51	0.84	0.25	1.28	83.6	55.1	28.5	0.003	0.003
285	0.24	0.07	0.54	0.58	0.18	1.35	88.5	37.8	50.8	0.002	0.002
405	0.23	0.01	0.60	0.55	0.03	1.50	98.4	36.2	62.2	0.001	0.002
525	0.25	0.001	0.61	0.60	0.003	1.52	99.8	39.3	60.5	0.001	0.001
705	0.14	0.001	0.61	0.34	0.003	1.52	99.8	22.0	77.8	0.001	0.001
1425	0.10	0.001	0.61	0.24	0.003	1.52	99.8	15.7	84.1	0.0004	0.0004

REFERENCIAS.

- Agencia Española de Seguridad Alimentaria. (2003). Informe sobre repercusiones del vertido del “Prestige” en la seguridad alimentaria Colección Informes Técnicos. Ministerio de Sanidad y consumo.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). (1995). Reseña toxicológica de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública. 487p.
- Agudo, A. (2009). Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) acercamiento asu problemática como riesgo laboral. Secretaria de Salud Laboral y Medio Ambiente. Ed. Comision Ejecutiva Confederal. Madrid, España.
- Antón, A., Lizaso, J. (2010). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Fundación Ibérica para la Seguridad Alimentaria. Madrid.
- Anyakora, C., Ogbeche, A., Palmer, P., Coker, H., Ukpo, G., & Ogah, C. (2005). GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. *Chemosphere*, 60, 990–997.
- APHA, AWWA, WEF. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition*, American Public Health Association, Washington, DC.
- Aravindakshan, J., Paquet, V., Gregory, M., Dufresne, J., Fournier, M., Marcogliese, J., Cyr, G. (2004). Consequences of xenoestrogen exposure on male reproductive function in spottail shiners (*Notropis hudsonius*). *Toxicology Science*. 78, 156–165.
- Arkoosh, M.R., Clemons, E., Myers, M., Casillas, E. (1994). Suppression of B-cell mediated immunity in juvenile Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) after exposure to either a polycyclic aromatic hydrocarbon or to polychlorinated biphenyls. *Immunopharmacology and Immunotoxicology*. 16, 293–314.
- Armendáriz, R., Marante, A., De la Torre, H. (2006). Hidrocarburos Aromáticos policíclicos (HAPs) en productos de la pesca: revisión. *Revista de Toxicología*. 23, 1-6.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry). (1995). Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. department of health and human services, Public Health Service, p.2.
- Avramova, T., Sotirova, A., Galabova, D., Karpenko, E., 2008. Effect of Triton X-100 and rhamnolipid PS-17 on the mineralization of phenanthrene by *Pseudomonas* sp cells. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 62, 415–420.
- Basu, K. y Saxena, J. (1978). Monitoring of polynuclear aromatic hydrocarbons in water: II. Extraction and recovery of six representative compounds with polyurethane foams. *Environmental Science and Technology*. 12, 791-795.
- Battistoni, P., Cola, E., Fantone, F., Bolzonella, D., Eusebi, A. (2007). Micropollutants Removal and operating strategies in Ultrafiltration membrane system for

- municipal wastewater treatment: preliminary results. *Industrial Engineering Chemical Research*. 46, 6716-6723.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garriegues, P., Sorbe, J., Burgeot, T., Bellico, J. (1998). Concentration of PAHs in various marine organism in relation to those in sediments and trophic level. *Marine Pollution Bulletin*. 36, 951-960.
- Beaman, R., Finch, R., Gardner, H., Hoffmann, F., Rosencrance, A., Zelikoff, T. (1999). Mammalian immunoassays for predicting the toxicity of malathion in a laboratory fish model. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*. 56, 523-542.
- Blanchard, M., Teil, J., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuil, M. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental Research*. 95, 184-197.
- Boffetta, P., Jourenkova, N., Gustavsson, P. (1997). Cancer Risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Cause control*. 8, 444-472.
- Boström, C., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyklund, T., Rannung, A., Törnqvist, M., Victorin, K., Westerholm, R. (2002). Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspective*. 110, 451-488.
- Boving, B. T., Zhang, W. (2004). Removal of aqueous-phase HAP's using aspen wood fibers. *Chemosphere* 54, 831-839.
- Buitrón, G., Capdeville, B. (1993) Uptake rate and mineralization of hexadecane and naphthalene by a mixed aerobic culture. *Water Research*. 27, 847-853.
- Busetti, F., Heitz, A., Cuomo, M., Badoer, S., Traverso, P. (2006). Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. *Journal of Chromatography A*. 1102, 104-115.
- Cardinal, J. (1989). Degradation and biotransformation of isophorone, xylenols, cresols, and polyaromatic hydrocarbons in acclimated activated sludge: use of enrichment reactors to enhance this process. Tesis de doctorado. University of California, Los Angeles.
- Carlson, A., Li, Y., Zelikoff, T. (2002). Exposure of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) to benzo[a]pyrene suppresses immune function and host resistance against bacterial challenge. *Aquatic Toxicology*. 56, 289-301.
- CEPA (Canadian Environmental Protection Act), 1994. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environment Canada and Health Canada, Ottawa, Ontario. EN40-215/42E.
- Chandhry, G. (1994). Biological Degradation and Bioremediation of toxic Chemicals. *Dioscorides Press*, Portland, OR, USA.
- Chen, B., Xuan, X., Zhu, L., Wang, J., Gao, Y., Yang, K., Shen, X., Lou, B. (2004). Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. *Water Research*. 38, 3558-3568.

