



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

BIODEGRADACIÓN DE UN LÍQUIDO IÓNICO POR MEDIO DE UN REACTOR DISCONTINUO SECUENCIAL
CON MEMBRANA

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

EDUARDO VIDAL SERRANO

TUTOR PRINCIPAL

IVÁN MORENO ANDRADE, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR

GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

ALFONSO DURÁN MORENO, FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de México, 2017



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: Dra. Petia Mijaylova Nacheva
Secretario: Dra. Georgina Fernández Villagómez
1er. Vocal: Dr. Oscar González Barceló
1do. Vocal: Dr. Alfonso Durán Moreno
3er. Vocal: Dr. Iván Moreno Andrade

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Investigaciones en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas (LIPATA)
de la Unidad Académica de Juriquilla del Instituto de Ingeniería, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Iván Moreno Andrade

APOYOS RECIBIDOS

Este trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas de la Unidad Académica Juriquilla del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.



**INSTITUTO
DE INGENIERÍA
UNAM**

LIPATA

LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN
EN PROCESOS AVANZADOS DE
TRATAMIENTO DE AGUAS

Se agradece el apoyo financiero del Fondo de Colaboración Internacional del Instituto de Ingeniería de la UNAM (proyectos de colaboración internacional II-5320), del proyecto UAM-Banco Santander (CEAL-AL/2015-08) y del proyecto CTM2013-43803-P del Ministerio de Economía y Competitividad de España.

Se agradece el apoyo técnico del M. en B. Jaime Pérez Trevilla y a la M. en C. Gloria Moreno Rodríguez en la parte experimental de esta tesis.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y acompañarme en todo momento, por permitirme salir adelante siempre, por las experiencias buenas y malas las cuales me han dejado grandes aprendizajes, por ponerme en los lugares y con las personas correctas para que aprenda sobre la vida. Por permitirme tener unos padres maravillosos que siempre se han preocupado por mí en todo momento y me han apoyado en cada etapa de mi vida, por darme una esposa maravillosa que me apoyo en todo momento de la maestría y que quien su apoyo que me brindó no hubiese podido salir adelante en todo momento.

Agradezco demasiado a una persona la cual para mí ha sido el pilar más importante durante ésta nueva etapa en mi vida y ella es mi esposa María Lizbeth Solorio Magaña, ya que ella vivió conmigo el proceso de la maestría desde que entré hasta que salí, ella me apoyo en los días en los que fue muy duro el no poder salir a dar un paseo porque tenía que estudiar, soportó el estrés que a veces me causaba el hecho de que no me salían las cosas como quería que me salieran, me ayudó escuchándome cuando mis problemas me superaban, cuidó de mí y me protegió en todo momento cuando me enfermaba, me inspiró con sus palabras día a día y nunca dejó que me rindiera, fue muy paciente y tolerante, estuvo a mi lado siempre y con su amor me hizo ver siempre el lado bueno de la vida, le doy gracias a ella porque soy más feliz y a dios porque me permitió estar a su lado.

Le doy gracias a mis padres Eduardo Vidal González y María del Rocío Serrano Pérez quienes fueron los que me guiaron por la vida, quien con sus cuidados, desvelos, algunos regaños y dedicación me enseñaron a superarme a mí mismo, a nunca darme por vencido, que por más difícil que sea una situación y con la ayuda de Dios siempre se puede salir victorioso, me enseñaron a que no todo es trabajo, que siempre hay que darse tiempo para la familia y amigos, me enseñaron a disfrutar la vida y luchar por todas mis metas y mis objetivos, me enseñaron a respetar a las personas, a seguir superándome día con día, seguir preparándome en todo momento

y que uno nunca deja de aprender; y que así como uno consigue realizar sus sueños hay que ayudar a otros a conseguirlos y que siempre hay que apoyar a otros cuando lo necesiten. Por lo que toda mi educación y mis valores se los debo a ellos, porque ellos me empujaron a ser lo que soy y a llegar hasta donde eh llegado, y gracias a su apoyo sigo adelante en ésta vida tan maravillosa.

Le doy gracias a todos mis familiares desde mis abuelos, mis tíos ,mis primos y mis sobrinos que con su ayuda también eh salido adelante, con sus charlas, consejos y experiencias me han permitido forjarme a ser lo que soy, porque nunca me han dejado solo, siempre cuidándome desde lejos, preguntando por mi bienestar, apoyándome cuando incluso ellos son los que necesitan más apoyo que yo, les doy gracias a todos ellos porque siempre es un placer para mí estar con ellos, platicar y ver cómo están, ver cómo crece la familia y compartir buenos ratos y risas con ellos, a todos ellos les agradezco por estar siempre pendiente de mí.

Quiero agradecer también a mis amigos del LIPATA Roberto Carlos Muñiz Ponce de León, Rodolfo Cortés Romero, José Natanael Rivera Campos , Martín Barragán Trinidad, Luis Jorge Mota Vázquez, Alfonso Castillo Hernández, Manuel Alejandro Cuautle Marín, Víctor Servando García Rea, Isaak Rivera Hernández, Alberto Villa Leyva y Gustavo Adolfo Vargas Morales con quienes pasamos buenos ratos y demostrando que la maestría no solo era trabajo sino que también había diversión, compañerismo, algunos ratos de decir tonterías pero siempre demostrando profesionalismo en las actividades realizadas dentro del centro de investigación, además de que muchos de sus consejos me ayudaron a tener puntos de vista diferentes y a afinar mi proyecto de tesis, me enseñaron como abordar ciertos problemas y siempre estuvieron dispuestos a compartir sus conocimiento conmigo, me brindaron su amistad y compañerismo, a todos ellos les agradezco infinitamente.

Le agradezco al M.B. Jaime Pérez Trevilla y a la M.C. Gloria Moreno Rodríguez por brindarme su apoyo con sus conocimientos en el laboratorio, quienes estuvieron ahí

en cualquier momento para sacarme de algún apuro con los equipos de laboratorio y con su buena disposición de enseñarme las técnicas analíticas.

Le agradezco a mi tutor Iván Moreno Andrade por guiarme en éste camino de la maestría quien me enseñó mucho, me orientó de la mejor forma y se preocupó por mí no solo en lo profesional, también en lo personal; quien me aconsejó, me apoyó y me brindó su amistad, le doy gracias porque me ayudó a descubrir que yo soy capaz de muchas cosas más de lo que no me imaginaba, y permitió ampliar mi pensamiento en muchos aspectos de mi vida.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	8
2	GENERALIDADES	10
2.1	“Química Verde”	10
2.2	Líquidos iónicos (LI).....	12
2.3	Estructura de los líquidos iónicos	15
2.4	Biodegradación de los líquidos iónicos	15
2.5	Cloruro de 1-Buti-3-Metilimidazolio (BmimCl).....	17
2.6	Biodegradabilidad del Bmim Cl.....	18
2.7	Toxicidad del BmimCl en medios acuáticos.....	20
2.8	Aclimatación de los microorganismos	21
2.9	Reactor Discontinuo de Membrana Sumergida.....	22
3	ANTECEDENTES	24
3.1	Procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales	24
3.2	Reactores Discontinuos Secuenciales	24
3.3	Reactores con membrana	26
3.4	Flujo permeado.....	28
3.5	Reactores MSBR.....	28
4	JUSTIFICACIÓN	30
4.1	OBJETIVOS	32
4.1.1	Objetivo general	32
4.1.2	Objetivos específicos.....	32
4.2	METAS DEL TRABAJO	32
4.3	HIPÓTESIS	32
5	METODOLOGÍA	33
5.1	Operación del reactor.....	33
5.2	Módulo de membrana y biorreactor	34
5.3	Técnicas analíticas	36
6	RESULTADOS	39
6.1	Operación del reactor.....	39
6.2	Primer Ciclo	39
6.3	Segundo Ciclo	41
6.4	Tercer Ciclo.....	42
6.5	Cuarto Ciclo	45

6.6	Respirometría	47
6.7	Sólidos Suspendidos Totales, Sólidos Suspendidos Volátiles y Demanda Química de Oxígeno.....	48
6.8	Uso de la membrana de filtración.....	50
7	CONCLUSIONES	53
8	REFERENCIAS	54
	ANEXO I. Cultivo en cajas petri.....	60

Índice de figuras

Figura 2.1 Iones 1,3-dialquilimidazolio	12
Figura 2.2 Iones N-alquilpiridinio	12
Figura 2.3 Síntesis del fármaco Pravadolina.....	14
Figura 2.4 Uso de líquido iónico como catalizador en producción de gasolina.14	
Figura 2.5 Estructura del BmimCl	17
Figura 2.6 Vías de la Biodegradación del 1-octil-3-metilimidazolio por la comunidad propuesta (Gathergood et al., 2006)	19
Figura 5.1 Fotografía del reactor empleado	35
Figura 5.2 Curvas de calibración	37
Figura 6.1 Concentración del BmimCl en el MSBR	39
Figura 6.2 Tasa de degradación del BmimCl durante el primer ciclo	42
Figura 6.3 Tasa de degradación del BmimCl durante el segundo ciclo	42
Figura 6.4 Estándar de BmimCl izquierda y estandar de imidazolio derecha ambos a una concentración de 40 mg/L	43
Figura 6.5 Comparación entre un estándar con imidazolio y BmimCl (derecha) y una muestra del reactor del 23 de octubre (izquierda).....	43
Figura 6.6 Concentración del imidazolio y del BmimCl en el reactor en el tercer ciclo	44
Figura 6.7 Tasa de degradación del BmimCl durante el tercer ciclo	45
Figura 6.8 Tasa de degradación del BmimCl durante el cuarto ciclo	46
Figura 6.9 Consumo de Oxígeno.....	47
Figura 6.10 Sólidos suspendidos volátiles y sólidos suspendidos totales.....	48
Figura 6.11 Demanda química de oxígeno	49
Figura A 1. Placas agar de cada concentración que se inoculó (izquierda), colonia que predomina con ambos inóculos (derecha).....	60

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Características del BmimCl de acuerdo a Sigma Aldrich.....	18
Tabla 2.2 Datos sobre la biodegradación de 5 líquidos iónicos.....	19
Tabla 2.3 Toxicidad aguda del líquido iónico con cationes 1-alkil-3- metiimidazolio en Daphnia magna y Photobacterium phosphoreum (García et al., 2004).	21
Tabla 5.1 Características del reactor	33
Tabla 5.2 Compuestos que se adicionaron al reactor	33
Tabla A1 UFC en placa agar	18

1 INTRODUCCIÓN

El tratamiento de aguas residuales en la actualidad es de gran interés debido a la importancia que tiene el agua para la sociedad. En sus inicios el tratamiento de aguas residuales era simplemente una fosa en la que se descargaba agua sucia y se dejaba ahí cierto tiempo en lo que el agua se evaporaba o se absorbía en la tierra. Actualmente, el tratamiento de aguas es un área en la que distintas disciplinas aportan conocimiento entre las que más destacan son la ingeniería, la biología, la química y la física. Por su parte la ingeniería se preocupa por el diseño de plantas funcionales que permite obtener del agua no solamente el recurso vital, sino además un valor agregado lo cual permite desarrollar una llamativa atención e interés por parte de la sociedad para tratar la mayoría de las aguas residuales.

El tratamiento de aguas residuales ha ido evolucionando conforme pasa el tiempo, se han ido desarrollando diversos tipos de tecnologías para tratar el agua, ha surgido la necesidad de incluir nuevos parámetros de estudio; en conjunto con los gobiernos se desarrollan nuevas límites máximos permisibles para los contaminantes que surgen en el agua residual que las industrias descargan de sus procesos.

La tecnología para el tratamiento del agua es muy diversa, desde el tratamiento fisicoquímico hasta el biológico, mucho depende del tipo de agua residual que se tenga para proponer y diseñar un tratamiento que sea exclusivo para un específico tipo de industria o municipio.

En los tratamientos biológicos a diferencia de los fisicoquímicos lo que se busca es que los mismos microorganismos que se encuentran en la naturaleza puedan ser capaces de degradar los contaminantes presentes en un agua residual, en comparación con el fisicoquímico el tratamiento biológico presenta algunas ventajas como el costo-beneficio el cual se refiere a que es más barato tener un tratamiento biológico (Metcalf and Eddy, 2002).

Por otra parte, una manera de reducir la contaminación de agua en las industrias es el usar procesos eficientes para minimizar la pérdida de compuestos químicos durante su uso. Muchas de estas pérdidas se dan en procesos que necesitan grandes cantidades de compuestos químicos volátiles, como por ejemplo los disolventes que debido a sus características no es posible su reutilización y por lo tanto es necesario utilizar grandes cantidades de éstos, por lo que esto representa una pérdida importante de dinero, recursos y además contamina la atmósfera. El uso de estos disolventes, libera a la atmósfera compuestos orgánicos volátiles (COV), que tienen algunos problemas importantes para el entorno debido a que algunos de éstos COV causan la degradación de la capa de ozono como es el caso del 1, 1, 1-tricloroetano. Para reducir el impacto hacia el medio ambiente de los actuales disolventes orgánicos existe una serie de sustancias que se pueden usar como alternativas, siendo los llamados disolventes alternativos o nuevos disolventes, pertenecientes a la rama de la química verde (McMurry, 2012).

2 GENERALIDADES

2.1 “Química Verde”

La química orgánica en el siglo XX cambió al mundo, al darnos nuevos medicamentos, insecticidas, adhesivos, textiles, tintes, materiales de construcción, compuestos y todo tipo de polímeros. Pero todos estos avances no vinieron sin un costo: todo proceso químico produce desechos que deben tratarse, incluyendo los disolventes de la reacción y productos secundarios tóxicos que pueden evaporarse en el aire o filtrarse en aguas subterráneas, si no se desechan de forma apropiada. Lo anterior ha desencadenado problemas ambientales ocasionados por varios procesos químicos lo cual ha aumentado dramáticamente en años recientes, dando lugar al surgimiento del movimiento llamado *química verde*, la cual es el diseño e implantación de productos y procesos químicos que reducen los desechos e intentan eliminar la generación de sustancias peligrosas (McMurry, 2012). Los 12 principios de la química verde son los siguientes:

1. Prevenir los desechos. Los desechos deben prevenirse en lugar de tratarse o limpiarse después de que se han generado.
2. Maximizar la economía atómica. Los métodos sintéticos deben maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en un proceso en el producto final, de tal manera que se reduzcan al mínimo los residuos.
3. Utilizar menos procesos peligrosos. Los métodos sintéticos deben utilizar reactivos y generar desechos con una toxicidad mínima para la salud y el ambiente.
4. Diseñar sustancias químicas más seguras. Los productos químicos deben diseñarse para tener una toxicidad mínima.
5. Utilizar disolventes más seguros. Se debe hacer uso mínimo de disolventes, de agentes de separación y de otras sustancias auxiliares en una reacción.
6. Diseñar para la eficiencia energética. Deben minimizarse los requerimientos energéticos para los procesos químicos, si es posible con reacciones realizadas a temperatura ambiente.

7. Utilizar materias primas renovables. Las materias primas deben provenir de fuentes renovables cuando sea factible.
8. Minimizar derivados. La síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de grupos protectores para evitar pasos extras y reducir los desechos.
9. Utilizar catalizadores. Las reacciones deben ser catalíticas en lugar de estequiométricas.
10. Diseñar para la biodegradación. Los productos deben diseñarse para ser biodegradables al final de su tiempo de vida útil.
11. Supervisar la contaminación en tiempo real. Los procesos deben supervisarse en tiempo real por la formación de sustancias peligrosas.
12. Prevenir accidentes. Las sustancias y los procesos químicos deben minimizar el potencial de incendios, explosiones y otros accidentes.

