

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXIT

FACULTAD DE QUÍMICA



KAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"TRATAMIENTO ANAEROBIO-AEROBIO A NIVEL LABORATORIO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA ALCOHOLERA A PARTIR DE MELAZAS DE CAÑA DE AZÚCAR ACIDULADAS CON HCI"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

MARISELA BERNAL GONZÁLEZ

MÉXICO, D.F.

1997

TESIS CON FALLA DE ORIGEN





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:

Prof. Joan Genesca Llongueras

Vocal:

Prof. Hilda Elizabeth Calderón Villagómez

Secretario:

Prof. Antonio Espinosa Fuentes

1er. Suplente:

Prof. Maria del Carmen Durán Dominguez de Bazúa

2do. Suplente:

Prof. Landy Irene Ramírez Burgos

Este trabajo se desarrolló dentro del Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAyQA), laboratorio 301-303, Conj. "E", Facultad de Química, UNAM, México, D.F.

Asesor del Tema:

ANTONIO ESPINESA F.

Ing. Antonio Espinosa Fuentes

Asesor Técnico:

Dra. Ing. Ma, del Carmen Durán de Bazúa

Sustentante:

Marisela Bernal González

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por darme todo su cariño y apoyo incondicional durante mi formación profesiona.

Con todo respeto agradezco a la Ora. Ma. del Carmen Ourán de Bazúa por el apoyo y facilidades ofrecidas en el desarrollo de este trabajo.

Al Ing. Antonio Espinosa Fuentes por su gran ayuda durante la fase experimental así como en la revisión de este trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN

1. Introducción	2
1.1 Objetivo	3
2. Industria azucarera	4
2.1. Proceso para la obtención de azúcar de caña	5
2.1.1 Batev	7
2.1.2 Molienda	7
2.1.3 Clarificación	ģ
2.1.4 Evaporación	10
2.1.5 Cristalización	ic
2.1.6 Centrifugación	11
2.1.7 Sccado y envasado	ii
2.2 Proceso para la obtención de alcohol etilico	12
2.2.1 Dilución de la miel	14
2.2.2 Desarrollo de la levadura	15
2.2.3 Cultivador	15
2.2.4 Pre-fermentador	17
2.2.5 Fermentación	17
2.2.6 Destilación	18
2.2.7 Producción de alcohol versus vinazas	18
2.2.8 Usos del alcohol etilico	19
2.3 Viazas	20
2.3.1 Aprovechamiento	21
2.3.2 Tratamiento	23
2.3.3 Normatividad	24
3. Tratamiento de aguas residuales	26
3.1 Proceso de tratamiento primario	26
3.2 Proceso de tratamiento secundario	26
3.2.1 Degradación de la materia organica en	
condiciones anaerobias	28
3.2.2 Microbiología y bioquímica anaerobia	31
3.2.2.1 Bacterias formadoras de ácidos grasos	31
3.2.2.2 Bacterias acetógenas productoras	
obligadas de hidrógeno (OHPA)	33
. 3.2.2.3 Bacterias homoacetógenas	33
3.2.2.4 Bacterias metanógenas	34

3.2.2.5 Bacterias metanógenas acetoclásticas	3
3.2.2.6 Bacterias matanógenas hidrogenófilas	3
3.2.2.7 Bacterias sulfatorreductoras	3
3.2.3 Efectos del ambiente y nutrimentos en la	
degradación anaerobia de la materia orgánica	3
3.2.3.1 pH	3
3.2.3.2 Temperatura	3° 3° 38
3.2.3.3 Alcalinidad	38
3.2.3.4 Potencial redox	39
3.2.3.5 Nutrimentos y micronutrimentos	39
3.2.3.6 Inhibición por ácidos grasos volátiles (AGV's)	40
3.2.3.7 Inhibición por sulfuros	41
3.2.3.8 Inhibición por nitrógeno amoniacal	42
3.2.3.9 Inhibición por metales pesados	43
3.2.4 Reactores biológicos anaerobios	43
3.2.4.1 Reactores anaerobios de primera generación	44
3.2.4.2 Reactores anaerobios de segunda generación	44
3.2.4.3 Reactores anacrobios de tercera generación	45
3.2.3.4 Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo	
ascendente	45
3.2.5 Degradación de la materia orgánica en condiciones	
aerobias	47
3.2.5.1 Oxidación biológica	49
3.2.5.2 Nitrificación	50
3.2.5.3 Microbiología y bioquímica aerobia	51
3.2.5.4 Tipos de microorganismos	52
3.2.5.5 Efecto del ambiente y de los nutrimerntos en la	
degradación aerobia de la materia orgánica	54
3.2.6 Reactores biológicos aerobios	56
3.2.6.1 Reactores con biomasa en suspensión	56
3.2.6.2 Reactores con biomasa fija	57
3.2.6.3 Reactor biológico rotatorio (RBR)	57
4. Material y métodos	62
4.1 Descripción de los reactores biológicos	62
4.2 Inoculación y arranque	63
4.3 Condiciones de alimentación	65
4.4 Análisis	67
5. Resultados y discusión	69
5.1 Tratamiento biológico anaerobio-aerobio de las vinazas	69

6. Conclusiones y recomendaciones	83
Bibliografia	85
Apéndice A. Medición de calidad de biogás por cromatografía	92
Apéndice B. Medición de ácidos grasos volátiles (AGV's)	94

RESUMEN

Se realizó un estudio a nivel de laboratorio para depurar vinazas provenientes de la fermentación alcohólica de melazas de caña aciduladas con HCl, para lo cual se utilizó un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA o UASB por sus siglas en inglés) conectado en serie con un reactor biológico rotatorio (RBR), aerobio.

El lodo utilizado como inóculo fue tomado de un reactor anaerobio tipo UASB alimentado con vinazas de melazas de caña aciduladas con ácido sulfúrico. Para lograr una rápida adaptación del lodo al agua residual se alimentaron a un TRH de 3.6 días, vinazas diluidas al 10% y neutralizadas. Con esto el lodo alcanzó una actividad estable en 9 días, lo que permitió incrementar la concentración de vinazas en la alimentación a 20% y 50%. Una acidificación se presentó cuando se alimentaron vinazas diluidas al 75% (DQO: 81145 mg/L; carga orgánica: 22.54 kg DQO/m³d). Sin embargo fue posible retornar a las condiciones de estabilidad mediante la recirculación del efluente, tanto anaerobio como aerobio. La recirculación del efluente aerobio permitió eliminar la necesidad de alcalinizante externo (NaHCO3). Con una alimentación de vinazas diluidas al 90% (DQO:72670 mg/L; carga orgánica: 22.85 kg DQO/m³d) y una recirculación del 33% con efluente aerobio el reactor anaerobio alcanzó a remover un 33% de la DQO total con una producción de biogás de 5.41 L/L de agua residual. Sin embargo la mayor efficiencia en remoción de DQO (60%) fue obtenida con vinazas diluidas al 50% (DQO: 51682 mg/L; carga orgánica: 14.68 kg DQO/m³d.

Por otro lado, el reactor rotatorio de biodiscos aerobio cuando fue alimentado a 0.052 kg DQO/m²d (14.68 kg DQO/m³d en el anaerobio) y 0.15 kg DQO/m²d (22.85 kg DQO/m³d en el anaerobio) removió un 7 y 17% de la DQO, respectivamente. En estas condiciones, el proceso biológico anaerobio-aerobio removió el 63 y 44% de la DQO total a un TRH de 3.5 días para el reactor anaerobio y 2.5 días para el reactor aerobio. La elevada concentración de iones cloruro (3595 mg/L) presentes en las vinazas alimentadas al procesos anaerobio-aerobio no mostraron un claro efecto inhibitorio en la población microbiana de ambos reactores, pero tampoco se alcanzó una eficiencia de depuración tan alta como en experimentos previos con vinazas que no contenían cloruros.

Por lo tanto las vinazas de las melazas aciduladas con HCl pueden ser depuradas en un proceso biológico anaerobio-aerobio de manera similar a otras vinazas, aunque esperando una eficiencia de remoción menor. Para una planta de tratamiento se deberá considerar una carga orgánica de 20 kg/m³d y un TRH de 3.5 días para el reactor anaerobio y para el aerobio 0.052 kg DQO/m²d y 2.5 días, respectivamente.

1 INTRODUCCIÓN

En México la agroindustria de la caña de azúcar fue implantada hace más de 450 años y en la actualidad es una actividad de suma importancia dentro del sector primario de la economia nacional. En algunas regiones, nuestro país cuenta con condiciones ambientales favorables para el cultivo de la caña de azúcar, lo que ha favorecido su adaptación y desarrollo. No obstante, de cinco años a la fecha la superficie total de cultivo de la caña se ha visto reducida (Baltazar, 1993), debido a que la agroindustria no es rentable ya que el proceso de obtención de azúcar es obsoleto y sumamente contaminante.

Uno de los subproductos de la obtención de azúcar de caña son las mieles incristalizables o finales o también llamadas melazas. Son empleadas como fuente de carbono para producir alcohol mediante un proceso bioquímico llamado fermentación alcohólica, en donde se utiliza la actividad de las levaduras. Al iniciar el proceso el medio debe ser acidulado para promover el crecimiento de las levaduras e inhibir el de otros organismos competitivos. Esto se hace generalmente con ácido sulfárico, aunque en algunas ocasiones es sustituido por ácido clorhídrico. Después de 24 horas de fermentación el alcohol etilico del mosto o vino obtenido debe ser concentrado mediante una destilación hasta 96% v/v. En este proceso se generan entre 12 y 14 litros de aguas residuales por litro de alcohol destilado (Jiménez y Martínez, 1995).

Estas aguas residuales son conocidas como vinazas y se caracterizan por tener un pH ácido (3-4), un elevado contenido de materia orgánica e inorgánica (que, medida como demanda química de oxígeno, DQO es de 80-120 g/L; sulfatos: 4-6 g/L; potasio: 6-8 g/L; sólidos totales, ST, de 80-120 g/L) y la temperatura con que son evacuadas es superior a 80°C (Rodriguez et al., 1995).

El riego de las plantaciones de caña con vinazas, ya sean diluidas con agua de riego o crudas, es la disposición más común, aunque no necesariamente la mejor. Algunos procesos de tratamiento incluyen la evaporación y la calcinación que reducen notablemente el volumen a disponer. Sin embargo, las elevadas necesidades de energía que requieren provocan que sean muy costosos. Las elevadas concentraciones de materia orgánica presentes en estas aguas residuales provocan que sean candidatas para ser depuradas por un proceso biológico, en especial un anaerobio. Sin embargo, con un tren de tratamiento biológico, anaerobio seguido de un aerobio, se lograria una eficiencia de remoción de materia orgánica entre el 70 y 85%. En el reactor anaerobio se removería un 55-65% de la DQO y entre un 10 y 20%, adicional, en el aerobio (Durán et al., 1991).

El biogás generado en el reactor anaerobio puede ser utilizado en la planta de producción, con lo que la planta de tratamiento de vinazas no deberá ser considerada como una carga económica sino como una fuente de ahorro para la industria (Bailey y Ollis, 1986; Cysewski y Wilke, 1978; Maiorella y col, 1981). Por lo que, en un proceso combinado (anaerobio-aerobio), los costos de inversión, operación y mantenimiento son menores, comparados con los de un proceso totalmente aerobio, como lo demostraron Eckenfelder et al., (1988).

1.1 Objetivo general

En este trabajo se propone un tren de tratamiento biológico combinado (anaerobioaerobio) a nivel de laboratorio para depurar vinazas de la producción de alcohol, para lo cual se plantearon los siguientes objetivos:

- Establecer las estrategias de arranque del tren de tratamiento (anaerobioaerobio).
- Evaluar la eficiencia de remoción de contaminates.
- Establecer los parámetros de diseño (TRH y carga orgánica) del proceso.
- · Evaluar el efecto de los iones cloruro presentes en el agua residual.

Para cumplir con los objetivos planteados se propone un estudio con un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA o UASB, por sus siglas en inglés) seguido de un reactor biológico rotatorio aerobio (RBR). Ambos reactores, de laboratorio, fueron alimentados con vinazas generadas en un ingenio azucarero que está ubicado en la población de Cuautlapan, Veracruz, México. En este ingenio en particular el medio de cultivo (melazas y agua) para producir alcohol es acidulado con ácido clorhídrico, lo que provoca que las vinazas evacuadas tengan altos niveles de cloruros y no de sulfatos como cuando se utiliza ácido sulfúrico solamente.

2 INDUSTRIA AZUCARERA

En México, la producción anual de azúcar de caña está alrededor de 40 millones de toneladas métricas, con un rendimiento de 3.5 millones de toneladas de azúcar refinada (Tabla 2.1). Esta agroindustria ocupa el quinto lugar dentro de la agricultura nacional y cuenta con 60 ingenios distribuidos en 15 estados de la república. Tal actividad ha significado importantes contribuciones al desarrollo de la economia nacional, sobre todo ahora cuando se requiere una mayor apertura de nuestros mercados. Sin embargo, se necesitan llevar a cabo profundas transformaciones en aspectos tecnológicos, en eficiencia y en aprovechamiento de los subproductos (Campos y Ríos, 1995), 1995).

Tabla 2.1 Producción de caña de azúcar y sus subproductos (Zedillo, 1990)

Λ	no Cana	a Azú	car Bagaz	zo Melaza	s Cachaza	Etanol	Vinaza
1980	31.1	2.60	11.03	1.27	1.3	0.09	0.96
1981	28.7	2.37	10.10	1.12	1.2	0.10	1.18
1982	31.8	2.68	10.77	1.30	1.3	0.09	0.92
1983	32.5	3.89	11.47	1.28	1.3	0.11	1.22
1984	34.7	3.05	11.92	1.36	1.4	0.11	1.25
1985	35.7	3.23	12.06	1.39	1.5	0.11	1.24
1986	40.8	3.69	14.13	1.59	1.7	0.12	1.40
1987	41.4	3.74	13.82	1.53	1.3	0.073	0.81*
1988	37.2	3.59	12,95	1.38	1.8	0.070	0.77
1989	35.5	3.47	11.62	1.32	1.1	0.068	0.76
1990	34.9	3.17	15.71	1.32	1.1	0.071	0.78
(x 10° Toneladas métricas)				()	(10 ⁶ m ³)		

^{*}Se inició un programa oficial en Azúcar, S.A., de cuidado del ambiente

En la actualidad esta industria debe enfrentar tres grandes problemas: La competencia en la industria alimentaria con otros edulcorantes, la falta de eficiencia energética que la hace poco competitiva y la contaminación que produce, especialmente al sector agua. Durante la zafra 1986-87 se produjeron 3'743,557 toneladas de azúcar (Crespo et al., 1988), con lo que el proceso evacuó 620 millones de m³ de aguas residuales (IMPA, 1991).

Por ello, el ahorro de agua en los ingenios azucareros es de gran importancia, debido a factores de carácter ecológico y económico, que obligan a reducir al mínimo los volúmenes de agua que la fábrica toma de diferentes fuentes de abastecimiento y que, a su vez. debe verter al ecosistema. Desde el punto de vista económico, es

imprescindible disminuir los costos de producción, para que esta agroindustria sen viable económicamente y esto sólo puede lograrse incrementando la eficiencia, aprovechando correctamente el agua durante el proceso de producción, así como tomando las medidas de carácter técnico necesarias en todos los sistemas hidráulicos de la fábrica, para que se minimice el consumo de agua. Éstas son algunas de las medidas que con carácter de urgente deben tomarse en la industria azucarera para alcanzar la eficiencia técnico-económica necesaria (Baltazar, 1993).

De la obtención de azúcar surge un conjunto de productos residuales como el bagazo, la cachaza y la ceniza, en estado sólido y los efluentes o desechos líquidos (Figura 2.1). Los primeros han ido encontrando paulatinamente aplicaciones en otras industrias o procesos, pero los efluentes líquidos no son reutilizados ni depurados y por ello es necesario encontrarles una solución tecnológica (Jiménez y Martínez, 1995).

2.1 Proceso para la obtención de azúcar de caña

La caña de azúcar es un miembro de la familia de las hierbas o pastos. Tiene un tallo parecido al del bambú, una altura de 3 a 5 metros y contiene del 11 al 15% de sacarosa en peso. La caña se propaga por cortes que se hacen a los tallos maduros, que echan raíces y producen nuevas plantas que pueden rendir hasta siete cosechas sucesivas (Chen, 1991).

En México, la cosecha se realiza en forma manual, semimecanizada y mecanizada. La cosecha manual es efectuada en aquellas zonas donde las condiciones del terreno impiden el uso mecánico. La cosecha semimecanizada es la más común en México y consiste del corte manual y el alza mecanizada de la caña. Antes de la cosecha se realiza la quema de los cañaverales, con el fin de eliminar gran parte del follaje de los tallos y ahuyentar a las alimañas. Después se efectúa el corte manual por medio de un machete. El cortador después del corte despunta los tallos y los acomoda perpendicularmente a los surcos. Posteriormente se realiza el apilado y el alzado de la caña por medio de cargadoras apiladoras convencionales (Baltazar, 1933).

No debe transcurrir mucho tiempo para transportar la caña recién cortada a la fábrica, pues de no procesarse antes de 24 horas, después del corte, se produce una reducción del contenido de sacarosa, debido a la enzima invertasa que se encuentra naturalmente en la caña y que convierte a la sacarosa en azúcares invertidos (glucosa y fructosa), que son solubles, con lo que disminuye la producción de cristales de sacarosa. La caña debe llegar limpia y fresca para asegurar la máxima obtención de azúcar. La limpicza de caña o la remoción de materia extraña se puede realizar en el mismo campo, en el ingenio antes de entar a los molinos y en los centros de acopio (Chen, 1991).

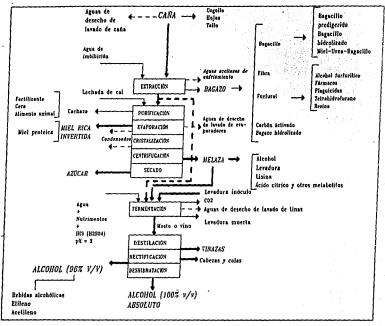


Figura 2.1 Diagrama simplificado de la producción simultánea de azúcar, alcohol y de los subproductos (Jiménez y Martínez, 1995)

El diagrama del proceso de obtención de azucar se ilustra en la Figura 2.2 y se divide en las siguientes operaciones unitarias:

- Recepción, limpicza y preparación (Batey)
- Molienda (obtención del jugo)
- Clarificación
- Sulfitación (para producción de azúcar morena o estándar)
- Evaporación
- Cristalización
- Centrifugación
 Refinación (para producir azúcar refinada)
- Secado y envasado

las cuales son brevemente comentadas a continuación.

2.1.1 Recepción, limpieza y preparación (Batey)

El batey es el área de recepción de la caña donde es pesada y descargada por diferentes medios mecánicos. A continuación, en algunos ingenios se procede a darle un lavado con agua fría o caliente para eliminar la tierra que trae consigo y, posteriormente, es enviada a las mesas alimentadoras. Las mesas alimentan con un transportador de banda la caña a través de cuchillas picadoras (En la Fig 2.2 indicado como CP-01,02), que cortan los tallos en pedazos pequeños como una primera preparación para facilitar la molienda. La segunda preparación se efectúa en un desfibrador (En la Fig. 2.2 indicado como D-01), el cual consiste de varios juegos de martillos montados sobre un eje giratorio que golpea los trozos sobre un diente para separarlos en astillas y dejarlos listos para la molienda (Chen, 1991).

2.1.2 Molienda

La extracción del jugo de los trozos de caña, mediante pesados rodillos, constituye la primera etapa del procesamiento del azúcar crudo. El molino (M-01) o trapiche consta de unidades múltiples que utilizan combinaciones de tres o cuatro rodillos, a través de los cuales pasa sucesivamente la caña para ser exprimida. Para ayudar a la extracción del jugo (guarapo) se aplican aspersiones de agua o guarapo diluido sobre la capa de bagazo después de que sale de cada unidad de molienda. Lo anterior contribuye a extracr por lixiviación el azúcar y es conocido como un proceso de imbibición (Chen, 1991).

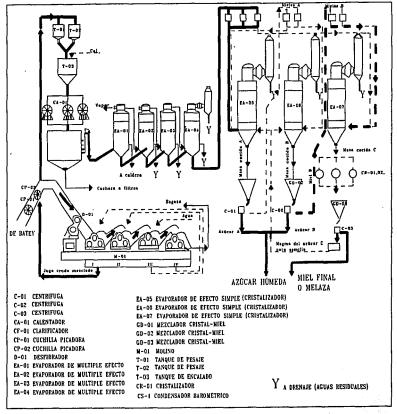


Figura 2.2 Proceso de obtención de azúcar de caña

En una molicida eficiente, más del 95% del azúcar contenida en la caña pasa al guarapo. A este porcentaje se le denomina como la extracción de sacarosa. El bagazo evacuado del último molino contiene parte del azúcar, fibra leñosa y entre 45 y 55% de agua. Este material es utilizado como combustible en las calderas para la generación de vapor, con el que se cogenera electricidad y se usa como medio de calentamiento. También puede sepárarsele la fibra larga y usarse para la elaboración de papel y la fibra corta quemarse para generar vapor. Antes de entrar a la etapa siguiente del proceso, el jugo debe ser sometido a una filtración a fin de separar las partículas suspendidas o bagacillo y a un pesaje (En la Fig. 2.2 indicado como T-01,02) (Chen, 1991).

2.1.3 Clarificación

El jugo procedente de los trapiches es de color verde, con pH ácido y aspecto turbio. Para remover las impurezas tanto solubles como insolubles se emplea en forma universal cal y calor. La cal es adicionada en una proporción de 0.5 kg Ca(OH)2 por tonelada de caña. Con esto se neutraliza la acidez del guarapo y se propicia la remoción de sales insolubles de calcio, principalmente de fosfato de calcio (En la Fig. 2.2 indicado como T-03). El calentamiento (En la Fig. 2.2 indicado como CA-01), del guarapo alcalinizado hasta el punto de ebullición o ligeramente por arriba, coagula la albúmina y algunas grasas, ceras y gomas. El precipitado formado atrapa los sólidos en suspensión al igual que las partículas más finas. Los lodos son separados por sedimentación (En la Fig. 2.2 indicado como CF-01) y son conocidas como cachaza y el jugo es filtrado en tambores rotatorios de filtración (Hernández et al., 1986).

Deacuerdo con Hernández et al., (1986) para la alcalinización del jugo existen tres procedimientos:

- a) Alcalinización en caliente: el jugo se calienta de 100 a 102°C y entonces se añaden lechadas de cal hasta alcanzar un pH entre 7.6 y 8.0.
- b) Alcalinización fraccionada: el jugo es alcalinizado hasta un pH entre 6.0 y 6.4, se incrementa la temperatura hasta 100-102°C y entonces se alcaliniza nuevamente hasta pH de 7.6 - 7.8.
- Alcalinización fraccionada y doble calentamiento: el jugo se alcaliniza en frío hasta un pH de 6.0 - 6.4, se calienta hasta 93°C, se alcaliniza nuevamente (pH de 7.6 - 7.8) y, finalmente, se incrementa la temperatura (100-102°C).

El jugo clarificado, que es transparente y de color verduzeo, pasa a los evaporadores sin algún otro tratamiento adicional.

2.1.4 Evaporación

El jugo clarificado, que tiene más o menos la misma composición del jugo crudo exceptuando las impurezas eliminadas con la clarificación, contiene aproximadamente 85% de agua. Dos terceras partes de esta fracción de agua es eliminada en los evaporadores al vacío de múltiple efecto (En la Fig. 2.2 indicados como EA-01,02,03,04), los cuales están en un arreglo secuencial de cuerpos (generalmente cuatro) de ebullición al vacío, de manera que cada siguiente cuerpo tiene un grado más alto de vacío y, por consiguiente, hierve a una temperatura más baja. Los vapores de un cuerpo hacen hervir el jugo contenido en el siguiente cuerpo. Mediante este sistema, el vapor introducido en el primer cuerpo efectúa una evaporación de múltiple efecto. El vapor del cuerpo final es enviado a un condensador y los condensados contaminados con arrastres de compuestos orgánicos volátiles y azúcar son aguas de desechos. El jugo concentrado que sale en forma continua del último cuerpo contiene aproximadamente 65% de sólidos y 35% de agua que es el grado de concentración ideal para poder efectuar el proceso de cristalización (Chen, 1991).

