



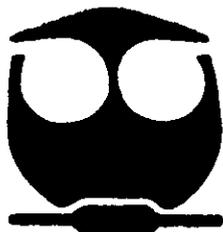
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OPERACION DE UN BIOFILTRO DISCONTINUO ACONDICIONADO CON CARBON ACTIVADO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
PRESENTA:
MARIA GUADALUPE VITE MARTINEZ

ASESOR: DR. GERMAN BUITRON MENDEZ



MEXICO, D. F.



Handwritten number 2635149

1998.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

EXAMENES PROFESIONALES FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente Prof. Torres Barrera Rodolfo

Vocal Prof. Luna Pabello Víctor Manuel

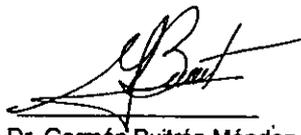
Secretario Prof. Buitrón Méndez Germán

1er. suplente Prof. López Martínez José Luis

2do. suplente Prof. Samano Castillo José Sabino

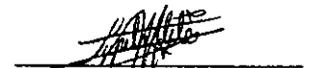
Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Ingeniería UNAM
Coordinación de Bioprocesos Ambientales

Asesor del tema:



Dr. Germán Buitrón Méndez

Sustentante:


Vite Martínez María Guadalupe

Doy gracias a DIOS sin cesar, a causa de la gracia que me ha sido otorgada en Cristo Jesús, pues en él he sido enriquecida en todo, en palabra y en conocimiento, en la medida en que ha sido consolidado en mí, su testimonio.

Ahora mi DIOS, ya que tus palabras son verdad y como me habías prometido esta dicha, dignate pues, bendecirme para que permanezca por siempre en tu presencia, pues tu mi Señor, has hablado y con tu bendición seré eternamente bendecida.

1ª Crónicas 17,26-27

1ª Corintios 1,4-6

A mis padres:

El Sr. Marcelino Vite, mi padre, por sus consejos que me han servido para tratar de dar lo mejor de mí, tanto en mis estudios y como a mis semejantes.

La Sra. Marcelina Martínez, mi madre, por sus consejos y apoyo incondicional que me brindo durante mis estudios y realización de este trabajo.

A mis hermanos:

Pedro y Minerva por su apoyo para que siguiera adelante en mis estudios y pudiera concluir un ciclo más en mi vida.

Al Instituto de Ingeniería por ser el lugar donde se llevo a cabo este trabajo.

A mis compañeros becarios por su amistad.

Y sobretodo al Dr. Germán Buitrón por su asesoría y por brindarme la oportunidad de aprender y colaborar con él.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 1 DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS Y BIOLÓGICOS	6
1.1 Descripción del proceso discontinuo secuencial	6
1.1.1 Reactor acondicionado con carbón activado granular	10
1.1.2 Biofiltro discontinuo	12
1.1.3 Bio-regeneración	14
1.2 Isotermas de adsorción	15
1.2.1 Modelos matemáticos para la representación de las isotermas de adsorción	16
1.2.2 Clasificación de las Isotermas de adsorción	19
1.2.3 Aplicación de la teoría de adsorción al carbón activado	20
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA	22
2.1 Procedimiento experimental	22
2.2 Características físicas del reactor (BF-CAG)	24
2.2.1 Características del empaque del BF-CAG	25
2.3 Características físicas del reactor testigo (BF)	25
2.3.1 Características del empaque del BF	26
2.4 Características del carbón activado usado	26
2.4.1 Características del influente e inóculo.	26
2.5 Técnicas de análisis químico del efluente	27
2.5.1 Curvas de adsorción	28

CAPÍTULO 3 ARRANQUE Y ACLIMATACIÓN DEL REACTOR **30**

3.1 Arranque del BF-CAG como biofiltro empacado	31
3.1.1 Adsorción de fenoles sobre el tezontle	32
3.1.2 Cinética de degradación en la etapa de aclimatación	34
3.2 Estabilidad del sistema en el período de arranque	34
3.3 Estudios comparativos con el reactor testigo	38

CAPÍTULO 4 ACONDICIONAMIENTO DEL BIOFILTRO DISCONTINUO CON CAG **42**

4.1 Estudios de adsorción y especificaciones de los diferentes tipos de CAG	43
4.1.1 Curva de adsorción F-400	44
4.1.2 Curva de adsorción LQ-1000	45
4.1.3 Curva de adsorción LQ-900	46
4.2 Etapa II. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-900	47
4.3 Etapa III. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-1000	52
4.4 Etapa IV. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-1000 (1er. diseño)	57
4.5 Etapa V. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-900	61
4.6 Etapa VI. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-900	65
4.7 Etapa VII. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG F-400	70
4.8 Curvas de adsorción y desorción del CAG usado en el proceso	74
4.9 Comparación global de todo el estudio	75

CAPÍTULO 5 CONDICIONES OPTIMAS DE OPERACIÓN **78**

5.1 Carga orgánica aplicada y eliminada	79
5.1.1 Carga orgánica eliminada en función del volumen de empaque	82
5.1.2 Carga orgánica eliminada en función de la biomasa	83
5.1.3 Carga orgánica eliminada en función del área superficial del empaque	85
5.1.4 Carga orgánica eliminada en función de la cantidad de CAG adicionado	86
5.1.5 Tasa específica de degradación	88

5.2 Condiciones de operación	90
5.2.1 Eficiencia de degradación en función de las condiciones de operación	90
5.2.2 Evolución del color en función de las condiciones de operación	92
5.2.3 Carga orgánica eliminada en función de las condiciones de operación	93
5.3 Condiciones óptimas de operación	94
CONCLUSIONES	98
BIBLIOGRAFÍA	100

ÍNDICE DE TABLAS

No. Tabla	Descripción	Pag.
1	Características del fenol y derivados	3
2.1	Condiciones de operación usadas en el estudio	22
2.2	Características del empaque del BF-CAG	25
2.3	Características del empaque del BF	26
2.4	Solución de nutrientes usadas en el estudio	27
3.1	Estudios comparativos del BF-CAG y BF en la etapa I.	40
4.1	Especificaciones de los CAG usados	43
4.2	Resultados de estudios de adsorción F-400	44
4.3	Resultados de estudios de adsorción LQ-1000	45
4.4	Resultados de estudios de adsorción LQ-900	46
4.5	Resultados de la etapa II	52
4.6	Resultados de la etapa III	56
4.7	Resultados de la etapa IV	60
4.8	Resultados de la etapa V	65
4.9	Resultados de la etapa VI	69
4.10	Resultados de la etapa VII	73
4.11	Tipos de CAG en cada etapa experimental	74
4.12	Resultados de los estudios de adsorción y desorción al final del estudio	74
4.13	Estudios comparativos globales	76
5.1	Resultados de la carga eliminada en función del volumen empacado	82
5.2	Resultados de la carga eliminada en función de la biomasa	84
5.3	Resultados de la carga eliminada en función del área superficial del empaque	86
5.4	Condiciones de operación	90
5.5	Eficiencia de degradación a la adición de CAG	91
5.6	Evolución del color a la adición del CAG	92
5.7	Resultados de la carga eliminada con la adición del CAG	93
5.8	Carga orgánica aplicada según la condición de operación	95

ÍNDICE DE FIGURAS

No. Figura	Descripción	Pag.
1	Clasificación de los efluentes industriales según la emisión de fenol	4
1.1	Períodos que constituyen un proceso SBR	7
1.2	Representación gráfica del proceso SBR	7
1.3	Representación gráfica de la descripción matemática del proceso SBR	9
1.4	Remoción de COT durante la operación del reactor acondicionado con CAG (Buitrón et. al., 1996)	11
1.5	Remoción de COT (Buitrón y Ortiz, 1997)	13
1.6	Representación gráfica de la ecuación de Freundlich en su forma lineal	17
2.1	Representación del sistema montado	23
2.2	Diferentes diseños del BF-CAG	25
3.1	Evolución del COT durante el período de aclimatación	31
3.2	Evolución de la degradación de fenoles durante la aclimatación	31
3.3	Curva de adsorción del tezontle	32
3.4	Evolución del COT durante el período de aclimatación (BF; Buitrón y Ortiz, 1997)	33
3.5	Cinética de degradación del BF-CAG	34
3.6	Evolución de degradación de fenoles. Etapa I.	35
3.7	Evolución del COT. Etapa I.	36
3.8	Evolución de la absorbancia. Etapa I.	36
3.9	Evolución de los SST en el efluente. Etapa I.	37
3.10	Carga orgánica aplicada. Etapa I.	39
3.11	Carga orgánica eliminada en función del área superficial del empaque. Etapa I.	39
4.1	Curva de adsorción F-400	44
4.2	Curva de adsorción LQ-1000	45
4.3	Curva de adsorción LQ-900	46
4.4	Evolución de degradación de fenoles. Etapa II.	47
4.5	Evolución de COT. Etapa II.	48
4.6	Evolución de la absorbancia. Etapa II.	49
4.7	Evolución del color. Etapa II.	49