El uso y la producción de estos productos “verdes” pueden implicar:

- Reducción de los residuos
- Uso/producción de componentes no tóxicos
- Mejora de la eficiencia
- Economía de recursos

En todo proceso industrial que conlleve el uso de sustancias químicas para los procesos siempre se está buscando la sustitución de las sustancias que se utilizan para distintos fines, las cuales poco a poco se han ido investigando cómo pueden convertirse en sustitutos ideales que cumplan con los principios de la química verde. En este sentido, la investigación ha ido encaminándose hacia el descubrimiento de compuestos entre ellos los llamados líquidos iónicos (LI). Los LI son compuestos peculiares debido a que la estructura puede modificarse para un uso específico combinando distintos aniones y cationes para formar la molécula del líquido iónico que se desee formar (Pham 2010).

2.2 Líquidos iónicos (LI)

Los LI son compuestos que son líquidos a temperatura ambiente y están ganando importancia como disolventes en reacciones, particularmente para el uso en procesos de química verde. Se conocen más de 1500 líquidos iónicos y alrededor de 500 están disponibles comercialmente. La mayor parte de los líquidos iónicos utilizados generalmente son sales en las que el catión es asimétrico y en la que uno o ambos de los iones son voluminosos por lo que la carga está dispersa en un gran volumen. Ambos factores minimizan la energía de red cristalina y desfavorecen la formación del sólido. Los cationes típicos son iones amonio cuaternarios de aminas heterocíclicas: iones 1,3-dialquilimidazolio, iones *N*-alquilpiridinio ó iones *N*-alquilpiridinio sustituidos en el anillo (Mc Murry, 2012), (figura 2.1 y figura 2.2).

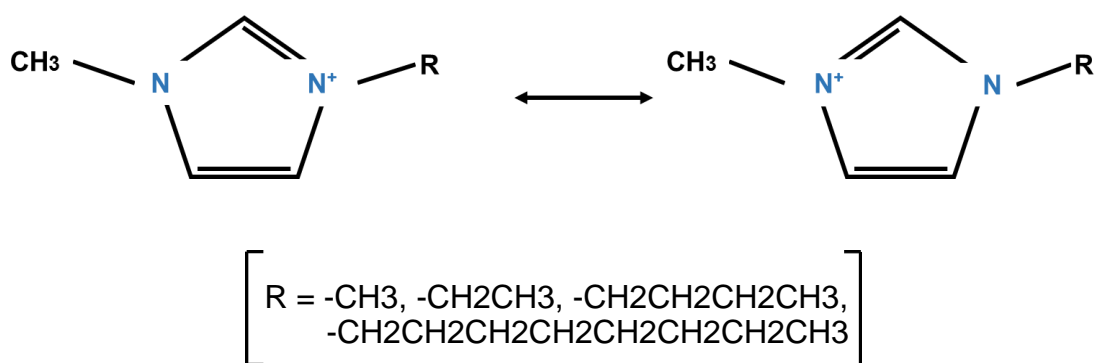


Figura 2.1. Iones 1,3-dialquilimidazolio

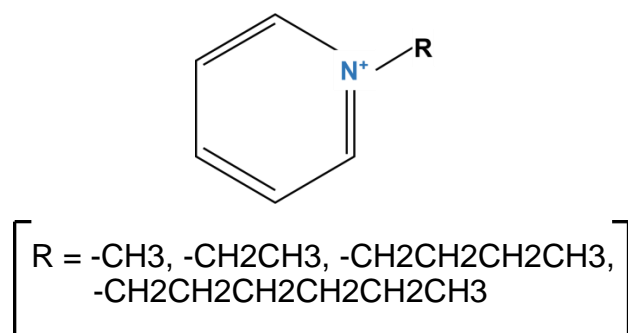


Figura 2.2. Iones *N*-alquilpiridinio

La fecha de descubrimiento del "primer" líquido iónico se disputa, junto con la identidad de su descubridor (Diaz Alvarez et al., 2012). Gabriel y Weiner en 1888 reportaron el descubrimiento del nitrato de etilamonio, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3 + \text{NO}_3^-$, con un punto de fusión de 12 °C. Paul Walden en 1914 sintetizó el nitrato de etilamonio NH_3NO_3^- una de las primeras sales conocidas como líquidos iónicos a temperatura ambiente. En los años 1970 y 1980, los líquidos iónicos basados en la sustitución por un alquilo imidazolio y cationes piridinio, con aniones haluro o tetrahalogenoaluminato, fueron desarrollados inicialmente para su uso como electrolitos en aplicaciones de batería (Montón, 2011).

Una propiedad importante de las sales de imidazolio de halogenoaluminato es que sus propiedades físicas tales como la viscosidad, punto de fusión, y la acidez podrían ser ajustados cambiando los sustituyentes alquilo y el imidazolio/piridinio y las bases de halogenuros/halogenoaluminato. Dos grandes inconvenientes para algunas aplicaciones fueron sensibilidad a la humedad y la acidez/basicidad. Wilkes y Zawarotko (1992) obtuvieron líquidos iónicos con pH 'neutral' débilmente sustituyendo aniones tales como hexafluorofosfato y tetrafluoroborato, lo que permite una gama mucho más amplia de aplicaciones. Recientemente, una nueva clase de líquidos iónicos neutros se comercializaron; éstos son estables en contacto con el aire y la humedad. La investigación también se ha ido alejando de los compuestos halogenados, hexafluorofosfatos y tetrafluoroboratos hacia alternativas menos tóxicas como bistriflimidas (bis[(trifluorometil) sulfonil] amida). Los compuestos nuevos que buscan tener cationes menos tóxicos también han ido creciendo, con compuestos como sales de amonio demostrando ser tan flexible como un imidazolio (Diaz Alvarez et al., 2012).

Uno de los ejemplos del uso de los líquidos iónicos en química orgánica, es el pravadolina que ha sido sintetizado en dos pasos utilizando hexafluorofosfato de 1-butil-3metilimidazolio, abreviado como (bmim)(PF₆), como disolvente para ambos pasos. El primer paso es una reacción S_N2 inducida por una base del 2-metilindol con un halogenuro de alquilo primario y el segundo es una acilación de Friedel-Crafts.

Ambos pasos suceden con un rendimiento de 95%, y el disolvente iónico se recupera simplemente lavando la mezcla de reacción, primero con tolueno y después con agua (figura 2.3) (Diaz Alvarez et al., 2012).

El primer proceso comercial que utiliza un catalizador líquido iónico fue introducido por Petro-China en 2008, cuando abrió una planta de producción de 65,000 toneladas por año de gasolina de alquilato a partir de isobutano. El líquido iónico con base de aluminio usado como catalizador sustituyó el ácido sulfúrico y los catalizadores de ácido fluorhídrico que se habían utilizado anteriormente (Mc Murry, 2012) (figura 2.4).

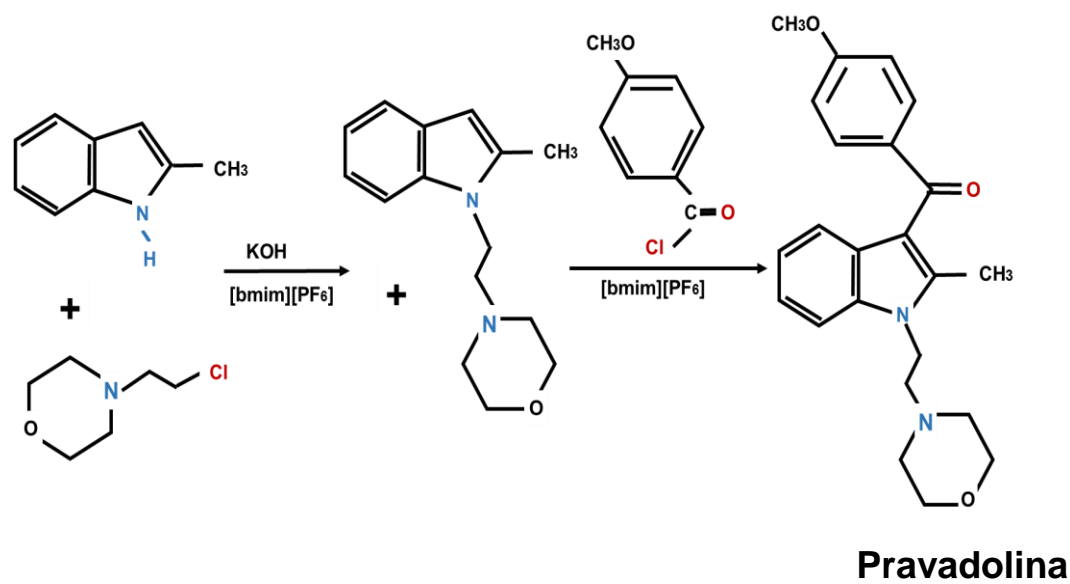


Figura 2.3. Síntesis del fármaco Pravadolina

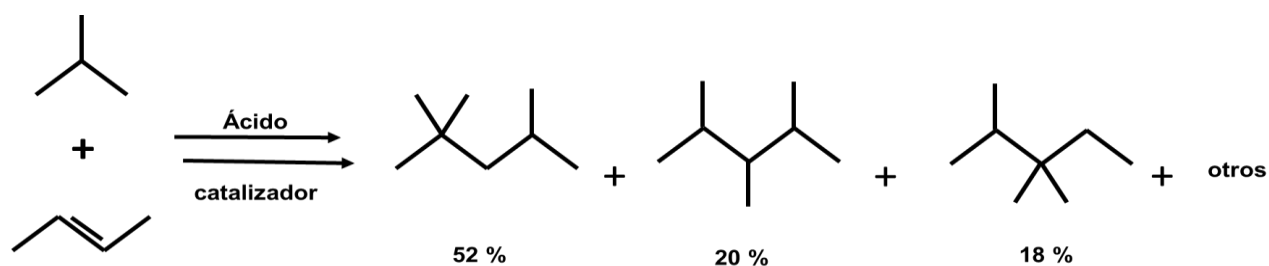


Figura 2.4. Uso de líquido iónico como catalizador en producción de gasolina.

2.3 Estructura de los líquidos iónicos

Como se ha mencionado antes los LI son compuestos que pueden diseñarse específicamente para cierta aplicación, lo cual nos lleva a poder seleccionar tanto el anión como el catión, por lo que la estructura del líquido iónico será tan estable como se desee, se pueden elegir cationes orgánicos como los imidazoles, los piridinius, etc., los aniones pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, los aniones inorgánicos más comunes son el cloruro, fluoruro, tetrafluoroborato, etc., y los aniones orgánicos pueden ser el sulfato de alquilo, tiosilato, metanosulfonato, etc., el tipo de catión y anión que se combinen va a hacer que el compuesto forme enlaces fuertes o débiles, de igual modo sus características fisicoquímicas van a variar, desde compuestos que sean estables a temperatura ambiente a compuestos que formen algún tipo de estructura como cristales, o absorban la humedad.

2.4 Biodegradación de los líquidos iónicos

Para la biodegradación de los LI es necesario conocer bien la estructura del LI a degradar, debido a que esta va a permitir, o no, que los microorganismos sean capaces de degradar el compuesto. Por ejemplo, la presencia de un anillo en su estructura y nitrógenos en el anillo, por lo general hace que sean compuestos que forman enlaces fuertes de romper. Líquidos iónicos como los cholines son compuestos que por su estructura son fáciles de degradar a diferencia de compuestos a base de imidazolio.

Se han realizado algunos estudios de la degradación de los líquidos iónicos con base de imidazolio tanto por medios fisicoquímicos como biológicos, por un lado los tratamientos para la degradación fisicoquímica han sido en la mayoría de los casos muy efectivos siendo el tratamiento foto-fenton el mejor, por otro lado los estudios de la degradación biológica de los líquidos iónicos han demostrado en la gran mayoría de los casos una degradación de las cadenas alquílicas, dejando la base del anillo imidazolio intacto, esto debido a una estabilidad en su estructura lo que ha llevado a

la preocupación sobre si los líquidos iónicos también podrían resultar resistentes a la descomposición biológica y por lo tanto a su acumulación en el medio ambiente (Pham, 2012).

Se ha observado que el aumento de la resistencia a la biodegradación aerobia se presenta generalmente para aquellos compuestos que tienen en sus estructuras las siguientes características:

- Los halógenos con cloro o flúor son particularmente persistentes.
- La ramificación de las cadenas, particularmente cuando la estructura contiene nitrógenos o carbonos terciarios o cuaternarios, o cuando están presentes múltiples ramificaciones en la misma molécula.
- Grupos nitro, nitroso, azoicos y amino.
- Cadenas policíclicas como las encontradas en hidrocarburos aromáticos condensados (por ejemplo, benzo, pireno, etc.).
- Cadenas heterocíclicas (por ejemplo: anillos piridino, imidazolio).
- Éteres alifáticos.

Mientras uno de los motivos principales de la difícil degradación de los líquidos iónicos se centra en su estructura, una posible e importante razón por la que no se degradan del todo por vía biológica es porque al ser compuestos sintéticos no se encuentran comúnmente en el medio ambiente por lo que las enzimas convencionales en la naturaleza dan lugar a una pobre biodegradabilidad esto a causa del metabolismo que presentan los microorganismos en medios con compuestos xenobióticos y que no se generan o no están presentes en el medio sustratos o co-sustratos que formen rutas metabólicas específicas para que faciliten su rápida degradación (Pham, 2010).

2.5 Cloruro de 1-Buti-3-Metilimidazolio (BmimCl)

El Cloruro de 1-Buti-3-Metilimidazolio se clasifica como un líquido iónico el cual presenta diversas aplicaciones. De acuerdo al Resumen Toxicológico hecho por Integrated Laboratory Systems, Inc. en 2004 para National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS) éste tipo de líquido iónico en específico puede ser usado como reactante, catalizador, componente de catalizadores, solventes y electrolito (ILS, 2004).

Estas aplicaciones a nivel industrial se incluyen en procesos como craqueo de hidrocarburos donde su función es como catalizador o como solvente, la misma literatura menciona que uno de sus otros usos ha sido por parte de la compañía L'Oreal en Francia en 2003 la cual lo utilizó como ingrediente en cosméticos específicamente para la limpieza de la cara y el cabello. Además de estas aplicaciones se está estudiando su uso en la electrorrefinación de aleaciones de aluminio y otro tipo de metales ligeros (ILS, 2004). La estructura química del BmimCl se muestra a continuación en la figura 2.5:

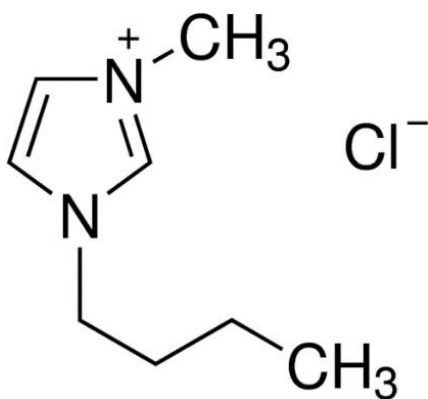


Figura 2.5. Estructura del BmimCl

De acuerdo a Sigma-Aldrich las características del BmimCl son las que se muestran en la tabla 2.1:

Tabla 2.1. Características del BmimCl de acuerdo a Sigma Aldrich

Características	Cloruro de 1-Butil-3-Metilimidazolio
Aspecto:	Sólido
Olor:	de disolventes
pH (20°C):	8 (en solución acuosa)
Soluble en:	acetona, acetonitrilo, acetato de etilo (caliente), alcohol isopropílico, cloruro de metileno y agua
Inmiscible en :	hexano y tolueno
Punto de fusión:	70°C
Punto de inflamación:	192°C
Densidad relativa:	1.086 g/cm ³ a 20°C
Peso molecular:	174.671 g/mol
Masa exacta:	174.092376197 g/mol
Fórmula molecular:	C ₈ H ₁₅ ClN ₂
Toxicidad aguda	DL50 Oral-rata-hembra- > 50 - < 300 mg/kg DL50 Cutáneo - rata - > 2,000 mg/kg
Toxicidad en organismos acuáticos	CL50 - <i>Danio rerio</i> (pez zebra) -> 101.0 mg/l - 96.0 h CE50 - <i>Daphnia magna</i> (pulga de mar grande) - 6.3 mg/l - 48 h

2.6 Biodegradabilidad del Bmim Cl

De acuerdo a la EPA (Agencia de Protección al Ambiente, por sus siglas en inglés, 1998) los líquidos iónicos en general no pueden ser clasificados como fácilmente biodegradables, para lo cual se requiere un periodo de 10 a 28 días para que ocurra una biodegradación por lodos activados con 60 a 70 % de remoción (Phuong, 2009).