2.1.5 Cristalización

La cristalización es realizada en evaporadores de simple efecto (En la Fig. 2.2 indicados como EA-05,06,07), conocidos como "tachos", donde el agua de la meladura es evaporada hasta un grado predeterminado de sobresaturación. Posteriormente, son adicionados cristales semillas a fin de que sirvan de núcleo de los cristales de azúcar y se continúa afiadiendo más jarabe según se evapora el agua. El crecimiento de los cristales debe continuar hasta que se llena el tacho. Mediante la vigilancia de una persona experta (o con los instrumentos adecuados), los cristales originales crecen sin que se formen cristales adicionales. En este punto óptimo, los tachos se llenan en su mayor parte con cristales de azúcar con un contenido de 10% de agua. Al licor que origina la formación de los cristales se le llama licor madre y a la masa en su conjunto se le denomina masa cocida. La templa (contenido del tacho) se descarga por medio de una válvula de pie a un meze lador o cristalizador-enfriador (Chen. 1991).

2.1.6 Centrifugación

La masa cocida proveniente del mezclador o cristalizador (En la Fig. 2.2 indicados como GD-01,02,03) es enviada a las centrífugas (En la Fig. 2.2 indicados como C-01,02,03). El tambor cilíndrico suspendido de un eje tiene paredes laterales perforadas forradas en el interior con tela metálica que contiene de 400 a 600 perforaciones por pulgada cuadrada. El tambor gira a velocidades que oscilan entre 1000 y 1800 r.p.m. El revestimiento perforado retiene los cristales de avúcar que pueden lavares con agua si se desea. El licor madre, la miel, pasa a través del revestimiento debido a la fuerza centrífuga ejercida (de 500 a 1800 veces la fuerza de gravedad) y después de que el azúcar es purgada se deja la centrífuga lista para recibir otra carga de masa cocida.

Con el sistema de tres cristalizaciones mostrado en la (Figura 2.2), la primera ebullición del jarabe crudo produce azúcar cruda y miel clase A, misma que se regresa al tacho para que vuelva a hervir sobre un pie de masa cocida de primer grado y se forme una segunda masa cocida clase B, la que a su vez produce una segunda carga de cristales. El azúcar B se mezcla con el azúcar A para constituir la producción comercial del ingenio. La miel B que tiene una pureza baja se vuelve a hervir sobre un pie de cristales de jarabe para formar una masa cocida de grado bajo o C. Esta masa cocida permanece varios días en los cristalizadores donde se enfría y se mantiene en movimiento por medio de brazos agitadores. El azúcar C se mezcla con el jarabe y se utiliza como semilla para las masas cocidas A y B (Chen, 1991).

Las mieles finales o incristalizables (melazas), son un material denso que contienen aproximadammente una terecra parte de sacarosa, una quinta parte de azúcares reductores y cenizas, compuestos orgánicos que no son azúcares y agua. Estas mieles son utilizadas como base para la alimentación de ganado, en la producción de alcohol y levadura, así como de otros muchos productos biotecnológicos (ácido cítrico, antibióticos, aminoácidos esenciales, etc.) Hernández et al., (1986).

2.1.7 Secado y envasado

Esta última etapa tiene por objeto eliminar la humedad contenida en el producto final. El secado del azúcar se efectúa haciendo circular aire caliente hasta eliminar la humedad residual. El azúcar puede desecarse en un sistema de lecho fluidificado o en un chorro de aire y se ha reportado que el primero requiere de un minuto y el segundo de dos minutos para lograr un equilibrio en el contenido de humedad. El secado por chorro de aire en un lecho empacado de sólidos se prefiere por su gran estabilidad, su

resistencia a sobrecargas y su menor gasto de aire (Chen, 1991). El secado del azúcar cruda en un sistema de lecho fluidificado se ha usado con éxito. La velocidad del aire varía entre 1.0 y 1.4 m/s, la temperatura de secado del azúcar es de 40 a 50°C y la diferencia de presiones del lecho es de 2.0 a 2.5 kPa. El promedio de azúcar tratada es de 35 Ton/h con una humedad inicial del 0.38% y a la salida entre 0.11 y 0.16%, dependiendo de las variables del proceso. El mismo principio de secado es aplicado al enfriamiento. Este es particularmente importante si el azúcar va a ser refinada, ya que el almacenamiento a una elevada temperatura aumenta el calor, tanto en la miel superficial como en el interior del cristal. El azúcar proveniente de las centrífugas o de los secadores se envían a las tolvas de empaque por medio de transportadores (de bandas o de espiral), al final de los cuales el producto va en una corriente de aire. provocada por un ventilador, con lo que se provoca un enfriamiento y evaporación, Este arregio es especialmente importante si el azúcar será envasada en sacos. Antes de que el manejo a granel se hiciera una práctica universal, se usaban sacos o costales de 64 a 68 kg en diferentes países. En lugares donde el azúcar es encostalada, balanzas automáticas con supervisión cuidadosa y ajustes frecuentes son suficientes para proporcionar un control en el peso (Chen. 1991).

2.2 Proceso para la obtención de alcohol etilico

La síntesis del alcohol a partir de derivados del petróleo ha sido una vía que compite con la producción por fermentación microbiológica. Antes del incremento del precio del petróleo, la vía sintética prácticamente había sustituido a la fermentativa, sobre todo en los países desarrollados donde el alcohol tiene un uso industrial, pues resultaba una tecnología económica. Una de las causas para abandonar la vía fermentativa como forma de obtención de alcohol etílico fue debido a que la materia prima, constituida principalmente por subproductos o desechos de determinadas industrias como la azucarera, es codiciada para múltiples fermentaciones que permiten obtener productos valiosos como ácido cítrico, lisina y otros cuya complejidad impide ser sintetizados de manera química económicamente. Es frecuente que en la industria fermentativa los procesos se encadenen para obtener diferentes productos en varias etapas a partir de la misma materia prima. Generalmente, el caldo de cultivo ya muy agotado obtenido al final de los procesos principales se sometía a una fermentación alcohólica o se utilizaba para producir levadura forrajera. Esta situación se modifico en la década de los 70's con la crisis encreética y el elevado precio alcanzado por los distintos portadores energéticos en Brasil se inició la marcha acelerada hacia la producción de alcohol v la sustitución del petróleo, por éste. Actualmente, tiene una enorme producción de alcohol por fermentación, que se obtiene a partir de mieles y jugo de caña. En general, sus fábricas están capacitadas para desviar parte o todos sus jugos

para el proceso fermentativo, pues es frecuente la existencia de complejos de producción de azúcar crudo y destilerías (Hemández et al., 1986).

En otros países, se trabajó en este mismo sentido. En la República Dominicana se tiene una experiencia similar a la brasileña con la utilización de jugo de caña. En Jamaica se realizan comparaciones del precio de la gasolina para proponer la producción paralela de alcohol y azúcar y la posibilidad de desviar hacia la fermentación los diferentes jugos de la fábrica de azúcar cruda. En Austria se analiza la posibilidad de obtener alcohol de jugo de remolacha en una destilería integrada a la fábrica. En la India se analizó la posibilidad del uso de diversos materias primas agrícolas para la obtención de alcohol (Hernández et al., 1986).

Una gran variedad de fuentes de carbono pueden ser utilizadas como materia prima para la producción de alcohol. En general, son fermentables los hidratos de carbono, desde tres átomos de carbono o múltiplos de ellos, y esto dependerá del tipo de microorganismos que se utilicen.

Entre las materias primas utilizadas segun Hernández et al., (1986) para la producción de alcohol por fermentación se pueden agrupar las siguientes.

1. Materias azucaradas

- Jugo de caña
- Soluciones de azúcar
- Jugo de frutas
- Jugo de natas
 Jugo de agave
- Melazas de caña o de remolacha

2. Materias amiláceas

- cereales
- arroz, maíz, cebada, malta, trigo, sorgo, etc
- · papa, otros tubérculos

3. Materias celulósicas

- madera
- bagazo
- · residuos de la pulpa del papel

La miel incristalizable, también conocida como miel final o melazas, constituye la materia prima más común en la producción de alcohol etilico. Las melazas llegan a la fábrica de alcohol directamente de la fábrica de azúcar y se caracterizan por tener una alta concentración de sólidos solubles (88°Bx), una elevada viscosidad, es incristalizable por los sistemas normales de cristalización, densa, rica en azúcares reductores y con un bajo contenido de agua. La composición típica de las melazas es mostrada en la Tabla 2.2. Debido a que las melazas son un líquido altamente concentrado, el efecto osmótico la convierte en una materia prima no propicia para el desarrollo de los microorganismos por lo que es necesario diluirla para que un proceso fermentativo se desarrolle eficientemente. La fermentación se lleva a cabo como resultado de la acción bioquímica de las levaduras, que invierte la sacarosa y convierten la glucosa a alcohol ctilico y dióxido de carbono (Campos y Rios, 1995).

Tabla 2.2 Composición de la miel final o melaza (Zámano, 1992)

Característica	Intervalos %	Promedio %
Agua	17-25	20
Sacarosa	30-40	35
Glucosa	4-9	7
Levulosa	5-12	9
Otras sustancias reductoras	1-5	3
Otros carbohidratos	2-7	4
Cenizas	7-15	12
Compuestos nitrogenados	2-6	4.5
No nitrogenados	2-8	5.0
Ceras, esteroides, fosfolípidos	0.1-1	0.4
Vitaminas		
Pigmentos		

2.2.1 Dilución de la miel

Las mieles incristalizables de la caña de azucar son bombeadas a los tanques de almacenamiento o a una tina de revoltura. En esta tina solo se bombea una tercera parte de la tina con miel, llenando el resto de la tina con agua. Estos fluidos se mezelan por medio de una linea de aire que se encuentra en la parte inferior de la tina. La cantidad de miel varía de acuerdo a la calidad de la miel en sacarosa. La mezela debe tener una concentración de 24ºBrix aproximadamente para ser posteriormente bombeada a la tina de levadura (Figura 2.3).

2.2.2 Desarrollo de la jevadura

La preparación del inóculo se lleva a cabo en el laboratorio a partir de levadura en polvo comercial (Saccharomyces cerevisiae). Para ello se prepara un medio de cultivo compuesto de miel final (a 24°Brix), sulfato de amonio o urea (4 g/L), además de fosfato de amonio (1.5 g/L), todo en condiciones estériles y con la adición de ácido sulfúrico hasta pH 3.0 para inhibir el crecimiento de otros microorganismos que compiten por el sustrato. Este medio de cultivo es introducido en tubos de ensaye donde posteriormente es inoculado con la levadura. De los tubos de ensaye se transfiere a matraces Erlenmeyer y, posteriormente, a tanques pequeños, aireados para promover el crecimiento de la levadura. Finalmente, cuando se tiene el mosto activo se adiciona urea, como fuente de nitrógeno para su reproducción, antibiótico (penicilina), para evitar el incremento de bacterias y se deja desarrollar hasta el punto necesario para permitir la inoculación de otra tina de levadura (Campos y Ríos, 1995).

La temperatura a la cual debe ser mantenido el cultivo es de 30°C y el tiempo en cada paso deberá ser el necesario para que la concentración (en grados Brix) descienda a la mitad del valor inicial.

2.2.3 Cultivador

Una vez desarrollada la levadura se inocula en una relación de (1-50) en cultivadores que son fermentadores pequeños que garantizan la esterilidad del medio y que están provistos de un sistema de aireación estéril.

El medio de cultivo contiene alrededor de 80 g/L del azúcar y sales necesarias para el adecuado crecimiento de la levadura. El criterio para terminar la fermentación en el cultivador debe ser cuando se obtengan 150 millones de células/mL. Los cultivadores se mantendrán trabajando por el sistema de corte que no es más que dejar una pequeña parte (1/10) que servirá como inóculo de una nueva carga del cultivador. Esto se repite mientras se cumpla con la calidad microbiológica del mismo y puede ser durante 15 días, al cabo de los cuales se iniciará de nuevo el proceso del cultivo puro Hernández et al., (1986)



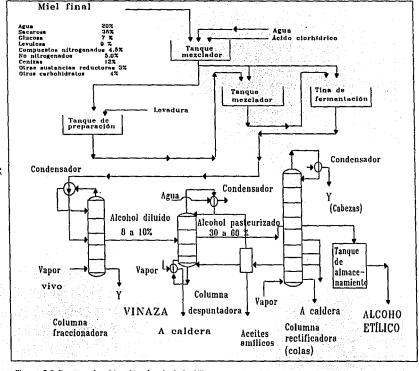


Figura 2.3 Proceso de obtención de alcohol etilico

2.2.4 Pre-fermentación

Se lleva a cabo en pequeños fermentadores en donde el medio no es esterilizado y están preparados para un enfriamiento exterior por cortinas de agua. La composición del medio es miel diluida, urea (2.5 g/L) y ácido sulfúrico para mantener el pH entre 3.8 y 4.0. En este prefermentador no se adiciona fosfato pues se considera que basta con el que viene en la miel para las necesidades del crecimiento, que en este fermentador es menor, ya que ocurre simultáneamente la reproducción con algo de formación de alcohol (Hemández et al., 1986).

2.2.5 Fermentación

La tina de fermentación se inocula con una relación de 10% V/v del cultivo proveniente de la tina de pre-fermentación. La tina contiene alrededor de 140 g/L de azúcar que, en condiciones anaerobias, es transformada en alcohol con una mínima reproducción celular. No se adicionan nitrógeno ni fósforo por 10 que el crecimiento es soportado por su contenido en la mel. El pH es reducido a un valor entre 4 y 4.2 con la adición de ácidos sulfúrico o clorhídrico (Hernández et al., 1986).

Debido a que la fermentación es una reacción exotérmica, se provoca un incremento en la temperatura, por lo que el calor generado debe ser retirado para garantizar una temperatura constante de 30°C durante la fermentación alcohólica, que tiene una duración de alrededor de 24 horas. El término de la fermentación es el cese de la actividad microbiana y que se ve reflejada por la reducción en la liberación de CO₂.

Algunos factores que influyen en la fermentación y propician pérdidas en la producción de alcohol, son los siguientes;

- Los grandes volúmenes de CO₂ que se desprenden del fermentador favorecen la evaporación del alcohol.
- La presencia de impurezas en la miel (ácidos volátiles, sólidos en suspensión, etc) reducen su contenido real de azúcares.
- El incremento en la temperatura permite la evaporación del alcohol.
- La formación en sí del etanol como producto metabólico bloquea la ruta bioquímica de producción de alcohol en una inhibición no competitiva (Bazúa y Wilke, 1977).

2.2.6 Destilación

Terminada la fermentación, el líquido fermentado (vino o mosto) se envía a un sistema de dos o tres columnas de destilación. En la primera columna, conocida como destrozadora, se inicia la destilación por arrastre de vapor, lo que origina la separación de los componentes de más bajo punto de ebullición los cuales salen por el domo, constituida por agua, alcohol, aldehidos y cetonas. Del fondo sale una corriente líquida a una temperatura entre 85 y 88°C que se conoce como VINAZAS. Por la parte media se extrae una corriente líquida de alcohol diluido (8 a 10°GL) que se alimenta a la siguiente columna. La columna depuradora purifica el alcohol diluido. Los vapores volátiles que salen por el domo de la columna pasan por un condensador y una parte retorna como fase líquida a la columna (conocida como reflujo) y otra sale como cabezas. Las cabezas son alcoholes que contienen aldehidos y otras impurezas. De esta columna, por la parte media, sale alcohol pasteurizado a una concentración entre 50-60 V/v que se envía a la columna de rectificación. En el domo de esta última, se cortan los compuestos ligeros y parte se reflujan. Por la parte media se extrae el alcohol potable que es contabilizado por medio de un medidor de alcohol. Este alcohol pasa a los tanques de aforo, y de ahí a los tanque de almacenamiento. Este producto alcanza una concentración final de 95 a 96°GL. En la parte inferior de la columna se purgan los platos a fin de extraer los productos pesados, llamados colas y que están constituidos por alcoholes amilicos y residuos de aceite "fusel". Por gravedad, se separa el aceite "fusel" y los alcoholes amílicos son recirculados al sistema. El aceite "fusel" puede ser usado en la industria de la perfumería como disolvente o fijador (Campos y Ríos, 1995).

2.2.7 Producción de alcohol versus vinazas

El ingenio en estudio tiene una capacidad para procesar 9,000 toneladas de caña por cada 24 h con una eficiencia de producción de azúcar del 10%. El periodo de proceso de la caña varía de acuerdo a la producción de caña y al tiempo perdido durante el proceso. Para las 6 zafras anteriores se tienen los datos mostrados en la tabla 2.3. En la zafra 1994 se reportaron los siguientes valores: 29.76 kg de miel final (melazas) a 85°Bx por cada tonelada de caña molida, con 34.09% de sacarosa. Esto da un total de 13,607 toneladas de miel final por zafra, así como una producción de alcohol de 3,296,037 litros, generándose 41,040 m³ de vinazas por zafra (6,480 m³ /mes o 210 m³ /d). En resumen, por cada tonelada de caña se producen: 98.5 kg de azúcar refinada, 29.8 kg de mieles finales (melazas), 7.2 litros de alcohol y 89.8 litros de vinazas (Manual Azucarero Mexicano, 1990-1995).

Tabla 2.3 Datos de producción del ingenio en estudio (Manual Azucarero, 1991-1995)

Zafra	Duración Días efectivos	Caña molida (Ton)	Producción azúcar (Ton)	Producción miel final 85°Bz (Ton)
1989	158	406,479	34,120	12,974
1990	1.58	430,978	42,028	12,274
1991	162	455,553	45,592	14,600
1992	175	418,911	38,054	12,.685
1993	173	481,162	48,054	15,392
1994	190	456,927	45,000	13,607
Promedio	169	441,668	42,176	13,589

2.2.8 Usos del alcohol etílico

- -Combustible doméstico
- -Industria farmacéutica
- -Antisépticos en medicina -Bebidas alcohólicas
- -Beoldas a
- -Perfumes
- -Materia prima para la fabricación del vinagre

En los países desarrollados el alcohol etilico se utiliza como producto intermedio para a síntesis de compuestos orgánicos. La fermentación alcohólica que había sido relegada a un segundo plano como vía para la producción de alcohol, ha recuperado su importancia económica, sobre todo para ser utilizada como combustible y para usos especiales. En la industria alcoholera mundial las tendencias de desarrollo actuales están encaminadas a la obtención de cepas de microorganismos capaces de trabajar eficientemente a temperaturas y concentraciones de substratos altas (Hernández et al., 1986).

Se someten a este procedimiento varios substratos, generalmente productos secundarios de otros procesos industriales. Se ensayan nuevas tecnologías, algunas ya en explotación, como el cultivo continuo o nuevas variantes del cultivo (Cysewski y Wilke, 1978). Se evalúa una nueva tecnología en el mundo para la fermentación alcohólica, que es el uso de microorganismos inmovilizados sobre partículas sólidas. La misma disminuye considerablemente el tiempo de retención en el proceso y permite obtener rendimientos mayores, con lo cual la economía de éste se ve grandemente favorecida

2.3 Vinazas

Las vinazas, como ya se dijo, son aguas residuales que se generan de la producción de alcohol (Figura 2.3) y que contienen todos aquellos componentes de la melaza no utilizados por la levadura durante la fermentación alcohólica, así como productos generados en otras reacciones químicas y bioquímicas.

La vinaza se caracteriza por su elevado contenido de materia orgánica (que, medida como demanda química y bioquímica de oxígeno tiene de 80 a 120 g DQO/L y de 30 a 40 g DBO/L) e inorgánica (4 a 6 g SO4=/L, 6 a 8 g K/L), pH ácido (4-4.5) y elevada temperatura (> 80°C) La relación DBO/DQO alcanza valores de alrededor de 0.5, lo que significa que la mitad de la materia orgánica presente es degradable por métodos biológicos. Estas características provocan severos problemas de contaminación en suelos y cuencas donde son dispuestas. La composición química depende, entre otros factores, de las características fisico-químicas del sustrato fermentado, del método de producción de alcohol y de las especies de levaduras utilizada. En la Tabla 2.4 se marcan algunos parámetros típicos de las vinazas de jugo de caña y de melazas de caña v remolacha.

Tabla 2.4 Características de las vinazas de jugo de caña y de melazas de caña y remojacha

Sustrato fermentado	pH	DQO	DBO	NKT	ST	Sutfatos	Referencia
Jugo de caña	+ -	22	15	0.4		0.4	Driessen et al., (1994)
Mezcia de melazas y jugo de caña	3.9	31.5		0.37	· ·	0.42	Souza et al., (1992)
Melazas de caña	3.4-4.5	60-120	27-52	0.3-1.7	50-140	3-16	Ticlbaard, (1992)
Melazas de caña	3.4	109	43	1.2	117	6.8	Ticlbaard. (1992)
Melazas de caña	4.0	51.2	21.3	0.53	2.8	3.5	Bories et al., (1988)
Meinzas de caña	4.5-5.5	64	27.5	1.3	47.7	2.8	Durán et al., (1988)
Melazas de caña	4.8	93.8	90.1	1.7	98.1	4.2	Noyola y Briones, (1988)
Melazas de caña	4.3	74	61.2		78	5.4	Espinosa y Noyola (1992)
Melazas de caña	4.2	127	122	1.2	89	5.7	Moreno et al., (1990)
Melazas de caña	4.5	80	40		67	4.5	Silverino et al., (1986)
Melaza de remolacha	-	119	ŀ	6.4	136	4.0	Wiegant et al. (1985)
Melaza de remojacha	4.3	55.5	27.5	4.7	95_	3,5	Vlissidis y Zouboulis (1992)
Melazas de caña	4.5	117			116.1	1.6	Trabajo actual

Todos los parámetros en g/L, excepto el pl-l

Dilución 1/100

Existen diferentes métodos de tratamiento y aprovechamiento de las vinazas con el fin de evitar su descarga directa y prevenir la contaminación ambiental. Estos métodos, a continuación, son brevemente descritos (Sheehan y Greenfield, 1979).

2.3.1 Aprovechamiento

- a) Reciclado
- b) Aplicación directa en la tierra
- c) Evaporación y combustión

a.) Reciclado

El reciclado de vinazas permite reducir el volumen de agua a tratar y remover algunos componentes orgánicos e inorgánicos. Las vinazas pueden ser utilizadas entre un 10 y 20% como agua de dilución de melazas antes de la fermentación alcohólica. Esto reduce la cantidad de aguas residuales, de agua limpia consumida y de nutrimentos que requiere el proceso (Kravets et al., 1970).

b) Aplicación directa al suelo

La aplicación directa al suelo como agua de riego y como fertilizante ha sido la práctica más común de disposición de las vinazas. Estas prácticas han tenido los siguientes efectos en el suelo (obviamente de suelos cuya composición química lo permite):

- 1. Incrementa el pH
- 2. Incrementa la capacidad para retener agua
- 3. Incrementa la capacidad para retener sales minerales
- 4. Restaura y mantiene la fertilidad
- 5. Aumenta la microflora

Los estudios realizados sobre irrigación con vinazas han sugerido algunos criterios básicos para su aplicación ya que es importante aplicar dosis adecuadas para evitar la proliferación de insectos y malos olores. En Brasil donde es muy popular esta práctica, llamada ferti-irrigación, se ha reportado un incremento en la fertilidad del suelo pero, a su vez, un incremento en la concentración de nitratos en el agua subterránea, así como una rápida infiltración de iones cloruro (pero no de potasio, ya que éste es retenido por la caña) (Sheehan y Greenfield, 1979).

Los siguientes criterios fueron sugeridos para la región alrededor de Sao Paulo, Brasil: pH<4 se usa 1000 m³/ hectárea; para 4 < pH < 5, 830 m³/ hectárea y para pH > 5, 650 m³/ hectárea. Las vinazas fueron aplicadas una vez cada cuatro años, cuatro semanas antes de la plantación. Esto produce un rendimiento de caña de 2-10 veces mayor comparada con las áreas no tratadas. Se estableció que una máxima irrigación con 92.9 m³/ hectárea día no causó problemas de olor y putrefacción. Desafortunadamente, no se dan las características físicas y químicas de los suelos regados para tener criterios reales sobre este posible uso de las vinazas (Rivas et al., 1994; Rivas, 1996).

c) Evaporación

Una de las opciones que permite disminuir el volumen de vinazas y facilitar su disposición es la concentración. En Europa se reporta el uso de vinazas como complemento alimenticio para animales ya que se han determinado porcentajes de proteína del 40% en muestras concentradas. Se han creado algunas alternativas de concentración a partir de vinazas con 6% de sólidos (Rodriguez et al., 1995).