- Chen, X., Yao, G., Hou, Y. (2005). Pentachlorophenol reduces B lymphocyte function through proinflammatory cytokines in *Carassius auratus*. *Food and Chemical Toxicology*. 43, 239–245.
- Cheremisinoff, N. (2002). Handbook of water and wastewater treatment technologies. Ed. Elsevier. USA.
- Chunlong, Z., Gabriel, Z., Gregory, H., George, L. (2003). Potential PAH release from contaminated sediment in Galveston Bay-Houston –Clear Lake. *Environmental Institute of Houston*. Annual Report. 39-41.
- Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O., Kroiss H. 2005. The solids retention time-a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*. 39, 97-106.
- Concetta, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2000). Preconcentration of contaminants in water analysis. *Journal of Chromatography A*. 902, 289-309.
- Cutz, F., Rendón, J. (2010). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's). *JAINA Boletín informativo*. 16, 1-5.
- Daughton, G., Ternes, T. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environment Health Perspective*. 107, 907–938.
- DeLeon, R., Byrne, J., Peuler, L. (1986). Trace organic and heavy metal pollutants in the Mississippi River. *Chemosphere*. 15, 795-805.
- Díaz, G., Vázquez, B., Ponce, V. (1994). Contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) disueltos en la laguna Mecoacán , Tabasco, México. *Hidrobiología*. 4, 21-27.
- El Nemr, A., Abd-Allah., AMA. (2003). Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAs) in microlayer and surface waters along Alexandria coast, Egypt. *Chemosphere*. 52, 1711-1716.
- Fane, A., Chang, S (2002). Membrane Bioreactors: Design & Operational Options. *Filtration and Separation*. 23, 26-28.
- Fatone, F., Di Fabio, S., Bolzonella, D., Cecchi, F. (2011). Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). *Water Research* 45, 93-104.
- Fernández, L., Freire, J. (2005). Relaciones entre la salud de los ecosistemas marinos y la seguridad alimentaria: La marea negra del Prestige como un caso de estudio. En, Javier Ferreras y Juan Freire (coordinadores). Seguridad Alimentaria (I): Pesca, Acuicultura y Marisqueo. Biblioteca Monográfica de la Fundación Instituto de Estudios Políticos y Sociales, A Coruña, pp. 91-128.
- García, J., Gordillo, J., Pulido, G., Monks, S., Villagómez, J., Acevedo, O. (2010). Evaluación de la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en las