La OECD (*Organization for Economic Cooperation and Development*) en el libro “El rol de la química verde en el procesamiento y la conversión en la biomasa” presenta la tabla 2.2 la cual indica la biodegradabilidad de cinco líquidos iónicos que fueron probados (OCDE, Xie, Gathergood, 2012).

Tabla 2.2. Datos sobre la biodegradación de cinco líquidos iónicos.

Líquido iónico	Biodegradación [%]	Clasificación	Referencias
(Emim) Cl	0	Difícilmente biodegradable	1
(Bmim) Cl	0	Difícilmente biodegradable	1,2
(Hmim) Cl	11	Difícilmente biodegradable	1
(Omim) Cl	100	Fácilmente Biodegradable	1
(Bmim) Br	0	Difícilmente biodegradable	2,3

Referencias: 1. Ranke y Stolte, 2007; 2. Montón-Molina, 2011; 3. Siedlecka, 2009

De acuerdo a Docherty et al. (2007) los líquidos iónicos con una base de piridinio y un sustituto de hexilo y octilo pueden ser completamente mineralizados, pero los líquidos iónicos a base de imidazolio y un sustituto de butilo son solo parcialmente mineralizados. La figura 2.6 demuestra que la combinación del anión octilsulfato y el catión imidazolio con cadenas de ésteres han resultado en una biodegradación fácil en lodos activados (Gathergood et al., 2006).

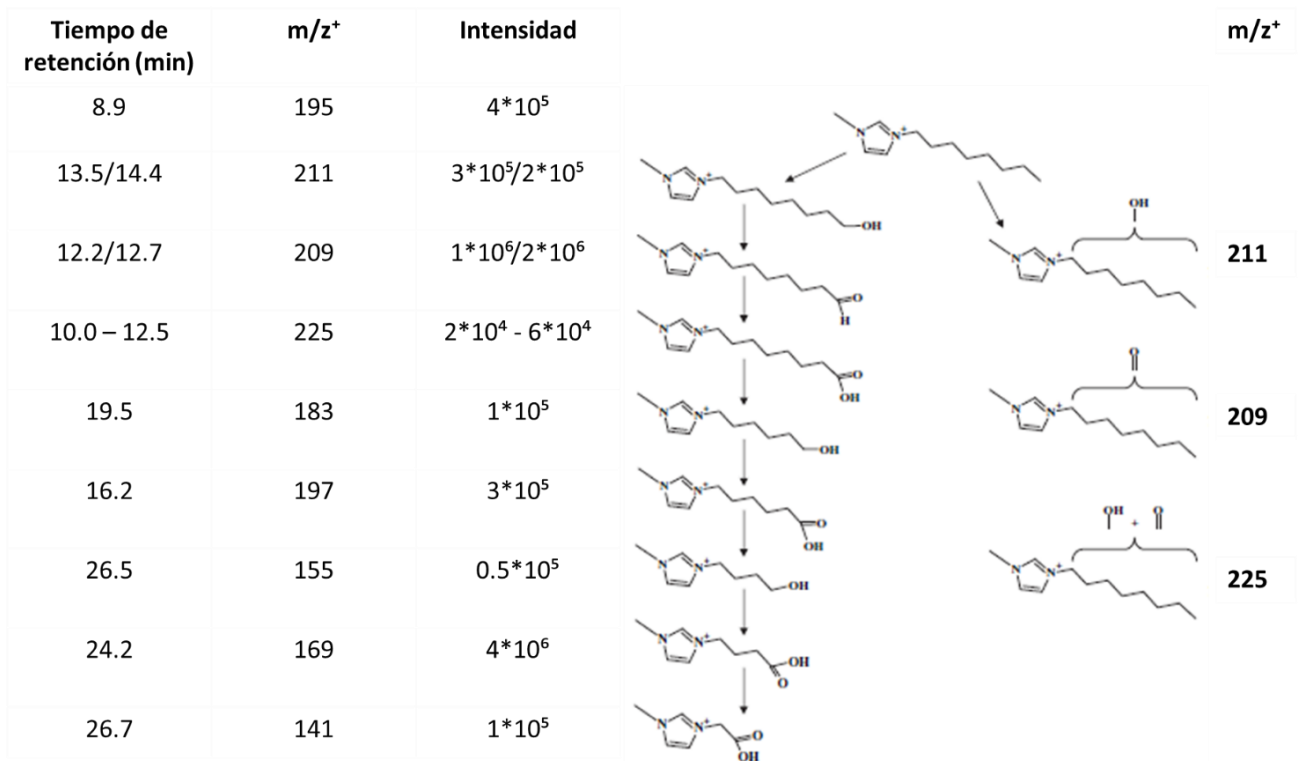


Figura 2.6. Vías de la Biodegradación del 1-octil-3-metilimidazolio por la comunidad propuesta (m/z+ = relación masa carga), (Gathergood et al., 2006)

Los datos mencionados anteriormente demuestran que el BmimCl puede no ser fácilmente biodegradable pero la literatura también menciona que para que puedan degradarse los líquidos iónicos se tienen que separar el anión y el catión.

Neuman et al. (2013), mencionan que los compuestos de imidazolio no demuestran degradación por lo que recomienda su reutilización en los procesos industriales, mientras que Gendaszewska (2013), comenta en su estudio que las cadenas de imidazolio no afectan los procesos de lodos activados siempre y cuando la concentración de un líquido iónico no sobre pase los 5 mg/L contrariamente si se detectara concentraciones de 25 a 50 mg/L se afectan directamente los flóculos que se forman en los lodos y estos se inactivan, los estudios sobre el 1 butil de acuerdo a Markiewicz et al. (2011), mencionan que estos componentes en las cadenas son tóxicos y que pueden inhibir las funciones respiratorias de los microorganismos. De acuerdo a la bibliografía mencionada los compuestos que contiene el compuesto BmimCl pueden ser tóxicos, al ser un líquido iónico está compuesto por un anión y un catión por lo que su biodegradación puede ser posible siempre y cuando se establezcan las condiciones ideales para que el BmimCl pueda ser desglosado por partes hasta su mineralización.

2.7 Toxicidad del BmimCl en medios acuáticos

De acuerdo a Phuong et al. (2009), los líquidos iónicos causan alteraciones en ambientes acuáticos debido a su toxicidad y perturban las redes tróficas del agua ya que es tóxico para muchas especies. A continuación en la tabla 6.3 se muestra la toxicidad de varios líquidos iónicos estudiados por García et al. (2004).

- Catión

Bmim : 1-butil-3-metilimidazolio

Hmim : 1-hexil-3-metilimidazolio

Omim : 1-metil-3-octilimidazolio

- Anión

Br : Bromo

Cl : Cloro

BF₄ : Tetrafluoroborato

PF₆ : Hexafluorofosfato

Tabla 2.3. Toxicidad aguda del líquido iónico con cationes 1-alkil-3-metiimidazolio en *Daphnia magna* y *Photobacterium phosphoreum* (García et al., 2004).

Líquido iónico	<i>D. magna</i> ,	<i>P. phosphoreum</i> ,
	IC ₅₀ /μmol/L log IC ₅₀	EC ₅₀ /μmol/L log EC ₅₀
BmimBr	1.78 ± 0.07	3.27 ± 0.13
BmimCl	1.85 ± 0.06	3.34 ± 0.13
BmimBF₄	1.79 ± 0.05	3.10 ± 0.17
BmimPF₆	1.95 ± 0.03	3.07 ± 0.29
HmimCl	1.09 ± 0.05	2.32 ± 0.16
HmimBF₄	1.13 ± 0.05	-----
OmimCl	0.54 ± 0.07	-----
OmimBF₄	0.66 ± 0.07	-----
OmimPF₆	----	0.95 ± 0.12

2.8 Aclimatación de los microorganismos

Las aguas residuales industriales suelen contener compuestos químicos que eran ajenos a la biósfera hasta el advenimiento de la química industrial (Mortlock, 1987). Muchos de los compuestos que contienen las aguas residuales, alteran las rutas metabólicas de los microorganismos degradadores de las materias orgánicas transportadas por éstas aguas.

El entorno del compuesto extraño es atacado por microorganismos, que no son capaces de metabolizarlo hasta que se adapten a él, por aclimatación a través de

sucesivas generaciones. Lograda la aclimatación se produce un crecimiento exponencial de los microorganismos y la consiguiente reducción del sustrato, posteriormente hay un crecimiento frenado por la presencia masiva de congéneres y su decaimiento final por la falta de sustrato orgánico (Gil Rodríguez, 1998).

Un esquema teórico propuesto para el metabolismo del BmimCl ha sido reportado por el *Integrated Laboratory Systems, Inc., North Carolina* (ILS, 2004). En este estudio se informa que el citocromo P450 oxida el catión dependiendo de las diferentes posiciones de la cadena de alquilo y produce metabolitos que se pueden descomponer aún más en ácidos grasos biocompatibles e imidazolio (ILS, 2004). En este estudio se cultivaron macrófagos con concentraciones de 0.05-1.0 mg/mL de BmimCl por un tiempo de 72 horas. Las viabilidades celulares fueron reducidas en un tiempo de manera dependiente de la dosis. Los niveles aproximadamente causaron el 50 % de la muerte celular donde las concentraciones fueron 0.75, 0.50 y 0.20 mg/ml, y en un tiempo de 24, 48 y 72 horas (tiempos de incubación) respectivamente. De acuerdo al ILS (2004) los líquidos iónicos a diferencia de los solventes orgánicos de polaridad similar no inactivan las enzimas. Además de que las enzimas presentan una mayor estabilidad y también se observaron velocidades más rápidas en reacciones biocatalíticas en los líquidos.

2.9 Reactor Discontinuo de Membrana Sumergida

El reactor discontinuo de membrana sumergida (MSBR, por sus siglas en inglés) se ha empleado en la degradación de aguas residuales industriales mostrando ser una tecnología robusta y eficiente. En los MSBR, el empleo de las membranas puede reducir el tiempo de operación en comparación con procesos convencionales, ya que las fases de sedimentación y decantación se reemplazan por la filtración con la membrana, sin que se modifiquen las fases de llenado y reacción. Se obtienen, de esta manera, efluentes de mejor calidad reduciendo el ciclo SBR (Bae et al. 2003).

Otra ventaja de los reactores con membranas se relaciona con la sedimentación de los microorganismos, ya que el empleo de la membrana permite que éstos se retengan en el reactor consiguiendo con esto un incremento en el tiempo de retención de sólidos lo que finalmente se traduce en un incremento en la capacidad del tratamiento ya que permite el crecimiento de bacterias de lento crecimiento como son las nitrificantes, las cuales han probado su capacidad para biodegradar diversos compuestos xenobióticos (Bae et al, 2003).

Debido a lo anterior, es posible que, estableciendo las condiciones ideales, pueda degradarse los LI, en estos tipos de reactores por lo general pueden variarse sus condiciones como incrementar el tiempo de retención hidráulica. Los LI's necesitan estar un tiempo de retención hidráulico mayor para que los microorganismos puedan adaptarse al líquido iónico y sea más rápida su degradación (Gendaszewska et, al. 2015).

3 ANTECEDENTES

3.1 Procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales

Los tratamientos biológicos se pueden clasificar dependiendo de las funciones metabólicas de los microorganismos en: procesos aerobios, en los cuales el oxígeno es el principal aceptor de electrones; procesos anóxicos, que se realizan en ausencia o a muy bajas concentraciones de oxígeno molecular, por lo cual los microorganismos emplean el oxígeno ligado a otros elementos, por ejemplo el NO₂; y por último, los procesos anaerobios, que se realizan en ausencia de oxígeno (Metcalf and Eddy, 2002).

En todos los procesos biológicos es preciso retener en el sistema la biomasa creada con objeto de que se produzca el proceso. En los de cultivo en suspensión se suele recurrir a una decantación y recirculación de la biomasa, mientras que en los de soporte sólido la retención de la misma queda asegurada por las características del propio proceso.

Los sistemas más característicos de los primeros son los lodos activados, las lagunas aireadas y el lagunaje. Entre los segundos se encuentran los filtros percoladores, los biodiscos y los lechos fluidizados (Ferrer y Seco, 2008).

3.2 Reactores Discontinuos Secuenciales

El reactor discontinuo secuencial (SBR, por sus siglas en inglés) es una variación del proceso de lodos activados. Su diferencia radica en el hecho de que todos los pasos de tratamiento se llevan a cabo en un solo tanque, lo que proporciona versatilidad. La operación del SBR se basa en el principio de llenado-vaciado, el cual consta de cinco pasos: Llenado, Reacción, Sedimentación, Decantación y Tiempo Muerto. Estos pasos pueden modificarse en función de la aplicación deseada. A continuación se describen cada una de las fases del SBR de acuerdo a Wilderer et al (2002).

Llenado. Durante la fase de llenado, el tanque recibe el agua residual. El influente trae consigo la alimentación a los microorganismos, creando un ambiente propicio para que las reacciones bioquímicas se lleven a cabo. Durante esta fase, pueden tomar lugar el mezclado y la aireación.

Reacción. En esta fase, el reactor ha alcanzado su volumen de operación y las unidades de mezclado y aireación inician su funcionamiento. La mayor parte de la remoción de la materia orgánica se lleva a cabo en esta etapa y para sistemas nitrificantes se permite que el mezclado y la aireación continúen operando.

Sedimentación. Durante esta fase no hay mezclado ni aireación a fin de permitir que el lodo activado sedimente. Esta fase es crítica en el ciclo ya que si los sólidos no sedimentan rápido, el lodo puede desecharse durante la siguiente fase de vaciado, lo que afectará la calidad del efluente.

Decantación. Una vez que la fase de sedimentación se completa, se inicia la descarga del efluente. El volumen que se decanta es equivalente al volumen que ingresa al tanque durante la fase de llenado.

Tiempo muerto. Este es un paso intermedio entre la fase de decantación y el llenado. La duración de esta etapa varía de acuerdo al flujo del influente y la estrategia de operación.

El SBR se ha desarrollado bajo la base científica de que la exposición periódica de los microorganismos a unas condiciones de proceso definidas es alcanzada efectivamente en un sistema de lote alimentado en el que el tiempo de exposición, la frecuencia de exposición y la amplitud de la concentración pueden ajustarse independientemente de la condición de influente (Venkata Mohan et al., 2005). Esto lleva, a largo plazo, a un estado estacionario estable con respecto a la composición y las propiedades metabólicas de la población microbiana del reactor al controlar la distribución y el estado fisiológico de la misma.

El reactor SBR ha demostrado su eficacia al tratar aguas residuales, domésticas, lixiviados de basureros y aguas residuales industriales (Buitrón et al., 2001; Wilderer et al, 2002).

3.3 Reactores con membrana

La primera vez que las membranas se combinaron con el tratamiento biológico de aguas residuales fue en la década de los 40. Una membrana de ultrafiltración se empleó para separar el lodo activado del efluente final, recirculando la biomasa al tanque de aireación (Brindle y Stephenson, 1996). Desde entonces, se han desarrollado diferentes configuraciones de reactores de membrana.