No. Figura	Descripción	Pag.
4.8	Evolución de los SST en el efluente. Etapa II.	50
4.9	Curva de saturación del CAG. Etapa II.	51
4.10	Evolución de degradación de fenoles. Etapa III.	53
4.11	Evolución de COT. Etapa III.	54
4.12	Evolución de la absorbancia. Etapa III.	54
4.13	Evolución del color. Etapa III.	55
4.14	Evolución de los SST en el efluente. Etapa III.	55
4.15	Curva de saturación del CAG. Etapa III.	56
4.16	Evolución de degradación de fenoles. Etapa IV.	57
4.17	Evolución de COT. Etapa IV.	58
4.18	Evolución de la absorbancia. Etapa IV.	58
4.19	Evolución del color. Etapa IV.	59
4.20	Evolución de los SST en el efluente. Etapa IV.	59
4.21	Curva de saturación del CAG. Etapa IV.	60
4.22	Evolución de degradación de fenoles. Etapa V.	62
4.23	Evolución de COT. Etapa V.	62
4.24	Evolución de la absorbancia. Etapa V.	63
4.25	Evolución del color. Etapa V.	63
4.26	Evolución de los SST en el efluente. Etapa V.	64
4.27	Curva de saturación del CAG. Etapa V.	64
4.28	Evolución de degradación de fenoles. Etapa VI.	66
4.29	Evolución de la absorbancia. Etapa VI.	67
4.30	Evolución del color. Etapa VI.	67
4.31	Evolución de los SST en el efluente. Etapa VI.	68
4.32	Curva de saturación del CAG. Etapa VI.	69
4.33	Evolución de degradación de fenoles. Etapa VII.	70
4.34	Evolución de la absorbancia. Etapa VII.	71
4.35	Evolución del color. Etapa VII.	72
4.36	Evolución de los SST en el efluente. Etapa VII.	72
4.37	Curva de saturación del CAG. Etapa VII.	73
5.1	Carga orgánica aplicada	80
5.2	Carga orgánica eliminada	81

No. Figura	Descripción	Pag.
5.3	Carga orgánica eliminada en función del volumen de empaque	83
5.4	Carga orgánica eliminada en función de la biomasa volumen de la biomasa	84
5.5	Carga orgánica eliminada en función del área superficial del empaque	85
5.6	Carga orgánica eliminada en función del CAG adicionado	87
5.7	Tasa específica de degradación	88
5.8	Tasa específica de degradación en función de la concentración del influente	89
5.9	Porcentaje de degradación en función de las condiciones de operación	91
5.10	Color promedio del efluente	92
5.11	Carga orgánica eliminada promedio	93
5.12	Carga orgánica eliminada promedio en función de la carga orgánica aplicada	94
5.13	Eficiencia en función de la carga aplicada	96

RESUMEN

Se operó en forma discontinua un biofiltro aerobio empacado con tezontle y acondicionado con tres diferentes tipos de carbón activado granular (BF-CAG). Se realizaron estudios comparativos con un biofiltro sin carbón (reactor testigo, BF) el cual fue sometido a las mismas condiciones de operación que el BF-CAG. Los reactores se alimentaron con una mezcla sintética de compuestos xenobióticos (fenol, 4-clorofenol, 2-4-diclorofenol y 2-4-6-triclorofenol al 25% en peso cada una de ellos) los cuales constituyeron la única fuente de carbono y energía de los microorganismos. El estudio se dividió por etapas las cuales dependieron de los cambios en las condiciones de operación aplicadas (cambio en el diseño del reactor, cambio del tipo de CAG, cambio en el volumen de empaque y cambio en el tamaño de empaque). Durante la etapa de aclimatación (15 días) se manejaron ciclos de 24h y la concentración del influente se mantuvo a 67 mg/l, paulatinamente ésta se fue incrementando de 67 hasta 600 mg/l y ciclos de reacción se redujeron de 24 hasta 4h. El tipo de operación del reactor (discontinua secuencial) permitió que se obtuvieran eficiencias de degradación de hasta un 98% y una carga máxima aplicada de hasta 5.47 kg DQO/m³-d. Las cargas orgánicas eliminadas en función de las variables consideradas en este estudio (área superficial del empaque, volumen del empaque, biomasa formada alrededor del empaque y volumen útil del reactor) fueron mayores para el BF-CAG que para el BF. Además la presencia del CAG en el proceso favoreció la eliminación del color del efluente del BF-CAG y evitó la inhibición de la actividad microbiana.

INTRODUCCIÓN

LA INDUSTRIA DEL PAPEL Y SUS EFLUENTES

Los residuos tóxicos emitidos por las industrias tienen un fuerte impacto en materia ambiental pues producen contaminantes que afectan el aire, agua y suelo.

La industria del papel, por ejemplo, usa como materia prima principal madera y agua, con esto no solo se presenta un problema de deforestación de 4 millones de h/año de árboles sino que además utilizan alrededor de 20 millones de m³/año de agua para obtener el producto final (UNEP, 1982). Los problemas acarreados por esta industria son principalmente los efluentes líquidos que contienen compuestos orgánicos altamente tóxicos. El color, olor, altas temperaturas de descarga y compuestos orgánicos e inorgánicos son características comunes en su efluente que provocan la muerte a flora y fauna de ríos y mares.

Otras industrias como la del coke, petroquímica, resinas fenólicas, refinerías, plásticos y altos hornos generan al igual que la industria del papel efluentes con altas concentraciones de compuestos tóxicos (fenol y derivados que son cancerígenos). Estos compuestos poseen propiedades microbicidas que limitan el tratamiento biológico y solo pueden eliminarse a bajas concentraciones (Stephen y Snoeyink, 1983), además entre mayor se el número de sustituyentes halógenados (como es el caso del 2,4,6-triclorofenol que es una base cancerígena para los animales) se requiere un sistema de tratamiento más complejo.

CARACTERÍSTICAS DEL FENOL Y SUS DERIVADOS

El fenol es ampliamente utilizado en la industria química y farmacéutica. Como compuesto puro tiene efectos mutanogénos, oncogénicos, teratogénicos y fetotóxicos aunque en menor proporción que otros compuestos como el cadmio.

Algunas de las características físicas y químicas para el fenol y algunos de sus derivados halógenados se enlistan en la tabla 1 (Merk, 1972).

Tabla 1. Características físicas y químicas del fenol y derivados halogenados.

Característica	Fenol	4-clorofenol	2-4-diclorofenol	2-4-6-triclorofenol
Peso molecular (g/gmol)	94.11	128.56	163.01	197.46
Punto fusión (°C)	40.9	41-43	45	69
Punto ebullición (°C)	181.75	217	209-210	246
Presión de vapor (atm)	0.113	0.142	0.142	0.179
Forma y color	Cristales incoloros	Cristales incoloros	Cristales incoloros	Cristales incoloros
Toxicidad	Venenooso si se adsorbe por vía cutánea			
Usos	Desinfectante y en usos farmacéuticos	Preservador de madera	Preservador de madera	Bactericida y preservador de madera

Según la World Health Organization (Salvato, 1992) el límite de emisión de fenol, 4-clorofenol, 2-4-diclorofenol y 2-4-6-triclorofenol en efluentes líquidos industriales es 0.1 µg/l (0.1 ppm), límite inferior de detección de olor y color.

El agua con triclorofenol es considerada como una base cancerígena en estudios con animales. El agua con 4-clorofenol es un preservativo de la madera pero a 10 µg/l es una base tóxica, además de que se percibe color y olor característico.

La concentración fenoles de agua tratada que no ha sido clorada es aceptable hasta una concentración de 100 µg/l, después del proceso de cloración, en agua con pequeñas concentraciones de fenol, se induce la formación de sus derivados clorados.

Las categorías en que algunos autores (Rowe, 1983) dividen la emisión del efluente según la concentración de fenol son niveles diluídos, intermedios y concentrados (Fig.1).

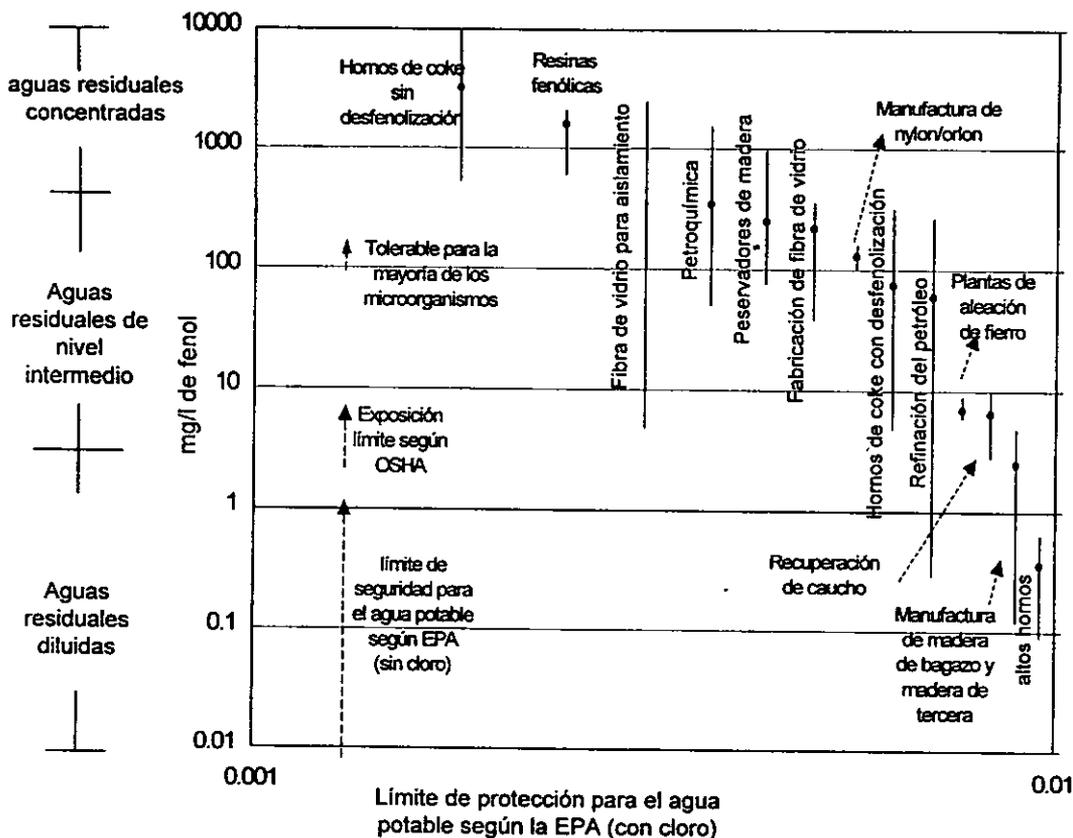


Fig.1 Clasificación de los efluentes industriales según la emisión de fenol (Rowe, 1993).