- Concentración hasta 60°Brix
- Concentración al vacío hasta 60°Brix
- Concentración al vacío a 16ºBrix

Cuando las vinazas se concentran, mediante la eliminación del agua que contienen, se incrementa el contenido de sólidos, que se pueden suministrar como sustituto de la melaza en la ración de alimento para algunos animales. Concentrar las vinazas al 60% de sólidos totales, por medio de evaporadores de efecto múltiple requiere de grandes volúmenes de vapor. En general se requiere de 0.22 kg de vapor para evaporar 1L de agua. Este tratamiento de la vinaza tiene limitaciones económicas, además de que el contenido sigue siendo una fuente de contaminación del medio ambiente. También tiene limitaciones técnicas ya que a estas concentraciones su manejo se hace muy difícil por la viscosidad que alcanza y los niveles de corrosión que acarrea en ductos, accesorios, bombas, etc (Santiesteban, 1990).

La vinaza concentrada a 60-65% de sólidos, se puede utilizar como combustible en una caldera generadora de vapor, pudiéndose recuperar la suficiente energía para justificar la inversión y devolver valiosas sustancias orgánicas al suelo en forma de cenizas, las cuales actúan como mejoradores del suelo (Rodríguez et al., 1995).

Las calderas que utilizan la vinaza como combustible, operan similarmente a las calderas de recuperación de reactivos químicos de las plantas de pulpas celulósicas. Se alcanzan altas eficiencias en las calderas y se produce vapores de alta presión para el proceso. Para el arranque se requiere de combustible adicional, el cual puede ser el propio alcohol etílico. La combustión de la vinaza concentrada al 60% de sólidos permitirá generar 20 Ton/h de vapor. Como consecuencia se obtienen alrededor de 2 Ton/h de ceniza seca con un contenido aproximado de 0.65 Ton/h de K2O que se puede manipular como mejorador (abono) en el campo, siempre que no se hayan arrastrado metales de los equipos durante su manejo por disolución a los valores de pH tan bajos que tiene antes de ser usada como combustible, ya que estos metales pueden pasar a la fase gaseosa (Campos y Ríos, 1995).

With the property of the control of

2.3.2 Tratamiento

En general, los procesos fisicoquímicos para depurar las vinazas han sido poco aplicados. La sedimentación no ha sido satisfactoria en la remoción de contaminantes aún con la adición de coagulantes y otros aditivos. En los lodos sedimentados se inician procesos de degradación anaerobia con la formación de malos olores. Un proceso comercial, AMÍNODAN, que consiste básicamente de una unidad de coagulación y otra de flotación removió el 70% de compuesto disuelto y suspendido medido como DQO. En una unidad de ósmosis inversa alimentando vinazas con una DBO de 10,000 mg/L, el 80% del agua fue recuperada con una DBO de 600 mg/L y el 20% restante fue evaporado y utilizado como complemento alimenticio para ganado (Sheehan y Greenfield, 1979).

Se ha reportado que las vinazas pueden ser tratadas por electrofloculación a temperaturas entre 48 y 82°C y valores de pH entre 3.8 y 7.0 con la adición de 0.5% de NaCl. Sin embargo, estos procesos han resultado ser costosos y limitados en la remoción de contaminantes (Dubey, 1974).

Por otro lado, un proceso biológico anaerobio puede ser más adecuado para tratar las vinazas. Un tratamiento anaerobio tendrá bajas producciones de lodo biológico que tratar, las necesidades de energia serán reducidas y la producción de biogás será importante y además el efluente anaerobio podrá ser fácilmente pulido por un proceso aerobio (Shechan y Greenfield, 1979).

2.3.3 Normatividad

Considerando que las aguas residuales provenientes de las industrias de azúcar de caña, provocan efectos adversos a los ecosistemas, fue necesario fijar límites máximos permisibles para sus descargas.

La Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL/1993, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria productora de azúcar de caña. En enero de 1995, el Diario Oficial de la Federación publicó la Norma NOM-064-ECOL/1995, la cual establece los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la destilería.

Las aguas residuales de la industria de la destilería, son las que provienen de la fabricación del alcohol etilico, aguardiente y bebidas alcohólicas destiladas como brandy, ron, vodka, ginebra, whisky, tequila, mezcal entre otros. Todos estos productos son obtenidos por fermentación y posterior destilación del mosto elaborado a partir de materias primas naturales que contienen azúcares o también polisacáridos. Las aguas residuales de esta industria también contienen residuos de destilación (vinazas), con características propias de la materia utilizada y agua de lavado de los equipos y limpieza de la planta.

De acuerdo a las presentes normas, las descargas de aguas residuales provenientes de la industria productora azucarera y alcohol de caña deben cumplir las especificaciones que se indican en las tablas 2.5 y 2.6.

Los valores de los parámetros de los contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, se obtienen del análisis de muestras compuestas que resulten de las muestras simples, tomadas éstas en volúmenes proporcionales al caudal medido en el sitio y en el momento de muestroo, de acuerdo a la Tabla 2.7.

Es importante señalar que los parámetros marcados en la norma NOM-064-ECOL/1995, para disponer de las vinazas son muy estrictos y que con un proceso de tratamiento biológico anaerobio-aerobio no es posible alcanzar los niveles de calidad de agua impuestos. Se ha sugerido que la norma sea flexible, en función del cuerpo receptor donde las vinazas sean dispuestas, pero todavía no hay nada escrito al respecto.

Tabla 2.5 Especificaciones que deben cumplir las aguas residuales de la industria productora de azúcar de caña (Diario Oficial de la Federación, 1993; 1995)

PARAMETRO	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES		
	PROMEDIO DIARIO	INSTANTANEO	
pH (unidades de pH)	6-9	6-9	
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	60	72	
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0	1.2	
Grasas y aceites (mg/L)	15	20	
Fenoles (mg/L)	0.5	0.75	

Tabla 2.6 Especificaciones que deben cumplir las aguas residuales de la industria de la destilería (Diario Oficial de la Federación, 1993)

PARAMETRO	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES			
	PROMEDIO-DIARIO	INSTANTANEO		
pH (unidades de pH)	6-9	6-9		
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	200	240		
Demanda química de oxígeno (mg/L)	260	360		
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0	2		
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	200	240		
Grasas y aceites (mg/L)	10	20		
Fosfatos totales (mg/L)	5	6		
Nitrógeno total (mg/L)	10	12		

Tabla 2.7 Especificaciones para el muestreo de aguas residuales (Diario Oficial de la Federación , 1993)

HRS/DIA QUE OPERA EL PROCESO GENERADOR DE LA DESCARGA			ENTRE TOMA RA SIMPLE (h)		
HASTA 8 HORAS	4		2		
MAS DE 8 Y HASTA 12	4	2	3		
MAS DE 12 Y HASTA 18	6	2	3		
MAS DE 18 Y HASTA 24	6	3	4		

3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

La purificación de agua puede ser muy compleja o relativamente simple y depende de la pureza requerida. Se emplean diversos métodos y combinaciones para ello. Sin embargo, todos están incluidos en la siguiente clasificación: Procesos de tratamiento primario, secundario y terciario (ASTM, 1991).

3.1 Procesos de tratamiento primario

Los procesos primarios incluyen operaciones como el cribado, la desarenación, la sedimentación, flotación de líquidos ligeros, la neutralización, la homogenización y algunas veces la oxigenación. También en esta etapa del tratamiento puede un acondicionamiento del agua residual (por ejemplo ajuste de pH y temperatura que van adecuadas a las necesidades de un proceso químico y/o biológico) (ASTM, 1991).

Con esta serie de operaciones unitarias de separación física se inicia un tren de tratamiento de aguas residuales que tiene como finalidad remover, tanto material en suspension como ciertas fases líquidas, especialmente no miscibles con el agua (como grasas y aceites).

3.2 Procesos de tratamiento secundario

Los procesos de separación llamados secundarios tienen como principal función la remoción de material orgánico disuelto en el agua residual y suspendido de tamaño coloidal que puede ser metabolizado por la acción de los microorganismos. Debido a que la actividad microbiana es fundamental, este tipo de procesos son llamados procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales (Lucero, 1991).

En la degradación de la materia orgánica intervienen organismos como bacterias, algas, hongos, rotíferos y nemátodos. Estos se encargan de transformar porciones considerables de materia orgánica en gases (CO₂, NH₃, CH₄, H₂S) y células (lodos biológicos) que pueden separarse fácilmente del agua.

Los procesos biológicos, de acuerdo con el tipo de metabolismo y al aceptor final de electrones empleado por los microorganismos, en términos generales, pueden subdividirse en acrobios y anaerobios.

Deacuerdo con Moreno, (1994), los procesos aerobios para su óptimo desarrollo requieren de oxígeno y los anaerobios requieren de ausencia de este elemento. En este caso otros compuestos oxidados como nitritos, sulfatos o dióxido de carbono, actúan como aceptores finales de electrones. De esta forma, se tienen tres vías de degradación, que se representan de la siguiente manera:

Desnitrificación

Sulfatorreducción

$$C_6H_{12}O_6 + 3SO_4^{2-} + 6H^+ \rightarrow 6CO_2 + 3H_2S^- + 6H_2O$$

Metanogénesis

La diferencia entre los cambios de energía libre y afinidad por los substratos, parecen determinar la secuencia en la cual la materia orgánica es transformada en ausencia del oxígeno.

Por otra parte la presencia o ausencia de oxígeno molecular genera sistemas muy diferentes entre sí en lo referente al tipo de microorganismos presentes y a su control y operación.

La descomposición anaerobia de la materia orgánica involucra procesos metabólicos que son, desde el punto de vista bacteriano, menos eficientes con respecto a la producción de biomasa que el metabolismo aerobio. En el caso del tratamiento anaerobio, se produce menos material celular (lodos biológicos) por unidad de sustrato consumido; esto se debe a que los organismos anaerobios liberan productos ricos en energía, la cual se encuentra contenida en los enlaces químicos, por lo que hay menos energía disponible para el crecimiento de bacterias anaerobias. Es decir, los microorganismos anaerobios solo aprovechan para la sintesis celular y funciones vitales, pequeñas fracciones de la energía contenida (alrededor del 10%) en el sustrato. Estos mismos substratos se transformarán bajo condiciones aerobias en células (65%), H2O, CO2 y energía (Figura 3.1) (Moreno, 1994).

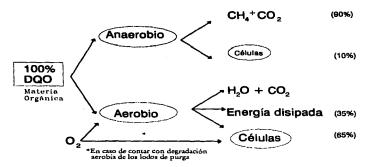


Figura 3.1 Flujo de energía en los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales (Eckenfelder et al., 1988)

En el caso del tratamiento anaerobio, la energía se encuentra en el metano, que es un producto energético que puede ser aprovechado, por lo que los procesos anaerobios son muy eficientes en la conservación de energía.

3.2.1 Degradación de materia orgánica en condiciones anaerobias

Se denomina degradación anaerobia a la secuencia de proceso metabólicos que originan la remoción de materia orgánica en ausencia de oxígeno molecular para generar como productos una serie de compuestos cuyo grado de reducción impide su uso posterior por los microorganismos anaerobios (Moreno, 1994).

El esquema más ampliamente aceptado de la degradación anaerobia de un sustrato complejo, en el que se encuentra materia orgánica en suspensión, fue propuesto por McInerney et al., (1981) e involucra tres etapas: Hidrólisis y acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. El conocimiento actual de la microbiología de estos ecosistemas, ha mostrado que la degradación anaerobia involucra básicamente los

siguientes grupos de bacterias: Hidrolíticas y fermentativas acetógenas (acetógenas productoras obligadas de hidrógeno, OHPA, por sus siglas en inglés), metanógenas acetoclásticas y metanógenas hidrogenófilas. Posteriormente, Gujer y Zehnder (1983) propener que el flujo de sustrato pasa por seis distintos procesos de conversión, incluidos en las tres etapas, como se ilustra en la Figura 3.2.

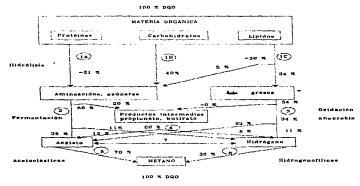


Figura 3.2 Diagrama de flujo de energía en la degradación anaerobia de la materia orgánica particulada a metano (Gujer y Zehnder, 1983)

Hidrólisis y fermentación

- 1) Hidrólisis de polímeros (proteínas, carbohidratos y lípidos)
- 2) Fermentación de aminoácidos y azúcares.

Acetogénesis

- 3) Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes
- Oxidación anaerobia de productos intermedios, como ácidos volátiles (excepto acetato)

Metanogénesis

- 5) Conversión de acetato a metano
- 6) Conversión de hidrógeno y CO2 a metano

Los ácidos grasos volátiles (AGV' s) acetato, propionato, butirato, iso-butirato, valerato e iso-valerato representan los principales intermediarios de la digestión o depuración anaerobia.

El propionato y butirato son degradados, posteriormente, hasta acetato e hidrógeno por el grupo de bacterias ya mencionadas, conocidas como acetógenas productoras obligadas de hidrógeno (OPHA, por su siglas en inglés), las cuales deben existir en relación sintrófica con las metanógenas que utilizan hidrógeno. El acetato y el H2 son los principales sustratos de las bacterias metanógenas.

Un fenómeno dentro del proceso que merece especial atención es la dependencia de las bacterias "OHPA" sobre las bacterias hidrogenófilas. El hidrógeno en esta etapa proviene de la oxidación del piridindinucleótido reducido (NADPH); esta reacción tiene un potencial redox de 0.32V a pH=7 que, con base en consideraciones termodinámicas, se verá inhibida por presiones parciales elevadas de H2. Tales condiciones son las que definen la interrelación entre las bacterias "OHPA" y las bacterias metanógenas hidrogenófilas. Estas últimas se encargan de consumir el H2 producido por las "OHPA", manteniendo la presión parcial de dicho gas a los niveles requeridos y así propiciar las condiciones termodinámicas necesarias para que la conversión de los ácidos grasos en acetato e hidrógeno se lleve a cabo. Esta relación de sintrofía basada sobre el hidrógeno se conoce como transferencia interespecie de hidrógeno (Moreno, 1994).

La siguiente reacción ilustra, con propionato como sustrato, el principio de la transferencia interespecie de hidrógeno en la que participan una bacteria "OHPA" en sintrofía con una bacteria metanogénica.

 $\Delta G^{\circ} = -102.4 \text{kJ/reacción}$

El equilibrio entre la oxidación del propionato, descarboxilación del acetato y oxidación del hidrógeno es crucial para que exista un proceso de degradación anacrobia estable. Las condiciones óptimas para las tres reacciones son muy limitadas y principalmente controladas por las concentraciones del propionato, del acetato y del

hidrógeno libre. En un digestor estable las concentraciones típicas de acetato y propionato oscilan entre 10^{-4} y 10^{-5} mol para presiones parciales de hidrógeno inferiores a 10^{-4} bar.

3.2.2 Microbiología y bioquímica anaerobia

La Figura 3.3 muestra algunas de las especies bacterianas anacrobias y su ubicación en las diferentes etapas del proceso de degradación, así como sus principales substratos (Stronach et al., 1986).

3.2.2.1 Bacterias formadoras de ácidos grasos

Deacuerdo con Moreno, 1994, Estas bacterias pueden ser anacrobias facultativas o estrictas de crecimiento rápido (tiempo mínimo de duplicación, 30 min), fermentan la glucosa para producir CO₂, H₂ y una mezcla de ácidos como son el acético, el propiónico y el butírico, en función de la concentración de hidrógeno en el medio, de acuerdo con las reacciones:

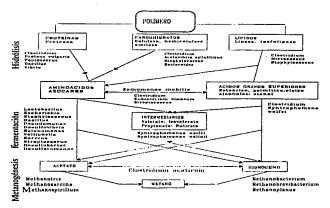
Durante la acidogénesis, la velocidad específica de crecimiento obtenida con glucosa, se encuentra entre 0.05 a 0.3 h⁻¹.

 $\Delta G^{\circ} = 358.1 \text{kJ/mol}$

Cuando la concentración de H2 en el gas producido durante la degradación es muy baja (5 a 50 p.p.m) existe una preferencia para la formación del ácido acético (Mosey,

1983). En cambio, cuando aumenta la concentración de H2, disminuye la proporción de ácido acético formado y aumentan las proporciones de ácidos de cadena mayor a dos carbonos. Además de ácidos grasos volátiles se forman alcoholes y ácidos dicarboxílicos. Las bacterias anaerobias estrictas del género Clostridium constituyen una fracción importante de la población anaerobia responsable de la primera etupa, pero se ha reportado también la presencia de otros grupos bacterianos tales como Bacteroides, Bacillus, Enterobacteriace, Pelobacter, Acetobacterium, l'yobacter, etc.

Figura 3.3 Principales bacterias involucradas en cada una de las etapas de la degradación anaerobia de la materia orgánica (Stronach et al., 1986)



Si no se tiene un buen control en la alimentación del reactor en esta etapa, puede ocurrir una desestabilización del proceso; en caso de una sobrecarga, la hidrólisis de la materia orgánica provoca una sobreproducción de AGV's que acidifican el sistema llevando el pH hasta valores inhibitorios. Esto es muy importante, especialmente en la operación práctica de los sistemas, ya que después es muy dificil revertir la situación (Moreno, 1994).

3.2.2.2 Bacterias acetógenas productoras obligadas de hidrógeno ("OHPA")

Durante la acetogénesis los productos de la fermentación son convertidos en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono por las bacterias acetogénas productoras obligadas de hidrógeno ("OHPA"; obligate hydrogen producing acetogen).

Estas bacterias son inhibidas por el hidrógeno que producen, y por tal razón viven en una relación sintrófica con las bacterias metanógenas hidrogenófilas quienes se encargan de consumir el H₂. Su existencia fue deducida por McInerney et al., (1981), a partir de las limitaciones metabólicas que se conocían de los otros grupos de bacterias. Las bacterias "OHPA" convierten, en asociación con metanógenas hidrogenófilas, los ácidos propiónico y butírico en ácido acético de acuerdo con las ecuaciones:

4CH₃ - CH₂ -CO
$$^{-}$$
 + 3H₂O \rightarrow 4CH₃ - COO $^{-}$ + 3CH₄ + HCO₃ $^{-}$ + H
$$\Delta G^{\circ} \approx -102.4 \text{ kJ/reacción}$$
3CH₃ - CH₂-CH₂-COO $^{-}$ + 5H $^{+}$ + 2H₂O \rightarrow 4CH₃-COO $^{-}$ + 4CH₄ + 2H $^{+}$

Durante la acctogénesis la velocidad de crecimiento obtenida con butirato (μ HBt) es de 0.015 h^{-1} y de $0.013 \text{ h}^{-1}(\mu$ HPr), con propionato. Su tiempo de duplicación es de 1.5 a 7 días. La degradación del propionato a acetato se paraliza cuando existen concentraciones de H₂ en el biogás de 500-50,000 ppm (Mosey, 1983).

El aislamiento de este tipo de bacterias es complicado debido a que su tiempo de duplicación es extremadamente largo y a la obligatoriedad de crecer en cocultivo con microorganismos que remueven hidrógeno, lo cual dificulta lo obtención de cultivos puros. Entre las especies conocidas se encuentran: Syntrophobacter wolfeii. Syntrophus buswellii, cuyo sustrato de alimentación es el propionato, butirato y benzoato.

3.2.2.3 Bacterias homoacetógenas

Según Moreno, (1994). Este grupo es capaz de transformar una mezcla de hidrógeno, dióxido de carbono y algunos sacáridos como la glucosa y fructosa, en acetato únicamente, de acuerdo con la siguiente reacción:

4H₂ + 2HCO₃ + H⁺ → CH₃ COO - + 4H₂ O

 $\Delta G^{\circ} = -104-6 \text{ kJ/reacción}$

El crecimiento reportado para las especies acetógenas mesófilas que crecen en una mezcla de H₂ - CO₂ es de 0.4 a 1.9 d⁻¹. Entre las especies más estudiadas se encuentran: Clostridium formicoaceticum, Acetobacterium woodli, Acetobacterium wieringae. Clostridium aceticum.

3.2.2.4 Bacterias metanógenas

Las bacterias metanógenas son esenciales en la degradación anaerobia de materia orgánica, porque son las únicas que pueden catabolizar la reacción a partir de acetato e hidrógeno para formar productos gascosos como CH4 y CO2, en ausencia de energía luminosa o aceptores de electrones de oxígeno (O2, NO3**, SO4 **). Con base en estudios genéticos y bioquímicos este grupo tiene una posición filogénica especial (Archeobacteria).

Su pared celular no contiene mureina y su membrana citoplásmica está constituída fundamentalmente por hidrocarburos isoprenoides, en lugar de ésteres de glicerina y ácidos grasos, como el resto de las bacterias (Thauer, 1977). Se encuentran en la naturaleza en ambientes donde priva ausencia total de oxígeno.

Contienen coenzimas específicas como la coenzima M (CoM), F-420, F-432 y F430 que no han sido encontradas en otros organismos, a excepción del F-420, que da una fluorescencia verde al observarse bajo un microscopio de epifluorescencia a una longitud de luz ultravioleta de 420 nm (Moreno, 1994).

La CoM químicamente es un ácido, que interviene en la sintesis del metano como portadora de grupos metilos a través de la coenzima metil Com intermediaria. La composición inorgánica de las bacterias metanógenas muestra que contienen los nutrimentos esenciales en concentraciones normales, tales como el N, P y S, mientras que algunos micronutrimentos como Ni, Fe y Co, están presentes en concentraciones más altas que en otros microorganismos. Esto indica un requerimiento particular de estos micronutrimentos por las bacterias metanógenas (Moreno, 1994).

3.2.2.5 Bacterias matanógenas acetoclásticas

Son bacterias que producen metano a partir del ácido acético; su crecimiento es demasiado lento con un tiempo mínimo de duplicación de 2 a 3 días. Normalmente, alteran el pH del medio debido a la eliminación de ácido acético y la producción de CO2 que, al disolverse, forma una solución amortiguadora de bicarbonato, de acuerdo con la ecuación:

CH3-COO
$$^-$$
 + H2 0 \rightarrow CH4 + HCO $^-$ 3 \triangle G° = -31.0 kJ/mol

Durante la metanogénesis, la velocidad de crecimiento obtenida con acetato, (mHAc), es de 0.014 h⁻¹. Esta reacción es de gran importancia para la degradación anaerobia dado que produce el 73% del metano. Algunas especies de estas bacterias son: Methanosarcina thermofila, Methanosarcina mazei, Methanosarcina barkeri, Methanothrix soeingenil y Methanothrix concilli, (Smith y Mah, 1966).

3.2.2.6 Bacterias metanógenas hidrogenófilas

Este tipo de bacterias utilizan el hidrógeno producido en la oxidación anaerobia para reducir el CO2 a CH4 según la siguiente ecuación:

Durante la metanogénesis, la velocidad de crecimiento con hidrógeno fue de 0.06 h⁻¹. Esta reacción tiene una doble función en el proceso de degradación anaerobia; por un lado, produce metano y, por otro, elimina el H2 gaseoso. Esta eliminación actúa sobre el potencial redox de la fermentación y permite a las bacterias acetógenas regenerar su NADH+, lo que permite continuar la sintesis de ácido acético. Con el hidrógeno que consumen, regulan la producción de ácidos y la mezcla de éstos que producen las bacterias acidógenas. El hidrógeno también controla las velocidades a las que los ácidos propiónico y butírico son convertidos en ácido acético, de acuerdo con la relación sintrófica antes mencionada. Por consiguiente, se puede considerar que las metanobacterias utilizadoras de H7 regulan la degradación anaerobia (Mosey, 1983).

Estas bacterias son de crecimiento relativamente rápido, ya que su tiempo de duplicación es de 6 horas, los géneros más representativos son: Methanobrevibacter arboriphilicus, Methanospirillum hungate y Methanobacterium formicicum.