Existen dos tipos de reactores de membrana:

Reactores de membrana externa. En éste tipo de sistemas, la recirculación del licor mezclado se realiza a través de un módulo de membranas que están fuera del reactor (Cornel y Krause, 2006). La fuerza motriz se da por la presión creada a una alta tasa de flujo cruzado a lo largo de la superficie de permeado a través de canales de filtración

Reactores de membrana sumergidos. Este tipo de reactores emplea módulos de membranas principalmente de fibra hueca, que se encuentran sumergidos dentro del reactor (Cieck, 2003). La fuerza motriz de las membranas se consigue a través de la presurización del tanque o bien ejerciendo una presión negativa (succión) en el permeado. A través de ciclos de retrolavado, aireación y lavado químico se puede conseguir la limpieza de la membrana.

Al incorporar una membrana sumergida en los reactores convencionales, se facilita una separación sólido-líquido directo sin la necesidad de una bomba de recirculación lo que reduce los costos de operación y hace competitivo al proceso frente al sistema

convencional de lodos activados. Sin embargo, algunos investigadores sugieren que debido a los altos tiempos de retención celular que se pueden tener en este tipo de reactores, se pueden presentar dos problemas. Primero, un alto tiempo de retención celular da como resultado una disminución en la viabilidad de la biomasa cuando el reactor se opera por largos tiempos. Segundo, la retención y acumulación de ciertos compuestos en el biorreactor debido a la membrana puede originar una inhibición de la actividad microbiana (Canales et al., 1994; Chaize y Huyard, 1990).

Ventajas de los reactores de membrana. Entre las ventajas que presentan estos sistemas es posible mencionar su menor tamaño en comparación con los procesos convencionales de lodos activados (Trusell et al., 2005); la eficiente separación sólido-líquido por lo que se obtienen efluentes de mejor calidad debido a la retención de microorganismos patógenos (Adham et al., 2001); y la remoción de compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes ya que permiten la proliferación de comunidades bacterianas de lento crecimiento capaces de biotransformar o mineralizar contaminantes orgánicos (Cicek et al., 1998).

Desventajas de los reactores de membrana. La colmatación de las membranas representa la principal desventaja en la operación de éstos sistemas. La colmatación define al proceso por el cual las partículas y materiales biológicos se depositan sobre y dentro de los poros de las membranas ocasionando su deterioro, así como la disminución del flux de permeado conforme aumenta el tiempo de filtración (Liao et al., 2006).

En la práctica, la colmatación afecta la eficiencia de filtración, disminuye el flux e incrementa los costos debidos a la necesidad de la limpieza o reemplazo de las membranas (Chang et al., 2001).

3.4 Flujo permeado

La reducción del flujo permeado o flux (J), es un fenómeno inevitable y es el parámetro más importante en el proceso con membranas y de acuerdo a Judd (2010), está determinado por la ecuación 5.

$$J = \frac{\Delta PTM}{\mu RT} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

Donde J representa al flux aplicado, ΔPTM es la variación de la presión con la cual el fluido atraviesa la membrana, μ es la viscosidad dinámica del fluido y R_T es la resistencia total de la membrana.

La reducción del flux está fuertemente relacionada con la colmatación de la membrana debido a la reducción del área de filtrado. Generalmente el fenómeno de reducción del flux se analiza en términos de la resistencia a la filtración. De acuerdo a la Ley de Darcy, el flux a través de la membrana es función de la variación de la presión transmembrana (PTM), la viscosidad del líquido permeado y la resistencia total (Judd, 2010).

3.5 Reactores MSBR

El reactor discontinuo de membrana sumergida (MSBR, por sus siglas en inglés) plantea la combinación de las tecnologías antes citadas. El empleo de las membranas puede reducir el tiempo de operación ya que las fases de sedimentación y decantación se reemplazan por la filtración con la membrana, sin que se modifiquen las fases de llenado y reacción. Se obtienen, de esta manera, efluentes de mejor calidad reduciendo el ciclo SBR (Vargas et al., 2008).

Otra ventaja se relaciona con la sedimentación de los microorganismos, ya que el empleo de la membrana permite que éstos se retengan en el reactor consiguiendo

con esto un incremento en el tiempo de retención de sólidos lo que finalmente se traduce en un incremento en la capacidad del tratamiento ya que permite el crecimiento de bacterias de lento crecimiento como son las nitrificantes, las cuales han probado su capacidad para biodegradar diversos compuestos xenobióticos (Buitrón et al., 2006).

Como ya se ha mencionado los reactores MSBR tienen características las cuales los hacen efectivos a la hora de tratar las aguas residuales, por lo que se busca que estableciendo las condiciones ideales pueda degradarse el BmimCl ya que estos tipos de reactores por lo general pueden variarse sus condiciones como incrementar el tiempo de retención hidráulica haciendo posible la biodegradación del BmimCl como explica Liwarska (2012) quien comenta que este tipo de compuesto necesita estar más tiempo en el reactor para que los microorganismos puedan adaptarse al líquido iónico y sea más rápida su degradación en el sistema.

4 JUSTIFICACIÓN

Los líquidos iónicos (LI) son generalmente definidos como materiales compuestos enteramente de iones con puntos de fusión inferiores a 100 ° C. En la actualidad, los LIs representan una prometedora alternativa a los disolventes volátiles convencionales en reacciones químicas y operaciones de separación industriales debido a sus excelentes propiedades, entre las que se pueden destacar volatilidad casi nula, que minimiza las emisiones, alta estabilidad térmica y química, y extraordinaria capacidad disolvente. Una importante ventaja de este nuevo tipo de disolventes es que el catión y el anión pueden ser seleccionados entre una gran variedad (>500 comerciales; >106 posibles) para obtener LIs con propiedades específicas. Por tanto, los LIs presentan excepcionales posibilidades de aplicación y, de hecho, son un campo de investigación en intenso desarrollo en una gran variedad de áreas (Hernández-Fernández et al. 2008; Stepnowski et al, 2005).

Se ha demostrado que los LIs presentan un amplio rango de toxicidad y persistencia en el entorno debido a su baja biodegradabilidad (Pham et al, 2010). Entre los principales cationes empleados en la síntesis de LIs se pueden mencionar el imidazolio, piridinio, piperidio, amonio cuaternario, fósforo cuaternario, etc. Por otro lado, los aniones son haluros incluyendo fluoruro, cloruro, bromuro, etc. Entre los LI que actualmente se han sintetizado, se tiene al cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BmimCl) el cual ha sido empleado, como reactante en catálisis, como catalizador o parte de catalizador y especialmente, como disolvente para la separación de componentes para una mejor tecnología de los procesos de separación en la industria. El BmimCl es un compuesto tóxico para los humanos por varias vías, puede afectar a las personas por contacto directo con la piel a la cual le puede producir irritaciones, afecta a los ojos si hay contacto directo y aunque no se tiene mucha información sobre que afectaciones tiene sobre los órganos humanos este compuesto si se ingiere puede ser letal. En las especificaciones del compuesto se señala que afecta de manera negativa en el medio ambiente ya que es muy tóxico para los organismos acuáticos, etc. (Coleman, 2010).

Para el tratamiento de LIs contaminando corrientes acuosas se han propuesto métodos de separación como la adsorción (donde los compuestos no son eliminados y, por tanto, se requiere una posterior etapa de recuperación de los LIs o bien la gestión del material como residuo) y métodos destructivos como los procesos de oxidación avanzada (Siedlecka, 2012), que requieren de costos elevados de tratamiento, desconociéndose la influencia de los aniones constituyentes del LI así como la toxicidad de los subproductos de la oxidación. Frente a estos inconvenientes, los sistemas biológicos podrían ser una solución eficaz y relativamente económica. Sin embargo, los estudios disponibles muestran una baja biodegradabilidad de los LIs y alta toxicidad de algunos de ellos. Por lo anterior es necesario determinar la capacidad de un proceso biológico para degradar aguas residuales que contengan LI. Entre las tecnologías que se han explorado para eliminar compuestos difíciles de degradar están los reactores discontinuos secuenciales con membrana (MSBR), los cuales han probado ser una opción eficiente para el tratamiento de aguas conteniendo compuestos inhibitorios, ya que debido a la membrana se retienen los microorganismos en el licor mezclado haciendo posible el crecimiento de microorganismos de lento crecimiento que pueden estar asociados a la biodegradación de compuestos xenobióticos. Por lo anterior, se evaluará el uso de un MSBR para la degradación de un LI.

4.1 OBJETIVOS

4.1.1 Objetivo general

Evaluar la degradación de un líquido iónico (cloruro de 1-Butil-3-Metil Imidazolio, BmimCl) en un reactor discontinuo secuencial con membranas empleando lodos activados y utilizando acetato de sodio como co-sustrato.

4.1.2 Objetivos específicos:

1. Determinar el efecto del BmimCl sobre la actividad respirométrica de los microorganismos en el biorreactor midiendo la tasa de consumo de oxígeno.
2. Determinar por medio de HPLC posibles subproductos formados en el proceso de la biodegradación del BmimCl
3. Realizar el seguimiento del proceso de biodegradación mediante los parámetros fisicoquímicos DQO, SST y SSV.

4.2 METAS DEL TRABAJO

- Se conocerá la factibilidad de emplear un reactor MSBR para degradar eficientemente el BmimCl.
- Se conocerán los cambios en los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos durante la operación de un biorreactor MSBR degradando BmimCl.

4.3 HIPÓTESIS

Es posible la degradación de Cloruro de 1-butil-3metilimidazolio por biomasa aerobia de lodos activados usando acetato de sodio como co-sustrato en un reactor discontinuo secuencial con membrana.

5 METODOLOGÍA

5.1 Operación del reactor

Se realizó el arranque de un reactor MSBR. Las características y condiciones de operación se mencionan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Características del reactor.

Características del reactor	Unidad	Valor
Volumen Total	L	6
Volumen Útil	L	4
Volumen de intercambio	%	50
Primer Ciclo	Días	36
Segundo Ciclo	Días	63
Tercer Ciclo	Días	68
Cuarto Ciclo	Días	50
Presión Transmembrana (PTM) máxima	KPa	60
Presión Transmembrana (PTM) de operación	KPa	40
Tamaño del poro	mm	0.1

El arranque del reactor se inició el día 20 de abril del 2015 operándolo con las concentraciones que se mencionan en la tabla 5.2. Se adicionaron lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales de Santa Rosa Jauregui, acetato de sodio directamente al reactor como co-sustrato diario para ayudar a los microorganismos en el consumo del BmimCl (1g/L cada 24h) debido a que es un compuesto de fácil consumo para los microorganismos lo cual les ayuda a tener una fuente de carbono como alimentación extra además del BmimCl, también se adicionaron soluciones minerales A, B, C, D, E como nutrientes.

Tabla 5.2. Compuestos que se adicionaron al reactor.

Compuesto	Unidades	Valor
BmimCl	mg/L	50
Lodos activados	mg/L	3000
Acetato de sodio	mg/L	4000
Solución A	mL/L	12
Solución B	mL/L	4
Solución C	mL/L	4
Solución D	mL/L	4
Solución E	mL/L	4

Romero et al (2007), estudiaron la toxicidad y biodegradación de varios LI en concentraciones entre 10 y 100 mg/L encontrando valores de concentración efectiva (EC_{50}) de 3.39 μ M, demostrando que los microorganismos pueden tolerar esta concentración sin problemas a pesar de lo anterior, los microorganismos no realizaron la degradación del compuesto. Se eligió la concentración inicial de 50 mg/L de BmimCl con el fin de tener un punto de comparación con trabajos previos como el de Perez-Farias et al. (2017) y Liwarska-Bizukojc et al. (2013).

Con base en la información de la literatura se propuso un tiempo de retención hidráulica del BmimCl de 1 mes para que el BmimCl pudiera degradarse dentro del reactor, y de esta manera permitir la aclimatación y el desarrollo de microorganismos de lento crecimiento, los cuales se cree que pueden ser los responsables del consumo del BmimCl. El reactor fue instrumentado y automatizado con una etapa de filtrado variable dependiendo la cantidad de líquido extraído. El reactor operó durante diez meses. Como inóculo se emplearon microorganismos provenientes de la planta de tratamiento de aguas municipales de Santa Rosa Jauregui en Querétaro, Qro.

5.2 Módulo de membrana y biorreactor

Se utilizó un módulo de membrana de fibra hueca fabricada con difluoruro de polivinilideno (MEMOS GmbH), el cual se sumergió dentro del biorreactor. El módulo de membranas tiene un área de 0.04 m², un tamaño de corte molecular de 250 kDa y un diámetro de poro de 0.1 μ m.

El flujo permeado se reguló mediante la operación manual de la presión de succión. La presión transmembrana (PTM) se monitoreó con un manómetro de vacío análogo (DeWit). Cuando la PTM sobrepasaba el valor de los 55 kPa (máxima PTM aplicable de acuerdo a las recomendaciones del fabricante (de 60 kPa) se realizaba un retrolavado con agua de permeado para destapar los poros de la membrana con una presión positiva de acuerdo a Vargas et al (2008), para evitar la colmatación

completa de la membrana y que la presión de ésta no fuera a romperla, durante todo el periodo de descarga del reactor se realizaron 3 retrolavados con agua del permeado durante un periodo de 1 hora cada uno, esto con el fin de no modificar la concentración del BmimCl dentro del reactor agregando agua que diluyera el contenido de este.

En la figura 5.1 se muestra el esquema completo del montaje experimental y la foto del reactor empleado. El reactor cuenta con una capacidad de 6 litros hecho de acrílico, se pusieron bombas peristálticas masterflex de 0-100 rpm para el flujo de salida y el retrolavado. El aire se agregó al reactor por medio de una válvula que se conectaba desde la instalación de aire con una manguera masterflex hasta un difusor de burbuja fina que se encontraba sumergido en la parte inferior del reactor, el flujo del aire se controló con un rotámetro DeWit con un flujo de 2.5 L/min.

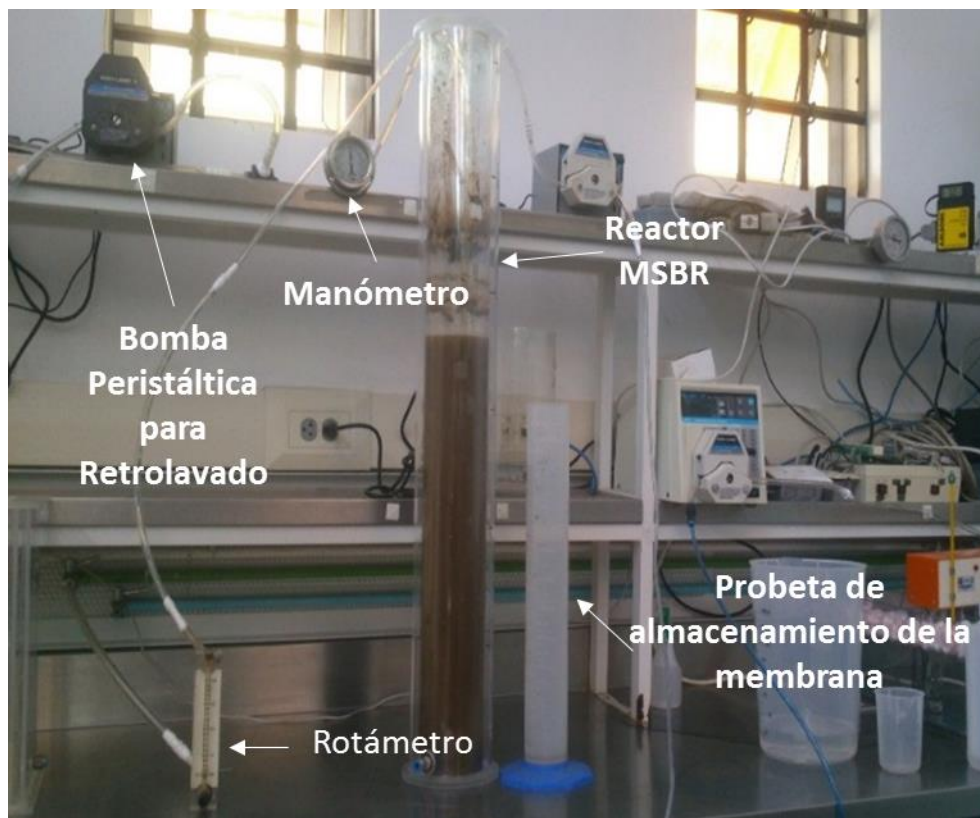


Figura 5.1. Fotografía del reactor empleado

5.3 Técnicas analíticas

Las muestras se tomaron directamente del reactor cada 3 días, así como al principio y al final de cada ciclo y fueron preservadas a 4°C hasta el momento de su análisis. Los parámetros a evaluar fueron los siguientes: Demanda Química de Oxígeno, Índice volumétrico de lodos, velocidad de sedimentación y la concentración de BmimCl.