La emisión nivel concentrado (500 a 10000 mg/l) se tiene un alto potencial de recuperación pero se tiene un impacto significativo en el ambiente. Los niveles intermedios (5 a 500 mg/l) se pueden tratar satisfactoriamente por vía biológica y el nivel de emisión diluido (0.01 a 5 mg/l) pueden ser tratados fisicoquímicamente. Este problema ha llevado a probar diferentes procesos fisicoquímicos y biológicos con el fin de obtener una mayor eficiencia de remoción de tóxicos.

OBJETIVOS

El problema presentado con el tratamiento de los efluentes industriales condujo al planteamiento de los siguientes objetivos de este estudio:

- Estudiar la operación de un biofiltro discontinuo empacado con tezontle y acondicionado con carbón activado granular (BF-CAG) usado para la degradación de compuestos fenólicos.

Objetivos particulares:

1. Operar al paralelo un biofiltro empacado con tezontle (reactor testigo) sometido al mismo tratamiento que el BF-CAG y comparar eficiencias de remoción de compuestos tóxicos.
2. Estudiar la influencia del tipo de carbón activado granular en el proceso.
3. Obtener las condiciones óptimas de operación y la eficiencia del proceso.

CAPÍTULO 1

DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS Y BIOLÓGICOS PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES

1.1 Descripción del proceso discontinuo secuencial

Descripción física

El proceso discontinuo secuencial, por sus siglas en inglés, SBR, puede ser clasificado dentro del tratamiento de lodos activados pues al igual que éste consiste en un cultivo mixto de microorganismos en suspensión. La diferencia principal con un sistema de lodos activados es que el sistema SBR esta orientado al tiempo y además el volumen útil del tanque puede determinarse periódicamente de acuerdo con la estrategia de operación seleccionada (Irvine y Ketchum, 1985) y se puede llevar a cabo en el mismo volumen del reactor.

La manera más simple de describir este sistema es la de un tanque con una operación básica de llenado y vaciado. En cada tanque del sistema SBR se tiene un período discreto de llenado y después opera como un reactor discontinuo (intermitente). Después de que se ha llevado a cabo la reacción de degradación de los tóxicos existe un tiempo de sedimentación para evitar la pérdida de biomasa en suspensión.

La flexibilidad que ofrece el sistema permite distribuir el tiempo para controlar cada una de las operaciones. Cada ciclo en el sistema esta constituido por 5 periodos:

- **Llenado:** Adición del sustrato. Típicamente el volumen alimentado es del 75% del volumen total del reactor.
- **Reacción:** En ocasiones inicia desde el período de llenado. Aquí se lleva acabo la degradación del material orgánico biodegradable y el tiempo empleado aproximadamente para esta operación es 35% del tiempo total del ciclo.

- **Sedimentación:** Se permite la separación del líquido y de la biomasa presente. Típicamente el tiempo empleado en ésta operación es de 0.5 a 1.5 horas.
- **Descarga:** Desalojo el agua residual que ya ha sido tratada. El tiempo requerido para esta operación es aproximadamente del 5 al 30 % del tiempo total del ciclo.
- **Tiempo muerto:** Se aplica en procesos de tratamiento en serie. Con el tiempo muerto se permite que cada uno de los reactores concluya adecuadamente su tiempo de llenado sin afectar a los demás. Dependiendo de la política de operación el tiempo muerto puede ser omitido.

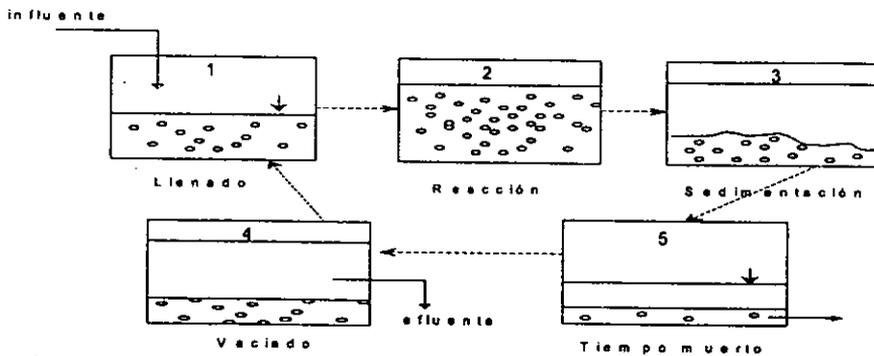


Fig. 1.1 Periodos que constituyen un ciclo en un proceso SBR.

Descripción matemática.

Para describir un sistema SBR matemáticamente es necesario combinar dos sistemas de reacción conocidos como el sistema de mezcla completa y flujo pistón.

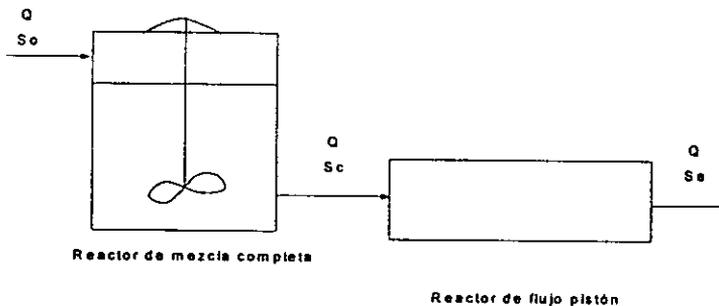


Fig. 1.2 Representación gráfica del proceso SBR.

La ventaja que ofrece el sistema SBR con su orientación con el tiempo permite describir una cinética de reacción combinando dos sistemas de reacción en el estado estacionario.

El periodo de llenado del reactor se relaciona con el sistema de mezcla completa por que sistema de mezclado esta en funcionamiento. Durante el período la cinética que se presenta es la de un reactor de flujo tapón por que da seguimiento a los cambios de concentración con el tiempo.

Entonces el balance de masa de sustrato durante el período de llenado esta representado por la ecuación 1.1 y 1.2:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V}(S_0 - S) - r(S) \quad 1.1$$

$$V = \int_0^t Q dt \quad 1.2$$

donde:

So- concentración inicial de sustrato (g/m³) V- volumen del reactor (m³)
 S- concentración final de sustrato (g/m³) r₁- constante de reacción (g/m³ -d)
 Q- flujo volumétrico (m³/d)

Para un sistema de mezcla completa el volumen de la ecuación 1.1 es una constante. Para un sistema SBR el limite superior de la integral de la ecuación 1.2 es el tiempo necesario para llenar el tanque y depende de la política de operación del sistema.

Durante el período de reacción la ecuación que predomina es:

$$\frac{dS}{dt} = -r(S) \quad 1.3$$

La diferencia que presenta la ecuación a la del sistema de flujo pistón es que el tiempo de retención hidráulica ha sido sustituido por el valor del tiempo real de reacción en el ciclo. Otra diferencia que se encuentra en la ecuación 1.3 es que puede ajustarse a diferentes tiempos de llenado, además que para un reactor de flujo tapón la concentración final del sustrato es necesaria para conocer el tiempo de retención hidráulico. Al combinar estos dos criterios de reacción se optimiza el volumen del reactor.

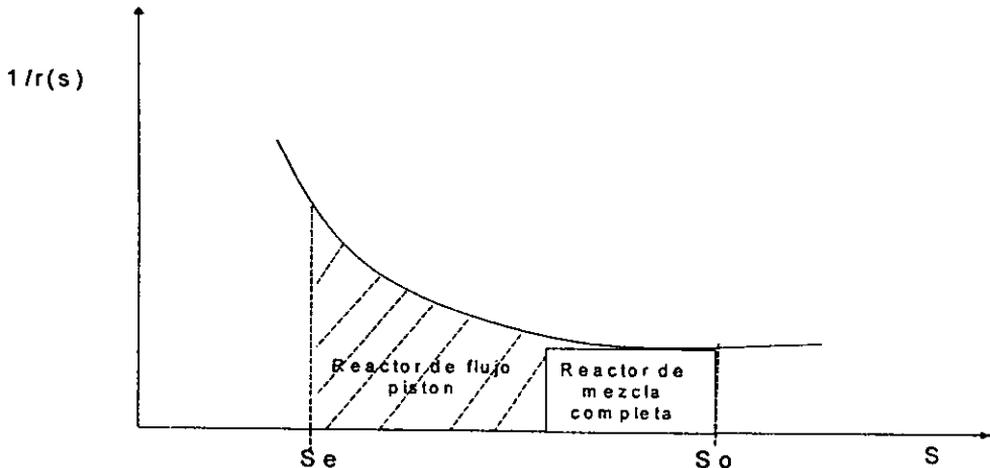


Fig. 1.3 Representación gráfica de la descripción matemática del proceso SBR.