3.2.2.7 Bacterias sulfatorreductoras

Además de las bacterias señaladas anteriormente también existen, especialmente cuando hay presencia de sulfatos, un grupo de bacterias denominadas sulfatorreductoras que son los organismos capaces de reducir los sulfatos a sulfuros. Estas bacterias, en condiciones anaerobias, utilizan los iones sulfato como aceptores finales de electrones y a la materia orgánica como donador.

Su importancia es grande ya que pueden competir con las bacterias productoras de metano impidiendo la formación del gas. Aunque, en general, las sulfatorreductoras utilizan ácidos pirúvico y láctico, algunas especies pueden utilizar también al acético en competencia por el sustrato con las metanobacterias (Moreno, 1994).

$$\Delta G^{\circ} = -113 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = -31 \text{ kJ/mol}$$

Deacuerdo con Moreno (1994). De estas dos reacciones, la que es favorecida termodinámicamente es la que es catalizada por las sulfatorreductoras. Sin embargo, e condiciones anacrobias no se llevan a cabo en forma significativa. Por otra parte, las sulfatorreductoras pueden reducir los sulfatos, utilizando como donador de electrones al hidrógeno producido por las bacterias acidogénicas; con ello, éste no puede ser utilizado por las metanobacterias:

$$SO_4 = +4H_2 + 2H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O$$

$$\Delta G^{\circ} = -150.7 \text{ kJ/reacción}$$

$$CO_3 = + 5H_2 \rightarrow CH_4 + 3H_2 O$$

 $\Delta G^{\circ} = -135.23 \text{ kJ/reacción}$

3.2.3. Efectos del ambiente y de los nutrimentos en la degradación anaerobia de la materia orgánica

Los microorganismos involucrados en la degradación anacrobia requieren de condiciones ambientales específicas y nutrimentales, que les permitan tener un crecimiento y actividad óptimas, lo que se manifestará con un incremento en el volumen de biomasa y elevados porcentajes de remoción de materia orgánica del agua residual. Algunas de las condiciones ambientales y nutrimentales serán brevemente descritas a continuación. Una revisión más amplia fue realizada por Moreno et al., (1993),

3.2.3.1 pH

El pH óptimo para la actividad de los diferentes grupos bacterianos involucrados en los procesos bioquímicos de degradación anacrobia depende del grupo a que pertenecen. Sin embargo, se sabe que el intervalo de pH en el que todas las bacterias pueden interactuar está alrededor de la neutralidad (6.2-7.8), con un óptimo de 7.0 y 7.2 (McCarty, 1964).

La regulación del pH en un reactor anaerobio, se lleva a cabo mediante el sistema ácido-base, que es el resultado de las reacciones que ocurren durante los procesos de degradación con la consecuente generación de alcalinidad. Esta alcalinidad es la que amortigua cambios bruscos de pH mediante el sistema ácido-base de los ácidos carbónico, sulfhídrico, ortofosfórico y del amonio (Stronach et al., 1986).

El pH ejerce una gran influencia sobre la forma y proporción en que se presentan algunos compuestos que pueden llegar a ser tóxicos (H₂S, NH₄⁺, AGV's) para las bacterias anacrobias. Por ejemplo, la forma no ionizada de los AGV's es tóxica ya que estas moléculas pueden cruzar fácilmente la pared celular y, una vez dentro, se disocian reduciendo el pH intracelular (Rojas, 1988 a).

3.2.3.2 Temperatura

Este es un parámetro de suma importancia, dado que las reacciones bioquímicas son directamente afectadas por la temperatura. Los microorganismos, dependiendo del intervalo de temperatura en el que se desarrollan pueden dividirse en tres categorías:

psicrófilos (0-20°C), mesófilos (20-40°C) y termófilos (40-65°C). Los procesos anaerobios generalmente se trabajan en un intervalo mesófilo, de 25 a 45°C, en el cual la actividad y el crecimiento de las bacterias disminuyen en un 50% por cada 10°C por abajo de 35°C. Los cambios de temperatura en el intervalo mesófilo pueden ser tolerados, pero con un descenso de ésta, la carga orgánica aplicada a un proceso anaerobio también debe ser disminuida. Un intervalo óptimo mesófilo está entre 35 y 37°C.

En condiciones termófilas (40-65°C), se logran mayores velocidades de reacción, pero es menos practicada por la dificultad para mantener las altas temperaturas y por la fragilidad del consorcio microbiano anaerobio que se desarrolla en esta condiciones. La temperatura óptima del procesos anaerobios termófilos es de 55°C (Moreno, 1994).

3.2.3.3 Alcalinidad

La alcalinidad se define como la capacidad amortiguadora o "buffer" de un medio acuoso. El amortiguamiento ("buffer") de un reactor anaerobio puede ser abatido por una alta producción de AGV's, la cual si no es detectada oportunamente provocará la acidificación del proceso (Moreno et al., 1993).

Anteriormente no existia un método confiable para determinar la verdadera capacidad amortiguadora ("buffer") de un proceso anacrobio. Por ello, Jenkins et al. (1991), propusieron una titulación de alcalinidad con un punto intermedio de pH a 5.75 además de la común a pH 4.3. La alcalinidad a pH de 5.75, representa la capacidad amortiguadora o "buffer" útil del sistema, debido a bicarbonatos, sin que se considere la capacidad "buffer" de los ácidos grasos volátiles (AGV's), medida entre 5.75 y 4.3. Teóricamente, a pH de 5.75, el 80% de los bicarbonatos serán titulados con una contribución de AGV's menor al 20%.

En el mismo sentido, Rojas (1988 b), propuso una relación entre ambas alcalinidades [(alc 4.3-alc 5.75)/alc 4.3], conocido como alfa. Un sistema tendrá un excelente capacidad amortiguadora cuando esta relación se aproxima a 0.2. Para reactores anacrobios, una correcta operación se logrará con valores de alfa menores a 0.4, que representa un 60% en capacidad "buffer". En este trabajo, esta relación de alcalinidades será utilizada como parámetro de control en la operación del reactor anacrobio.

3.2.3.4 Potencial redox

El potencial redox permite, de manera indirecta, mostrar hacia donde se desplaza el equilibrio en las reacciones de óxido-reducción que suceden en los reactores de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Valores positivos de redox muestran una oxidación de materia orgánica a dióxido de carbono (CO₂) en un medio aerobio y valores negativos son originados por su reducción en un ambiente anaerobio. Es así que las reacciones anaerobias ocurren a -300 mV (Moreno et al., 1993).

3.2.3.5 Nutrimentos y micronutrimentos

Las necesidades de nitrógeno y fósforo en un proceso anacrobio son 5 veces menores que en un aerobio (Eckenfelder et al., 1988). Esto se debe a la baja tasa de crecimiento de las bacterias anaerobias.

Un sistema anaerobio requiere que la relación DQO:N:P:S tenga valores cercanos a 90:1:0.2:0.04 para que el consorcio microbiano alcance un óptimo desarrollo y actividad.

Algunos elementos metálicos como el hierro, el níquel y el cobalto se han identificado como micronutrimentos esenciales en la actividad de diversos sistemas enzimáticos anaerobios. Se sabe que el Ni²⁺, es el ión metálico central del cofactor F430 que participa en la formación del metano. El molibdeno, el tungsteno (wolframio) y el selenio también han sido reportados como metales traza esenciales. La concentración de micronutrimentos metálicos requeridos son variables y dependen, entre otros, del tipo de agua residual. Algunas concentraciones de nutrimentos metálicos en función de la DQO del agua residual se presentan en la Tabla 3.1 (Weiland y Rozzi, 1991).

Tabla 3.1 Nutrimentos metálicos requeridos por la biomasa anaerobia, en función de la concentración del DQO en el agua (Weiland y Rozzi, 1991)

Elemento traza	Concentración mg/ L	
	10 g DQO / L	50 g DQO/L
Fe	0.5-20	3.0-100
Ni	0.05-3	0.3-15
Co	0.05-2	0.3-10
Mo	0.01-0.05	0.05-0.2

3.2.3.6 Inhibición por ácidos grasos volátiles (AGV's)

El proceso de degradación anaerobia de materia orgánica en la fase acidógena involucra la producción de AGV's, los cuales al ser degradados por las bacterias acetógenas productoras de hidrógeno ("OHPA") generan el sustrato (ácido acético) necesario para la producción del metano, mediante la acción de las bacterias metanógenas. Sin embargo, un incremento sustancial de los AGV's puede llevar a una reducción del pH, hasta valores en los cuales la actividad metanógena es seriamente inhibida y la producción de biogás puede cesar por completo. Por lo tanto, el incremento en la concentración de AGV's en un reactor anaerobio, indica un desequilibrio entre las poblaciones microbianas. Esta falta de equilibrio puede deberse a un incremento súbito en la carga orgánica, que estimula la actividad de las bacterias acidogénicas, las cuales no se ven afectadas dada su capacidad para toldar valores de pH bajos, hasta de 4.5 unidades, lo que no sucede con las bacterias metanógenas. Otra causa puede ser la reducción de nutrimentos o la infiltración de sustancias tóxicas al influente que limitan la actividad metanógena (Morcno et al., 1993)

De acuerdo con algunos autores, la disminución en la tasa de remoción de los AGV's a pH ácido puede atribuirse a la existencia de elevadas concentraciones de AGV's sin ionizar en el sistema. La naturaleza no ionizada de éstos, les permite penetrar la membrana celular más eficientemente que los AGV's ionizados y, una vez asimilados, disminuye el pH intracelular afectando la actividad bacteriana. La concentración de AGV's no ionizados en el reactor, depende de la concentración total de AGV's en solución, del equilibrio entre las formas ionizadas y del pH; por ejemplo: el ácido acético se encuentra disociado de acuerdo a la siguiente reacción:

CH₃COOH
$$\rightarrow$$
 CH₃COO- + H+
pKa = 4.75

A valores de pH ácido, el equilibrio cambia hacia la izquierda, dando como resultado un incremento de la concentración de ácido no ionizado.

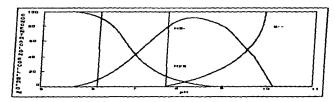
El ácido acético es el menos tóxico de los AGV's, pero se ha observado una inhibición notable del crecimiento microbiano cuando la concentración excede a 35 g/L. Por otro lado, la acumulación de ácido propiónico es un indicador del mal funcionamiento de las poblaciones microbianas dentro del reactor y ejerce un efecto inhibitorio superior que el del ácido butírico en bacterias metanógenas, ya que éstas son inhibidas cuando la concentración de propiónico excede los 3g/L (Stronach et al., 1986).

El efecto inhibitorio de los ácidos ácetico, propiónico y butírico puede reducirse mediante la aclimatación de los lodos de inóculo a estos compuestos.

3.2.3.7 Inhibición por sulfuros

En los reactores anaerobios la reducción de los sulfatos, sulfitos y de otros compuestos con azufre (metionina y cisteína) es liberado ácido sulfahídrico (H2S) por la acción de las bacterias sulfatorreductoras. Este ácido, una vez solubilizado (Ka=1.20 x 10-2) se puede encontrar dentro del reactor en diferentes formas (H2S, HS-, S=) de acuerdo al pH, la temperatura y la fuerza iónica del medio. A un pH inferior a 6, prácticamente el total del azufre reducido se encuentra en forma de H2S no disociado (Moreno et al., 1993)(Figura 3.4).

Figura 3.4 Fracciones (%) de H2S disuelto en función del pH (Moreno et al., 1993)



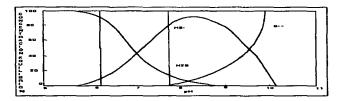
Microbiológicamente, la concentración de sulfuros en solución acuosa juega un doble papel. A bajas concentraciones (25 mg/L) fomenta la actividad metanógena y a 150 mg/L de H₂S no ionizado, la inhibe (Speece, 1983). Más aún, Koster et al., (1986), reportaron que 250 mg H₂S/L, a valores de pH entre 6.4 y 7.2, reduce en un 50% la producción de metano de un lodo granular.

El efecto inhibitorio de los sulfuros puede ser controlado si se provoca una asociación con cationes metálicos. Esto se puede lograr mediante la adición de hierro, con lo que se forma un precipitado de sulfuro ferroso (FeS). Por otro lado la formación de un precipitado de sulfuro metálico reduce los niveles tóxicos de los metales pesados (Pandiyan et al., 1994).

3.2.3.7 Inhibición por sulfuros

En los reactores anaerobios la reducción de los sulfatos, sulfitos y de otros compuestos con azufre (metionina y cisteína) es liberado ácido sulfhídrico (H2S) por la acción de las bacterias sulfatorreductoras. Este ácido, una vez solubilizado (Ka= 1.20 x 10 -2) se puede encontrar dentro del reactor en diferentes formas (H2S, HS-, S=) de acuerdo al pH, la temperatura y la fuerza iónica del medio. A un pH inferior a 6, prácticamente el total del azufre reducido se encuentra en forma de H2S no disociado (Moreno et al., 1993)(Figura 3.4).

Figura 3.4 Fracciones (%) de H2S disuelto en función del pH (Moreno et al., 1993)



Microbiológicamente, la concentración de sulfuros en solución acuosa juega un doble papel. A bajas concentraciones (25 mg/L) formenta la actividad metanógena y a 150 mg/L de H₂S no ionizado, la inhibe (Speece, 1983). Más aún, Koster *et al.*, (1986), reportaron que 250 mg H₂S/L, a valores de pH entre 6.4 y 7.2, reduce en un 50% la producción de metano de un lodo granular.

El efecto inhibitorio de los sulfuros puede ser controlado si se provoca una asociación con cationes metálicos. Esto se puede lograr mediante la adición de hierro, con lo que se forma un precipitado de sulfuro ferroso (FeS). Por otro lado la formación de un precipitado de sulfuro metálico reduce los niveles tóxicos de los metales pesados (Pandiyan et al., 1994).

3.2.3.8 Inhibición por nitrógeno amoniacal

El amoníaco (NH₃) es un compuesto común en aguas residuales de origen doméstico, ya que es liberado de la degradación de proteínas y aminoácidos en condiciones anaerobias.

En una solución acuosa, el amoníaco se disocia para formar el ión amonio y un hidroxilo de acuerdo a la siguiente ecuación:

Aunque el amonio es un amortiguador de pH, un incremento en su concentración puede inhibir el proceso de degradación anaerobia de materia orgánica. La constante de disociación del sistema es de 1.85E-5 M a 35°C (Moreno et al., 1993).

Una de las limitantes para evaluar la concentración de nitrógeno amoniacal que causa una inhibición, es que el ión amonio, generalmente, se determina como N-NH3 (nitrógeno como amoníaco) por lo que no es posible distinguir entre uno y otro.

Los efectos inhibitorios del amoníaco hasta ahora conocidos, influyen solamente en la fase metanógena, aunque otras reacciones secuenciales como aquellas donde intervienen las bacterias "OHPA" podrían directamente o indirectamente verse afectadas. Esta inhibición se manifiesta con la reducción en la producción de biogás y un incremento en los AGV's.

Se sabe que una concentración de nitrógeno amoniacal (N-NH3) de 1500 a 3000 mg/L, causa una inhibición de las bacterias matanógenas a pH alcalino. Sin embargo, no existen límites que definan el grado de toxicidad causado por el nitrógeno amoniacal. Con datos experimentales de una planta piloto y bibliográficos se ha observado que:

- La estabilidad operacional no se afecta en forma importante por concentraciones de amonio y nitrógeno que exceden los niveles del umbral.
- La adaptación del sistema a concentraciones muy elevadas de amoníaco libre, no fue estimada ya que se considera que existe un mecanismo de antagonismo entre el ión libre y el ión amonio.
- Las condiciones de equilibrio mejoran las condiciones de operación del digestor al adaptar inicialmente los lodos a elevadas concentraciones de amonio.

La inhibición de las bacterias metanogénicas es altamente reversible por lo que el efecto negativo puede ser evitado mediante una aclimatación (Moreno et al., 1993).

3.2.3.9 Inhibición por metales pesados

Los metales pesados (Zn. Pb, Al, Cd, Cr, Cu, Hg y As), aún como sales, son los causantes más comunes de la inhibición en las poblaciones microbiológicas anaerobias. El efecto negativo que producen los metales pesados se refleja como un incremento en la cantidad de los ácidos grasos volátiles y, por consiguiente, la disminución de la producción de gas. Esto se debe a que las bacterias metanogénicas sufren una alteración metabólica originada por la presencia de los elementos o de sus sales. En condiciones anaerobias los metales se encuentran en la siguientes formas: solubles, adsorbidos, precipitados y/o asociados a compuestos orgánicos. Debido a esto es que no se puede conocer exactamente la concentración de cada metal que supera el umbral y se vuelve tóxico. Los niveles tóxicos pueden ser reducidos por la presencia de los sulfuros y carbonatos con los que forman un precipitado. El efecto de los metales pesados depende del anión al que estén unidos. Por ejemplo, la adición de níquel como sulfato de níquel (272 mg/L), no produjo ningún efecto; mientras que 30 mg/L de nitrato de níquel redujo en un 80% la producción de gas (Moreno et al., 1993).

Una dosificación continua de metales pesados puede inducir a la adaptación y al incremento de la tolerancia entre las especies microbianas presentes (Espinosa et al., 1995).

3.2.4 Reactores biológicos anaerobios

Hasta antes de la crisis energética de 1973, el proceso de degradación anaerobia sólo fue aplicado para digerir lodos purgados de procesos aerobios, estéreoles y residuos agrícolas para la producción de biogás y abonos, pero no se consideraba como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Frente a los sistemas aerobios, se consideraba que la degradación anaerobia era un proceso inestable, con bajas tasas de crecimiento de las bacterias e incapaz de sopórtar altas cargas orgánicas. Esta concepción de la degradación anaerobia de la materia orgánica se debía al escaso conocimiento que se tenía de los aspectos básicos de la microbiología y de la bioquimica del proceso. Aún cuando quedan por resolver un gran número de interrogantes, en muchos aspectos el avance ha sido importante.

En la última década, el tratamiento anacrobio de aguas residuales ha pasado a ser una tecnología aceptada para purificar aguas residuales, tanto domésticas como de una amplia variedad de industrias. Esto ha sido posible debido al constante desarrollo de la tecnología anaerobia, lo que ha dado lugar a una serie de procesos con configuraciones diferentes que buscan optimizar el sistema, lo cual ha dado lugar a tres generaciones de reactores. Una amplia revisión del tema fue hecha por Moreno et al. (1993), por lo que aquí solo se presenta un resumen.

3.2.4.1 Reactores anaerobios de primera generación

Esta clasificación comprende aquellos procesos en donde la biomasa se encuentra en suspensión o sedimentada. Los más eficientes son los que están completamente mezclados, sin recirculación de sólidos, por lo que la relación tiempo de residencia hidráulica es igual a 1. El tiempo de residencia hidráulica varía de 4 hasta más de 30 días lo que repercute directamente en el tamaño del reactor; la carga orgánica varía de 1-10 kg DQO/ m³d. Dentro de esta clasificación se encuentran la fosa séptica, el tanque Imhoff, las lagunas anaerobias, el digestor convencional, el reactor anaerobio completamente mezclado y el reactor de contacto anaerobio. La variante de adicionar una recirculación de lodos incrementa la relación tiempo de retención celular (TRC)/tiempo de residencia hidráulica (TRH) y genera que ambos tiempos de retención/residencia sean independientes con lo que se tienen procesos con mayor estabilidad (Moreno, 1994).

3.2.4.2 Reactores anaerobios de segunda generación

En estos reactores los microorganismos son retenidos dentro del reactor, por medio de soportes inertes que pueden ser de plástico, piedra o cerámica donde se forma una biopelícula o bien por su capacidad de sedimentación. Con esto se logra que el tiempo de retención celular sea independiente del tiempo de residencia hidráulica. Esto implica una importante reducción en el volumen del reactor y una mayor estabilidad ante cambios en la carga orgánica en la alimentación, la cual se encuentra en un intervalo de 10-40 kg DQO/ m³d, así como mayor facilidad en su operación. El tiempo de residencia hidráulica en estos reactores se reduce a un intervalo de 0.3 a 3 días. En esta clasificación está incluido el filtro anaerobio, el reactor tubular de película fija y el reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA o UASB, por sus siglas en inglés) y que posteriormente será ampliamente descrito (Moreno, 1994).

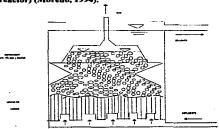
3.2.4.3 Reactores anaerobios de tercera generación

En este tipo de reactores también se retiene a los microorganismos en forma de biopelícula, pero adherida a pequeños núcleos de soporte como son arena, partículas poliméricas y carbón activado. El soporte es expandido o fluidificado con altas velocidades de flujo. El tiempo de residencia puede ser menor a 12 horas y la carga orgánica que se maneja en este tipo de reactores es de 20 a menos de 40 kg DQO/ m³d. Aquí estan incluidos los reactores de lecho fluidificado y de lecho expandido. Las desventajas que presentan es la energía requerida para fluidificar el medio y su operación, ya que requieren de personal altamente calificado.

3.2.4.4 Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA ó UASB-reactor)

El reactor anacrobio más ampliamente aplicado en la actualidad para el tratamiento de aguas residuales es el de lecho de lodos de flujo ascendente (UASB, por sus siglas en inglés), desarrollado en Holanda por Lettinga et al. (1980). El reactor consiste básicamente de un tanque que contiene en el fondo una cama o lecho de lodos donde se lleva a cabo la transformación de la materia orgánica a biogás (metano y bióxido de carbono) y en la parte superior un separador de gas-líquido-sólido. Con este dispositivo se evita la salida de sólidos suspendidos con el efluente, se favorece la evacuación del gas y la decantación de los flóculos que, eventualmente, llegan a la parte superior del reactor (Figura 3.5).

Figura 3.5 Reactor anaerobio de lecho de lodos flujo ascendente (RALLFA o UASB-reactor) (Moreno, 1994).



El principio de funcionamiento del reactor se basa en la buena sedimentación de la biomasa generada, la cual se aglomera en forma de granos o "pellets" de hasta 5 mm de diámetro. Este tipo de lodos se obtiene al trabajar con un flujo ascendente adecuado ya que se ejerce cierta selectividad sobre los organismos presentes, favoreciendo la formación de aglomerados con buenas propiedades de sedimentación, obteniéndose así una cama biológica de textura granular (Lettinga et al., 1982).

El agua residual a tratar es uniformemente distribuida en la base del reactor y pasa a través de la cama de lodos biológicos, la cual idóneamente debe estar formada por lodos de tipo granular. En estos casos, la cama puede tener concentraciones de SSV entre 40 y 70 g/L, con velocidades de sedimentación de 50 m/h. En la parte superior de la cama la concentración es de 10 a 30 g SSV/L y el promedio para todo el reactor es de 20 a 40 g SSV/L. La granulación se ve favorecida cuando las cargas son superiores a 0.6 kg DQO/kgSSV/d y se recomienda que la concentración de SST en el influente sea menor a 500 mg/L (Lettinga et al., 1982).

En general, un lodo granular puede presentar una actividad metanogénica específica (utilizando ácido acético como sustrato) de 1 g CH₄-DQO/ gSSVd. Aunque con un lodo granular termófilo alimentado con vinazas de cafa se obtuvo una actividad de 2.14 g CH₄-DQO/gSSV d. Cabe mencionar que este lodo inicialmente fue floculento y granular después de 210 días de alimentación (Souza et al., 1992)

La composición microbiológica de un lodo floculento alimentado con vinazas de alcohol de caña después de 110 días de alimentación se muestra en la Tabla 3.2 (Moreno et al., 1990).

Tabla 3.2 Número más probable (NMP) de bacterias en el lodo anaerobio de un RALLFA (reactor UASB) alimentado con vinazas de alcohol de caña (Moreno *et al.*, 1990).

Grupo bacteriano	NMP
Acidogénicas	4.9 x 1011
Utilizadoras de propionato	4.9 x 1010
Utilizadoras de butirato	4.9 x 1010
Metanogénicas acetoclásticas	2.2 x 1010
Metanogénicas hidrogenotróficas	7.5 x 1011
Sulfatorreductoras	5.7 x 1010

La carga orgánica volumétrica aplicada a un RALLFA (reactor UASB) puede alcanzar hasta 20 kg DQO/m³d (Tabla 3.3) y, al no requerir de soporte para el desarrollo de la biomasa anaerobia, se reducen los costos de construcción y se simplifica la operación y el mantenimiento (Moreno et al., 1993).