Para los análisis de las concentraciones de BmimCl se empleó la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés *High-Performance Liquid Chromatography*) en un equipo Hewlett Packard, (USA) Series 1100 utilizando una columna Phenomenex Luna de 5µm C18 100 Å. La fase móvil empleada fue 90% de buffer de fosfatos ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) y 10% de acetonitrilo, operando el sistema a un flujo de 0.8 mL/min, inyectando 10 µL por cada muestra, la cual fue identificada mediante un detector de arreglo de diodos a una longitud de onda de 210 nm. Las muestras eran centrifugadas a 120 rpm durante un periodo de 13 minutos, posterior a eso el sobrenadante se filtraba en filtros *glass microfibre* GFA (Whatman) .

Se realizó una curva de calibración como se demuestra en la figura 8.2 para el BmimCl y el imidazolio, con el fin de calcular las concentraciones desconocidas dentro del reactor. Se prepararon estándares con las concentraciones de 1, 5, 10, 20, 40, 60 mg/L.

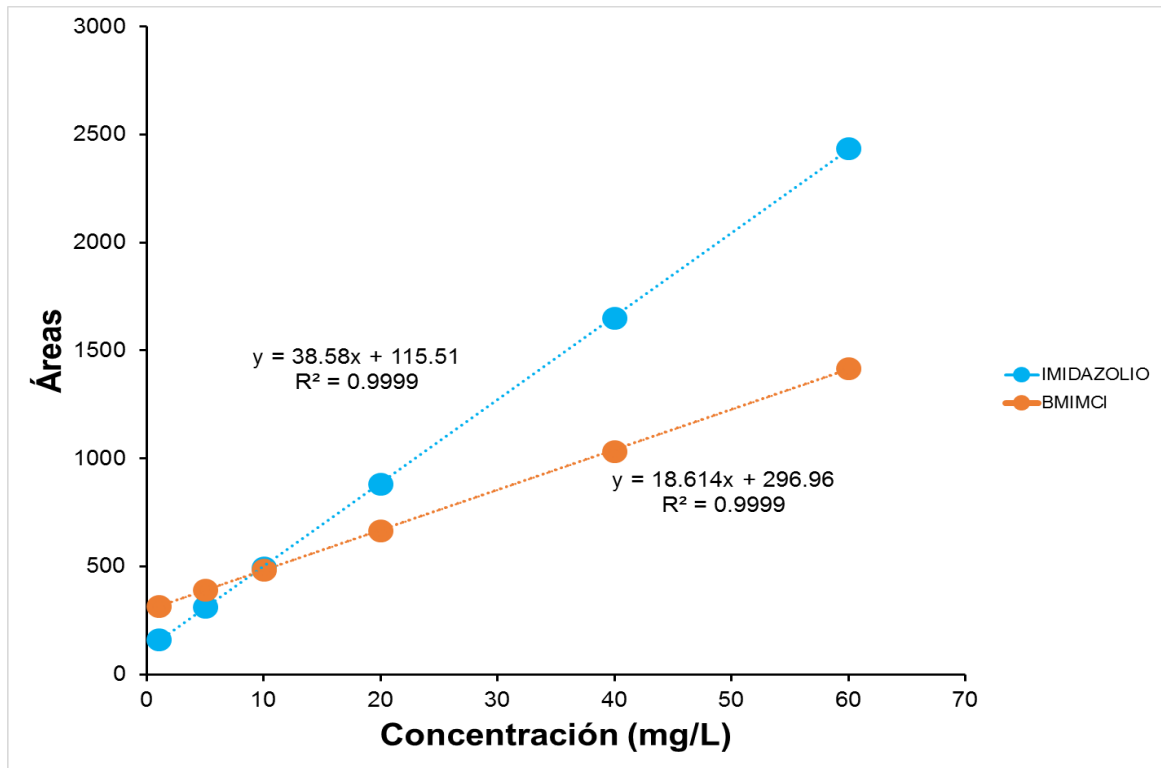


Figura 5.2. Curvas de calibración

Se midió la presión transmembrana durante la operación del biorreactor. Los sólidos suspendidos volátiles y totales (SSV y SST) se determinaron de acuerdo a Standard Methods (2005). Se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) de la siguiente manera: Las muestras fueron filtradas para la determinación de la DQO soluble con filtros *glass microfibre* GFA (Whatman). Posteriormente fueron procesadas de acuerdo con las técnicas de HACH, Micrométodo para determinación de DQO (420 COD Low Range y 430 COD Low Range) en un espectrofotómetro HACH DR2020.

Con el fin de conocer la evolución de la actividad respirométrica la cual indica la presencia o no, el aumento o disminución de microorganismos activos dentro de un medio con compuestos químicos persistentes, tóxicos y recalcitrantes, la tasa específica de consumo de oxígeno (TECO) fue medida por medio de un mini reactor de 160 mL al cual se le agregaron 10 mL de los microorganismos del SBR, estos se tomaron justo después de que la degradación llegara a su fin. Una solución saturada de oxígeno con nutrientes y sustrato (acetato y BmimCl) fue añadida y se monitoreó

la cantidad de oxígeno disuelto en el reactor durante 15 minutos. La respiración endógena fue medida utilizando solo nutrientes. La TECO fue determinada por medio de la pendiente obtenida al graficar la concentración de oxígeno en función del tiempo y dividida por la concentración de SSV.

6 RESULTADOS

6.1 Operación del reactor

El reactor se operó más de 215 días (cuatro ciclos MSBR); el primer ciclo de 36 días y los ciclos posteriores de dos meses cada uno. En la figura 6.1 se muestra la concentración del BmimCl durante la operación del MSBR. Es notable la disminución de la concentración del compuesto en cada uno de los ciclos de operación realizados.

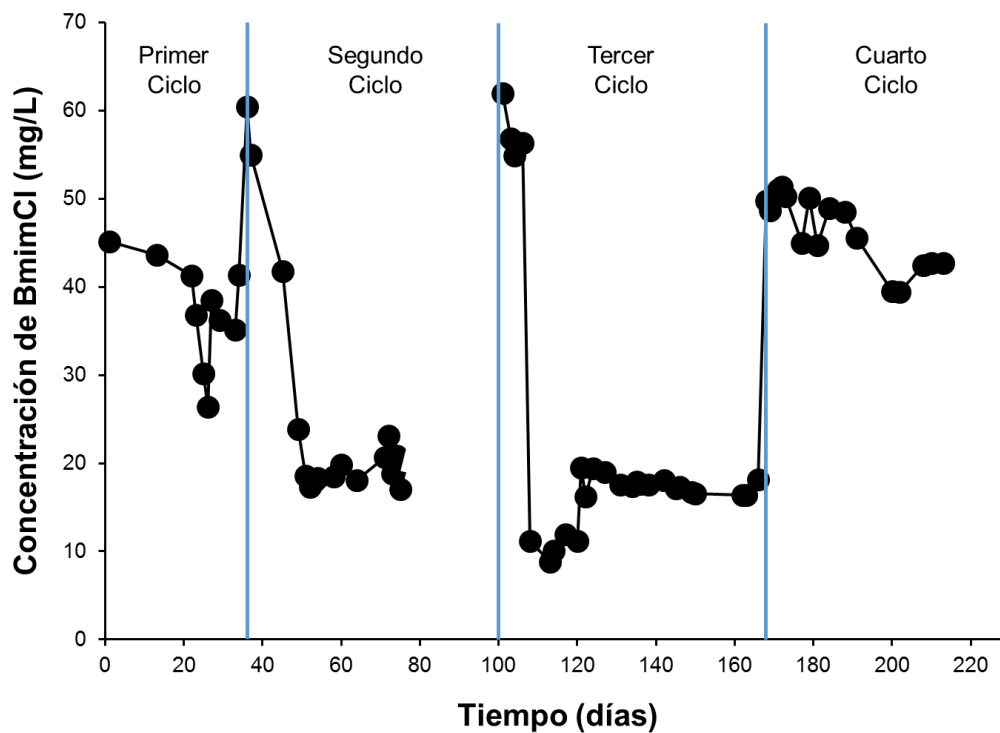


Figura 6.1. Concentración del BmimCl en el MSBR

6.2 Primer Ciclo

Para el primer ciclo se fijó un tiempo de un mes debido a que hay estudios en los que se reporta que durante este periodo hubo una ligera degradación aproximadamente de 39 % con cepas puras como lo son *Pseudomonas Putida* (Kumar et al., 2006) las

cuales se encuentran en aguas residuales y *Sphingomonas paucimobilis* (Abrusci et al., 2010), se infirió que microorganismos como éstos pudieran crecer dentro de un reactor con un co-sustrato y soluciones minerales para que pudieran degradar el BmimCl.

De acuerdo a la figura 6.1 se observa una ligera degradación del BmimCl en el reactor MSBR en un periodo de 27 días (primer ciclo MSBR), lo cual demuestra que el BmimCl es susceptible a ser degradado con las condiciones de operación seleccionadas. Es importante mencionar que durante éste ciclo se hizo la aclimatación de los microorganismos al BmimCl por lo que no existe una degradación notoria del compuesto. Es posible observar en la gráfica que existe una disminución abrupta en la concentración en el día 25 de operación y luego un incremento. Este fenómeno se debe a la sorción del compuesto en las células, las cuales al ser inhibidas por el compuesto BmimCl, tiende a perder su viabilidad y llegar a la lisis celular, liberando el compuesto, lo que permite explicar esa disminución y el incremento en la concentración (Liwarska et al., 2012). De acuerdo al resultado mostrado en la figura 6.1 es necesario recalcar que en esta etapa ocurrió la fase inicial de aclimatación de los microorganismos.

Durante los primeros 27 días se observaba que la concentración disminuyó demostrando que hay comunidades de microorganismos que pueden consumir una parte del compuesto, las cuales son tolerantes a la presencia del BmimCl

En la figura 6.2 se observa el procedimiento de la determinación de la tasa de remoción del BmimCl durante el primer ciclo en el biorreactor MSBR. Se ajustaron los datos a un modelo lineal, y se determinó que la tasa de remoción del BmimCl fue de 0.113 mg/L/día para el primer ciclo, durante esta etapa se observa que la remoción en un periodo de 30 días es muy baja, esto debido a que principalmente es en el primer ciclo donde ocurre la aclimatación de los microorganismos en el agua residual hacia el compuesto xenobiótico. Durante el primer ciclo hay una gran diversidad de microorganismos debido a que los lodos tienen la edad adecuada de

un lodo joven en la que hay una alta diversidad de microorganismos con metabolismo rápido.

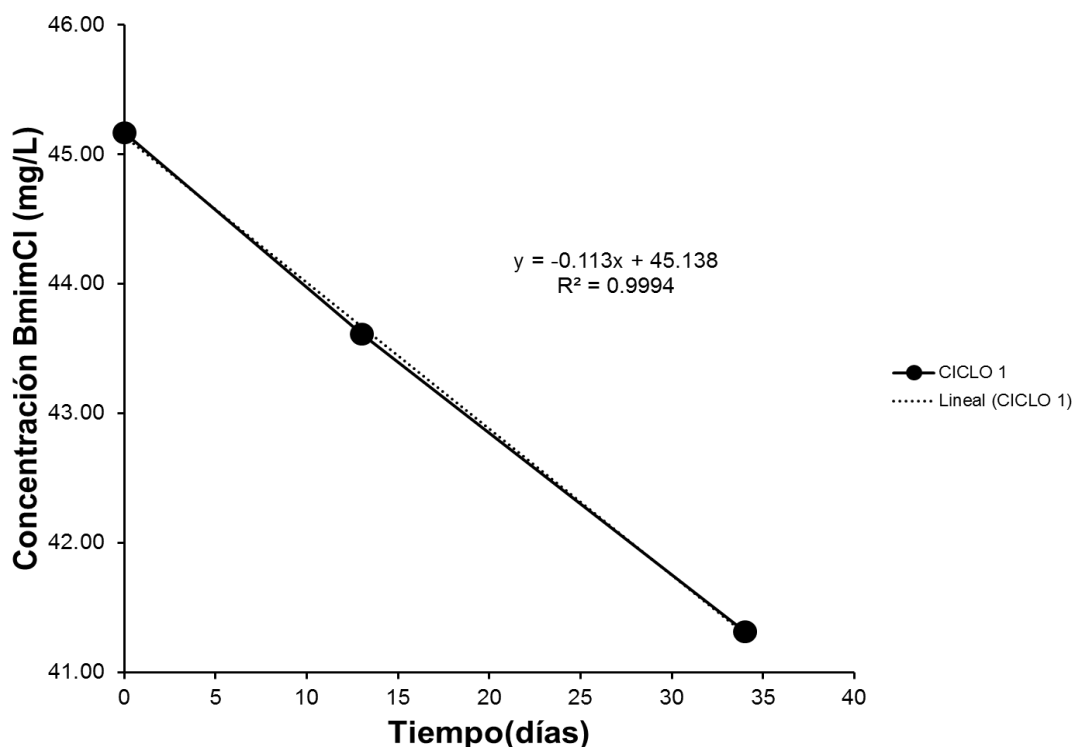


Figura 6.2. Determinación de la tasa de remoción del BmimCl durante el primer ciclo

6.3 Segundo Ciclo

Durante el segundo ciclo se volvió a añadir al reactor la misma concentración (50 mg/L) de BmimCl, de acuerdo a la figura 6.1 lo que se observa es que en un periodo de tiempo corto aproximadamente 15 días hubo una disminución en la concentración del BmimCl lo cual indica que los microorganismos en esta etapa se han aclimatado para consumir el BmimCl. Se midió la concentración durante los siguientes días antes de pasar al tercer ciclo para detectar alguna disminución en la concentración, pero ésta se mantuvo ligeramente constante durante los demás días.

Como se aprecia en la figura 6.3 la tasa de remoción durante el segundo ciclo fue del 2.5695 mg/L/d lo demostrando que durante este ciclo la degradación del compuesto

fue más rápida con respecto a la del primer ciclo. Con lo anterior, es posible suponer que los microorganismos iniciaron un proceso de aclimatación al BmimC. Durante esta etapa los resultados eran favorables debido a que se pensaba que el compuesto estaba siendo degradado en su mayor parte; los resultados arrojados daban pie a pensar que había que mantener las condiciones iguales para continuar con la degradación del compuesto durante el tercer ciclo.