Descripción biológica.

En un sistema de lodos activados se procura que la velocidad de crecimiento bacteriano y la concentración de oxígeno disuelto en el proceso no tengan variaciones que puedan perjudicar el crecimiento del consorcio microbiano.

Para lograr una adecuada distribución de microorganismos en el sistema se deben contar con las condiciones favorables para el crecimiento y desarrollo, que se resumen en los siguientes factores:

1. La naturaleza del sustrato y las variaciones con el flujo másico alimentado.
2. La magnitud en la velocidad de crecimiento de las bacterias de acuerdo con el consumo del sustrato.
3. El tiempo en que los microorganismos pueden estar sujetos a condiciones aerobias, anaerobias y anóxicas.
4. Los subproductos generados por el sistema.

En un sistema SBR por la flexibilidad en la operación pueden manipularse las condiciones anteriormente mencionadas de modo que se mantenga una adecuada distribución de los microorganismos.

1.1.1 Reactor acondicionado con carbón activado granular

La aplicación de carbón activado granular (CAG) en un proceso de tratamiento en el que se desea degradar compuestos que no son fácilmente biodegradables esta limitada por la saturación de la superficie del CAG, ante lo cual se requiere de una constante renovación del mismo. La posibilidad de la combinación del CAG con un consorcio microbiano, resulta como una de las alternativas para disminuir los costos de operación al renovar la superficie del CAG por medio del fenómeno de bio-regeneración.

El carbón activado granular (CAG) por sus características como adsorbente tiene diversas aplicaciones en el tratamiento de efluentes industriales siendo integrado en procesos fisicoquímico biológicos (lechos de expansión con CAG), la combinación de un proceso de ozonización con la adsorción de CAG, remoción por medio de adsorción de compuestos orgánicos halógenados (Suffet y McGuire, 1980). La ventaja que se presenta al utilizar carbón activado granular es que se evita el uso de coagulante para la separación del líquido y el CAG, solamente es necesario una adecuada estrategia de sedimentación para separar la fases.

La mayoría de los estudios de tratamiento biológico, al implementar carbón activado en polvo (PAC) consiguen mejorar las eficiencias de remoción de tóxicos en comparación con un sistema convencional de lodos activados. Sin embargo, los problemas económicos que estos proceso representan es el costo adicional de un coagulante adecuado que pueda separar el líquido del PAC (Meidl, 1991).

Imai et al., (1995), por ejemplo, operaron un reactor de lecho fluidizado empacado con CAG (0.74 mm de diámetro de partícula) para tratar un efluente de un lixiviado obtenido de la filtración de un suelo contaminado con compuestos de la industria de la madera, que tenía una concentración de 133 mg/l de carbono orgánico disuelto (DOC). Obtuvieron eficiencia de degradación de hasta 70% como DOC usando tiempos de residencia de 24-96h. Encontraron que el CAG adsorbe compuestos de bajo peso molecular y que la adsorción es prerequisite para la biodegradación.

Fox y Suidan (1993), al operar un reactor de lecho fluidizado de empacado con CAG para la degradación de acetato y 3-etilfenol, encontraron que la eficiencia de degradación fue de 60%. Además obtuvieron mayores eficiencias de degradación del 3-etilfenol sin que el sistema tuviera

problemas de inhibición. En este estudio la competencia entre los compuestos para ser adsorbidos dependió de la concentración del acetato que es más fácilmente biodegradable.

En un tratamiento de remoción en el cual se combina un mecanismo de adsorción y biodegradación simultáneo (Ornashansky y Narkis, 1997) se favorece la eficiencia de degradación de los tóxicos, al incrementarse la superficie sólido-líquido en la cual los microorganismos, enzimas, material orgánico y oxígeno son adsorbidos y se provee de las condiciones adecuadas para el desarrollo bacteriano. Lo anterior induce la aclimatación de los microorganismos y la transformación de los tóxicos a compuestos de bajo peso molecular que son fácilmente biodegradables.

El proceso biológico aerobio en lote acondicionado con carbón activado granular (Buitrón, García y Balzadúa, 1996) alimentado con una mezcla sintética de compuestos xenobióticos (mezcla de fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol al 25 % en peso de cada uno de ellos) como única fuente de carbono y energía, las eficiencias que obtuvieron fueron de hasta el 94 % como carbono orgánico total (COT) en la primera etapa de operación y mayores al 97% durante la última, con concentraciones que variaron de 50 hasta 200 mg/l dentro del reactor.

Los problemas de operación que presentó en este sistema fue la colonización microbiana en la superficie del carbón activado inutilizando su acción adsorbente. Además al trabajar con biomasa en suspensión la pérdida de biomasa fue más frecuente.

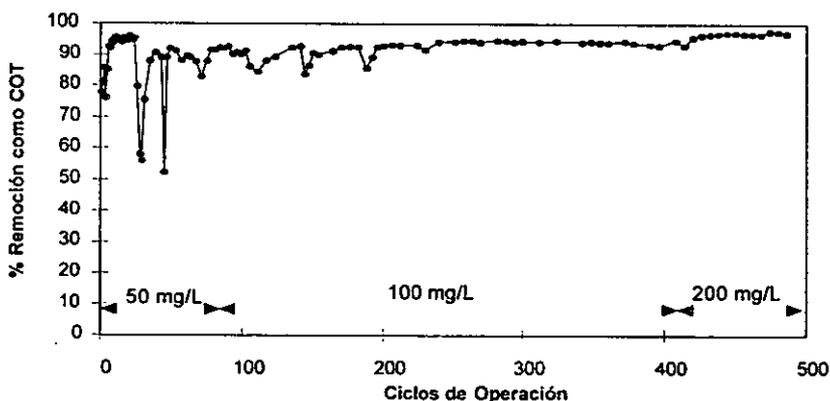


Fig. 1.4 Remoción del COT durante la operación del reactor acondicionado con CAG en función de los ciclos de operación

La ventaja que ofrece este sistema al operarlo en forma SBR es que las bacterias tienen mayor tiempo de contacto con los compuestos tóxicos y los compuestos no biodegradables son adsorbidos por el carbón activado. En un sistema de flujo continuo además de haber cierta dilución del material orgánico la dosificación de carbón activado debe ser constante aumentando costos de operación y reduciendo la eficiencia de remoción y no se pueden tratar concentraciones elevadas de compuestos orgánicos pues se provoca inhibición de los microorganismos.

Se observó además que con el fenómeno de bio-regeneración permite que la superficie del carbón activado se renueve constantemente.

1.1.2 Biofiltro discontinuo

Varios estudios acerca del tratamiento biológico de clorofenoles demuestran que se puede alcanzar la mineralización completa del material orgánico manteniendo bajos costos de operación al probar distintas estrategias. Algunas de ellas consisten en la utilización de reactores anaerobios o aerobios combinando la inmovilización de los microorganismos para que estos soporten los cambios bruscos en la concentración del influente.

La inmovilización de los microorganismos consisten en "atrapar" las células en el sustrato o en algún material polimérico que permita que se tengan altas concentraciones de microorganismos en el sistema. La ventajas que presenta la inmovilización bacteriana son (Characklis y Marshall, 1990):

- Incrementa la concentración de la biomasa
- Incrementa la velocidad de conversión del sustrato debido a la alta concentración de biomasa que hay en el sistema.
- Volumen de reactor pequeño.
- Reduce los choques de concentración
- Permite la eliminación de la material en suspensión

Varios estudios se han enfocado a la eliminación de compuestos tóxicos en aguas residuales usando la técnica de inmovilización. El material que utilizan para este fin es de diversos orígenes y la características en común es la porosidad.

Nevalainen et al., (1993) estudio la degradación de 2,4,6 triclorofenol en un reactor de lecho fluidizado, aerobio, empacado con celite y un área superficial se $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Después de 22 días de operación obtuvo una eficiencia promedio de degradación de 70% del triclorofenol.

Seigneur et al., (1993) operó un reactor aerobio de lecho fluidizado empacado con material de cerámica ($420 \text{ m}^2/\text{m}^3$) para la degradación de fenol, 2-sulfonato antraquinona de sodio. Se manejaron concentraciones del influente de hasta 1.2 g/l de fenol y 4.8 g/l del sulfonato. Se obtuvieron eficiencias de hasta 99% para el fenol y 90% para el sulfonato.

Puhakka y Kimmo (1992) usaron un reactor aerobio de lecho fluidizado y celite para la inmovilización celular. Usaron 2,4,6-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol y pentaclorofenol como única fuente de carbono y energía. Después de operar el reactor durante 315 días las eficiencias de degradación que obtuvieron fueron de 99.5% para el triclorofenol, 99.6% para el tetraclorofenol y 92.5% para el pentaclorofenol, con tiempos de retención hidráulica de 3-5h.