Tabla 3.3 Carga orgánica volumétrica aplicable a diferentes temperaturas para varios tipos de agua, en un RALLFA (reactor UASB) con 25 kg SSV/m³ y carga hidráulica no limitante (DQO mayores a 1g/L) (Malina y Pohland, 1992)

T	Carga orgánica (kg DQO / m ³ d)			
(°C)	Agua con AGV	Agus sin AGV	Agua con 30% de DQO como SSV	
15	2-4	1.5-3	1.5-2	
20	4-6	2-4	2-3	
25	6-12	4-8	3-6	
30	10-18	8-12	6-9	
35	15-24	12-18	9-14	
40	20-32	15-24	14-18	

Los RALLFA o reactores UASB con lodos granulares pueden soportar velocidades ascendentes en promedio de 3 m/h, para aguas residuales con carga orgánica soluble y de 1 a 1.5 m/h con aguas con materia orgánica parcialmente soluble. Con esto se evita que el lodo granular sea evacuado del reactor. En períodos cortos (2 a 4 horas al día), velocidades ascendentes de hasta 6 y 2 m/h son toleradas para compuestos orgánicos solubles y parcialmente solubles, respectivamente. Estas elevadas velocidades evacuarán el lodo poco sedimentable, lo cual no causará serios problemas. Para lodos que no son granulares (floculentos), las velocidades ascendentes no deben ser superiores a 0.5 m/h; sin embargo, pueden soportar velocidades de 2 m/h por un período de 2 a 4 horas (Moreno et al., 1993).

3.2.5 Degradación de la materia orgánica en condiciones aerobias

El método más eficiente para reducir el contenido de materia orgánica biodegradable de las aguas residuales es un tratamiento biológico aerobio ya que la rapidez de reacción de estos microorganismos es considerablemente mayor que la de los anaerobios. Los organismos involucrados en tales sistemas poseen la habilidad de descomponer compuestos orgánicos complejos para utilizar la energía así liberada en funciones de reproducción, crecimiento y mantenimiento. Aunque parte de la materia orgánica que se utiliza para generar energía es convertida en productos finales estables

(CO₂, H₂O, NH₃, etc.), la restante es transformada en productos celulares, los cuales al sedimentar son separados del agua antes de salir del tren de tratamiento.

Deacuerdo con Grady (1985). Estos procesos funcionan debido a que los microorganismos que de manera natural se encuentran en un cuerpo receptor, al entrar en contacto con la materia orgánica contaminante que a él es arrojada, tienden a actuar sobre ella y, dependiendo de lo que esa molécula orgánica experimente, será clasificada en alguna categoria de las que a continuación se mencionan:

Moléculas biodegradables: Son aquellas que biológicamente son transformadas de una forma orgánica a otra, no importa el grado en que esta transformación se lleve a cabo, es decir, una molécula biodegradable puede ser transformada no ecesariamente a una forma benigna. Más aún, una substancia inocua puede convertirse en alguna forma tóxica o una substancia de rápida metabolización puede transformarse en una de diffeil metabolización.

Moléculas persistentes o recalcitrantes: Son moléculas orgánicas que, expuestas al ataque microbiano, no presenta ninguna alteración. La diferencia entre las moleculas persistentes y recalcitrantes es que las primeras no son biodegradables bajo ciertas condiciones específicas y las moléculas recalcitrantes, serían aquéllas que no son biológicamente transformada en forma absoluta. No es muy común que un material entre a la categoría de recalcitrante. En la práctica, un buen criterio para determinar la susceptibilidad de un compuesto orgánico al ataque y transformación por microorganismos, es el tiempo que tiene que estar presente en el planeta, va que la mayoria de los compuestos que existen de manera natural desde hace millones de años conocidos como biogénicos, son biodegradables. Los compuestos orgánicos que han sido diseñados y sintetizado por el hombre, es decir, que no son naturales a la biosfera -llamados xenobióticos- pueden ser biodegradables, de difícil biodegradación, persistentes o recalcitrantes. La gran mayoria de las sustancias xenobióticas y muchas de las antropogénicas que el hombre produce de manera artificial y, a diferencia de los compuestos que son la base alimenticia de organismos mayores y muchos microorganismos, no presentan en su estructura atómica oxígeno, ni en grupos hidroxilo, ni en grupos carboxilo, por lo que no pueden ser atacados a través de reacciones de deshidrogenación, resultando bioquímicamente inaccesibles a los organismos mayores, pero no así para algunos microorganismos, principalmente bacterias (Grady, 1985).

Estos microorganismos capaces de actuar metabólicamente sobre las substancias carentes de átomos de oxígeno en su estructura, lo hacen empleando oxígeno molecular atmosférico para catalizar la reacciones de oxídación necesarias que eventualmente llevan a una trayectoria catabólica conocida (en condiciones aerobias).

Para ello, esos microorganismos poseen (entre otros): dos tipos de enzimas muy importantes, las monooxigenasas y las dioxigenasas. Las primeras catalizan las reacciones necesarias para reunir el oxígeno atmosférico al compuesto orgánico en cuestión para producir un grupo hidroxilo en la molécula, y la segunda lo fija en forma directa al compuesto, sin agregar un átomo de hidrógeno a la cadena. La ejemplificación de las reacciones catalizadas por este tipo de enzimas puede apreciarse en la Tabla 3.3 (Wood, 1982).

Tabla 3.3 Oxidación biológica: Reacciones enzimaticas (Wood, 1982)

	tivación biológica del oxígeno	Electrones transferidos	Proceso	Enzimas
1.	O ₂ + A → AO ₂	0	Fijación de oxígeno	Dioxigenasas
2.	O ₂ +A+2H++2e→ A-OH + H ₂ O	2	Hidroxilación	Oxigenasas
3.	O ₂ + e ⁻ →O ⁻ ₂ O ⁻ ₂ +2H ⁺ +e ⁻ →H ₂ O	2	Dismutación	Superóxido- dismutasas
4.	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ >2H ₂ O	4	Respiración	Citocromo-oxidasas

3.2.5.1 Oxidación biológica

Cuando el material orgánico es transformado fundamentalmente a dióxido de carbono, agua y a sus formas inorgánicas más oxidadas de la materia, se dice que es mineralizado. A este proceso también se le llama oxidación biológica (Durán de Bazúa, 1993).

C orgánico +
$$O_2$$
 \longrightarrow CO₂

Bacterias
H orgánico + O_2 \longrightarrow H₂O

Bacterias
N orgánico + O_2 \longrightarrow NO₃-1

Bacterias
S orgánico + O_2 \longrightarrow SO-4

Bacterias
Porgánico + O_2 \longrightarrow PO₄-3

Bacterias

Deacuerdo con Durán de Bazúa (1993), las bacterias oxidan los contaminantes orgánicos disueltos en las aguas residuales para suministrarse suficiente energía que les permita sintetizar moléculas complejas como las proteínas y los polisacáridos (carbohidratos), necesarios para construir nuevas células. El metabolismo bacteriano tiene dos mecanismos, el catabolismo (que significa ruptura) para obtener energía y el anabolismo (que significa construcción) para la síntesis. Estos mecanismos se resumen en las siguientes ecuaciones:

1. Catabolismo

2. Anabolismo

3. Autólisis (una forma de catabolismo)

$$C_5H_7NO_2 + 5O_2$$
 \rightarrow $5CO_2 + NH_3 + 2H_2O + energia$

Como regla general un tercio de la materia orgánica biodegradable, medida como DBO disponible, se usa para reacciones catabólicas y los otros dos tercios para reacciones anabólicas.

El balance de nutrimentos requerido por el crecimiento bacteriano es de 20 partes de materia orgánica carbonosa, medida como DBO, por una parte de nitrógeno y 0.2 partes de fósforo (DBO:N:P = 20:1:0.2). Los desagües domésticos, en general, tienen esta composición por lo que resultan ideales para el cultivo microbiano (o sea, para su degradación biológica en las plantas de tratamiento). Sin embargo, los efluentes industriales carecen casi siempre de alguno de estos nutrimentos básicos o lo tienen en concentraciones diferentes a la óptima.

3.2.5.2 Nitrificación

La nitrificación es la oxidación biológica del amoníaco (NH₃) a nitratos (NO⁻3). En una primera etapa, las bacterias conocidas como Nitrosomonas oxidan el nitrógeno del amoníaco a nitritos (NO⁻2) y, en la segunda, Nitrobacter oxida los nitritos a nitratos (Durán de Bazúa, 1993). Las ecuaciones que resumen este proceso son las siguientes:

Nitrosomonas

55 NH₄++ 76 O₂ +5 CO₂
$$\rightarrow$$
 C₅H₇ NO₂+ 54 NO₂-1 + 52 H₂O + 109 H+

Nitrobacter

Estequiométricamente se requieren 3.33 g de oxígeno molecular para lograr oxídar 1g de nitrógeno amoniacal y 1.11 g para oxídar 1 g de nitritos. Las bacterias nitrificantes tienen tiempos de duplicación de 1 a 2 días. Por ello, solamente se desarrollan en procesos que trabajan a tiempos de residencia celular relativamente largos y a cargas orgánicas bajas. La nitrificación es deseable cuando las aguas tratadas serán dispuestas por irrigación ya que los nitratos sirven como fuente de nitrógeno y cuando se dispone en cuerpos de agua donde el amoniaco resulta tóxico.

3.2.5.3 Microbiología y bioquímica aerobia

Cualitativamente, la composición química de todos los microorganismos es muy similar. Cuantitativamente, sin embargo, existen amplias diferencias tanto entre grupos como entre los mismos organismos cuando se desarrollan bajo condiciones diferentes.

Las aguas residuales contienen una amplia variedad de microorganismos que forman un sistema ecológico balanceado. Por ello, es importante conocer los principios básicos de la microbiología para así comprender su participación dentro del proceso de depuración de agua residual (Moreno et al., 1993).

Para garantizar el óptimo crecimiento de un microorganismo, éste debe tener una fuente de carbón y energía (nutrimentos). De esta manera, elementos como el nitrógeno, fósforo y pequeñas cantidades de azufre, potasio, calcio y magnesio deben estar disponibles en el agua.

Junto con el carbono y la energía, el oxígeno es indispensable para el crecimiento celular. Como se mencionó, algunos microorganismos requieren de la presencia de oxígeno molecular para su metabolismo. Tales organismos se denominan aerobios obligados. Asimismo, existe una clase de microorganismos que pueden crecer en presencia o ausencia de oxígeno y se llaman anaerobios facultativos.

Las fuentes de carbono utilizadas para sintetizar tejido celular son el dióxido de carbono y el carbón presente en la materia orgánica. Si un organismo utiliza CO2 (carbón inorgánico), como fuente de carbono, es llamado autótrofo y si utiliza carbón orgánico es denominado heterótrofo.

Los organismos autótrofos que son capaces de sintetizar compuestos orgánicos a partir de materia inorgánica (CO₂) obtienen energía por dos vías:

 Por fotosíntesis: muchos microorganismos como las algas utilizan el carbón inorgánico y la radiación ultravioleta pura producir materia orgánica con la liberación de oxígeno.

$$luz + 6 CO_2 + 6 H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Por quimiosintesis: utilizan la energía química de compuestos inorgánicos para obtener energía para sintetizar sustancias orgánicas.

$$2 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_2 \Rightarrow 2 \text{ HNO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{energia}$$

Por otra parte, los organismos heterótrofos requieren de una fuente externa de carbono, que obtienen de la materia orgánica. Estos microorganismos se dividen en:

- Saprófobos; Los cuales obtienen materia orgánica directamente del ambiente circulante o por la digestión extracelular de compuestos insolubles. Sus necesidades de alimento pueden fluctuar desde un simple compuesto orgánico compuestos complejos de carbono y nitrógeno, además de factores de crecimiento.
- Fagótrofos, algunas veces llamadas formas holozoicas, utilizan partículas orgánicas sólidas.
- Parátrofos obtienen materia orgánica a partir de las estructuras celulares de otros organismos.

3.2.5.4 Tipos de microorganismos

De acuerdo con la estructura de los microorganismos y las funciones de sus componentes se han determinado dos patrones organizacionales básicos. Las bacterias y las algas verdi-azules, son denominados como microorganismos procariontes,

mientras que los hongos, levaduras (hongos unicelulares), protozoarios y algas pluricelulares son agrupadas como organismos eucariontes (Moreno et al., 1993).

Los procariontes son generalmente pequeños, poseen una rigida pared celular, que proporciona al organismo su forma particular y brinda protección contra variaciones en la presión osmótica. Algunos están rodeados por una cápsula constituida por un polisacárido. Debajo de la pared celular se presenta una membrana compuesta de lipoproteínas, la cual controla la entrada y salida de sustancias al organismo. Muchas enzimas involucradas en la captación de energía y la producción de polímeros se encuentra enlazadas a esta membrana. A diferencia de los cucariontes, cuyo tamaño y forma es muy diverso, los procariontes no presentan organelos celulares reconocibles, tales como las mitocondrias y, en organismos fotosintéticos, los cloroplastos. En los eucariontes, el núcleo se encuentra bien definido y rodeado por una membrana, no así en los procariontes (Moreno et al., 1993).

Bacterias

Las bacterias son organismos protistas unicelulares. Algunas forman esporas resistentes que pueden permanecer latentes por períodos prolongados en condiciones ambientales adversas pero que pueden reactivarse al retornar a condiciones favorables. La mayoría de las bacterias se desarrollan en condiciones de pH de 5-10 pero su intervalo óptimo se encuentra entre 6.5-8.5. Las bacterias desempeñan una función vital en los procesos naturales de estabilización y se utilizan ampliamente en el tratamiento de aguas residuales que contienen substancias orgánicas.

La degradación de compuestos es más rápida y completa cuando las bacterias actúan bajo condiciones aerobias, pero ciertas reacciones de "destoxificación" solo se llevan a cabo bajo condiciones anaerobias; existen bacterias fotosintéticas anaerobias, microaerófilas (< 0.2 atm oxígeno), las cuales requieren luz en un intervalo de 800-890 nm para llevar a cabo la degradación de los compuestos presentes en el agua a tratar.

Hongos

Los hongos son microorganismos protistas eucariontes aerobios, multicelulares, no fotosintéticos y heterótrofos. Algunos hongos son saprofitos, que obtienen su alimento de materia orgánica muerta. Al igual que las bacterias, los hongos son los principales organismos responsables de la descomposición del carbón en la biosfera. Son capaces de degradar compuestos orgánicos altamente complejos y tienen gran importancia en la descomposición de la materia orgánica en un medio acuático, atacan parcialmente compuestos complejos no fácilmente metabolizados por otros organismos, se desarrollan en un medio con un pH inferior a 5.

Algas

Las algas son microorganismos eucariontes, autótrofos, fotosintéticos, que contienen clorofila, los compuestos inorgánicos como el bióxido de carbono, nitrógeno y fósforo son la fuente de alimento para sintetizar nuevas células de algas con lo que se libera oxígeno. La luz es la fuente de energia primaria para estos microorganismos en el intervalos de 600-700 nm parcialmente degradan ciertos compuestos complejos al reaccionar fotoquímicamente, soportan el crecimiento de otros microorganismos, no necesitan aireación y son efectivas en la bioacumulación de substancias hidrofóbicas.

Protozoarios

Los protozoarios son microorganismos cucariontes que se reproducen por fisión binaria. Algunos protozoarios se encuentran libres en la naturaleza, mientras que otros son parásitos que viven dentro o fuera de un organismo. Su principal fuente de alimentación son células bacterianas, ya que no pueden sintetizar los factores necesarios para su crecimiento por lo que dependen de las bacterias para obtenerlos. Su presencia, al consumir a las bacterias, ayuda a depurar el agua ya sus organismos son de mayor tamaño y pueden separarse más fácilmente, especialmente por sedimentación (aprovechando la gravedad).

3.2.5.5. Efectos del ambiente y nutrimentales en la degradación aerobla de materia orgánica

Temperatura y pH

La temperatura y el valor de pH son los dos factores ambientales que afectan la velocidad de reproducción y crecimiento de los microorganismos y su actividad metabólica (Camacho, 1994).

Como ya se mencionó para los organismos anacrobios, en términos de temperatura óptima de desarrollo, existen tres tipos principales de microorganismos: Los psicrófilos, que viven a temperaturas de 5 a 15°C; los mesofilicos, los más comunes, que viven a temperaturas comprendidas entre 25 y 40°C y los termófilicos, que viven a temperaturas de 45 a 65°C.

Pocos microorganismos crecen a intervalos de pH entre 3 y 4. El valor de pH límite para el crecimiento y sobrevivencia de los protozoarios varía entre 3.8 y 12, con un óptimo entre 6 y 8 unidades. En la naturaleza, el pH está intimamente relacionado con

la concentración de dióxido de carbono y la reserva alcalina del agua, modificando su valor debido a la presencia de organismos vivos. El dióxido de carbono es una fuente de carbono para los protozoarios fotosintéticos; sin embargo, a elevadas concentraciones es tóxico. Este mismo parámetro limita la distribución de los protozoarios ciliados, los cuales sobreviven según su tolerancia específica.

Luz

La luz es la fuente de energia para los organismos fotosintéticos por lo cual su ausencia imposibilita que estos se desarrollen; no obstante, se ha observado que algunas especies pueden sobrevivir combinando su fuente de energia. Microorganismos como las algas requieren de luz en un intervalo de 600-700nm; en cuanto a las bacterias, éstas requieren de luz entre 800-890 nm.

Elementos tóxicos

Altas concentraciones de compuestos inorgánicos como el cromo, arsénico, cobre, plomo y zinc, inhiben la formación de enzimas en los microorganismos y eventualmente causan su muerte. El control del pH en algunas aguas residuales permite la formación de precipitados de metales pesados minimizando la inhibición, lo cual es importante en el tratamiento de residuos tóxicos líquidos.

Oxígeno necesario

Las necesidades de oxígeno de un microorganismo particular refleja la forma por la cual obtiene su energía. Los aerobios estrictos la obtiene por procesos que requieren oxígeno molecular y solo crecen si se presenta una determinada concentración de oxígeno disuelto en el medio acuoso.

El oxígeno debe suministrarse continuamente. Esto es necesario debido a que el oxígeno actúa como aceptor final de electrones en la oxidación de materia orgánica y durante esta transferencia de hidrógeno, hay una liberación de energía aprovechable para síntesis y sobrevivencia del material celular.

La cantidad de oxígeno requerido para estabilizar (oxidar la materia orgánica) un desecho, depende de la cantidad de material disuelto y/o coloidal presente (generalmente medida como DBO) en el sistema. Por ejemplo, el oxígeno disuelto, en un proceso de lodos activados, no debe ser menor a 2 mg/L.

Nutrimentos

Durante su crecimiento, los microorganismos sintetizan todos sus componentes requiriendo energía. Las sustancias de las cuales dichos componentes son construidos, tienen que ser sintetizadas por el organismo en sí o deben ser suministradas en forma tal que puedan ser asimiladas a través del medio.

Los microorganismos requieren de una fuente de carbono, derivada de un compuesto orgánico y/o, como ya se dijo, del CO₂. El nitrógeno, azufre y fósforo que el organismo requiere, son normalmente suministrado por iones amoniacales (algunas veces nitritos), sulfatos y fosfatos, respectivamente. Algunos microorganismos pueden fijar el nitrógeno gascoso, convirtiéndolo vía amoniaco a nitrógeno orgánico.

Se requieren, además, cantidades pequeñas de magnesio y hierro, así como trazas de otros iones bivalentes, tales como calcio, cobalto y zinc.

Algunos organismos son incapaces de sintetizar uno o varios monómeros constituyentes de sus macromoléculas y, por lo tanto, no se desarrollan si dichas sustancias, conocidas como factores de crecimiento, y que deben ser suministradas al medio no están presentes. Ejemplo de éstas pueden ser algunos aminoácidos y vitaminas.

3.2.6 Reactores biológicos aerobios

Los procesos biológicos aerobios utilizados para depurar las aguas residuales, al igual que los anaerobios, se dividen en función a la forma en que se encuentra la biomasa dentro de ellos (Mecalf y Eddy. 1979). Es así que se tiene la siguiente clasificación:

3.2.6.1 Reactores con biomasa en suspensión

En estos reactores la biomasa se encuentra suspendida en el líquido mediante los sistemas de aireación (agitadores, difusores, etc.). Los microorganismos pueden vivir libremente o en agrupaciones como aglomerados o flóculos de diversos tamaños y consistencias. De esta manera, se logra una mayor superficie de contacto entre los microorganismos y la materia orgánica en la que se encuentran inmersos y se incrementan las propiedades de sedimentación. En esta clasificación están ubicados el proceso de lodos activados con un TRH de 4 a 8 horas, un TRC de 5 a 18 días, a través

de una recirculación del 30 a 100% del material celular, con lo que se alcanzan eficiencias de remoción de materia orgánica disuelta, medida como DBO, de 85 a 95%. El proceso de aireación extendida con un TRH de 16-36 horas, un TRC de 20 a 30 días, a través de una recirculación del 50 al 300% y eficiencias del 75 al 95% es otro sistema similar.

3.2.6.2 Reactores con biomasa fija

En esta forma de crecimiento microbiano, los organismos se adhieren a la superficie de un soporte inerte para formar una película biológica. Al entrar en contacto el agua residual con la biopelícula se realiza la conversión de materia organica disuelta a bióxido de carbono, agua y biomasa principalmente. A partir de esta transformación metabólica es posible que los microorganismos obtengan suficiente energía para mantener su metabolismo basal mediante el proceso reproductivo e incorporar nuevos individuos al medio de soporte. En términos generales, se pueden utilizar como medio de soporte materiales inertes y baratos como material rocoso y plástico. En esta clasificación se encuentran los llamados "filtros percoladores" (reactor de lecho empacado), los "biofiltros" y el reactor biológico rotatorio (RBR).

3.2.6.3 Reactor biológico rotatorio (RBR)

Este tipo de reactores también se conocen como de biodiscos y su desarrollo fué originalmente concebido en Alemania a principios de siglo. Sin embargo, debido a que fueron construidos con discos de madera estos reactores no tuvieron éxito. En la década de los sesentas Hartmann retoma este sistema empleando discos de material de plástico, con lo que logró buenos resultados y, en 1963, patentan el sistema en la República Federal de Alemania y su homólogo en Estados Unidos, conocido como Biodisc, es patentado por Allis Chalmers para su filial Autotrol.

Actualmente, las investigaciones en Estados Unidos con materiales poliméricos ha llevado a la patente Biosurf, que consiste en la substitución de los discos por un cilindro de material de plástico poroso que ha permitido incrementar el área superficial donde se desarrolla la película microbiana.

Un reactor biológico rotatorio (RBR), consiste de una serie de discos de diámetro variable. Los discos se encuentran acoplados a un eje que gira a velocidad constante y que, junto con los discos, se encuentran montados en un tanque de tal manera que

aproximadamente el 40% de la superficie de los discos está sumergida en el agua de desecho que se desea tratar y que está contenida en el mencionado tanque.

El tren de discos gira a una velocidad que depende de su diámetro. Sobre la superficie de los discos se desarrolla una película biológica, la cual provoca la remoción del material orgánico e inorgánico contenido en las aguas de desecho. Al rotar el tren de discos, se efectúa la transferencia y transporte del oxígeno atmosférico hasta los microorganismos aerobios (Escárcega y Pulido, 1986).

Generalmente, los discos son de plásticos corrugados que ofrecen una área de contacto mayor. Al aumentar la concentración de microorganismos por unidad de volumen de material de empaque, es posible reducir el volumen del tanque y los tiempos de residencia hidráulicos.

Las principales variables que afectan al reactor son:

- 1. Velocidad de rotación
- 2. Carga orgánica
- 3. Número de etapas
- 4. Temperatura

Velocidad de rotación. Se ha encontrado que, al aumentar la velocidad de rotación, el contacto entre la biomasa y sustrato, la aireación y el mezelado aumentan y puede esperarse una mayor eficiencia, pero el consumo de energía se incrementa más rápidamente que los beneficios derivados del aumento de la velocidad. La velocidad de transferencia de oxígeno por unidad de superficie de los discos, es favorable con el aumento de las revoluciones por minuto (r.p.m.). Tanto más revoluciones por minuto se tengan, la transferencia de oxígeno es mayor. El rozamiento de la biomasa con el agua de desecho aumenta y, aunque la reducción de la DBO también se incrementa, hay un límite, ya que si la película biológica se adelgaza demasiado, la eficiencia de depuración se reduce (Syed, 1994)..