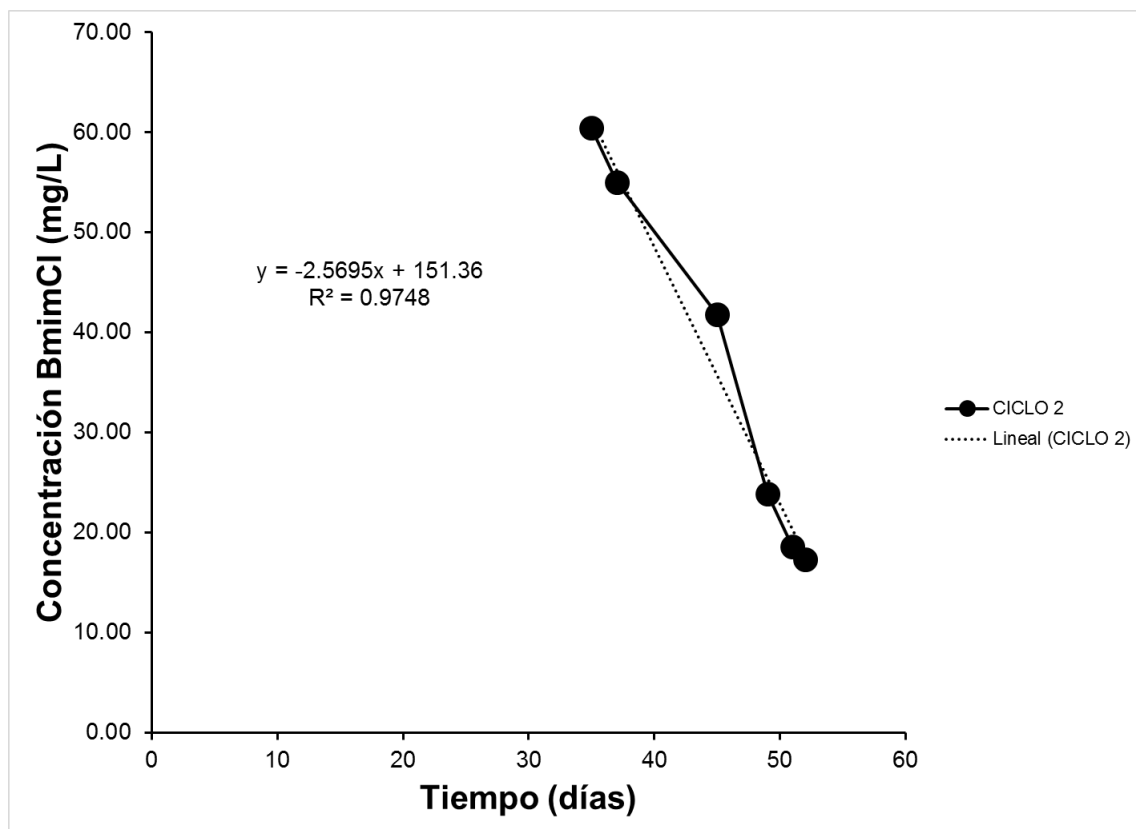


Figura 6.3. Determinación de la tasa de remoción del BmimCl durante el segundo ciclo

6.4 Tercer Ciclo

Los análisis realizados por HPLC demostraron que el compuesto se transformaba en un subproducto (imidazolio) sin llegar a la mineralización del compuesto. La figura 6.4 muestra estándares del BmimCl y del imidazolio, así como en la figura 6.5, una comparación de una mezcla sintética de BmimCl e imidazolio y una muestra del reactor durante el ciclo 3 analizados por medio de HPLC. Como se aprecia en la

figura 6.5 se observa que en ambas lecturas aparecen los picos tanto de imidazolio como de BmimCl llegando a la conclusión de que el compuesto solo es transformado por los microorganismos del sistema.

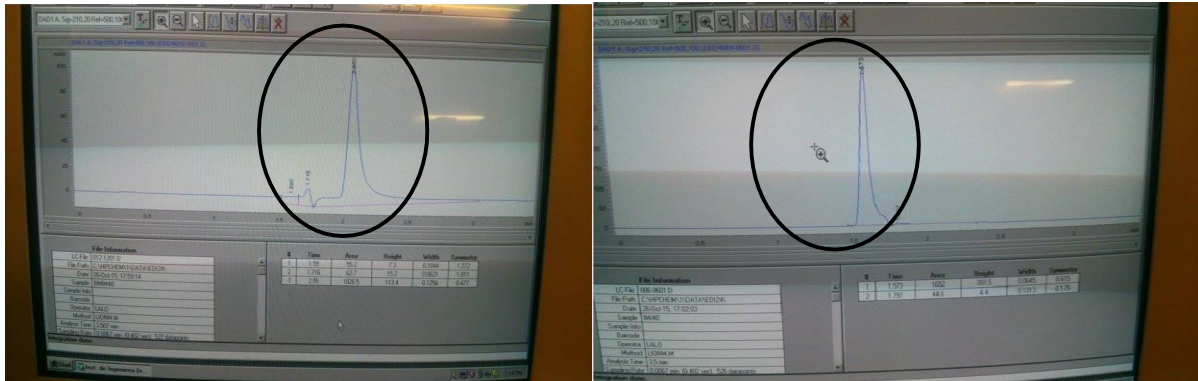


Figura 6.4. Estándar de BmimCl izquierda y estándar de imidazolio derecha ambos a una concentración de 40 mg/L.



Figura 6.5. Comparación entre un estándar con un imidazolio y BmimCl (izquierda) y una muestra del reactor del 23 de octubre (derecha).

Debido a lo anterior, durante el tercer ciclo de operación se monitoreó tanto la concentración del Bmim Cl como la del imidazolio (figura 6.6). Las gráficas muestran que el BmimCl se transformó en imidazolio mediante el consumo de las cadenas alquílicas por los microorganismos. Por lo que la degradación dentro del reactor solamente es parcial sin degradar el anillo de imidazolio. En la figura 6.7 se muestra disminución del BmimCl y la tasa de remoción del BmimCl, llegando a ser de 4.5041 mg/L/día.

Durante el tercer ciclo se observó la disminución de la concentración de BmimCl a 10 mg/L y después un aumento a 20 mg/L el cual se mantuvo durante 40 días. Esto se puede atribuir a la sorción-desorción. Sucede el mismo fenómeno con el imidazolio.

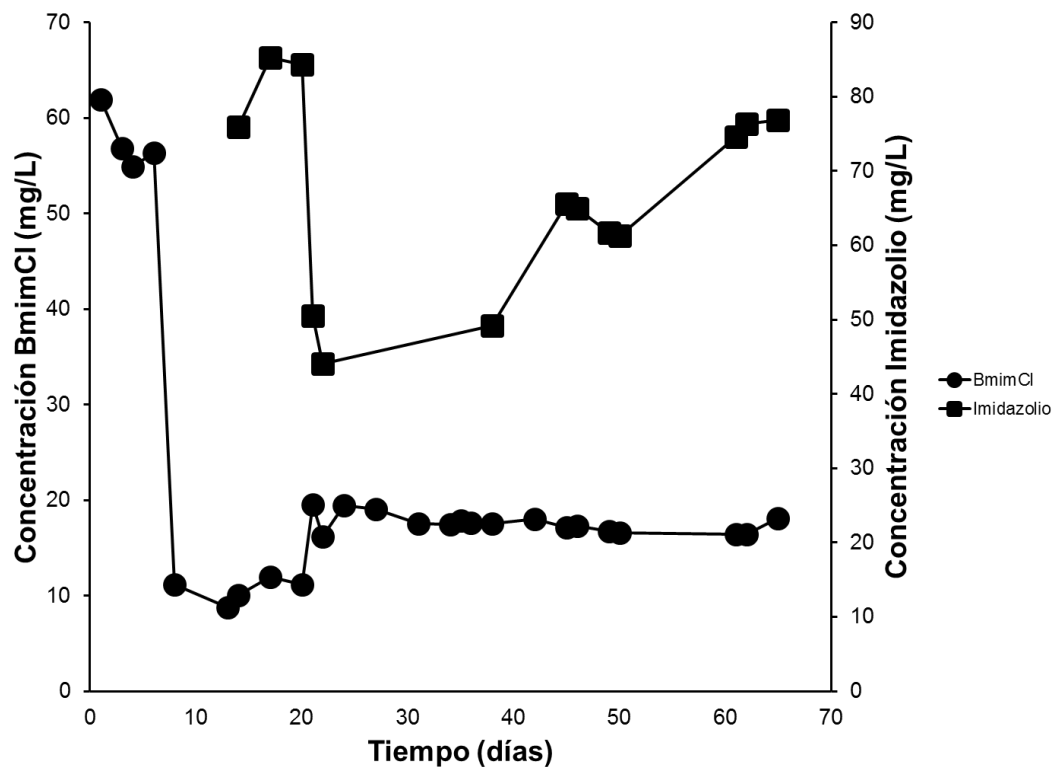


Figura 6.6. Concentración del imidazolio y del BmimCl en el reactor en el tercer ciclo.

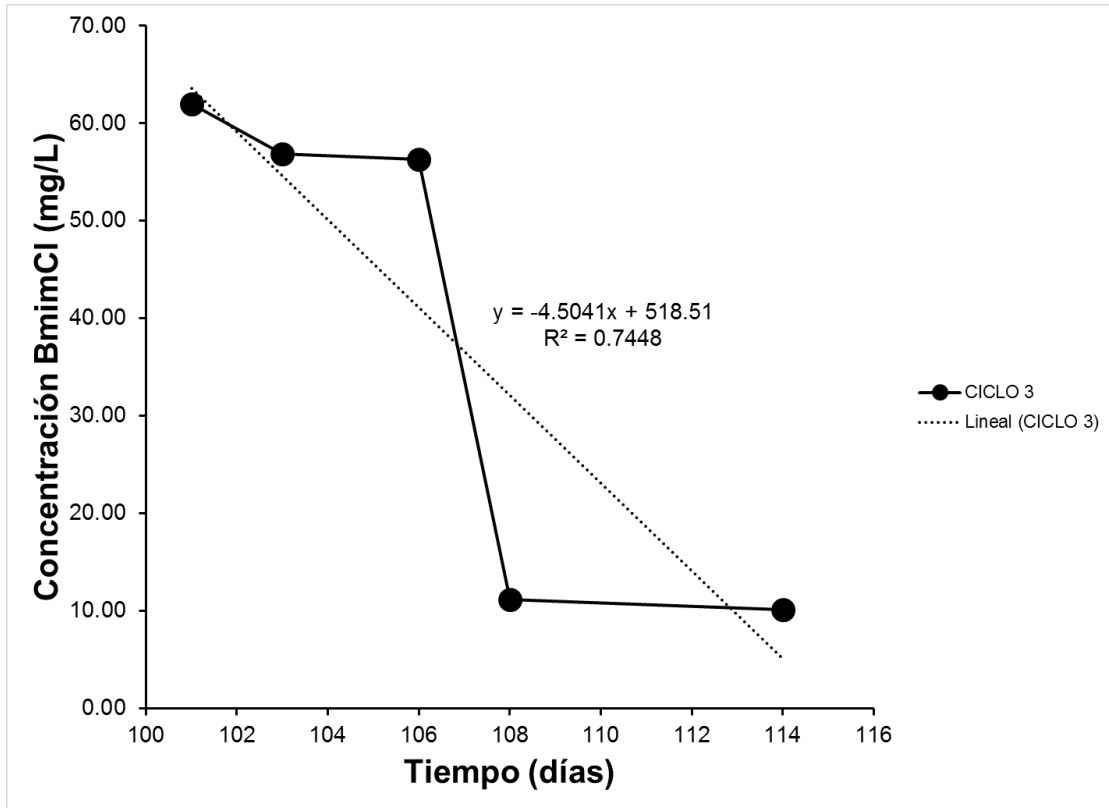


Figura 6.7. Determinación de la tasa de remoción del BmimCl durante el tercer ciclo.

6.5 Cuarto Ciclo

Durante el cuarto ciclo se observó que la tasa de degradación del compuesto había disminuido considerablemente. Lo anterior debido un periodo de ayuno de los microorganismos que provocó una desaclimatación al BmimCl. Debido a lo anterior, al suministrarle otra vez el BmimCl, los microorganismos no pudieron degradar el BmimCl con la misma eficiencia que se presenta en los ciclos 3 y 4. Buitrón et al (2004), mencionan que este tipo de comportamiento se presenta en la operación de reactores SBR, especificando que cuando una comunidad de microorganismos está aclimatada a la degradación de un cierto compuesto xenobiótico por un tiempo y después hay una exposición a un periodo de ayuno prolongado, los microorganismos entran en una fase endógena y al suministrar de nuevo una carga del compuesto xenobiótico, ocurre una inhibición en los microorganismos y por lo tanto una baja en la eficiencia de remoción del compuesto.

Por otro lado, al observar que aun existían concentraciones de 15 ± 4 mg/L de BmimCl dentro del reactor se decidió mantener el mismo periodo de tiempo aunque se presentara una disminución drástica de la concentración durante los primeros 20 días, todo esto debido a que se descubrió que el BmimCl solo estaba siendo transformado a imidazolio. Se optó por continuar con el mismo tiempo de los ciclos anteriores de 2 meses, con la finalidad de explorar la posibilidad de que los microorganismos se adaptaran al consumo del imidazolio y pudiera degradarse a compuestos como dióxido de carbono, nitratos y nitritos. La imagen 6.8 muestra la disminución de la concentración del BmimCl con una tasa de remoción de 0.19 mg/L/día, esta contrasta con el ciclo anterior (4.5 mg/L/día). Lo anterior corrobora que un periodo de ayuno largo es contraproducente para la operación de un biorreactor que recibe compuestos complejos.

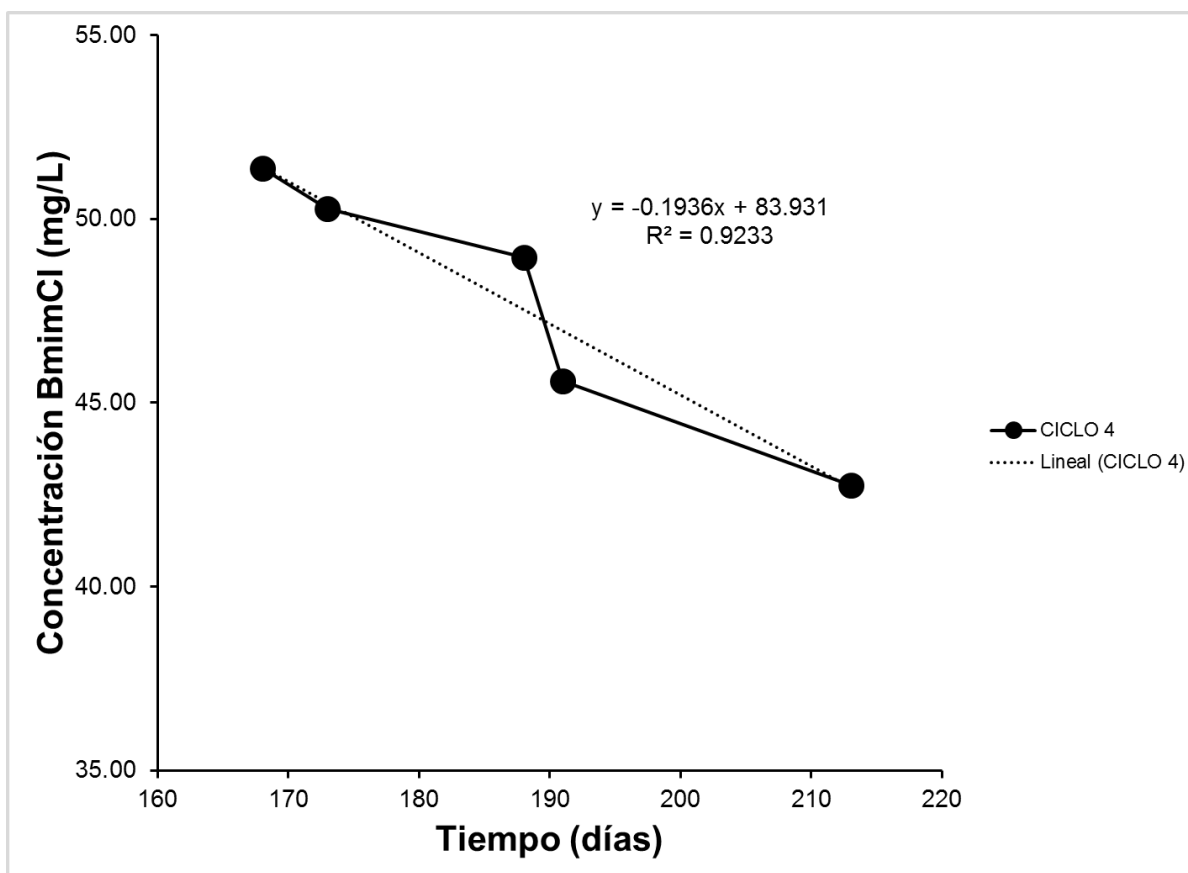


Figura 6.8. Determinación de la tasa de remoción del BmimCl durante el cuarto ciclo.