La operación un reactor discontinuo empacado con material volcánico (Buitrón y Ortiz, 1997) y alimentado con una mezcla sintética de compuestos orgánicos tóxicos (una mezcla de fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol al 25 % en peso de cada uno de ellos) sugiere una alternativa de tratamiento al mantener una alta concentración de biomasa en la superficie del empaque. Las eficiencias de remoción que se obtienen al usar este proceso de 93 % como Carbono Orgánico Total (COT) y 99 % como fenoles totales. Las concentraciones manejadas variaron de 67 hasta 400 mg/l en el influente.

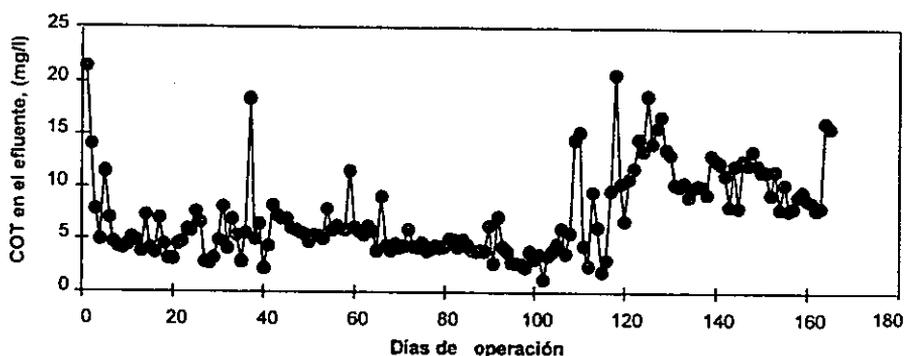


Fig. 1.5 Remoción de COT en función de los días de operación.

Los resultados obtenidos en diversos estudios señalan que se pueden obtener eficiencias de remoción de compuestos xenobióticos mayores al 98%. La ventaja de tener altas concentraciones de biomasa es la capacidad del sistema de soportar los repentinos choques de concentración, lo que permite que la concentración del influente pueda incrementarse paulatinamente sin dañar a los microorganismos.

1.1.3 Bio-regeneración

Al combinar un tratamiento biológico con carbón activado se provee de propiedades adecuadas en el sistema para una mayor remoción de los tóxicos. Un proceso de este tipo, además de la adsorción del CAG involucra tres fenómenos diferentes (Schultz y Keinath, 1984): mejora de la bioactividad, bio-regeneración de la superficie del CAG y la adsorción de los productos metabólicos finales.

La mejora de la bioactividad es la habilidad del CAG para incrementar la asimilación biológica de los compuestos orgánicos producido por un incremento en la concentración de los tóxicos en la superficie del CAG, mayor tiempo de contacto entre la biomasa y los compuestos adsorbidos, incremento de la concentración de oxígeno en la superficie del CAG, adsorción de los compuestos inhibitorios y la alteración de la población microbiana por la adsorción de bacterias no floculantes.

La bio-regeneración es el proceso en el cual los compuestos orgánicos adsorbidos pueden estar disponibles para la biodegradación, renovando la superficie del carbón activado, mejorando la calidad de la concentración del efluente y el tiempo de contacto entre el sustrato y los microorganismos (Jonge et al., 1996 A y B, Schultz y Keinath, 1984). Uno de los mecanismos básicos para que se lleve a cabo es la reversibilidad de la adsorción, asimilación bacteriana o un ataque enzimático directo. Una de las formas más comunes para cuantificar la bio-regeneración es midiendo la reversibilidad de adsorción del carbón activado por medio de isotermas de adsorción. Se señala que la reversibilidad de adsorción de compuestos orgánicos complejos esta limitada por que la mayoría de ellos son adsorbidos irreversiblemente.

De los compuestos orgánicos presentes en el efluente después del tratamiento biológico, son en su mayoría los compuestos metabólicos finales sintetizados por los microorganismos. La adsorción de una fracción significativa de estos compuestos mejora la biodegradación, siempre y

cuando la superficie del CAG y la concentración de los metabólicos finales se incrementa por medio de la adsorción. Sin embargo se ha encontrado que el CAG al adsorber estos compuestos se inutiliza su capacidad adsorbente poco a poco, que justifica que en algunos de los procesos biológicos que utilizan carbón activado la bio-regeneración sea incompleta.

Entonces la disminución en la concentración del influente al adicionar CAG en un sistema de tratamiento biológico, se debe a la combinación de un proceso simultáneo de adsorción y biodegradación, en el cual la adsorción de los compuestos en la superficie del CAG permite tener una concentración de sustrato adecuada para que los microorganismos pudieran llevar a cabo la biodegradación.

Se ha observado que al extender el tiempo de contacto entre el sustrato y el CAG se retarda la biodegradación, pues se favorece la conversión del sustrato original a los compuestos no biodegradables ocasionando un decaimiento en la actividad microbiana provocando que la bio-regeneración sea incompleta.

La importancia de éste fenómeno es la optimización de los costos de operación en el proceso de tratamiento. Se requiere de una menor dosificación de carbón activado, ya que los microorganismos renuevan su capacidad adsorbente alargando su duración de servicio en el proceso.

1.2 Isotermas de adsorción

El fenómeno de adsorción es un término técnico que se da cuando una fase sólida de gran superficie se expone a un volumen limitado de gas o de una solución y una cantidad importante del fluido queda "atrapado" en la superficie del sólido (Weber, 1979).

En el fenómeno de adsorción las fuerzas que retienen sustancias en la superficie del sólido se pueden clasificar en dos tipos: físicas y químicas.

En la adsorción física las fuerzas que intervienen son las de Van der Waals, por ejemplo en la licuefacción de gases. En la adsorción química en cambio la atracción entre las moléculas se deben a fuerzas coulombianas (iones de carga opuesta o formación de enlaces químicos). Es

importante notar que la entalpía de adsorción física es menor al de la adsorción química (algunos casos comparada con la entalpía de reacción).

La adsorción comúnmente se mide con el agotamiento de la sustancia adsorbida. La cantidad adsorbida esta en función de tres factores (Weber, 1979):

- a) La cantidad de adsorbente (fase sólida);
- b) Concentración inicial del adsorbato en la fase en contacto con la superficie;
- c) Temperatura

Entonces cuando cierta cantidad de adsorbato ha sido adsorbido por unidad de peso del adsorbente a determinada presión y temperatura y se ha alcanzado el equilibrio entre las fases se denomina isoterma de adsorción.

1.2.1 Modelos matemáticos para la representación de las isotermas de adsorción

Los más comúnmente usados son el modelo de Freundlich, Langmuir y BET para adsorción de un solo adsorbato.

1. Modelo de matemático de Freundlich:

La ecuación de Freundlich representa adecuadamente los datos experimentales en su forma lineal (Jonge et al., 1996B) de diversos compuestos (Kirk, 1963; Rodríguez, 1988).

La descripción matemática de la ecuación de Freundlich es la ecuación 1.4:

$$q_e = K_f C^{1/n} \quad 1.4$$

Donde

K_f = capacidad de sorción. Se considera como el valor fisicoquímico de la energía libre de adsorción; $K_f \propto RTn \ln(\exp(\Delta H/RT))$

n = intensidad de adsorción;

En la forma lineal (Fig. 1.6) la ecuación 1.5:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C \quad 1.5$$

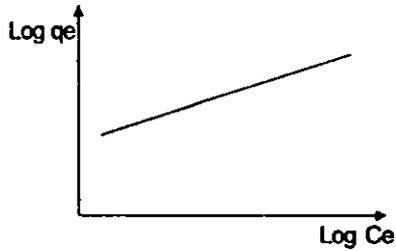


Fig. 1.6 Representación gráfica de la ecuación de Freundlich en su forma lineal.

Algunos autores consideran que con la ecuación de Freundlich se pueden asumir los siguientes fenómenos (Nelson y Maoyu, 1995):

- Completa ausencia de quimiadsorción y
- No hay asociación y disociación de las moléculas después de ser adsorbidas en la superficie.

De acuerdo con la ecuación de Freundlich la cantidad de adsorbato se incrementa indefinidamente cuando se aumenta la concentración o la presión. Además a concentraciones pequeñas de adsorbato la ecuación de Freundlich no es lineal.

2. Modelo de Langmuir.

Los postulados para su ecuación Langmuir (Nelson y Maoyu, 1995; Weber, 1979) son:

- No existen interacciones soluto-soluto en la superficie;
- Todos los sitios son igualmente probables;
- La superficie del adsorbente solo puede ser ocupada por una monocapa.

La ecuación 1.6 describe lo anterior:

$$q = \frac{(Q_0 b C)}{(1 + b C)} \quad 1.6$$

Donde

Q_0 = es el número de superficie activa y no es función de la temperatura.

B = constante de equilibrio, se relaciona con ΔH_{ads} y que además es función de la temperatura.

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right); \quad b_0 = \frac{N_0 \sigma t_0}{2 M_A R T^{1/2}}$$

3. Modelo de BET(Brunauer, Emmett y Teller):

Puede representarse por una isoterma de forma de S. Se basa en los mismos postulados de la ecuación de Langmuir para cada una de las capas, además que cada una de ellas no necesita completarse para que se formen las siguientes y la energía de adsorción es idéntica para cada una.