- aguas de la reserva de la biosfera barranca de Metztlán. XI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, At Morelos, México.
- Graeme, P. (2008). Introduction to membranes–MBRs: Manufacturers' comparison: part 1. *Filtration and Separation*. 45, 28-31.
- Guerrero, Z.L.A., Rodríguez, D.A. (2005). Comparación de la capacidad de remoción de fenantreno y la actividad enzimática radical superficial de cultivos radicales (*In toto e In vitro*) de *Cyperus elegans*". *Polibotánica*, 20, 31–45.
- Hlavinec, P., Marsalek, J., Mahrikova, I., Bonacci, O. (2007). Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle. Ed. Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- Hutchinson, H., Ankley, T., Segner, H., Tyler, R. (2006). Screening and testing for endocrine disruption in fish-biomarkers as signposts, not traffic lights, in risk assessment. *Environmental Health Perspectives*. 114, 106–114.
- Hydnes, W. (2012). CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ed93.
- Instituto Nacional de Ecología, INE (1999). Crecimiento industrial. Sistema nacional de información ambiental, pp-14.
- Jiries, A., Hussain, H., Lintelmann, G. (200). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in Karak Province Jordan. *Water, Air and Soil Pollution*. 121, 217-228.
- Joss, A., Zabczynski, S., Gobel, A., Hoffmann, B., Loffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A., Thomsen, A. & Siegrist, H. 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*. 40, 1686–1696.
- Judd, S., Judd, C. (2006). The MBR Book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment. Kindle Editions, September 27, 325p.
- Karapanagioti, H. K., Siavalas, G., Kalaitzidis, S., Papatheodorou, G., Christanis, K. (2009). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Gulf of Aliveri, Central Greece. 9th Symposium on Oceanography & Fisheries, 2009- Proceedings. 1, 251-255.
- Kassinis, D., Bester, K., Kümmerer, K. (2009). Xenobiotics in the Urban Water Cycle Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies. Springer Dordrecht Heidelberg London New York. 507p.
- Kassinis, F., Kalavrouziotis, K., Koukoulakis, P., Vasquez, M. (2011). The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Science of the Total Environment*. 409, 3555-3563.
- Khan, J., Visvanathan, C., Jegatheesan, V. (2009). Prediction of membrane fouling in MBR systems using empirically estimated specific cake resistance. *Bioresource Technology*. 100, 6133-6136.
- Kollner, B., Wasserrab, B., Kotterba, G., Fischer, U. (2002). Evaluation of immune functions of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)- how can environmental influences be detected?. *Toxicological Letters*. 131, 83–95.

- Laha, S., Luthy, R.G., 1991. Inhibition of phenanthrene mineralization by non-ionic surfactants in soil–water systems. *Environment Science and Technology*. 25, 1920–1930.
- Law, J., Dawes, J., Woodhead, R., Matthiessen, P. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin*. 34, 306–322.
- Lesjean, B., Ferre, V., Vonghia, E., Moeslang, H., 2009. Market and design considerations of the 37 larger MBR plants in Europe. *Desalination Water Treatment*. 6, 227-233.
- Lesjean, B., Huisjes, E.H., 2008. Survey of the European MBR market: trends and perspectives. *Desalination*. 231, 71-81.
- Li, L., Goel, R. (2010). Integrated treatment of produced water by chemical and biological unit operation. Final Project Report. October 7 Institute for Clean and Secure Energy. Salt Lake City.
- Li, J.-L., Chen, B.-H., 2009. Effects of nonionic surfactants on biodegradation of phenanthrene by a marine bacteria of *Neptunomonas naphthovorans*. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 66–73.
- Liu, W. X., Chen, J. L., Lin, X. M., Tao, S. (2007). Spatial distribution and species composition of PAHs in surface sediments from the Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 97–116.
- Lopez, J. C., Mondrego, A. (1994). La biotecnología y su aplicación industrial en España. CSIC-Dpto. de Publicaciones. 269 p.
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. (2000). *Brock Biology of Microorganisms*, 9th ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Manem, J., Sanderson, R. (1995). *Biorreactores de Membrana. Tratamiento del Agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones*. American Water Works Association Research Foundation. Madrid. McGrawHill, 1998, 757-787p.
- Manstandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sanchez, H., Alvarez, H., Gutierrez, A. (2005). Hidrocarburos aromaticos policiclicos. *Riesgos para la salud y marcadores biológicos*. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*. 39, 27-36.
- Marchal, G., Smitha, K., Reinb, A., Windinga, A., Trappb, A., Karlsona, U. (2013). Comparing the desorption and biodegradation of low concentrations of phenanthrene sorbed to activated carbon, biochar and compost. *Chemosphere* 90, 1767–1778.
- Marttinen, S., Kettunen, R., Rintala, J. (2003). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *The Science of the Total Environment*. 301, 1-12.
- Men, B., He, M., Tan, L., Lin, C., & Quan, X. (2009). Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). *Marine Pollution Bulletin*, 58, 818–826.