6.6 Respirometría

Se realizaron pruebas de respirometría para determinar si había consumo de oxígeno por los microorganismos. La figura 6.9 muestra la tasa de consumo de oxígeno. Se puede observar la respiración de los microorganismos presentes en el agua residual que están consumiendo el oxígeno disuelto, y de acuerdo a la gráfica se aprecian aumentos y disminuciones drásticas en la respiración, los aumentos se deben a cada vez que el BmimCl se agregaba al reactor los microorganismos necesitaban una alta concentración de oxígeno para realizar sus funciones metabólicas y las disminuciones que se observa significa que los microorganismos simplemente se encontraban en la fase endógena sin consumir el BmimCl.

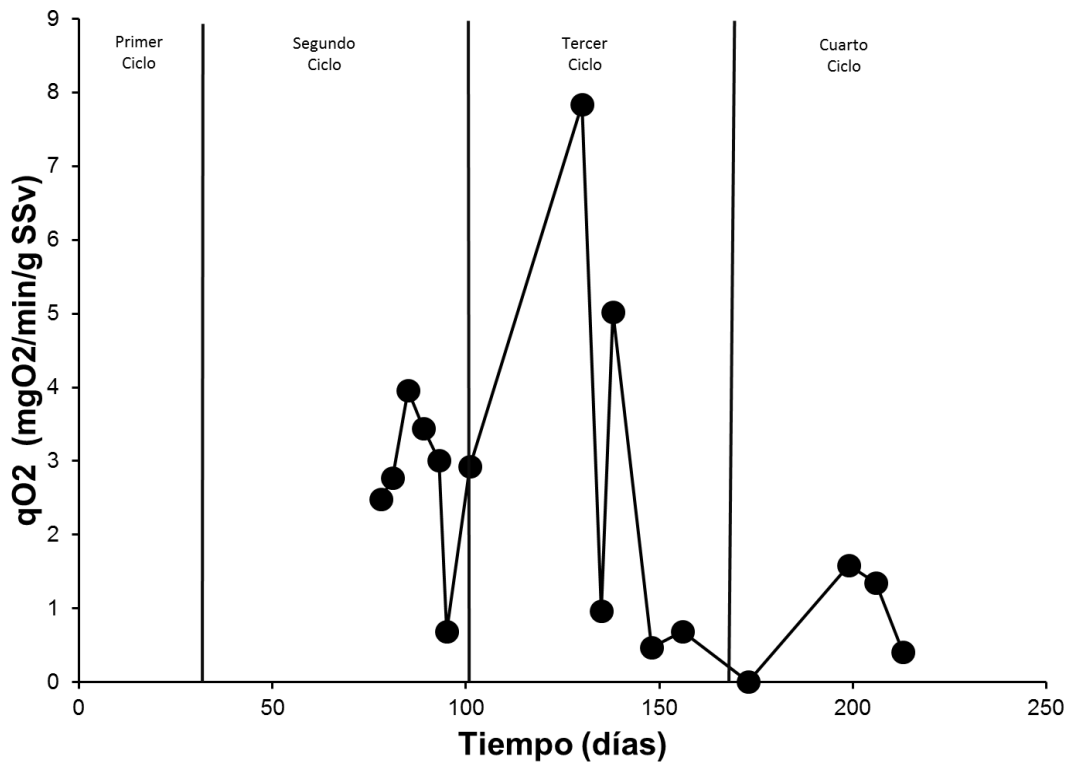


Figura 6.9. Consumo de Oxígeno.

6.7 Sólidos Suspendidos Totales, Sólidos Suspendidos Volátiles y Demanda Química de Oxígeno

En el caso del análisis de sólidos suspendidos volátiles y totales, los resultados se muestran a continuación en figura 6.10. La cantidad de sólidos en el reactor es variable, esto se debe a que la biomasa disminuye y aumenta debido al crecimiento microbiano derivado del consumo del co-sustrato (acetato de sodio) y de la lisis celular en el reactor provocada por la presencia del compuesto BmimCl, el incremento de los SST para el cuarto ciclo se debe a que para este periodo hay varios compuestos que han ido disminuyendo su concentración dando lugar a la mineralización de los compuestos fáciles de degradar, por otro lado el incremento de los SSV se debe en gran parte a los microorganismos que específicamente se han ido adaptando al medio en que se encuentran por lo que su población tiende a crecer.

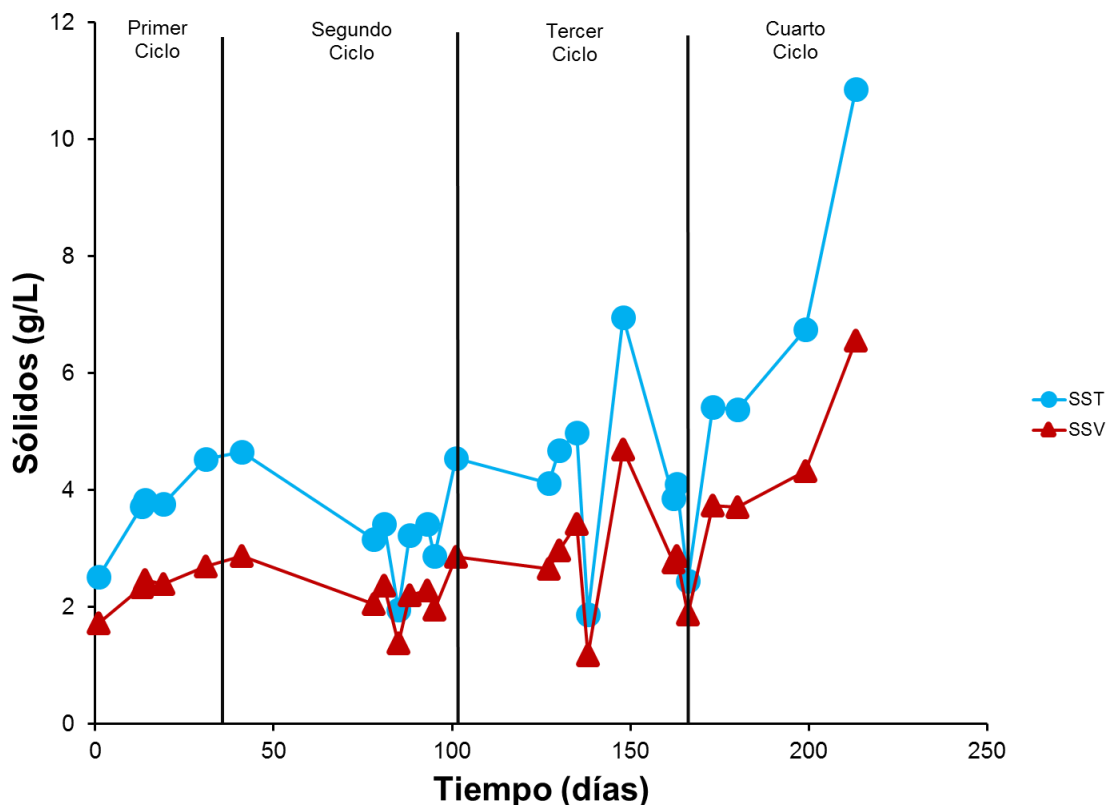


Figura 6.10. Sólidos suspendidos volátiles y sólidos suspendidos totales.

Se midió la demanda química de oxígeno total y soluble, con éste análisis observamos cómo es la remoción de la materia orgánica biodegradable del reactor, dentro del reactor además de encontrar lodos activados también se tenía el BmimCl, acetato de sodio y sustancias minerales, por lo que éste tipo de agua no es un agua residual fácilmente biodegradable, al observar la figura 6.11 podemos notar que existe una alta demanda química de oxígeno en los ciclos 3 y 4.

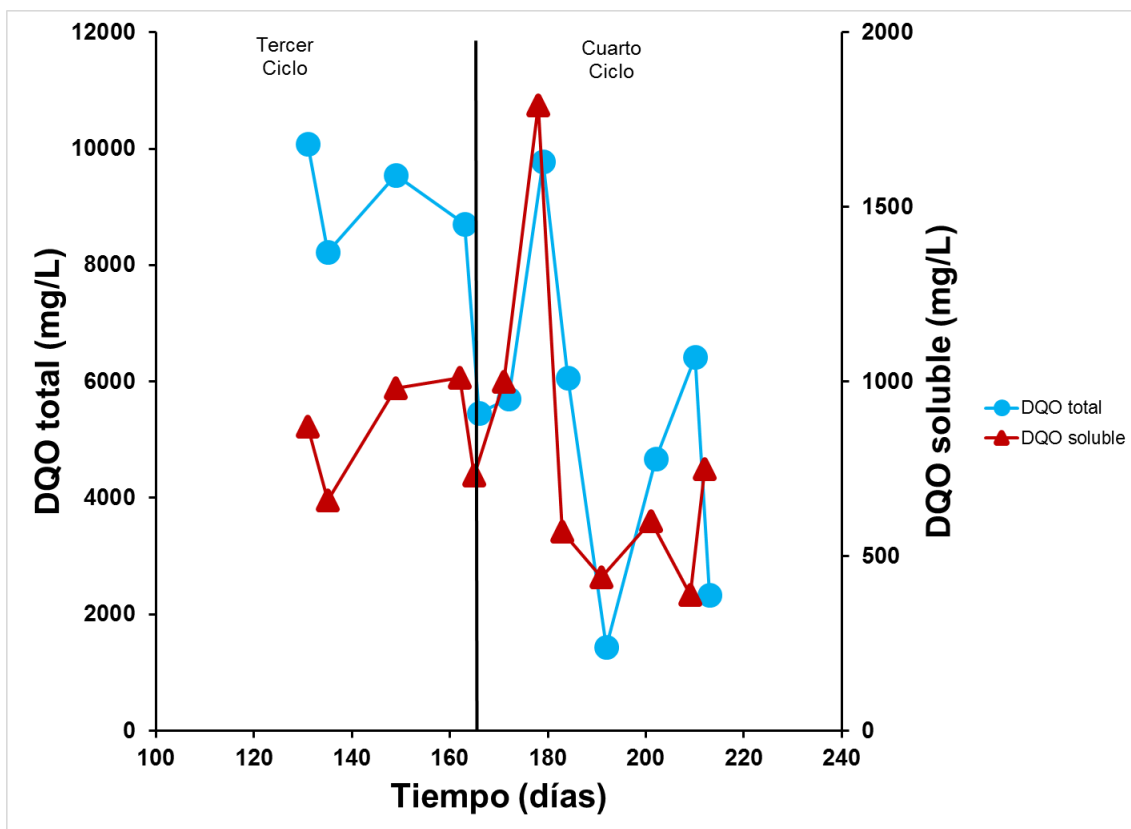


Figura 6.11. Demanda química de oxígeno.

En este caso la disminución de la DQO se asocia al consumo del co-sustrato (acetato de sodio). El consumo del co-sustrato se mantuvo estable a pesar de la presencia del BmimCl o su transformación a imidazolio. De lo anterior, se infiere que los microorganismos son tolerantes a la presencia del BmimCl y el imidazolio. En este sentido, bajo la presencia del BmimCl en lodos activados conteniendo sustrato fácilmente biodegradable, el efecto de lisis celular podría no ser inmediato, e incluso, la presencia de microorganismos tolerantes, continuará la degradación de la mayor

parte de la DQO del agua, aunque no exista una degradación del BmimCl o el imidazolio.

Al inicio del ciclo 4 se observa que hay una disminución drástica en la concentración tanto de la DQO total como en la DQO soluble, ésta disminución se debe a que durante los primeros 15 días después de un periodo un mes con quince días de ayuno los microorganismos se habían desaclimatado al haber entrado en una fase endógena en la que no estaban consumiendo al BmimCl durante este tiempo.

Como ya se observó el compuesto es susceptible a ser transformado, más no a ser completamente mineralizado, por lo que una recomendación de esta investigación podría ser el investigar el extraer y reutilizar el subproducto imidazolio, o proponer un proceso consecutivo al del reactor en el que se pueda degradar el imidazolio por otra vía la cual puede ser fisicoquímica.

Durante este trabajo fue posible observar que a pesar de que el compuesto BmimCl no fue totalmente mineralizado si se logró la separación de las cadenas alquílicas, lo que representa un gran avance, debido a que se puede emplear como base para la propuesta de un tren de tratamiento donde se realice la posterior degradación del imidazolio.

6.8 Uso de la membrana de filtración

El efecto de la membrana que se tuvo dentro del reactor fue benéfico porque gracias a ésta la biomasa se mantuvo dentro del reactor desde un inicio, lo que dio como resultado la adaptación y crecimiento de los microorganismos que degradaron parte del BmimCl.

En resultados obtenidos por Pérez-Farías et al. (2017), empleando un sistema SBR convencional (sin membranas) empleando una técnica de bioaumentación para incrementar la capacidad degradadora en el sistema, se encontraron tasas de

degradación del BmimCl que van del 0.04 a 0.09 mgBmimCl /gSSV/d. Para nuestro caso, las tasas calculadas oscilan entre 0.06 (ciclo 4) y 1.11 (ciclo3) mgBmimCl /gSSV/d. Los resultados demostraron que existe un incremento en la tasa de degradación del BmimCl en comparación con un sistema SBR convencional. A pesar de lo anterior, es necesario una operación a largo plazo del biorreactor para determinar el periodo máximo sin ensuciamiento de la membrana y determinar si la degradación del BmimCl se mantiene estable. Así mismo, no existen reportes de la variación de la concentración de BmimCl en sistemas operados a largo plazo, por lo que es necesario continuar con estudios de la biodegradación a largo plazo.

Si bien el empleo de la membrana incrementó la tasa de remoción, no se obtuvo una degradación completa del compuesto, sino una transformación a imidazolio. Esto concuerda con lo reportado en otros estudios, basado en la premisa de que el anillo imidazolio es un potencial aceptor de electrones (Jastorff et al.2003). En este sentido se han propuesto rutas de degradación donde la primer reacción es de oxidación, con la cual se forma el intermediario 1-butil-3-hidroximetilimidazolio, siguiendo de otra reacción oxidativa, dando lugar al 1-buti-3H-imidazolio más formaldehído que se obtiene por la oxidación catalítica del alcohol metílico y por último se genera el 1-butilimidazolio y el ácido fórmico derivado de la oxidación del formaldehído que finalmente tiene como producto final el CO₂ (Pérez-Farías et al., 2017). En este sentido el análisis de HPLC puede estar reportando la presencia del anillo imidazolio como parte de la ruta de degradación del compuesto, el cual se acumula en el medio debido a que no existe una mayor degradación del mismo. Cabe destacar también que en cada cambio de ciclo se ajustaba de nuevo a la concentración inicial de 50 mg/L de volumen de reactor .