La expresión matemática que la representa es la ecuación 1.7:

$$q_e = \frac{BCQ^0}{(C_s - C)\{1 + (B - 1)(C_s - C)\}} \quad 1.7$$

Donde

C_s = concentración de saturación

C = concentración al equilibrio

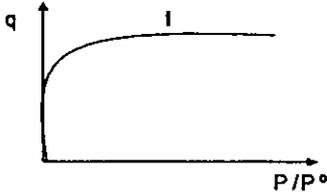
Q^0 = número de moles de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbato que forma una monocapa completa

q_e = moles de soluto adsorbidos por peso unitario de adsorbente

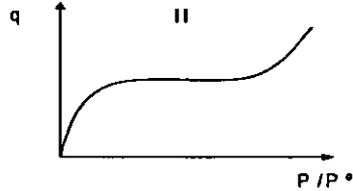
B = constante de interacción en la superficie.

1.2.2 Clasificación de las isotermas de adsorción

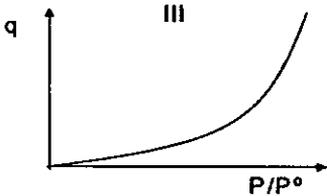
Algunos autores han clasificado las isotermas de adsorción según la naturaleza del sistema (Rodríguez, 1988) en cinco tipos:



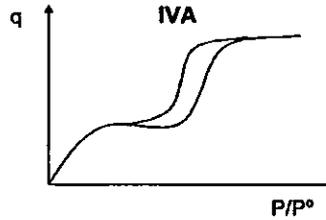
I. Regular en sólidos que tengan microporos y superficie relativamente pequeña.
Ejemplo carbón activado y zeolitas.



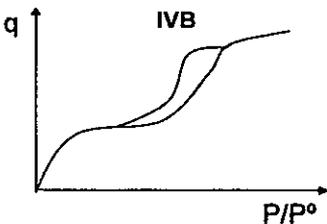
II. Normal para adsorbentes con muy poca porosidad, además de no presentar restricción en la formación de multicapas de adsorbato en la superficie del sólido.



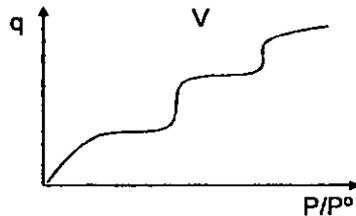
III. En esta isoterma el $\Delta H_{ads} \gg \Delta H_{liq}$ del adsorbato. Por ejemplo en la curva que se presenta en la adsorción de vapor de agua en carbón puro no poroso.



IVA. Su característica principal es el fenómeno que se presenta de histéresis que esta asociado con la condensación capilar y tiene en el adsorbente con mesoporo (tamaño de poro de entre 2nm a 50nm)



IVB. Obtenida comunmente para adsorbentes industriales con mesoporos.



V. Representa la formación de multicapas en la superficie no uniformemente porosas. Representa la capacidad de adsorción de cada capa que en un caso simple tiende a ser constante en dos o más capas. Ejemplo: isotermas obtenidas para argón y kriptón en polvo de grafito a la temperatura de nitrógeno líquido.

1.2.3 Aplicación de la teoría de adsorción al carbón activado

El carbón activado por sus características favorables tanto físicas como químicas se considera como el adsorbente ideal. Además de las ventajas económicas que ofrece en la utilización de éste en el tratamiento de aguas residuales, pues adsorbe materiales de la fase gas y de la fase líquida. Algunos relacionan esta capacidad por su estructura llena de microporos (Kirk, 1963).

Algunos autores (Stephen y Snoeyink, 1983) señalan que el fenómeno que predomina en el carbón activado usado en tratamiento de aguas es el de adsorción física. La presencia de oxígeno en el sistema hace que el carbón activado tome un carácter polar atrayendo a los solutos no polares y que el equilibrio se define como la distribución entre la fase líquida- sólida.

El carbón activado es usado ampliamente en el tratamiento de aguas por su habilidad de en adsorber olores, color y compuestos que el tratamiento biológico no puede eliminar.

Tres propiedades importantes del carbón activado describen por que se le considera que puede tener gran actividad biológica:

a) Porosidad, área superficial y superficie rugosa.

b) Capacidad adsorbente.

- Al retener mayor cantidad de compuestos en la superficie y poros permite que nutrientes, oxígeno y material orgánico que consumen las bacterias se "acumulen" temporalmente en él y así se promueve rápidamente la colonización por bacterias que llegan a consumir sustratos.
- Aumenta el tiempo de contacto entre la biomasa y las sustancias orgánicas adsorbidas (fenómeno de bioregeneración que se define como la regeneración del carbón activado por la acción de los microorganismos).
- Adsorción de bacterias que se adsorben de acuerdo al modelo de Langmuir

c) Cambio en la actividad de la superficie del carbón.

La presencia de una gran variedad de grupos funcionales sobre el carbón han demostrado que mejora la actividad microbiana. La gran actividad biológica sin un rápido crecimiento de bacterias no permitirían tener los siguientes beneficios:

- Gran eficiencia en la remoción de compuestos biodegradables
- Un período corto de acimatación
- Adsorción física del carbón activado que provee de un beneficio adicional en el tratamiento de aguas.

Para seleccionar el carbón activado adecuado en tratamiento biológico de aguas residuales se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Propiedades de apoyo biológico (tipos de microorganismos)
- Propiedades de su capacidad de adsorción
- Propiedades físicas (densidad, resistencia a la abrasión, dureza y efecto de reactividad con los productos químicos presentes en el agua).

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

2.1 Procedimiento experimental

Se estudio la degradación de una mezcla de fenoles (fenol , 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol al 25 % en peso cada uno de ellos) operando los reactores en forma discontinua biofiltro acondicionado con carbón activado granular (BF-CAG) y un biofiltro (BF) como testigo. Los dos reactores operaron en condiciones similares (Fig. 2.1). El estudio se dividió por etapas las cuales estuvieron gobernadas por la estabilidad alcanzada por el sistema BF-CAG (tabla 2.1).

Tabla 2.1. Condiciones de operación usadas durante el estudio.

Etapa	Procedimiento experimental	Condición de operación	Concentración del influente (mg/l)	Tiempo del ciclo (h)	Días de operación
I	Arranque y aclimatación del reactor como biofiltro empacado. Estabilidad del sistema. Estudios comparativos con el BF a partir del día 47 de operación.	1	67	24	0-36
		2	67	12	37-40
		3	133	24	41-51
		4	133	12	52-56
		5	133	6	57-68
		6	400	6	69-85
		7	400	24	86-90
		8	400	12	91-95
		9	400	6	96-105
II	Acondicionamiento del reactor con CAG LQ-900. Estabilidad del sistema.	10	400	6	106-108
		11	400	4	109-110
		12	400	24	111-116
III	Acondicionamiento del reactor con CAG LQ-1000. influencia del diseño del reactor (2° diseño) Estabilidad del sistema.	13	400	6	117-118
		14	600	6	119-127
		15	600	24	128-131
		16	600	4	132-146
IV	Acondicionamiento del reactor con CAG LQ-1000, estabilidad del sistema e influencia del diseño del reactor (1er diseño).	17	600	4	147-153
V	Acondicionamiento del reactor con CAG LQ-900, influencia en el volumen de empaque (3.5l BF-CAG y 6l BF) y estabilidad del sistema.	18	600	6	154-167

Etapa	Procedimiento experimental	Condición de operación	Concentración del influente (mg/l)	Tiempo del ciclo (h)	Días de operación
VI	Acondicionamiento del reactor con CAG LQ-900, cambio de tamaño de empaque y estabilidad del sistema.	19	600	6	168-179
		20	600	12	180-202
VII	Acondicionamiento con F-400 por medio de una columna de recirculación (volumen de empaque para BF-CAG 4l y 5.5l BF).	21	600	12	203-207
		22	600	6	208-217

Los reactores se operaron en forma de un proceso discontinuo secuencial (SBR), sistema que se caracteriza por estar orientado en función del tiempo. Cada ciclo en el reactor estuvo constituido por 4 períodos:

- Llenado con duración aproximada de 8 min. El volumen intercambiado fue del 75% del volumen útil del reactor
- Reacción con tiempo de duración variable y determinada de acuerdo con la cinética de degradación de compuestos tóxicos (variable entre 4 y 24 horas).
- Sedimentación, duración 20 min.
- Descarga con un tiempo de duración de 8 min.

Cada una de las fases se controlaron por medio de un programador electrónico del tiempo. La alimentación y la descarga se llevaron a cabo con la ayuda de bombas peristálticas.

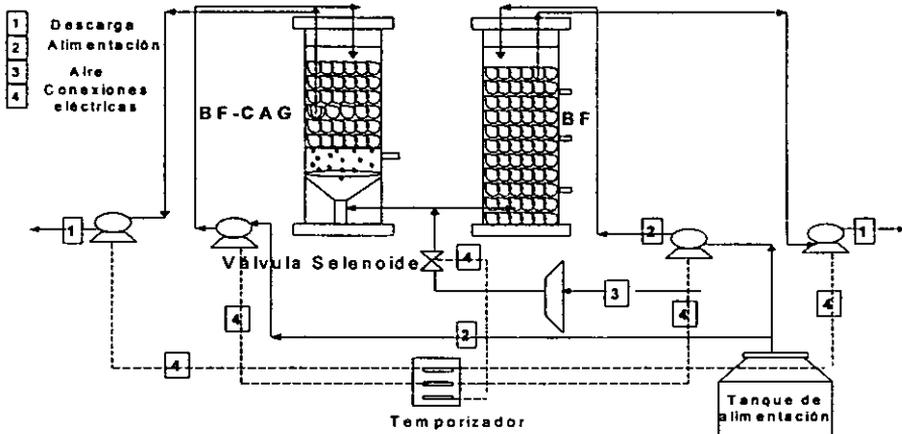


Fig.2.1 Esquema del sistema montado.