Carga orgánica. Ésta es usada como parámetro de diseño en lugar de la carga hidráulica. Debe considerarse en un proceso aerobio, que se requiere de 1 kg O2/ kg DBO para satisfacer la demanda metabólica microbiana, por lo que para mantener ese sistema aerobio debe cuidarse la cantidad de materia orgánica medida como DBO que llega a la primera etapa con relación a la cantidad de oxígeno que es posible transferir a ésta. Se debe tener, por etapas, la máxima carga orgánica por unidad de área para lograr el máximo de eficiencia y evitar así tener áreas de desperdicio en las últimas etapas del reactor ya que contienen menores cantidades de materia orgánica biodegradable (Metcalf y Eddy, 1979).

Número de etapas. Para la depuración de aguas municipales se ha encontrado mejoría al trabajar con 4 etapas en lugar de 2, pero no se han observado ventajas en el procesos al utilizar más de 4 etapas. También durante el tratamiento de residuos canhonosos, utilizando más de 4 etapas no se encontró mejoría en el sistema, si se considera su costo. El uso de más etapas en lugar de menos, tiene un efecto estabilizador en la consistencia del agua tratada, ya que si hay excesos de cargas orgánicas, estas se amortiguan en esas cámaras o etapas subsecuentes.

Temperatura. Entre 13 y 29°C no hay efectos apreciables de la temperatura en el tratamiento de aguas residuales. Pero a temperaturas menores de 13°C la eficiencia de remoción se reduce considerablemente (Luna-Pabello, 1990).

El RBR, como se dijo, es un sistema de película biológica activa, donde los microorganismos responsables de la conversión de la materia organica o occasimyentes, en las aguas de desecho y tejido celular, crecen en tonna de capa o película acheria a un material inerte que sirve de coporte. Sin embargo, por el recommiento que existe entre la biopelícula con el liquido contenudo en el recomo parte de ella se desprena y conforma una cumidad apreciable de consuste en acuspensión.

El agua de desembo fluye sobre la pelionia biológica en forma de una capa mos deligidal. El conjento atmosferimo e administrator al tomenta, en capo de podoulas aembles se distante en al liquida que outre la proparatura y el material organico en absorbido en esta.

Este fenament de difusión de los numinemos y el congent de tratorio tratos dentes de la hospeticia para ser menalmanes por esta e sumanemos de tratorios. Con escaviores de la hospeticia para ser menalmanemos de majoriament est e tratorios de aquae residantes que como como como de manera información modegradades tente e concentraciones altas como laques dos terminos de residentes información tentraciones antecidades por como devido e a gran esta estaperidade estaperidade estaperidade entraciones mentales en la 1900 a 1900 a la 1900 a la residente de transportación de la 1900 a la 1900 a la 1900 a la residente de transportación de la majoria de la lacidade de la majoria de la majoria de la lacidade de lacidade de la lacidade de lacidade de la lacidade de lacidade de lacidade de lacidade de lacidade de la lacidade de la

Description in the Tributantes: Vertically like Tributally while widering with

- i) Su gran simplicidad en la construcción y operación
- ii) Mucho menos consumo de energía respecto al sistema de lodos activados
- iii) Una mayor estabilidad y resistencia a cambios bruscos en las condiciones de operación
- iv) No presenta una tendencia tan grande al taponamiento del sistema por la biomasa formada como en el caso de los reactores empacados de lecho fijo.

Fenómeno de desarrollo de la película biológica en un RBR

Un proceso biológico de tratamiento de aguas residuales es un sistema controlado, en donde el sustrato y una población heterogénea de microorganismos son reunidos para que la materia orgánica sea transformada a productos estables como resultado de la acción metabólica. La velocidad y el grado está determinado por la afinidad de los microorganismos hacia el sustrato.

Deacuerdo con Luna- Pabello, (1990). La curva de crecimiento de los microorganismos de una película biológica puede visualizarse como una serié de fases: inducción, acumulación y estabilización.

Fase de inducción. Comprende la adsorción de los compuestos orgánicos sobre la superficie húmeda de los discos mientras estos se encuentran en contacto con el líquido a tratar. Se considera que la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie húmeda del soporte es un requisito previo para el desarrollo de la película biológica y la consecuente fijación de la biomasa. Es decir, los microorganismos colonizan la superficie sólida húmeda (formando la matriz gelatinosa microbiana), cuando los nutrimentos orgánicos, sales minerales y oxígeno están disponibles sobre dicha superficie.

Fase de acumulación. Durante esta fase se desarrolla un crecimiento logaritmico de los microorganismos hasta que el soporte esté completamente colonizado, por lo que se observa un período de acumulación constante de biomasa. Los substratos disueltos en el agua (oxígeno, materia orgánica y nutrimentos inorgánicos) son transportados a través de la película biológica por difusión. A medida que el grosor de la película aumenta se generan zonas anaerobias en los estratos más profundos.

Fase de estabilización o "plateau" (meseta). En esta fase, el proceso de desprendimiento y producción de biopelícula se encuentra en equilibrio dinámico, con lo que se logra mantener un espesor constante. El mantenimiento del grosor de la biopelícula es el efecto combinado de la reproducción celular y la producción extracelular de polímeros de polisacáridos que mantienen la cohesión de la biomasa. La condición de estabilidad persiste hasta que los nutrimentos difundidos a través de la película se terminen. En este momento los microorganismos de las capas basales mucren, la integridad estructural de la base de la película se pierde y ocurre un desprendimiento masivo de biopelícula.

Estos fundamentos son la base de los experimentos planteados en este trabajo. A continuación se presentan los métodos seguidos y los materiales empleados en ellos.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

Para cumplir con los objetivos propuestos en este trabajo experimental, las vinazas de la producción de alcohol del ingenio en estudio, ubicado en el estado de Veracruz, México, fueron alimentadas a un tren de tratamiento biológico anaerobio-aerobio. Las unidades de laboratorio que integraron el tren fueron un reactor anaerobio de lecho de lodos flujo ascendente (RALLFA o UASB, por sus siglas en inglés) unido con un reactor biológico rotatorio (RBR) aerobio. Las vinazas fueron alimentadas al reactor anaerobio mediante una bomba peristáltica y por gravedad al aerobio. La figura 4.1 muestra el flujo de agua a través de las unidades que integran el tren de tratamiento.

4.1 Descripción de los reactores biológicos

El reactor anaerobio (RALLFA) con un volumen útil de 10 L, fué construido con un tubo de acrílico (10.1 cm de diámetro interno, 2 mm de espesor, 1.24 m de altura) que fue enchaquetado con otro tubo de acrílico de 20 cm de diámetro. Por el espacio libre entre los dos tubos fue introducida agua caliente para mantener la temperatura dentro del reactor cercana a 37°C. El dispositivo utilizado para separar las fases gas-líquido-sólido, fue construido con un tapón de hule y un embudo. Este dispositivo tuvo la doble función de captar el gas producido e impedir la salida de material en suspensión (lodos) con el efluente. El gas producido fue cuantificado mediante un medidor electrónico de gas similar al propuesto por Moletta y Albagnac (1982).

El reactor biológico rotatorio aerobio fue construido con una tina semicilíndrica de fierro galvanizado. La tina fue dividida en cuatro secciones de igual tamaño. Cada sección está separada con mamparas de acrilico y se intercomunican entre sí mediante un par de ranuras laterales localizadas en la parte superior de cada mampara. Estas ranuras permiten el paso del líquido a la siguiente cámara cuando ésta ha llegado al máximo de su capacidad. Para evitar el retromezelado entre cámaras y favorecer el tratamiento secuencial del líquido suministrado se dió una inclinación a la base del reactor de 1.5°. Cada cámara tiene un volumen de 2 L y dos discos de acrílico (diámetro de 0.3 m, 0.3 cm de espesor y una área total de 0.2827 m²/cámara) que están sumergidos aproximadamente el 40% del área total. Los discos están sujetos a un eje de acero inoxidable que es movido a partir de un juego de poleas acopladas a un motor eléctrico de 1/10 HP de potencia. La velocidad de rotación es regulada electrónicamente y puede alcanzar hasta 38 r.p.m. En este estudio se utilizó una velocidad de rotación de 25 r.p.m.

Las tablas 4.1 y 4.2 muestran un resumen de las características de cada uno de los reactores.

Tabla 4.1 Características del reactor anaerobio

Parámetro	Dimensión
Volumen de trabajo (m3)	0.01
Diámetro interno (cm)	10.1
Espesor de la pared (mm)	2
Altura (m)	1.24
Altura de la chaqueta (m)	0.70
Diámetro interno de la chaqueta(cm)	20

Tabla 4.2 Características del reactor biológico rotatorio.

Parámetro	Dimensión
Número de etapas	4
Número de discos por etapa	2
Diámetro de los discos (cm)	30
Espesor de los discos (cm)	0.3
Área superficial total por cámara (m2)	0.2827
Volumen de agua por etapa (m3)	0.002
Relación de área/volumen (m²/m³)	141.4
Porcentaje sumergido de los discos	40
Velocidad de rotación (r.p.m.)	25

4.2 Inoculación y arranque

Para inocular el reactor anaerobio se utilizó el lodo de un reactor UASB alimentado con vinazas. Estas aguas residuales provenían de un mosto acidulado con ácido sulfúrico. Cabe mencionar que en este trabajo, las vinazas provienen de un mosto acidulado con ácido clorhídrico, por lo que en lugar de tener iones sulfato solamente tiene también cloruros. La cantidad de lodo introducida en el reactor fue de 4 L (40% del volumen del total del reactor) con un pH de 8.64, alcalinidad total de 14746 mg CaCO₃/L, SST de 107 g/L. SSV de 66 g/L y con un color negro.

Las tablas 4.1 y 4.2 muestran un resumen de las características de cada uno de los reactores.

Tabla 4.1 Características del reactor anaerobio

Parámetro	Dimensión	
Volumen de trabajo (m3)	0.01	
Diámetro interno (cm)	10.1	
Espesor de la pared (mm)	2	
Altura (m)	1.24	
Altura de la chaqueta (m)	0.70	
Diámetro interno de la chaqueta(cm)	20	

Tabla 4.2 Características del reactor biológico rotatorio.

Parámetro	Dimensión	
Número de etapas	4	
Número de discos por etapa	2	
Diámetro de los discos (cm)	30	
Espesor de los discos (cm)	0.3	
Área superficial total por cámara (m2)	0.2827	
Volumen de agua por etapa (m3)	0.002	
Relación de área/volumen (m²/m³)	141.4	
Porcentaje sumergido de los discos	40	
Velocidad de rotación (r.p.m.)	25	

4.2 Inoculación y arranque

Para inocular el reactor anaerobio se utilizó el lodo de un reactor UASB alimentado con vinazas. Estas aguas residuales provenían de un mosto acidulado con ácido sulfúrico. Cabe mencionar que en este trabajo, las vinazas provienen de un mosto acidulado con ácido clorhídrico, por lo que en lugar de tener iones sulfato solamente tiene también cloruros. La cantidad de lodo introducida en el reactor fue de 4 L (40% del volumen del total del reactor) con un pH de 8.64, alcalinidad total de 14746 mg CaCO₃/L, SST de 107 g/L, SSV de 66 g/L y con un color negro.

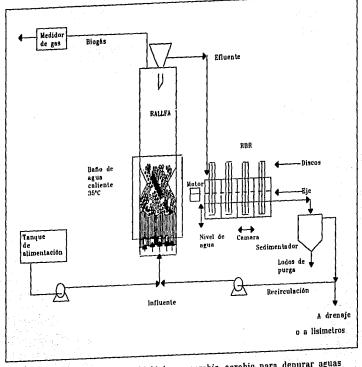


Figura 4.1 Tren de tratamiento biológico anaerobio-aerobio para depurar aguas residuales de la industria alcoholera

Una vez inoculado el reactor fue mantenido sin alimentación durante 24 horas a una temperatura de 35°C. Después de esto, vinazas diluidas al 10% fueron alimentadas al reactor para adaptar el lodo al nuevo sustrato. Estas condiciones fueron mantenidas durante 47 días y fue necesario suministrar un agente alcalinizante (bicarbonato de sodio) para mantener un nivel adecuado de alcalinidad y de valor de pH en el sistema. Se alimentó a una concentración inicial de hasta 10 g NaHCO₃/L, siendo la más baja de 0.5 g NaHCO₃/L.

Por otro lado, antes de iniciar la alimentación en continuo del reactor anaerobio, se inocularon las cuatro cámaras del reactor aerobio con lodos obtenidos de otro reactor de biodiscos alimentado con agua residual de molinos de nixtamal.

Durante un mes solamente se suministró de manera intermitente el líquido (agua) necesario para compensar el volumen evaporado. Lo anterior favoreció la formación rápida de la biopelícula de microorganismos. El efluente anaerobio fue entonces continuamente alimentado al reactor aerobio con lo que se logró aclimatar la biopelícula al nuevo sustrato.

Una descripción más detallada de los cambios de alimentación durante el período de arranque, aplicados, tanto al reactor anaerobio como al aerobio, serán presentados en el siguiente subcapítulo.

4.3 Condiciones de alimentación

La estrategia de arranque utilizada en el reactor anaerobio consistió de una alimentación con vinazas diluidas con agua de la llave al 10% neutralizada con incarbonato de sodio y a un gasto de 2.5 mL/min (TRH 3.6 días). Cuando el reactor alcanzó un período de estabilidad el agua de dilución y el agente alcalinizante se fueron eliminando de manera similar a lo reportado por Espinosa y Noyola (1992). La experimentación fue dividida en dos etapas con un total de 5 períodos. En la primera (de 1 a 140 días), la dilución con agua de la llave de las vinazas fue disminuida de 90 a 25% (2.87- 22.54 kg DQO/ m³d) y en la segunda (de 141 a 212 días) el agua de dilución fue sustituida por el efluente del reactor acrobio con la finalidad de reducir la necesidad de agua limpia y agente alcalinizante. En el primer período de experimentación se alimentaron vinazas diluidas (10% de vinazas y 90% de agua de la llave) y después de alcanzar un período de estabilidad (días 20-47), se decidió incrementar la carga orgánica a 6.59 kg de DQO/ m³d (segundo período; días 48-85) con vinazas diluidas al 20% que necesitaron 1.5 g /L de NaHCO3 para mantener un pH

promedio de 5.2 en el influente. Una vez que el sistema alcanzó una estabilidad, se incrementó la carga orgánica a 14.68 kg DQO/m³d (tercer período; de 86 a 124 días). El pH de la alimentación fue mantenido en 5.26 con la adición de 2 g/L de NaHCO3, que fue reducida a 1 g/L de los días 99 al 124. Un nuevo incremento en la carga orgánica a 22.54 kg de DQO/m³d provocó una acidificación del sistema durante el cuarto período (días 125-140). En la Tabla 4.3 se presenta un resumen de las condiciones de alimentación del reactor anaerobio.

Tabla 4.3 Condiciones de alimentación del reactor anaerobio

Periodo	Dias	Alimentación	îruî -	DQG	C.O.*	NaHCO ₃		pii	
	L1		Dias	mg/L		Dia	g/1.		
	1-47	Vinaza diluida al 10%	3.6	10306	2.87	1-21	2.3	6.57	
		1	1	ı	ì	22-30	2.1	6.15 5.56	
_	48-85					31-47			
2	48-85	Viriaza diluida al 20%	3.6	23714	6.59	48-59 60-62	1.3	5.19 4.84	
	1 1		1	1		63-68	1.7	5.75	
	i i			1		69-85	2	6.33	
3	86-124	Vinaza diluida al 50%	3.5	51682	14.68	86-98	2	5.26	
-	100	V	J.5	2.002	14.00	99-124	ī	4.84	
4	125-140	Vinazas diluidas al 75%	3.6	81145	22,54	125-131	7	4.76	
	1					132-140	0.5	4.92	
5	141-145	Recirculación				141-145	10	6.21	
		100% efluente anaerobio			l	1 1	- 1		
	146-147	Vinaza diluida al 50%		49920		146-147	10	6.3	
	148-149	Recirculación				148-149	1	9.23	
	150-174	100% efluente aerobio Recirculación	'		i				
	130-174	25% Vinaza diluida 50%)	3.4	52537	15.45	150-153		4 62	
	1	75% (Efluente acrobio)	3.4	5255	15.45	154-174	2.5	6.06	
1	175-177	Recirculación		1 1	i	1			
	1	40%(Vinara diluidas 50%)	3.2	54644	17.04	175-177	2.5	5.84	
1	1	60% (Effuente aerobio)			1	l I	1 1		
ŀ	178-180	Recirculación		i .	ŧ	1	,		
	1	50%(Vinaza dituida 50%)	3.3	53590	16.23	178-180	2.5	5.61	
!	181-184	50% (Effuente aerobio)	l .	i i	1	1	(i		
	181-184	Recirculación 50%(Vinaza diluida 65%)	3.2	56086	17.52	181-184	2.5	4.48	
	1	50%(Effuente aerobio)	3	20080	17.52	191-194	2.5	4.45	
1	185-189	Recirculación	1	1	•	i		1	
•	1.03-107	50% (Vinaza diluida 80%)	3.3	69665	21.11	185-189	2.5	4.5	
ŀ	1	50% (Efluente aerobio)	1	1	1	1	1 (i .	
1	190-195	Recirculación	1	•	ı	1	1	l .	
1	4	67% (Vinaza diluida 80%)	3.1	66674	21.11	190-195	2 1	4.57	
)	1	33% (Effuente aerobio)	١		1		I .		
1	196-212		3.2	72670	22.85	196-197 198-200	1.3	4.58 4.52	
l	ł	67% (Vinaza diluida 90%) 33% (Efluente aerobio)	1	1	1	201-205	1.3	4.32	
i i	1	33% (Elluente aerobio)	1	1	ì	206-212	1 :	4.14	
				2 2 2 12		1			

^{*}C.O., carga orgánica volumétrica (kg DQO/m3d)

Para tratar de recuperar al reactor de las condiciones de acidificación se inició el período 5 (segunda ctapa) con una recirculación de efluente anaerobio durante 5 días (141-145), seguida de una alimentación con vinaza diluida al 50% (días 146-147) y 10 g/L de bicarbonato de sodio. Debido a que con esto no se observó un efecto positivo se decidió recircular el efluente aerobio (días 148-149) y así se logró retornar paulatinamente a los niveles de pH, alcalinidad y relación de alcalinidades apropiados. A continuación el efluente aerobio fue sustituido paulatinamente por vinazas diluidas al 50% (52.5 g/L DQO). Por lo que el reactor anaerobio fue alimentado a una relación 3:1 (días 150-174) y 1:1 (días 175-189) de efluente aerobio y vinazas diluidas. En estas condiciones de alimentación se incrementó la concentración de vinazas de 50% a 65% (56 g DQO/L), posteriormente, a 80% (69.6 g DQO/L). Debido a que el reactor mantuvo sus condiciones de estabilidad la relación efluente aerobio y vinazas fue modificada a 1:3 (días 190-195). Finalmente, la concentración de vinazas fue incrementada de 80% a 90% (72.67 g DQO/L) al final del período 5 (días 196-212).

El reactor biológico rotatorio, una vez inoculado y después de permitir el desarrollo de la película fue alimentado con los efluentes provenientes del reactor anaerobio a un tiempo de residencia hidráulica de 2.5 días. Los cambios realizados en las condiciones de alimentación del reactor anaerobio (Tabla 4.3) afectan la alimentación del reactor aerobio, como se puede observar en la Tabla 4.4.

4.4 Análisis

Para realizar la caracterización de las vinazas se tomó una muestra simple cada 3 horas durante 24 horas y con la muestra simple se preparó una muestra compuesta la cual fue caracterizada (Campos y Rios, 1995; Jiménez y Martínez, 1995).

Las técnicas analíticas utilizadas para evaluar los influentes y efluentes de ambos reactores se realizaron de acuerdo con los métodos estandarizados (APHA, 1990). Los análisis efectuados fueron pH, temperatura, demanda química de oxígeno (DQO), sólidos totales y suspendidos en sus tres formas (ST, STF, STV, SST, SSV, SSF), sulfuros y cloruros.

La producción de gas se cuantificó con un medidor de gas electrónico similar al propuesto por Moletta y Albagnac (1992). La composición del gas fue determinado en un cromatógrafo de gases marca Fisher Gas Partitioner model 1200 con un detector de conductividad térmica, de doble columna y un graficador (temperatura de columna,

50°C y del detector 150°C; gas acarreador, helio 25 mL/min), siguiendo la metodología propuesta en el apéndice A. Los ácidos grasos volátiles se cuantificaron en un cromatógrafo de gases marca SRI 8610 con un detector de ionización de flama (temperatura de la columna e inyector 121°C; gas acarreador, nitrógeno 30 mL/min), siguiendo la metodología propuesta en el apéndice B.

Por último, la alcalinidad se determinó a dos puntos de pH (5.75 y 4.3). A pH 5.75 se determinó la capacidad amortiguadora ("buffer") del sistema debida a los bicarbonatos y a pH de 4.3 se determinó la alcalinidad total (Jenkins et al., 1991). Una relación entre ambas alcalinidades [(Alc. total-Alc. 5.75)/Alc. total] representa la fracción de la alcalinidad total que es utilizada para neutralizar los AGV's y que no debe ser mayor a 0.4 para tener un reactor estable (Rojas, 1988b). En esta experimentación la relación de alcalinidades fue utilizada como parámetro de control en el reactor anaerobio.

Tabla 4.4 Condiciones de alimentación del reactor biológico rotatorio aerobio

Período	Dins	Alimentación	TRH Dias	DQQ mg/L	C.O.	Alcalinidad total mg CaCO 3/L	pH
1	1-47	Vinaza tratada anperobiamente	2,9	4602	0.0112	4092	7.5
2	48-85	Vinara tratada anaerobiamente	2.9	10011	0.0244	4681	7.8
3	86-124	Vinaza tratada anaerobismente	2.8	20744	0.052	8713	7.75
4	125-140	Vinaza tratada anaerobiamente	2.8	39151	0.098	9902	7.4
5	141-145	Vinaza tratada anacrobiamente	Γ.	-			5.8
	146-147	anacrosiamente	١.	ND	ł -	1 . 1	6.25
	148-149	ł	2.7	39920	0.104	9418	6.5
	150-174	}	2.7	36783	0.096	11175	6.8
	175-177	}	2.6	27094	0.073	8707	7.6
l	178-184	1	2.6	30872	0.084	10519	7.72
	185-189	1	2.6	33408	0.094	12982	7.8
	190-195	}	2.5	48200	0.13	12772	7.3
	196-212	1	2.5	48720	0.15	15222	7.72

^{*} Se adicionaron vinazas anaerobias recirculadas, 2.8 L/d al reactor

68

ND; no determinado C.O., carga orgánica (kg DOO/m²d)

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 5.1 se presenta la caracterización de las vinazas utilizadas en este trabajo. Como se mencionó, la muestra de agua residual fue colectada en una fábrica de alcohol.

La composición de las vinazas varía según la materia prima utilizada como sustrato en la fermentación alcohólica, así como con las condiciones de destilación. En este ingenio la levadura muerta no es separada del mosto fermentado antes de enviarse a las torres de destilación, lo que incrementa los níveles de materia orgánica de las vinazas y utilizan ácido clorhídrico (muriático) para acidular el medio de cultivo, por lo que se detectaron hasta 4,094 mg/L de iones cloruros y 1,618 mg/L de sulfatos.

Como se puede observar en la tabla, los valores de DQO (117 g/L) indican la excesiva concentración de materia orgánica comparada con la requerida por la Norma Oficial Mexicana, NOM-064ECOL1995, que debe ser menor de 260 mg/L (Tabla 2.6), lo que implica que cualquier proceso de depuración deberá remover el 99.778% de ese material orgánico soluble, para que se cumpla la legislación.