- Metcalf., Eddy. (2003). *Wastewater engineering treatment and reuse*. 4th edition, Ed. McGrawHill, 1819p.
- Menzie, C., Potocki, B., Santodonato, J. (1992). Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science and Technology*. 26, 1278-1284.
- Mortlock, R. (1982). Metabolic Acquisitions Through Laboratory Selection. *Annual Review of Microbiology*. 36, 259-284.
- Mujeriego, R., Martí, X. (2003) Gestión de calidad del agua. Textos de referencia y consulta. Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona.
- Nagy, A., Simón, G., István Vass, M. (2012). Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAs) in surface water of the Hungarian upper section of the Danube River. *Nova Biotechnologica et Chimica*. 1, 1-19.
- Neff, J. M. (2004). Biocummulation in marine organisms. Effect of contaminants from oil web produced water. *Elsevier, Netherlands*. 241-313.
- Nesterenko, M., Kirzhner, F., Armon, Z. (2012). Eichhornia crassipes capability to remove naphthalene from wastewater in the absence of bacteria. *Chemosphere*. 87, 1186-1191.
- Nicoud, S., Humbert, B., De Alencastro, L., Tarradellas, J. (1998). Micropolluants organiques dans les effluents de station d'épuration, les eaux du Rhône et les eaux du Lemman Campagne 1987. In *Rapport sur les études et recherches entreprises dans le bassin Lémanique*. 225-234.
- OMS. (2003) Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water. *Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable*. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/59).
- Pantsyrnayaa, T., Blancharda, F., Delaunaya, S., Goergena, J.L., Guédona, E., Gusev, E., Boudrant, J. (2011). Effect of surfactants, dispersion and temperature on solubility and biodegradation of phenanthrene in aqueous media. *Chemosphere* 83, 29–33
- Paxéus, N., Robinson, P., Balmér, P. (1992). Study of the organic pollutants in municipal wastewater in Göteborg, Sweden. *Water Science and Technology*. 25, 249-256.
- Pham, T y Proulx, S. (1997). PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St. Lawrence River. *Water Research*. 31,1887–1896.
- Ramesh, A., Walker, S., Hood, D., Guillén, M., Schnaider, K., Weyand E., (2004). Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons. *International Journal of Toxicology*. 23, 301-333.
- Reemtsma, T., Wess, S., Mueller, J., Petrovic, M., Gonzalez, S., Barcelo, D., Ventura, F., Knepper, T. (2006). Polar pollutants Entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective. *Environment Science and Technology*. 40, 5451-5458.

- Rieger, P. G., Meier, H. M., Gerle, U., Groth, T., & Knackmuss, H. J. (2002). Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *Biotechnology*, 94, 101–12
- Rodgers-Gray, P., Jobling, S., Kelly, C., Morris, S., Brighty, G., Waldock, J., Sumpter, P., Tyler, R. (2001). Exposure of juvenile roach (*Rutilus rutilus*) to treated sewage effluent induces dose-dependent and persistent disruption in gonadal duct development. *Environmental Science and Technology*. 35, 462–470.
- Rodil, R., Schellin, M., Popp, P. (2007). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and beverages using membrane-assisted extraction in combination with large volumen injection-gas chromatography-mass spectrometric detection. *Journal of chromatography A*. 1163, 288-297.
- Romo, G., Monks, W., Pulido, F., Gordillo, M. (2010). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHS) en aguas superficiales y sedimentos del Lago Tecocomulco, México. *Interciencia: Revista de ciencia y tecnología de América*. 35, 905-911.
- Rudolph, A., Franco, C., Becerra, J., Barros, A., Ahumada R. (2002). Evaluación de materia orgánica e hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales, Bahía Concepción, Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*. 47, 1636-1644.
- Russ, A., Schaanning, M., Oxnevad, S., Hylland, K. (2005). Experimental results on bioaccumulation of metals and organic contaminants from marine sediments. *Aquatic toxicological*. 72, 273-292.
- Sakamoto, Q., Nakai, K., Aoto, T., Yokoyama, A., Ushikoshi, R., Hirose, H., Ishizuka, M., Kazusaka, A., Fujita, S. (2003). Cytochrome p450 induction and gonadal status alteration in common carp (*Cyprinus carpio*) associated with the discharge of dioxin contaminated effluent to the Hikiji River, Kanagawa Prefecture, Japan. *Chemosphere*. 51, 491–500.
- Sánchez, J., Bone, J., Velasco, G., Lacorte, S. (2009). Determination and occurrence of phthalates, alkylphenoles, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PHAs in industrial sewage grid discharging too municipal wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*. 407, 4157-4167.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., Negele, D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*. 68, 141–150.
- Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Fan, W., He, C., Zuo, Shen, R., Wu, P., Li, G., Wong, G. (2005). Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*. 134, 97–111.
- Song, F., Wilke, B.-M., Song, X., Gong, P., Zhou, Q., Yang, F. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy

- metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation. *Chemosphere*. 65, 1859-1868.
- Spano, L., Tyler, R., Van Aerle, R., Devos, P., Mandiki, N., Silvestre, F., Thome, P., Kestemont, P. (2004). Effects of atrazine on sex steroid dynamics, plasma vitellogenin concentration and gonad development in adult goldfish (*Carassius auratus*). *Aquatic Toxicology*. 66, 369–379.
- Stackelberg, P., Furlong, E., Meyer, M., Zaugg, S., Henderson, A., Reissman, D. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*. 329, 99-113.
- Staples, A., Werner, F., Hoogheem, J. (1985). Assessment of priority pollutant concentrations in the United States using STORET database. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 4,131-142.
- Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B., Brindle K. (2000). Membrane bioreactors for wastewater treatment. IWA Publishing. 175 p.
- Tao, S., Cui, H, Xu, F., Li,G., Cao,J., Liu, X., Schmitt, G., Wang, X., Shen, W., Qing, B., Sun, R. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. *The Science of the Total Environment*. 320, 11-24.
- Temminik, H., Vanrolleghem, P., Klapwijk, A., Verstraete, W. (1993). Biological early warning systems for toxicity based on activated sludge respirometry. *Water Science and Technology*. 28, 415-428.
- Treatability Manual, Monsanto Research Corporation. (1980). *Treatability Data*. Volumen I.
- Triebskorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Kohler, R., Schwaiger, J. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*. 68, 151–166.
- Vogelsang, C., Grung, M., Jantsch, T., Tollefsen, K, Liltved, H. (2006). Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water Research*. 40, 3559-3570.
- Yi, Q., Wen, Y., Huiming, Z. (1994). Efficacy of pre-treatment method in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater. *Water Research*. 28, 701-707.
- Yim, U. H., Hong, S. H., & Shim, W. J. (2007). Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea. *Chemosphere*, 68, 85–92.
- Wang, Y., Wang, L., Peng, P., Lu, T. (2006). Treatment of naphthalene derivatives with iron-carbon micro-electrolysis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 16, 1442-1447.
- Weiss, P. (2000). Vegetation/soil distribution of semivolatile organic compounds in relation to their physicochemical properties. *Environment Science and Technology*. 34, 1707-1714.

- Weiss, S., Reemtsma, T. (2008). Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters?. *Water Research*. 42, 3837–3847.
- WHO (World Health Organization), (1996). Updating and Revision of the Air Quality Guidelines for Europe. Report on a WHO Working Group on Volatile Organic Compounds. Brussels, Belgium, 2-6 October, 1995.
- Wong, K., Yeung, Y., Cheung, Y., Yung, K., Wong, H. (2000). Ecotoxicological assessment of persistent organic and heavy metal contamination in Hong Kong coastal sediment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 38, 486–493.
- Whyte, J., Jung, E., Schmitt, J., Tillitt, E. (2000). Ethoxyresorufin- O-deethylase (EROD) activity in fish as a biomarker of chemical exposure. *Critical Reviews in Toxicology*. 30, 347–570.
- Zhao, H.-P., Wu, Q.-S., Zhao, X.-T., Gao, H.-W., 2009. Degradation of phenanthrene by bacterial strain isolated from soil in oil refinery fields in Shanghai China. *Journal of Hazardous Materials*. 164, 863–869.
- Zelikoff, T., Li, Y., Carlson, E., Raymond, A. (1998). The immune response of fish: a sensitive indicator of permethrin toxicity. *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*. 19, 249-256.
- Zelikoff, T., Raymond, A., Carlson, E., Li, Y., Beaman, R., Anderson, M. (2000). Biomarkers of immunotoxicity in fish: from the lab to the ocean. *Toxicology Letters*. 112–113, 325–331.
- Zhonghong, C., Wang, Y., Yongmin, Ma., Ze, X., Guoliang, S., Yuanyi, Z., Zhu, T. (2005). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China. *Journal of Hazardous Materials*. A 122 ,51–59.
- Zhou, J., Maskaoui, K. (2003) b Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environmental Pollution*. 121, 269–281.