Por otra parte, la operación de la membrana fue sencilla comparando su uso en reactores continuos debido a que las presiones se mantenían y no había que hacer retrolavados tan seguidos, durante el primer y segundo ciclo la membrana se usaba durante un periodo 5 horas con una presión de 40 KPa y un flux de 399.96 ml/h/m³, cada que la presión aumentaba de 40 KPa a 60 KPa se realizaba un retrolavado el

cual ayudaba a que los poros de la membrana se destaparan para evitar la colmatación completa de la membrana y que la presión de ésta no fuera a romperla, durante todo el periodo de descarga del reactor se realizaron 3 retrolavados durante un periodo de 1 hora cada uno, esto debido al hecho de que la biomasa dentro del reactor era abundante y aún existían microorganismos originarios de ésta los cuales al ser comunidades grandes hacían que la biomasa afectara a la membrana cada que esta la succionaba y se tapara constantemente. Para el tercer y cuarto ciclo la operación de la membrana fue más sencillo, dado que aún existía biomasa dentro del reactor pero ésta no era lo suficientemente densa como en los primeros ciclos porque ya solo existía una población de microorganismos selectas y no un consorcio diverso como el original, lo que daba lugar a una operación de la membrana en forma continua, durante tres horas se realizaba la succión sin perder la presión y sin hacer retrolavados lo cual permitió una operación fácil del reactor al final debido a que ya no se perdía tiempo deteniendo la succión de ésta.

Cuando se terminaba de usar la membrana, ésta se ponía en una probeta con agua destilada y una concentración de 2 ml de hipoclorito de sodio durante 3 horas para eliminar la biomasa que quedara en los poros de la membrana, después de eso se proseguía a sacar la membrana de la probeta y se cambiaba el agua de la probeta dejándola solamente en agua destilada.

7 CONCLUSIONES

- Aplicando biodegradación aerobia en un reactor intermitente con membrana y usando como co-sustrato acetato de sodio fue posible lograr una degradación primaria del BmimCl, sin que los microorganismos pudieran romper el anillo imidazolio.
- Los microorganismos dentro del biorreactor fueron capaces de tolerar la presencia del BmimCl en el medio, sin que la presencia de éste o del imidazolio afectara el consumo del co-sustrato por los microorganismos como lo demuestra el análisis de respirometría.
- La adaptación de los microorganismos cada que se cambiaba de un ciclo a otro fue posible, esto al observar los análisis de sólidos suspendidos volátiles los cuales demuestran que al principio de cada ciclo hubo una reducción en la biomasa, pero conforme avanza el tiempo ésta va incrementando lo cual indica que aumenta por el consumo de carbono disponible.
- Se deduce que una parte de la fuente de carbono que los microorganismos tenían a su disposición como alimento era por el acetato de sodio un compuesto fácil de degradar y otra parte por las cadenas butil y metil que es lo más biodisponible para consumir del compuesto BmimCl.
- El uso de la membrana cumplió con el objetivo de mantener la biomasa dentro del reactor, lo que permitió el desarrollo de microorganismos que se adaptaron a la presencia del BmimCl, sin que necesariamente esto haya conseguido que se lograra degradar por completo. La membrana como tal, no impedía el paso del BmimCl por lo que parte del mismo era descargado con el efluente de cada ciclo. La membrana no se colmató rápidamente debido a la intermitencia de su uso (una vez por mes).

8 REFERENCIAS

- APHA. 1992. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.
APHA/AWWA/WEF. 18th ed., Washington D.C.
- Adham, S., Gagliardo, P., Boulos, L., Oppenheimer, J. y Trussel, R. (2001). Feasibility of the membrane bioreactor process for water reclamation. *Water Sci. Technol.* 43 (10): 203-209.
- Bae, T.H., Han, S.S., Tak, TM. (2003). Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater. *Process Biochem.*, 39(2): 221-231.
- Brindle, K. y Stephenson T. (1996). Mini-Review. The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters. *Biotech. Bioeng.* 49: 601- 610.
- Buitrón G., Razo-Flores E., Meraz M. Alatraste-Modragon F. (2006) Biological wastewater treatment, advanced biological treatment process for industrial wastewater, IWA publishing; 142-162.
- Canales, A., Pareilleux, A., Rols, J.L., Goma, G y Huyard, A. (1994). Decreased sludge production strategy for domestic wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 30(8): 97-106.
- Coleman D., Gathergood N. (2010). Biodegradation studies of ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* 39(2), 600-637.
- Cicek N., Winnen H., Suidan M.T., Wrenn B.E., Urbain V., Manem J., (1998). Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds. *Water Resour*, 32:1553-1563

- Cicek N., (2003). A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Canadian Biosystems Engineering* (45) 6 pp. 37-49.
- Chang I.S., Bag S.Q., Lee C.H. (2001). Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge. *Process Biochemistry*, 36:855-860.
- Chaize, S. y Huyard, A. (1990). Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment sludge production and modeling approach. *Water Sci. Technol.* 23:1591-1600.
- Cornel, P. y Krause, S. (2006) Membrane bio-reactors in industrial wastewater treatment-European experiences, examples and trends. *Water Sci. Technol.* 53(3): 37-44.
- Docherty K. M., Dixon J. K., Kulpa C.F. (2007). Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community. *Biodegradation* 18, 481-493.
- Díaz Alvarez J.C., Martínez Ramírez R., Barrero Acosta R. (2012). Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils. *Redalyc.* 25(1): 61-87.
- García M. T., Gathergood N., Scammells P.J. (2004) Biodegradable ionic liquids. Part I. Effect of the anion and toxicology. *Green Chem.* 7, 9-14.
- Gathergood N., García M. T., Scammells P.J. (2004). Biodegradable ionic liquids. Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chem.* 6, 166-175.

Gendaszewska Dorota, Liwarska-Bizukojc Ewa, Maton Cedric, V. Stevens Christian, 2015. Influence of newly synthesized imidazolium ionic liquids on activated sludge process. Archives of Environmental Protection. PL ISSN 2083-4772. DOI 10.1515/aep-2015-0038.

Gil Rodriguez M., Demanda bioquímica de oxígeno de efluentes con productos xenobióticos. (1998). *Ingeniería del agua*. Volumen 5, No. 4 diciembre 1998 p. 47.

Hernández-Fernández F.J., de los Ríos A.P., Hernández-Fernández J., Villora G. (2012). Los líquidos iónicos en la industria química (I) propiedades y aplicaciones. *Revista Medio Ambiente*. ISSN 0210-2064, Nº. 460, 2008 , págs. 194-197.

Integrated Laboratory Systems, Inc., Research Triangle Park, North Carolina, (2004). Ionic Liquids. 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride (CAS No. 79917-90-1), 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Chloride (CAS No. 479500-35-1), N-Butylpyridinium Chloride (CAS No. 1124-64-7). Review of Toxicological Literature. Toxicological Summary for Ionic Liquids.

Jordan A., Gathergood N. (2015) Biodegradation of ionic liquids- a critical review. *Chem. Soc. Rev.* 44, 8200-8237.

Judd S. 2010. *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. BM, UK.

Kathry M., Aiello Steven W., Buehler Barbara K., Jones Stuart E., Szymczyna Blair R., Walker Katherine A. (2015). Ionic liquid biodegradability depends on specific wastewater microbial consortia. *Chemosphere*. 136, 160–166.

Liao B-Q, Kraemer J.T., Beagley D.M. (2006). Anaerobic membrane bioreactors: Applications and research directions. *Crit Rev. Env. Sci Technol*; 36:489-530.

- Liwerska -Bizukojc E., Maton C., V. Stevens C. (2015). Biodegradation of imidazolium ionic liquids by activated sludge microorganisms. *Biodegradation* 453-463.
- Liwerska -Bizukojc E. (2011). Influence of Imidazolium Ionic Liquids on Deshydrogenase Activity of Sludge Microorganisms. *Water Air Soil Pollut.* 327-335.
- Liwerska-Bizukojc E., Gendaszewska D. (2012). Removal of imidazolium ionic liquids by microbial associations: Study of the biodegradability and kinetics. *J Biosci. Bioeng.* 171/173, 90-924
- Ma J.M., Cai L.L, Zhang B.J., Hu L.W., Li X.J., Wang J.J. (2009). Acute toxicity and effects of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids on green algae. *Ecotox. Environ. Safe.* 73, 1465-1469.
- Markiewicz M., Stolte S., Lustig Z., Luczak J., Skup M., Hupka J., Jungnickel C. (2011). Influence of microbial adaption and supplementation of nutrients on the biodegradation of ionic liquids in sewage sludge treatment process. *J. Hazard. Mater.* 195, 378-382.
- McMurry John, 2012. *Química Orgánica*. 8ª. Edición. Cengage Learning.
- Metcalf y Eddy, M.& E., Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., (2002). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edition. ed. McGraw Hill Higher Education, Boston, Mass.
- Montón R.M, Chornet S.I. (2011). Hacia el Desarrollo Sostenible : Líquidos Iónicos como catalizadores para la transposición de Beckmann y reacciones de formación de enlaces C-C. Tesis. Universidad Pólitecnica de Valencia.

Morlock Cook A. (1987). Biodegradation of s-triazine xenobiotics. *FEMS. Microbiology Reviews*. 46, 2 pp. 93-116.

Haibo Xie, Nicholas Gathergood, OCDE (*Organization for Economic Cooperation and Development*). (2013). El rol de la química verde en el procesamiento y la conversión en la biomasa. ISBN: 978-0-470-64410-2.

Pérez-Farías C-C., Fernández Mohedano A.F., Moreno-Andrade I., Díaz Nieto E. (2017). Bioaugmentación de un bioreactor discontinuo para la degradación de agua residual conteniendo un líquido iónico. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: investigación, desarrollo y práctica*. 10(1): 61-72.

Pham T.P.T., Cho C.W., Yun Y.S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *Water Res.* 44(2), 352-372

Plechkova, N.; Rogers, R.D.; Seddon, K.R. (2009). Ionic Liquids: From Knowledge to Application, *ACS Symp. Ser.* 1030.

Romero A., Santos A., Tojo J., Rodríguez A. (2007). Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *J. Hazard. Mater.* 151 (1): 268-273.

Siedlecka, E. M., M. Golebiowski, et al. (2009). Ionic Liquids: Methods of Degradation and Recovery Applied Catalysis. *B-Env.* 91, 573-579.

Siedlecka, E.M., Stolte, S., Gołębiowski, M., Nienstedt, A., Stepnowski, P., Thöming J. 2012. Advanced oxidation process for the removal of ionic liquids from water: The influence of functionalized side chains on the electrochemical degradability of imidazolium cations. *Separation and Purification Technology*, 101, 26–33.

- Stepnowski P., Zaleska A. 2005. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170 (1) 45–50
- Trussell, R.S., Adham, S. y Trussell, R.R. 2005. Process limits of municipal wastewater treatment with the submerged membrane bio-reactor. *J. Environ. Eng.* 410-416.
- Thi Phuong Thuy Pham, Chul-Woong Cho, Yeoung-Sang Yun, 2009. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water research*, 44, 352-372.
- Vargas A., Moreno – Andrade I., Buitrón G. 2008. Controlled backwashing in a membrane sequencing batch reactor used for toxic wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, 320, 185 190.
- Venkata Mohan, S., Chandrashekara, R., Krishna Prasad, K., Madhavi, B.T.V. y Sharma, P.N. (2005). Treatment of complex chemical wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with an anaerobic suspended growth configuration. *Process Biochem.* 40: 1501-1508.
- Wilkes J.S., Zaworotko M.J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, DOI: 10.1039/C39920000965. 965-967.
- Xie H., Gathergood N., 2012. *The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion*. John Wiley & Sons, Inc. 10.1002/9781118449400.

ANEXO I. Cultivo en cajas petri

Con el fin de determinar si existen diferencias en el crecimiento microbiano de la biomasa aclimatada y biomasa sin aclimatar, se realizó una siembra en la que se hizo una comparación con dos tipos de inóculos. El primero fue inóculo del reactor y otro con inóculo proveniente de un tanque de lodos activados recién de la planta de Santa Rosa Jauregui (figura A1). Se agregaron distintas concentraciones de BmimCl en placas agar.

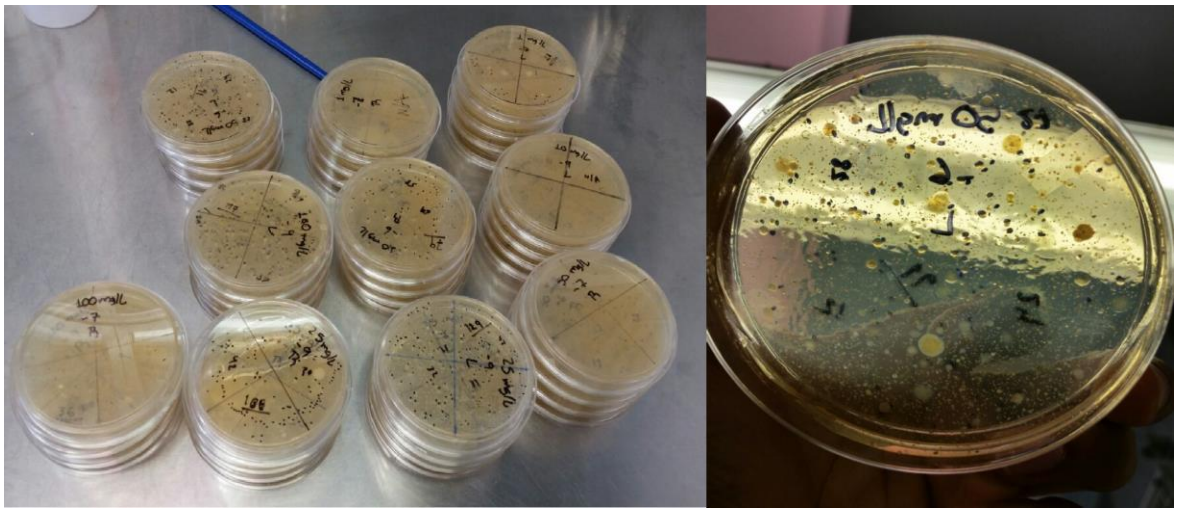


Figura A 1. Placas agar de cada concentración que se inóculo (izquierda). Colonia que predomina con ambos inóculos (derecha).

Se observó que en ambos inóculos hubo crecimiento de microorganismos, indicando que independientemente del contacto previo del BmimCl, existe crecimiento celular por la tolerancia al compuesto. Se distinguieron morfologías similares en las cepas encontradas. De manera particular, una cepa que se desarrolló más independientemente del inóculo empleado. Esta cepa creció más con el inóculo del reactor en comparación con la de lodos activados como lo muestra la figura A1.

La tabla A.1 muestra las colonias que se formaron tanto del reactor como de los lodos activados y con respecto a las concentraciones con las cuales se inocularon. Se ha demostrado que entre más larga sea la cadena alquílica en R1 más tóxico (>6), es el compuesto por lo que se observa de acuerdo al número de colonias

detectadas en las placas que contienen las concentraciones más altas del BmimCl que los microorganismos que vienen directamente de los lodos activados pueden soportar la presencia del BmimCl diferencia de otros compuestos como ciertos solventes.

Tabla A 1. UFC en placa agar

Lodos	Colonias	Reactor	Colonias
100 mg/L (-9)	117	100 mg/L (-9)	36
100 mg/L (-8)	166	100 mg/L (-8)	44
100 mg/L (-7)	81	100 mg/L (-7)	NP
100 mg/L (-6)	87	100 mg/L (-6)	91
50 mg/L (-9)	134	50 mg/L (-9)	42
50 mg/L (-8)	75	50 mg/L (-8)	54
50 mg/L (-7)	83	50 mg/L (-7)	52
50 mg/L (-6)	91	50 mg/L (-6)	NP
25 mg/L (-9)	129	25 mg/L (-9)	108
25 mg/L (-8)	33	25 mg/L (-8)	NP
25 mg/L (-7)	56	25 mg/L (-7)	1
25 mg/L (-6)	33	25 mg/L (-6)	NP
10 mg/L (-9)	NP	10 mg/L (-9)	55
10 mg/L (-8)	106	10 mg/L (-8)	5
10 mg/L (-7)	68	10 mg/L (-7)	NP
10 mg/L (-6)	24	10 mg/L (-6)	79
1 mg/L (-9)	37	1 mg/L (-9)	85
1 mg/L (-8)	36	1 mg/L (-8)	NP
1 mg/L (-7)	28	1 mg/L (-7)	NP
1 mg/L (-6)	37	1 mg/L (-6)	22