5.1 Tratamiento biológico anaerobio-aerobio de las vinazas

En la etapa de adaptación del lodo anaerobio a las vinazas aciduladas con HCl (periodo 1; dias 1-47) se caracterizó por el suministro de NaHCO₃ y de un 90%, (v/v) de agua de dilución a la alimentación. En estas condiciones el reactor fue alimentado a una carga orgánica de 2.87 kgDQO/m³d y un TRH de 3.6 dias (Tablas 4.3 y 5.2).

Debido a la buena actividad mostrada por el lodo anaerobio una estabilidad en el reactor fue observada a partir del día 9. La relación de alcalinidades varió entre 0.15 y 0.3 (Figura 5.1) con un promedio de 0.20 (Tabla 5.2). La remoción de DQO se incrementó desde un 18% hasta cerca de un 90% (Figura 5.2), en promedio 55% para la total y 59% para la soluble (Tabla 5.2).

Durante este período de estabilidad (días 9-47), el pH del sistema (7.5) fue controlado mediante la adición de 1.9 g/L NaHCO3. El proceso generó 1.83 g/L de alcalinidad de bicarbonatos (medida a pH 5.75) y la concentración de AGV's como carbonato de calcio fue de 828 mg/L (Alc 4.3-Alc 5.75; Tabla 5.2).

Tabla 5.1 Caracterización de las vinazas procedentes de la fermentación alcohólica de melazas de caña aciduladas con ácido clorhídrico

Parámetro	Unidades	Promedio
pH		4.5
Conductividad	μSiemens	16,010
Sólidos sedimentables	mL/L	48
Materia flotante		Ninguna
DQO soluble	mg/L	117,876
Cloruros	mg/L	4,094
Sulfatos	mg/L	1,618
Fosfatos	mg/L	700
S.T.T.	mg/L	116,198
S.T.V.	mg/L	89,222
S.T.F.	mg/L	26,976
S.S.T.	mg/L	10,683
S.S.V.	mg/L	9,215
S.S.F.	mg/L	1,468
S.D.T.	mg/L	105,515
_S.D.V.	mg/L	80,007
S.D.F.	mg/L	25,508
Zinc	mg/L	16.2
Cobre	mg/L	61
Manganeso	mg/L	3.4
Calcio	mg/L	2,516

Por su parte, el reactor biológico rotatorio aerobio (RBR), que fue utilizado como un proceso para pulir las vinazas pretratadas en el reactor anaerobio fue alimentado a una carga orgánica de 0.011 kg DQO/m²d y alcanzó una eficiencia de remoción de DQO total del 19% y 26% para la soluble (Tabla 5.3).

Tabla 5.2 Características fisicoquímicas (entrada-salida), condiciones de alimentación y eficiencias alcanzadas por el reactor anaerobio

Parámetro	Unidades	Periodo I (días 1–47)			Período 2 (días 48-85)		do 3 6-124)	Período 5 (días 141-212)	
	ĺ	Entrada	Salida	Entrada	Satida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
		5.98	7,5	6.37	7.8	5.2	7.75	4.45	7.72
pH	1	2.70	1		3362	_	6143		9594
Alc. 5.75	mgCaCO3/L		3264		3302				
Alc. 4.3	mgCaCO3/L	2262	4092	1984	4681	1786	8713	1706	15222
		l .	0.20		0.28	-	0.29		0.37
Relación alc.	}		ND	999	996	1793	1361	3595	2451
Clorures	mg/L	ND	ND	1				72670	48720
DQO t	mg/L	10306	4602	23714	10011	51682	20744	72670	40/20
,		l	1	!			20050	65767	42289
DQO s	mg/L	9138	3716	18994	7888	47593	20030	63/6/	42207
-	•	ı	1	1			26629	68271	55387
ST	mg/L	13122	8968	20085	12770	57364	26029	082/1	3330.
			1	1		41757	14984	50094	28477
STV	mg/L	7291	5748	11705	9360	41757	14984	30034	20177
			į			15607	11645	18177	26910
STF	mg/L	5831	3220	8380	3410	12007	11045		
		ľ	1	1		1	60		33
Rem. DQOt	%	-	55	- 1	58	1 1			
		l	i	i i		i	58		36
Rem. DQOs	96		59 ND	1 : 1	58 7	1 : 1	25		17
P.Biogás (TPN)	1.⁄d	1		1		1	79		56
CII4	%		65	1 - 1	67	l '	l ′′ !		
	%		35		33		21		44
CO2	1	ļ		1			0.28		0.23
Y CH4	L _{CH4} /gDQO _{re}		ND		0.18	· ·	J	1	
	"	ł	ł		ł	14.68	١	22.85	١ ـ
C.O.*	kg DQO/m ³ d	2.87		6.59	3.6	14.08	3,52		3.18
TRH	dias	<u></u>	3.6	لسنسا	J.0				

ND; no determinado

YCH4; rendimiento del metano

[•] C.O.., carga orgánica

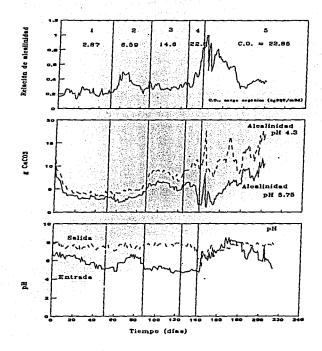


Figura 5.1 Evolución de la relación de alcalinidad, de la alcalinidad de los bicarbonatos (pH = 5.75) y total (pH = 4.3) y del pH en el reactor anaerobio

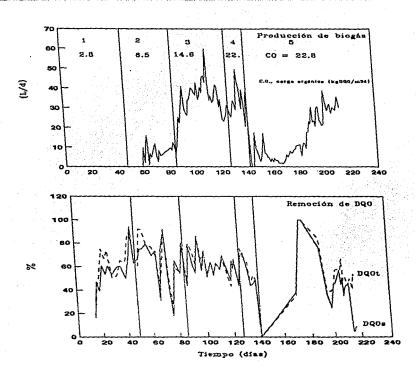


Figura 5.2 Evolución de la producción de gas y eficiencia de remoción de DQO en el reactor

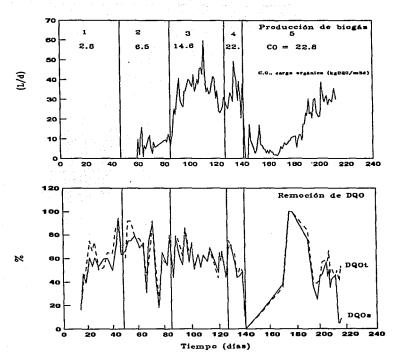


Figura 5.2 Evolución de la producción de gas y eficiencia de remoción de DQO en el reactor

El pH en el reactor aerobio se incrementó de 7.5 a 9.0 (Figura 5.4) sin un cambio notable en la alcalinidad (Tabla 5.3). Debido a esto es que para la segunda etapa (inicio del período 5) se decidió utilizar el efluente aerobio y recuperar la alcalinidad de éste para neutralizar las vinazas.

El día 48 (inicio del período 2) la carga orgánica se incrementó a 6.59 kgDQO/m³d en el reactor anacrobio con vinazas diluidas al 20% y fue observado un período de transición (alrededor de 27 días) en la relación de alcalinidades (Figura 5.1) para después estabilizarse en 0.28 (Tabla 5.2).

Este período fue caracterizado por la presencia de elevadas concentraciones de AGV's (> 3g/L), principalmente ácido propiónico (Figura 5.3). Se ha reportado que este ácido reduce la actividad de las bacterias metanogénas a concentraciones de 3g/L (Stronach et al.,1986). Durante el período de estabilidad (días 75-85) la remoción de DQO fue de 58% y la producción de biogás fue de 7 L/d (TPN) con un contenido del 67% de CH4 y 33% de CO2 (Figura 5.2, Tabla 5.2).

La carga orgánica que fue alimentada durante este período (días 48-85) al RBR fue de 0.024 kg DQO/m²d. La presencia de AGV's en el efluente anaerobio redujo la eficiencia de remoción de DQO (Figura 5.4). Aunque se alcanzó a remover un 36% de la DQO total y un 26% para la soluble (Tabla 5.3).

En el periodo 3 (días 86-124), la carga orgánica se llevó a 14.68 kg DQO /m³d con vinazas diluidas al 50%. Entre los días 97-125 se obtuvo una eficiencia de remoción de DQO del 60% con una producción de biogás de 25 L/d (TPN); 79% de CH4 y 21% de CO2. La relación de alcalinidades se mantuvo en 0.29 (Tabla 5.2).

Por su parte el RBR recibió una carga orgánica de 0.052 kg DQO /m²d. Sin embargo la eficiencia de remoción de DQO decreció hasta solo un 7% (Figura 5.4, Tabla 5.3). Esto se debió a un desprendimiento masivo de la biopelícula de los biodiscos del reactor.

El incremento de la carga orgánica de 14.68 a 22.54 kg DQO/ m³d durante el período 4 (días 126-148) provocó una acidificación en el reactor anaerobio. Esto se vió reflejado en un incremento de la relación de alcalinidad a 0.9 y un abatimiento en los niveles de pH y de la alcalinidad de los bicarbonatos (Figura 5.1).

Una acumulación de ácidos grasos volátiles en el reactor fue observada (Figura 5.3) y las eficiencias en la remoción de DQO y producción de biogás fueron abatidas (Figura 5.2).

Las condiciones de pH, alcalinidad y relación de alcalinidades en el reactor fueron recuperadas de la siguiente manera (Tabla 4.3):

Se recirculó el efluente del reactor anaerobio (días 141-145). Entre los días 146 y 147 se alimentaron vinazas diluidas al 50% (49.92 g DQO / m³d) neutralizadas con 3 g de NaHCO₃/L. El pH del influente fue de 6.3, la relación de alcalinidades se mantuvo en 0.7 pero no fue detectada una recuperación del pH del reactor (Figura 5.1).

Bajo estas condiciones el reactor mostró una cierta mejoría pero no se recuperó completamente, por lo que se decidió realizar una recirculación del efluente aerobio (días 148-149), lo que permitió retornar alcalinidad al reactor y suprimir las necesidades de alcalinizante externo (NaHCO₃).

Con esto se logró una recuperación de pH. un incremento en los niveles de alcalinidad y una reducción en la relación de alcalinidades a 0.56 (Figura 5.1). Para el reactor en estado acidificado la alcalinidad a pH 5.75 fue de 1562 mg CaCO₃/L y de 9369 mg CaCO₃/L para la total (pH = 6.3; día 140). Sin embargo, en estado estacionario (días 97-124) estos fueron 6143 y de 8717 mg CaCO₃/L (Tabla 5.2), respectivamente. En el primer caso el 83% de alcalinidad fue proporcionada por la titulación de AGV's y sólo el 29% para el segundo.

Una comparación de los valores de alcalinidad generada por los bicarbonatos (medida a pH 5.75), antes y después de la acidificación, muestra que decrece de 6143 (día 97-125; relación de alcalinidades: 0.29) a 4581.4 mg CaCO₃/L (días 126-140; relación de alcalinidades: 0.8). Alrededor del 75% de la alcalinidad de bicarbonatos fue consumida, debido a una acumulación de 8.28 g/L de AGV's en el reactor, mientras que el pH decreció de 7.75 a 6.3 (Figura 5.1). La alcalinidad de los bicarbonatos (medida a pH = 5.75) se consume conforme el reactor se acidifica y es hasta que prácticamente se ha agotado totalmente cuando se observa un decaimiento brusco en el pH (Anderson y Yang, 1992).

A partir del día 150 y hasta el 174 el reactor fue alimentado con una mezela de efluente aerobio y vinazas diluidas al 50% neutralizadas con 2.5 g NaHCO3/L a un TRH de 3.4 días. Esto provocó un incremento, nuevamente, de la relación de alcalinidades durante los primeros seis días de operación, estabilizándose el día 156 al disminuir a 0.36. Por ello el día 175 se decidió reducir la cantidad de efluente aerobio a un 40% y completar la alimentación con vinazas diluidas al 50% con 2.5 g NaHCO3/L. Debido a que la relación de alcalinidades se mantuvo en 0.32, el día 178 la relación efluente acrobio vinazas diluidas (50% a un pH de 5.5) fue cambiada a 1:1 (Tabla 4.3).

El día 152 se inició una adición continua de 0.6 g/L de hierro como sulfato ferroso (FeSO₄-7H ₂O) a la vinaza diluida. Después de 32 días (día 184) de haber iniciado la adición del micronutrimentos una reducción del 35% de la concentración de ácido acético fue observada (Figura 5.3). Esto sugiere un efecto estimulatorio del micronutrimento en las bacterias metanogénicas acetoclásicas, como lo mostraron Hoban y van den Berg (1979), Patel et al (1978) y Rosas et al. (1993). La remoción de AGV's se reflejó en una reducción de la relación de alcalinidades de 0.59 (día 164) a 0.37 (día 174; Figura 5.1). Otra razón podría ser la precipitación de FeCl₂ que eliminaría el exceso de iones cloruro y que ayudaria a eliminar el exceso de estos agentes tóxicos. Esto podría inferirse del aumento en sólidos totales fijos pero, dado que no se analizaron por espectrofotometria, absorción atómica u otros metodologías, esto no puede corroborarse.

The state of the control of the state of the

A partir del día 181 se incrementó la concentración de vinazas de 50% a 65% (56.08 g DQO/L) y el día 185 aumentó a 80% (69.6 g DQO/L), mientras que la relación efluente aerobio-vinazas fue mantenida en 1:1. El día 190 la relación fue cambiada a 1:2 y a partir del día 196 las vinazas solo fueron diluidas al 90% (72.67 g DQO/L) y se redujo la cantidad de alcalinizante utilizado (Tabla 4.3).

El último período estable fue alcanzado entre los días 182 y 212, en donde se alimentaron vinazas con una DQO de 72670 mg/L (22.85 kgDQO/m³d) y se obtuvieron las más bajas eficiencias de remoción de DQO (33% y 36%) en el experimento (Tabla 5.2). El incremento en la concentración de vinazas en la alimentación ha reducido la eficiencia de remoción de DQO en diferentes procesos anaerobios (Bories et al., 1988; Espinosa et al., 1995). Lo anterior está asociado a una inhibición por potasio (McCarty, 1964;), compuestos fenólicos (Wiegant et al., 1985) y caramelizados (Tielbaard, 1992). Sin embargo, el mantener por un período más largo las condiciones de operación hubiera permitido al reactor anaerobio recuperar totalmente su actividad, con lo que se habrían obtenido remociones de DQO entre 60 y 70%, como en los períodos anteriores. Desafortunadamente, se terminaron las vinazas y no se pudo continuar el experimento.

Por otro lado, en el RBR la carga orgánica alimentada se incrementó de 0.059 a 0.15 kg DQO/m²d con una remoción de DQO del 17 % (Tabla 5.3).

En todos los períodos, el pH se mantuvo en valores cercanos a 9.1 excepto en el período de acidificación del reactor anacrobio donde decreció a 8.5 y la remoción del DQO se incrementó por arriba del 60% (Figura 5.4). Esto se puede explicar ya que el reactor anacrobio en estado acidificado no removió materia orgánica vía producción de metano, sino que solo la transformó en AGV's, los cuales son substratos fácilmente asimilables por las poblaciones microbianas del reactor acrobio.

Tabla 5.3 Caracteristicas fisicoquímicas (entrada-salida), condiciones de alimentación y eficiencia alcanzadas por el reactor biológico rotatorio aerobio

Parametro	Unidades	Periodo I (días 1-47)		Período 2 (dina 48-85)		Period (dias 80	do 3 i-124)	Periodo 5 (dias 141-212)	
	l	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
pH		7.5	9.0	7.8	9.1	7.75	8.8	7.72	9.3
Alc. total	mgCaCO3/L	4092	4067	4681	6263	8713	11211	15222	17812
Cloruros	mg/L	ND	ND	996	1107	1361	1625	2451	3830
1 090	mg/L	4602	3711	10011	6457	20744	19375	48720	40514
DQO s	mg/L	3716	2767	7888	5848	20050	18497	42289	38238
st	mg/L	8968	7164	12770	15692	26629	44502	55387	104207
STV	mg/L	5748	5158	9360	9517	14984	22907	28477	53660
STF	mg/L	3220	2006	3410	6175	11645	21595	26910	50547
Rem, DQO1	%		19	-	36		7	-	17
Rem. DQOs	%	-	26	-	26		8	- 0,15	9.5
c.o. -	kg DQO/m ² d	0.011	-	0.024	•	0.052		0.63	
TRH	dias	-	2.9		2.9	<u> </u>	2.8	لـنـا	2.5

· C.O., carga organica

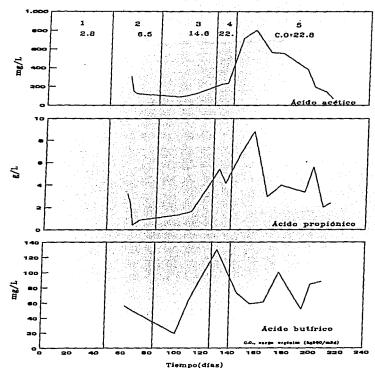


Figura 5.3 Concentración de ácidos acético, propiónico y butírico en el reactor anaerobio versus tiempo.

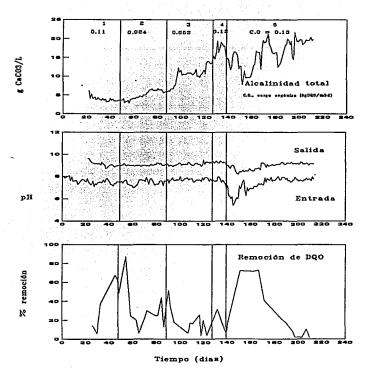


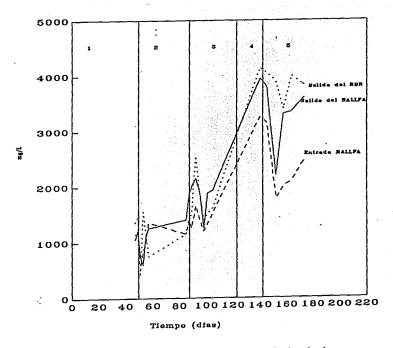
Figura 5.4 Evolución de la alcalinidad total, pH y la eficiencia de remoción de DQO en el reactor de biodiscos aerobio (RBR)

Los niveles de cloruros presentes en las vinazas de alimentación alcanzaron hasta 3595 mg/L (Tabla 5.2). No pudo evaluarse si tienen un claro efecto inhibitorio, tanto en el reactor anaerobio como en el aerobio (Figura 5.5) ya que hay otras variables que desestabilizan los reactores. Cabe mencionar que en el período 5 las eficiencias alcanzadas por el reactor anaerobio fueron menores (61 y 63%) que las reportadas por Espinosa y Noyola (1992), quienes alimentaron vinazas (con iones sulfato) a un reactor UASB a carga orgánica de 20 kg DQO/m³d, lo que podría indicar que estos iones cloruro sí están afectando la eficiencia depurativa del reactor.

Para resolver el problema de la baja eficiencia se ha propuesto trabajar con vinazas diluidas (Sánchez et al., 1985; Craveiro et al., 1986) o alimentar la vinaza a una carga orgánica de alrededor de 10 kg DQO/m³d (Moreno et al., 1990; Carrondo et al., 1983). Esto está de acuerdo con las eficiencias del 60% en remoción de DQO obtenidos durante el tercer período (Tabla 5.2).

El sistema de tratamiento biológico anaerobio-aerobio actual removió hasta un 73% de la DQO. Aún cuando el reactor anaerobio al final del periodo 5 no había recuperado su máxima actividad, las eficiencias se mantienen por arriba del 40% (Tabla 5.4). A esto habrá que agregar que se obtuvo una producción de biogás de 5.14 L/d de vinaza tratada, lo que hará más atractivo un proceso de tratamiento como el propuesto aquí. Cabe mencionar que con cualquier proceso biológico o combinaciones de ellos no es posible alcanzar la calidad de agua impuesta por la Norma Oficial Mexicana (NOM-064-ECOL/1995) para descargar vinazas a cuerpos receptores. Por lo que deberá ser diseñado un tren de tratamiento de mayor complejidad para cumplir con la norma.

Esto implica un aumento sustantivo de costos de tratamiento, a menos que se evalúe la viabilidad técnica de usar las aguas tratadas anaerobia-aerobiamente para el riego de cañaverales. Esta opción ya se encuentra en estudio (Rivas, 1996; Bautista, 1994; Bernal et al., 1995).



5.5 Concentración de cloruros en el sistema de tratamiento anaerobio-aerobio

Tabla 5.4 Características fisicoquímicas (entrada-salida), condiciones de alimentación y eficiencia obtenidas en el proceso de tratamiento biológico anaerobio-aerobio de vinazas aciduladas con ácido clorhídrico

Parametro	Unidades	es Período 1 (días 1-47)		Período 2 (días 48-85)		Período 3 (días 84-124)		Período 5 (días 141-212)	
		Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrad a	Salida
pН		5.98	9.0	6.37	9.1	5.2	8.8	4.45	9.13
Alc. total	mgCaCO₁/l.	2262	4067	1984	6263	1786	11211	1706	17812
Cloruros	mg/L	ND	ND	999	1107	1793	1625	3595	3830
DQO t	mg/L	10306	3711	23714	6457	51682	19375	72670	40514
DQO s	mg/L	9138	2767	18994	5848	47593	18497	65767	38238
ST	mg/L	13122	7165	20085	15685	57364	44502	68271	104207
STV	mg/L	7291	5158	11705	9517	41757	22907	50094	53660
STF	mg/L	5831	2006	8380	6175	15607	21595	18177	50547
Prod Biogás*	L∕d	. !	ND	-	7	- 1	25	- 1	17
Rem. DQOI	%	-	64		73	-	63		44
Rem. DQOs	%		70	-	69	-	61		42
Y _{CH4}	L _{CH} /gDQO _{ma}	-	ND	-	0.18	-	0.28	-	0.25
C.O. ••	kg DQO/m ³ d	1.68	-	3.8		8.6		13.4	<u> </u>

[·] Condisiones normales T.P

^{• •} C.O., carga orgánica

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De este trabajo pueden derivarse las siguientes conclusiones:

- La dilución de las vinazas y su neutralización permitió que el lodo utilizado como inóculo se adaptara en 9 días a las aguas residuales de la producción de alcohol a partir de melazas aciduladas con ácido clorhídrico.
- 2. El rápido incremento en las cargas orgánicas aplicadas al reactor anaerobio provocó la acidificación del proceso. Esto incrementó la concentración de ácidos grasos volátiles, principalmente de ácido propiónico y propició el consumo de la alcalinidad de bicarbonatos y que la relación de alcalinidades alcanzara valores superiores a 0.8. Sin embargo con una alimentación que consistió de efluente aerobio y vinazas diluidas se logró retornar a las condiciones de estabilidad
- El incremento gradual de la concentración de vinazas y la reducción pausada de alcalinizante externo (NaHCO3) en la alimentación del reactor anaerobio permitió trabajar a cargas orgánicas superiores a 15 kg DOO/m³d.
- 4. Con una alimentación con vinazas diluidas al 90% (DQO 72670 mg/L) a un TRII de 3.18 días (carga orgánica 22.8 kg DQO/m³d) el reactor anaerobio alcanzó una eficiencia en la remoción de DQO total de 33% con una producción de biogás de 5.41 L/L de agua residual tratada (56% CH4 y 44% CO2). Sin embargo, al trabajar con vinazas diluidas al 50% (51,682 mg DQO/L) y una carga orgánica de 14.68 kg DQO/m³d se pudo obtener un 60% en la remoción de DQO con una producción de biogás de 8.8 L/L de agua residual y una mayor estabilidad. En el reactor aerobio, alimentado con el efluente anaerobio a una carga orgánica de 0.15 kg DQO/m², se removió un 17% adicional de la DQO. Con ello el sistema de tratamiento anaerobio-aerobio removió un 44% de la DQO total, para el primer caso. En el segundo caso, la carga orgánica aplicada fue de 0.052 kg DQO/m², con una remoción de 7% y de 63% para el global.
- 5. El bajo valor de pH de las vinazas alimentadas fue neutralizado por la generación interna de alcalinidad en el reactor anaerobio y alcanzó un valor de 9 a la salida del reactor biológico rotatorio acrobio. Por ello la necesidad de alcalinizante externo para neutralizar el agua residual fue eliminada sin afectar la operación del reactor anaerobio, debido a que la recirculación del efluente aerobio permitió recuperar la alcalinidad generada en ambos procesos biológicos (anaerobio-acrobio-).