2.2 Características físicas del reactor (BF-CAG)

Diseño 1

El sistema consistió en una columna de 60 cm de largo y 15 cm de diámetro interno, con un volumen útil de reactor de 4.5l de líquido. El volumen destinado para el acondicionamiento con carbón activado fue de 2l. Enseguida se colocó una placa de acero inoxidable de 15 cm de diámetro con perforaciones de 3mm de diámetro, para soportar el empaque. El volumen del empaque fue de 4l del volumen total del reactor (7l). La aireación fue suministrada por medio de un difusor de forma cilíndrica que se colocó en la parte inferior de la columna (Fig.2.2.a)

Diseño 2

El sistema consistió en una columna de 60 cm de largo y 15 cm de diámetro interno, con un volumen útil de reactor de 4.5l de líquido. Enseguida se colocó una placa de acero inoxidable de 15 cm de diámetro con perforaciones de 3mm de diámetro, para soportar el empaque. El volumen del empaque fue de 4 l del volumen total del reactor (7l). La aireación fue suministrada por medio de un difusor de forma cilíndrica que se colocó en la parte inferior de la columna. El volumen destinado para el acondicionamiento con carbón activado fue de 2l y se colocó en la parte superior del reactor (Fig. 2.2.b).

Diseño 3

El sistema fue el mismo que el descrito en el diseño 1 pero el acondicionamiento con CAG se hizo por medio de una columna de recirculación. Esta recirculación consistía en una columna de 33.3 cm de largo un diámetro interno de 4.5 cm. Se colocó una placa de plástico de 4.5 cm de diámetro y perforaciones de 3 mm como soporte, además de una malla de plástico para evitar filtración del CAG. La altura de empaque de CAG fue de 13 cm. El volumen útil de la columna fue de 0.5l. El flujo que pasaba a través de ésta columna se regresaba al BF-CAG por medio de una bomba peristáltica. El tiempo de retención hidráulica de la columna fue de 22.5 min. El volumen útil de reactor de 4.5l de líquido. El volumen del empaque fue de 4l del volumen total del reactor (7l). La aireación fue suministrada por medio de un difusor de forma cilíndrica que se colocó en la parte inferior de la columna (Fig. 2.2.c).

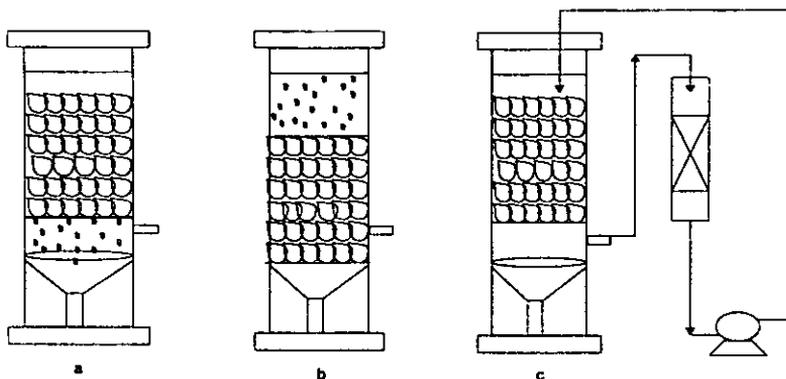


Fig. 2.2 Diferentes diseños del BF-CAG. (a diseño 1, b diseño 2 y c diseño3)

2.2.1 Características del empaque del BF-CAG

El reactor se empacó con material volcánico con las siguiente características:

Tabla 2.2. Características del empaque BF-CAG.

Característica	Valor
Porosidad de piedras	56 %
Peso específico	1.59 g/ml
Diámetro promedio de la piedra	1-1.5 cm

El volumen total de empaque fue de 4l de volumen total del reactor y la porosidad total del reactor fue de 0.575. Las pruebas antes mencionadas se realizaron según la norma ASTM.

2.3 Características físicas del reactor testigo (BF)

El sistema consistió en una columna de 60 cm de largo y 15 cm de diámetro interno, con un volumen útil de reactor de 4.2l de líquido. El volumen del empaque fue de 5.5l del volumen total del reactor (7l). La aireación fue suministrada por medio de un difusor en forma de espiral (Fig. 2.1). Se utilizó la misma fuente de carbono adicionada al BF-CAG.

2.3.1 Características del empaque del BF

El reactor se empacó con material volcánico con las siguientes características:

Tabla 2.3. Características de empaque del BF.

Característica	Valor
Porosidad de piedras	75 %
Peso específico	1.6 g/ml
Diámetro promedio de la piedra	2.5 cm

El volumen total de empaque fue de 5.5l de volumen total del reactor. Las pruebas antes mencionadas se realizaron según la norma ASTM.

2.4 Características del carbón activado usado

Los diferentes tipos de carbón activado granular usados fueron:

- CAG LQ-1000 (Chemtrade Inc.) diámetro de partícula 0.9-1.1mm
- CAG LQ-900 (Chemtrade Inc.) diámetro de partícula 1.5-1.7mm
- CAG F-400 (Filtrisorb) diámetro de partícula 0.55-0.75mm

Las diferentes cantidades de CAG adicionadas en cada una de las etapas fueron determinadas de acuerdo con los resultados de los estudios de adsorción realizados.

2.4.1 Características del influente e inóculo

La mezcla líquida alimentada al reactor consistió en fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol al 25% en peso cada uno de ellos, siendo esta la única fuente de carbono y energía adicionada al sistema. Las concentraciones que se manejaron fueron de 67 a 600 mg/l. La temperatura del influente se mantuvo entre 15-17°C.

Se agregaron además sales minerales en forma de nitrógeno, fósforo y oligoelementos (Stephen y Martin, 1988) con la concentración señalada en la tabla 2.2.

El inóculo utilizado fue lodo activado de la planta de tratamiento de aguas de Ciudad Universitaria con una concentración de sólidos suspendidos totales de 4.95 g/l y sólidos

suspendidos volátiles de 4.54 g/l (directamente de la planta). Se procuró que en el arranque del reactor la concentración de sólidos suspendidos totales estuviera cercana a 1.5 g/l.

Tabla 2.4 Soluciones de nutrientes utilizadas en el estudio.

Reactivo	Concentración de la solución (g/l)	Volumen adicionado a la mezcla de alimentación (ml)
KH ₂ PO ₄	8.5	3 por cada litro de mezcla
K ₂ HPO ₄	10.875	
NaHPO ₄ .7H ₂ O	25.152	
NH ₄ Cl	2.5	
MgSO ₄ .7H ₂ O	22.5	1 por cada 10 l de mezcla
CaCl ₂ .2H ₂ O	36.4	1 por cada 10 l de mezcla
FeCl ₃ .6H ₂ O	0.25	1 por cada 10 l de mezcla
MnCl ₂ .4H ₂ O	0.0353	1 por cada 10 l de mezcla
H ₃ BO ₄	0.0572	
ZnCl ₂	0.0203	
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0347	
EDTA	0.0555	
FeCl ₃ .6H ₂ O	0.0540	

2.5 Técnicas de análisis químico del efluente

Al efluente de los dos reactores se le practicaron los siguientes análisis químicos:

- *Determinación de fenoles totales.* Se uso el método de la 4-aminopiridina.

Consistió en la determinación de color de una solución acuosa con concentración remanente de la mezcla de fenoles (APHA, 1992). Las lecturas se realizaron con el espectrofotómetro HACH medidos a una longitud de onda de 510nm.

- *Carbono Orgánico Total (COT).* Expresa la cantidad de carbón oxidable presente en el efluente.

Se tomó una muestra de 10 ml del efluente, se filtró y acidificó con una gota de ácido fosfórico 1:5 para preservarla. Las muestras obtenidas se analizaron con la ayuda del analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-5050.

- **Absorbancia.** Para determinar la presencia del metabolito que al acumularse causa que el consorcio microbiano pueda inhibirse (Westemeir y Rehm, 1987).

Se usó una muestra de 10ml del efluente de los reactores, previamente filtrada. Las lecturas se realizaron con la ayuda del espectrofotómetro DU serie 650 Beckman leídos a una longitud de onda de 380nm.

- **Color.** Se usó para estudiar la eficiencia en la disminución del color presente en el efluente. Determinado con el espectrofotómetro HACH a una longitud de onda de 455nm.
- **Sólidos suspendidos totales y volátiles en el líquido (SST y SSV).** Determinadas según lo marca APHA 1992 para de medir la eficiencia de sedimentación del sistema discontinuo. Generalmente se hacen pruebas de SST cuando hay sedimentadores, cuando el filtrado es especial, para medir la transmitancia o medir la dispersión de la luz.
- **Sólidos volátiles de las piedras (SV).** Para cuantificar la biopelícula formada alrededor del empaque.

Se tomó una muestra significativa de empaque de los reactores (3 piedras de cada uno). Se registró el peso mojado de cada una de las muestras. Se secaron a 150°C durante 24h. Después se pasaron a la mufla de 550°C durante 30 min., 15 min. más en el horno y luego 15 min. en el desecador para registrar el peso final. La diferencia de pesos, entre el peso mojado y seco después de la mufla, dió el valor de SV.