- 6. El efecto de los iones cloruro cobre la actividad de la población microbiana de ambos reactores no pudo ser evaluada en forma precisa. Consecuentemente, aunque los iones cloruro pueden contribuir a la inhibición de la actividad microbiana anaerobia y, sobre todo la acrobia, no puede afirmarse categóricamente este aserto.
- 7. Las vinazas generadas en la producción de alcohol, a partir de las melazas de caña aciduladas con ácido clorhídrico, pueden ser depuradas en un proceso biológico anaerobio-aerobio, de manera similar a las vinazas de melazas aciduladas con ácido sulfúrico, aunque con eficiencias globales entre un 10 y 20% menores.
- 8. El diseño de una planta de tratamiento anaerobio-aerobio para depurar vinazas de forma eficaz requeriría que el reactor anaerobio (tipo UASB) fuera alimentado a una carga orgánica no mayor de 20 kg DQO/m³d y un TRH de 3.5. Por otro lado, para el reactor biológico rotatorio (RBR) aerobio la carga orgánica aplicada deberá ser de preferencia alrededor de 0.052 kg DQO/m²d y un TRH de 2.5 días.

Las recomendaciones que pueden derivarse de este trabajo para mejorar la operación son:

- Continuar la alimentación de vinazas con diluciones hechas con las propias vinazas tratadas manteniendo una recirculación al 100% de efluente acrobio hasta alcanzar la estabilidad y una vez alcanzada, empezar a reducir la recirculación.
- Debido a las altas temperaturas con que son evacuadas las vinazas en las destilerías es interesante proponer un proceso de tratamiento biológico (anaerobio-aerobio) en condiciones termofflicas (55°C), aprovechando este parámetro.
- 3. Es necesario proponer un tratamiento posterior para remover los compuestos orgánicos que ya no se degraden tan făcilmente por medio de sistemas biológicos, como son los humatos y fulvatos y que le dan al efluente tratado un color muy oscuro (Rivas, 1996; Bernal et al., 1995; Rivas et al., 1994; Bautista. 1994), para alcanzar la calidad de agua exigida por la Norma Oficial Mexicana (NOM-064-ECOL/1995) de 260 mg DQO/L.

Bibliografía

Anderson, G. K. y Yang, G. 1992. Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration. Wat. Environm. Res., 64: 53-59.

American Society for Testing and Materials, 1991. Manual de agua para usos industriales, ded. Noriega, México.

APHA. 1990. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16ava. ed. American Public Health Association, Washington, D.C. EEUUA.

Bailey, J. E. y Ollis, D. F. 1986. Biochemical engineering fundamentals. McGraw Hill Book Co. Pp. 847-849. Singapur.

Baltazar, E. 1993. La aplicación del modelo actual en la capacitación de recursos humanos para la industria azucarera mexicana. En Memorias del Simposto Nacional "La capacitación y desarrollo tecnológico en el campo cañero mexicano". Agosto 5-7. Xalapa, Veracruz., México.

Bautista, F. 1994. Informe técnico de proyecto, SUELO-01-94. Pub. UNAM, PIQAyQA-FQ, México, D.F. México.

Bazúa, C.D. y Wilke, C.R. 1977. Ethanol effects on the kinetics of a continuous fermentation with Saccharomyces cerevisiae. Biotech. Bioeng. Symp. No. 7. Pp. 105-118.

Bernal, M., Campos, T., García, J., Jíménez, R. M., Martínez, M. A., Meza, R., Ríos, M. A., Ríos, R., Villatoro, J., y Bautista, F., Briones, S., Duran de Bazúa, C., Espinosa, A., Krishnan, R., Kuppusamy, Luna Pabello, V., Noyola, A., Pandiyan, T., Rosales, J. 1995. Tratamiento y disposición de vinazas acidificadas con ácidos clorhídrico proveniente de la agroindustria mexicana de la caña de azúcar. Memorias del Tercer simposio internacional sobre manejo de desechos en la agroindustria. Ciudad de México, 4-6 Octubre. Pub. ISSSTE. México. D.F. México.

Bories, A., Raynal, J. y Bazile, F. 1988. Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane-molasses stillage) in a fixed-film reactor. *Biol. Wastes*. 23:251-267

Camacho, A. 1994. Tratamiento aerobio de vinazas diluídas en un reactor de biodiscos, estudio a 283, 293 y 303°K de temperatura. Tesis profesional. Facultad de Química, UNAM, México, D.F. México.

Campos, T. y Ríos, M. A. 1995. Tratamiento acrobio de vinazas en un reactor de biodiscos de 3,000 L pretratadas anaerobiamente. Tesis profesional. Facultad de Química, UNAM, México, D.F. México.

Carrondo, M., Silva, J. M. C., Figueira, M. I. I., Ganho, R. M. B. y Oliveira, J. F. S. 1983. Anaerobic filter treatment of molasses fermentation wasterwater. *Wat. Sci. Technol.*, 8/9(15):117-126

Chen, J. C. P. 1991. Manual de azúcar de caña para fabricantes de azúcar de caña y químicos especializados. Versión en español: García Ferrer Carlos Alberto, Constantino Alvarez Medina. 1a. cd. Editorial Limusa, México, D.F. México.

Craveiro, A. M., Soares, H. M. y Schmidell, W. 1986. Technical aspects and cost estimations for anaerobic system treating vinasse brewery soft-drink wasterwater. Wat. Sci. Technol., 18(12):123-134

Crespo, H; Reyes, S., Vega, E., Embriz, A., Zoalla, C., González, H. C., Pinet, A. y Schairer, B. 1988. Historia del Azúcar en México. Vol. 1. Azúcar, S.A. Fondo de Cultura Económica. México. D.F. México.

Cysewski, G. R. y Wilke, C. R. 1978. Process design and economic studies of alternative fermentation methods for the production of ethanol. *Biotech. Bioeng.*, 20:1421.

Diario oficial de la federación. 1993, 1995. Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL), Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. Proyecto de norma NOM-064-ECOL-1995, Norma Oficial Mexicana NOM-002-Ecol-1993. México D. F. México.

Driessen, W. J. B. M., Tielbaard, M. H. y Vereijken, T. L. F. M. 1994. Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. Seventh International Symposium on anaerobic digestion. 23-27 Nov. Capetown, R. S. A.

Dubey, R.S. 1974. Distillery effluents-treatment and disposal. Sugar News Ann. Number 6, 9-26.

Durán de Bazúa, C. y Hartman, L. 1980. Wiss. Abschlussber. 15º Internationales Seminar, Universität Karlsruhe, Pp. 214-232, Karlsruhe, RFA.

Durán de Bazúa, C., Engelmann, G. y Hartmann, L. 1982. Aprovechamiento de efluentes de la industria alimentaria. En Memorias de Seminario: Ecotecnologías para

el desarrollo de México. Pub. México. Inst. Mex. Tecnol. Apropiadas e Inst. Ecología. Pp. 119-123. México, D.F. México.

Durán, C., Noyola, A., Poggi, H. y Zedillo, L. E. 1991. Biodegradation of process industry wastewater. Case problem: Sugarcane industry. Ew Biological degradation of wastes. A.M. Martin, ed. Elsevier Sci. Pub. Ltd. Cap. 17. Pp. 363-388. Londres, Inglaterra.

Durán, C., Medellín, P., Noyola, A., Poggi-Veraldo, H. y Zedillo, L. E. 1988. "Caracterización de vinazas y su degradación en un sistema combinado de tres reactores anaerobios y un reactor aerobio de biodiscos". Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 3(2): 33-43. México, D.F. México.

Durán de Bazúa, C. 1993. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria de proceso. Departamento de alimentos y biotecnología, **División de Ingeniería y Programa de ingeniería química ambiental y química ambiental. Pub. PIQAyQA.** Facultad de Ouímica, UNAM, Ciudad Universitaria, México, D.F. México.

Eckenfelder, W. W. Patoezka, J. B. y Dulliam, G. W. 1988. Anaerobic versus aerobic treatment in the USA. En "Anaerobic digestion", Hall E. R. y Hobson P. N. (eds), Pergamon Press. Pp. 105-114, Amsterdam, Holanda.

Escárcega, C. y Pulido, R. 1986. Modelo cinético para un reactor biológico rotatorio usado en el tratamiento aerobio de efluentes. *Tesis profesional*, Facultad de Química, UNAM. México. D. F. México.

Espinosa A. y Noyola A. 1992. Tratamiento anacrobio de vinazas: Recuperación de un reactor UASB acidificado. En Memorias del VIII Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cocoyoc, Mor., México.

Espinosa, A., Rosas, L., Ilangovan, K. y Noyola, A. 1995. Efectos de traza de metales (Fe, Ni, Co, Mo) en la degradación de ácidos grasos volátiles durante el tratamiento anaerobio de melazas. Memorias del Tercer simposio internacional sobre manejo de desechos en la agroindustria. Ciudad de México, 4-6 Octubre. Pub. ISSSTE. México, D.F. México.

Grady, C. P. L. 1985 Biodegradation, its measurement and microbiological basic. *Biotech. Bioeng.*, 27(5):660-674.

Gujer, W. y Zehnder, J. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Technol.*, 15:127-167.

Hernández, T.; Seis, T.; Sánchez, O. 1986. Microbiología de la producción azucarera. Productos microbianos derivados. Publicación interna. Universidad Central de las Villas, Cuba.

Hoban, D. J. y Van den Berg, L. 1979. Effect of iron on conversion of acetic acid to methane during methanogenic fermentations. *J. Appl. Bacteriol.*,47:117-132.

IMPA. 1991. Instituto para el Mejoramiento de la Producción Azucarera. Aprovechamiento de los subproductos de la caña de azúcar en México, situación actual y perspectivas. IMPA, Subgerencia de Investigación Tecnológica. México D.F. México.

Jenkins, S. R., Morgan, J. M. y Zhang, X. (1991). Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. *Research Journal, WPCF*, 63:28-34.

Jiménez, R. M. y Martinez, M. A. 1995. Tratamiento de vinazas en una planta piloto en México en un reactor anacrobio de lecho de lodos. Tesis profesional. Facultad de Química, UNAM, México, D.F.

Koster, I. W., Rinzema, A., de Vegt A. L. y Lettinga, G. 1986. Sulfide inhibition of methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. Wat. Res., 20(12):1561-1567.

Kravets, Yu. M., Kats V. M. y Karanav Ya. A. 1970. Partial recirculation of spent wash for molasses dilution. Ferment. Spirt. Prom., 12, 93-105.

Lettinga, G., van Velsen, A. F. M., Hobma, S., de Zeeuw, W. y Klapwijk, A. 1980. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.*, 22:699-734

Luna-Pabello. V.M. 1990. Efectos de la temperatura en la población de protozoarios ciliados en un reactor de biodiscos. *Tesis de maestría*. Facultad de Ciencias, UNAM, México. D.F. México.

Malina, F. J. y Pohland, G. F. 1992. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. WQML, vol.7, Technomics. Eds. EEUUA.

Manual Azucarero Mexicano 1990,1991,1992,1993,1994,1995. Cámara Nacional de la Industria Azucarera y Alcoholera. Editora del Manual Azucarero Mexicano. 33a. a 38a. Eds. México, D.F. México

Majorella, B.; Wilke, C. R. y Blanch, H, W. 1981. Alcohol production and recovery. Adv. Biochem. Eng., (20):72.

McCarty, P. L. 1964. Anaerobic waste treatment fundamental. Public Works, 95:9-12. McInerney, M. J. y Bryant, M. P. 1981. Basic principles of bioconversions in anaerobic y methanogenesis. En Biomass conversion process for energy y fuel. S.R. Sofer y O.R. Zabrosky (eds). Pp. 277-296. Plenum-press. Nucva York, EEUUA.

Metcalf y Eddy Inc. 1979. Waste water Engineering. Treatment disposal and reuse. Mc Graw Hill Pub. Co. Nueva York, NY, EUA.

Moletta, R. y Albagnac, G. 1982. A gas meter for low rate of gas flow: Application to the methane fermentation. *Biotechnol. Lett.* 4(5):319-322.

Moreno, G., Rodríguez, F. de J., Jiménez, C. y Noyola, A. 1990. Tratamiento anaerobio de vinazas de alcohol de caña con reactores UASB: Arranque del proceso y reducción de su inhibición. En Memorias del VII Congreso Nacional de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. C172-C178. Oaxaca Oax., México.

Moreno, G., Espinosa, A. y Briones, R. 1993. Tratamiento anaerobio de aguas residuales. Notas para curso. *Pub. IMTA*, Cuernavaca Mor., e Instituto de Ingeniería, UNAM. México, D.F. México.

Moreno, G. 1994. Obtención de lodos granulares en un reactor UASB a partir de lodos de purga. **Tesis de maestría**. Facultad de Ciencias, UNAM, México, D.F. México.

Mosey. F. E. 1983. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanism for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Wat. Sci. Technol.**, 15:209-232.

Noyola, A. y Briones, R. 1988. Tratamiento anaerobio de vinazas a escala piloto: inoculación y arranque de reactores tipo lecho de lodos y filtro anaerobio. *En Memorlas del VI Congreso Nacional de Ingenieria Sanitaria y Ambiental*. Pp. 5. Querétaro, Qro., México.

Pandiyan, T., Durán de Bazúa, C., Ilangovan, K. y Noyola, A. 1994. ¹³C NMR of molasses stillage effluent treated with iron. En Il Simposium Productos Naturales: Un enfoque biotecnológico. Pub. UAM, México, D.F. México.

Patel, G. B., Khan, A. W. y Royh, L.A. 1978. Optimun levels of sulfate and iron for the cultivation of pure cultures of methanogens in synthetic media. *J. Appl. Bacteriol.*, 45:347-356.

Rivas, H., Bautista, F. and Durán de Bazúa, C. 1994. Clasificación de los suelos cañeros del municipio Miguel Alemán del estado de Veracruz México. Informe técnico de proyecto SUELO-01-94. Pub. PIQAYQA-FQ-UNAM. México D.F. México.

Rivas, H. 1996. Estudio y evolución de algunas propiedades físicas y químicas de los suelos agricolas aledaños al ingenio azucarero "EL POTRERO" en Cordoba, Veracruz, México. Tesis profesional. Facultad de Ciencias, UNAM, México, D.F. México.

Rodríguez, F., Alvárez, A., López, V. 1995. Tratamiento de vinazas en lagunas de estabilización. Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanituria y Ambiental. 1AWQ 26: 35-45.

Rojas, Ch. O. 1988 a. Factores ambientales que inciden en la aplicación de los procesos anacrobios. En el Manual del curso: Tratamiento anacrobio de aguas residuales (Microbiología y Bioquímica). Universidad de Antoquia. Pp. 45-89. Medellín, Colombia.

Rojas, Ch. O. 1988 b. La alcalinidad como parámetro de control de los ácidos grasos volátiles en digestores "anaeróbicos". En Manual del curso Tratamiento "Anaeróbico" de Aguas Residuales (Microbiología y Bioquímica). Universidad de Antioquia. Pp. d1-d31. Medellin, Colombia.

Rosas, L. Saulés, A., Espinosa, A., Ilangovan, K. y Noyola, A. 1993. Efectos de los "micronutrientes" en la degradación anaerobia de los ácidos grasos volátiles en un reactor "UASB" alimentudo con vinazas, *Biotecnología*, 3:59-66.

Sánchez, R. F., Córdoba, P. y Siñeriz, F. 1985. Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. *Biotechnol. Bioeng.*, (27): 1710-1716.

Santiesteban, C., Garrido, N. 1990. Concentración de mosto de destilería en Cuba. Rev. ICIDCA 24:20-23

Sheehan, G. J. y Greenfield, P. F. 1979. Utilization, treatment and disposal of distillery wastewater. Wat. Res., 14:257-277

Silverino, C. M., Anglo, P. G., Montero, G. V., Pacheco, V. M., Alamis, M L. y Luis, V. 1986. Anaerobic treatment of distillery slops using an upflow anaerobic filter reactor. Process Biochem. (12):192-195 Rivas, H., Bautista, F. and Durán de Bazúa, C. 1994. Clasificación de los suelos cañeros del municipio Miguel Alemán del estado de Veracruz México. Informe técnico de proyecto SUELO-01-94. Pub. PIQAYQA-FQ-UNAM. México D.F. México.

Rivas, H. 1996. Estudio y evolución de algunas propiedades físicas y químicas de los suelos agricolas aledaños al ingenio azucareo "EL POTRERO" en Cordoba, Veracruz, México. Tesis profesional. Facultad de Ciencias, UNAM, México, D.F. México.

Rodríguez, F., Alvárez, A., López, V. 1995. Tratamiento de vinazas en lagunas de estabilización. Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 1AWQ 26: 35-45.

Rojas, Ch. O. 1988 a. Factores ambientales que inciden en la aplicación de los procesos anacrobios. En el Manual del curso: Tratamiento anacrobio de aguas residuales (Microbiología y Bioquímica). Universidad de Antoquia. Pp. 45-89. Medellin, Colombia.

Rojas, Ch. O. 1988 b. La alcalinidad como parámetro de control de los ácidos grasos volátiles en digestores "anaeróbicos". En Manual del curso Tratamiento "Anaeróbico" de Aguas Residuales (Microbiología y Bioquímica). Universidad de Antioquia. Pp. d1-d31. Medellín. Colombia.

Rosas, L. Saulés, A., Espinosa, A., Ilangovan, K. y Noyola, A. 1993. Efectos de los "micronutrientes" en la degradación anaerobia de los ácidos grasos volátiles en un reactor "UASB" alimentado con vinazas, *Biotecnología*, 3:59-66.

Sánchez, R. F., Córdoba, P. y Siñeriz, F. 1985. Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. *Biotechnol. Bioeng.*, (27): 1710-1716.

Santiesteban, C., Garrido, N. 1990. Concentración de mosto de destilería en Cuba. Rev. ICIDCA 24:20-23

Sheehan, G. J. y Greenfield, P. F. 1979. Utilization, treatment and disposal of distillery wastewater. *Wat. Res.*, 14:257-277

Silverino, C. M., Anglo, P. G., Montero, G. V., Pacheco, V. M., Alamis, M L. y Luis, V. 1986. Anaerobic treatment of distillery slops using an upflow anaerobic filter reactor. Process Biochem., (12):192-195 Smith, P. H. y Mah, R. A. 1966. Kinetics of acetate metabolism during sludge digestion. *Appl. Microbiol.*, 14:368-371.

Souza, M., Fuzaro, G. y Polegato, A. 1992. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in a pilot plant UASB reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 25(7):213-223.

Speece, R. E. 1983. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environm. Sci. Technol.*, 17(9):416-427.

Stronach, M, S., Rudd, T. y Lester, N. J. 1986. Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment. Ed. Springer Verlag. Frankfurt, Alemania.

Syed, R. 1994. Wastewater Treatment Plants. Planning, Design and operation. Technomic, EUA.

Thauer, R. K., Jun germann, K. y Decker, K. 1977. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriol. Rev.*, 41(1):100-80.

Tielbaard, M. H. 1992. "Experience with treatment of cane vinasse by UASB reactors". *Intl. Sugar J.*, 94 (1127): 277-280.

Vlissidis, A. y Zouboulis, A. I. 1992. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wasterwater. *Bioresource Technol.*, (43):131-140.

Weiland, P. y Rozzi, A. 1991. The start up, operation, and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems. *Wat. Sci. Tech.*, 24(8):257-277.

Wiegant, W. M., Claassen, J. A., y Lettinga, G. 1985. Thermophilic anaerobic digestion of high strength wastewater. *Biotech Bioen.*, (27):1374-1381.

Wood, J. M. 1982. Chlorinated hydrocarbons: oxidation in the biosphere. *Environm. Sci. Technol.*, 16(5):291A-297A.

Zámano, A. 1992. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria alcoholera a partir de melazas de caña de azúcar. *Tests profesional*. Facultad de Química, UNAM. México, D.F. México.

Zedillo, L. E. 1990. Informe interno. Instituto para el Mejoramiento de la Producción Azucarera (IMPA). Azucar, S.A. México D.F. México.

Apéndice A

Método cromatografico de gases

- a) Se utiliza un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica, marca Fisher Gas Partitioner modelo 1200 de doble columna. La primera de tipo poropak Q y la segunda de malla molecular 5A, la segunda separa el nitrógeno del oxígeno dado de la primera no lo hace el inyector y la columna son calentados a 125 y 50°C respectivamente.
- b) Registro. Se utiliza un registrador de banda de papel de amplitud total a 10 mV
- c) Introducción de la muestra. Se introduce la muestra con una jeringa y aguja hipodérmica, la muestra debe de ser de 5 microlitros.
- d) Gas acarreador. Se utiliza He para separar los gases digestores
- e) Gas de calibración. Se utiliza muestras de CH4 y CO2 de pureza conocida o mezclas de composición dada.

Procedimiento

- a) Preparación del cromatógrafo de gas, se ajusta el flujo de gas acarredor a 25 mL/min. El aparato esta listo cuando marca una línea base estable.
- b) Calibración. Para resultados exactos se prepara una curva de calibración para cada gas a medir, se inyecta un volumen estándar de cada gas en este caso es de 0.2 mL a 1.0 mL del gas CH4 y CO2 en intervalos de 0.2 mL. La respuesta del cromatógrafo se obtiene como una altura de pico y esta se relaciona con la concentración de la muestra.

Curva de calibración para el CH4 y el CO2.

C	H ₄	Altura del pico (cm)	CO ₂	Altura del pico (cm)
1	00	20.5	100	16.8
	80	16.43	80	14.4
	60	13.43	60	11.7
	40	10.13	40	8.7
	20	5.70	20	5.0
	10	2.96	10	2.53

Muestreo

a) Toma de muestra. Se realiza con una jeringa hipodérmica de 15 mL, el gas que se colecta generado en el reactor anaerobio es inyectado en un vial de 15 mL que contiene una solución saturada de NaCl, 2 gotas de fenoftaleina y 1 mL de HCl, perfectamente sellado con un cepto de plástico para evitar el paso de aire.

Cálculos

 a) Los cálculos se realizan haciendo una regresión lineal de la curva de calibración obteniéndose las siguientes ecuaciones

$$%CH4 = (cm - 1.81) / 0.21$$

%CO2 = (cm - 1.66) / 0.16

cm = Altura del pico que se mide en el registrador de banda de papel

 Se obtiene el %CH₄ y el %CO₂ de cada una de las muestras de gas que se colectaron durante la experimentación y se determina la calidad de biogás que se genero en el reactor anacrobio

Apéndice B

Determinación de AGV's

- a) Se utiliza un cromatógrafo con detector de ionización de flama marca SRI 8610
 Gas Chromatograph con columna tipo poropak Q e integrador.
- b) El registro se realiza por medio de un integrador y se mide el área bajo la curva
- c) Introducción de la muestra. Se introduce la muestra con una jeringa especial un volumen de 15 microlitros.
- d) Gas acarreador. Es el nitrógeno con un flujo de 30 mL / min y una P= 30 psi, se utiliza aire como gas de enfriamiento a una P= 10 psi e hidrogeno como combustible P= 28-30 psi
- c) Curva de calibración. Se realiza con una mezcla compuesta de ácido acético 666.6 mg/L. propionico 166.6 mg/L y butírico 166.6 mg/L.

Procedimiento.

- a) Preparación del cromatógrafo de ionización de flama. Se ajusta un flujo de 30mL/min del gas acarreador (Nitrógeno) con una temperatura de horno de 200°C, temperatura del inyector de 120°C y temperatura del detector de 220°C.
- Calibración. Se calibra el aparato con la mezcla de ácido acético, propionico y butirico y cada una de las concentraciones representa el 100% del área bajo la curva.

Muestreo

- Toma de muestra. Se toma 1 mL de muestra del efluente del reactor anaerobio y se coloca en un vial preparado con 1 mL de HCl concentrado, esto se mantiene en refrigeración.
- b) Inyección de la muestra. Se toman 5 microlitros de la muestra y se inyectan en el cromatógrafo registrando el área bajo la curva de cada ácido.
- El cromatografo esta conectado a una terminal con computadora la cual gráfica el área e bajo la curva y se puede registrar directamente.