2.5.1 Curvas de adsorción

A los diferentes tipos de carbón activado granular usado en el proceso de degradación, se le practicaron pruebas de adsorción. Se uso el método sugerido por la norma ASTM D-3860-89 para construir las curvas.

- Se peso determinada cantidad de CAG, previamente lavado con agua destilada y secado a 150°C durante un período de 24h antes de usarlo.

- Se agregaron las diferentes cantidades de CAG en vasos de precipitados que contenían una solución de fenoles a una concentración inicial conocida.
- Se agitó la solución por un período de dos horas.
- Al terminar el período de agitación se filtraron las muestras para hacer la determinación de la concentración remanente de mezcla fenoles.

El material utilizado fue el equipo de prueba de jarras, que consiste en seis agitadores mecánicos con sus respectivos vasos de precipitados y con velocidad controlada.

Para realizar los cálculos se utilizó la ecuación de Freundlich linearizada. Los datos requeridos fueron:

- La concentración inicial de la solución que se uso para la prueba (C_0).
- El volumen de la solución usada en la prueba (V).
- El peso en gramos de carbón activado para cada una de las pruebas (M).
- La concentración remanente de la solución (C_e).

La metodología de cálculo consistió en:

1. Calcular X/M para cada uno de los puntos con la ecuación 2.1 :

$$\frac{X}{M} = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad 2.1$$

2. Graficar $\log (X/M)$ vs $\log C_e$
3. Regresión líneal obtener el valor de las constantes de la ecuación 2.2 de Freundlich (K_f y n).

$$\log (X/M) = \log K_f + 1/n \log C_e \quad 2.2$$

CAPÍTULO 3

ARRANQUE Y ACLIMATACIÓN DEL REACTOR

La primera etapa de la experimentación correspondió a la aclimatación de los lodos activados. Este período dependió de la velocidad de crecimiento de los microorganismos responsables de la degradación.

Algunos estudios sugieren que durante la aclimatación ocurren diferentes fenómenos tales como los cambios enzimáticos, reproducción de los microorganismos, cambios genéticos, limitación en los nutrientes inorgánicos y toxicidad (Buitrón y Capdeville, 1995). En ellos llevan a cabo los cambios genéticos y morfológicos de los microorganismos para la adaptación a la presencia del nuevo sustrato.

Los nutrientes inorgánicos durante el período de aclimatación como fosfato y nitrógeno provee de las condiciones adecuadas para que los microorganismos puedan reproducirse con mayor facilidad y puedan mineralizar los compuestos químicos presentes (Stephen y Martin, 1988).

Se propuso una política de operación durante este período de modo que los microorganismos pudieran soportar los choques de concentración del influente y no existieran problemas de inhibición. Para lograrlo se incremento gradualmente la concentración de tóxicos hasta alcanzar la estabilidad es decir que el valor en la concentración como fenoles totales y COT sin grandes variaciones.

3.1 Arranque del BF-CAG como biofiltro empacado

Al arranque del BF-CAG se procuró que la concentración del inóculo fuese de 1500mg/l de SSV. Durante esta etapa el reactor aún no se acondicionaba con CAG comenzaba apenas la adaptación al nuevo sustrato y la adhesión de biomasa al empaque. La concentración de clorofenoles en primer ciclo de operación fue de 67 mg/l y ciclos de 24h.

La figura 3.1 presenta la evolución en la degradación del COT en el efluente. Los incrementos que se observan, principalmente el día 2 de operación, se explican como la cuantificación de la materia celular muerta producto del inadaptación de los microorganismos a la adición del nuevo sustrato. Se observa que después de 16 días de operación se alcanzó una eficiencia de remoción del 90 % como COT.

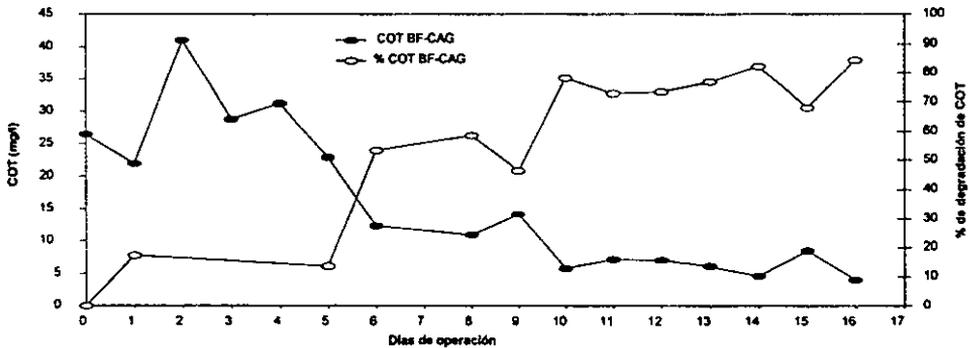


Fig. 3.1 Evolución del COT durante el período de aclimatación.

La degradación como fenoles totales alcanzó una remoción mayor al 90% el día 6 de operación (Fig.3.2).

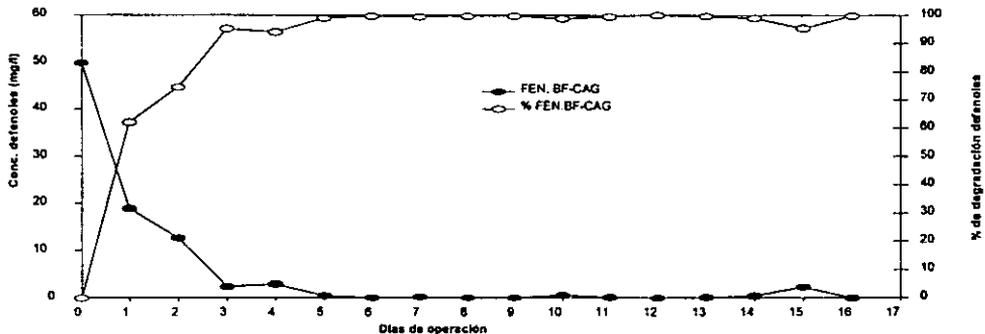


Fig. 3.2 Evolución de la degradación de la mezcla de fenoles en la etapa de aclimatación.

3.1.1 Adsorción de fenoles sobre el tezontle

Para estimar los miligramos de mezcla de fenoles adsorbidos por la superficie del empaque, se realizó un estudio de adsorción. Se obtuvo un valor para la constante K_f de la ecuación de Freundlich de $4.5 \cdot 10^{-28}$ mg adsorbidos por gramo de tezontle (Fig. 3.3). La cantidad promedio adsorbida en los primeros 9 días de operación fue de 0.043 miligramos de mezcla de fenoles por gramo total de piedras, o bien 41.5 mg de fenoles, cuando la cantidad de fenoles adicionados al sistema fue de 2025 mg en esos nueve días. Así el porcentaje de fenoles adsorbidos por el empaque fue de 2% en 9 días. Lo anterior demuestra que la degradación del material orgánico, por la acción de los microorganismos en los primeros días de operación del reactor, fue 98%, descartándose que el empaque haya adsorbido los clorofenoles, ya que su superficie quedó saturada desde el primer ciclo de operación.

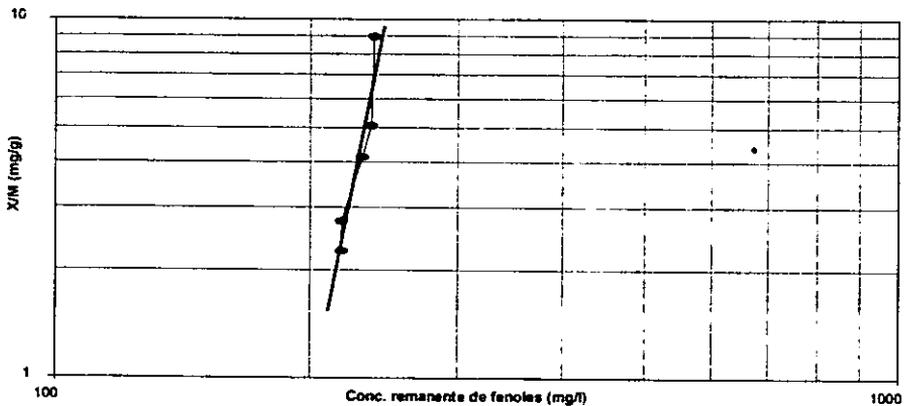


Fig.3.3 Curva de adsorción del tezontle, empaque utilizado en los reactores.

Como se observa en la figura 3.2 se alcanzó una eficiencia de remoción del 94.8% como fenoles totales durante los 16 días de aclimatación. La degradación del COT solo alcanzó el 69.4% en este período.

La explicación que algunos autores dan a este retardo en la degradación (período de latencia) son los cambios fisiológicos y metabólicos que sufren los microorganismos (Chung y Walter, 1986), que puede registrarse como los inesperados incrementos en la concentración,

en este caso como COT. Para reducir éste fenómeno se sugirió que al mantener una alta concentración de material celular, la concentración del sustrato alimentado no causaría problemas de inhibición. Para asegurar estos dos requerimientos se mantuvo hasta el día 36 de operación la concentración de 67mg/l de mezcla de fenoles en el influente.

El arranque y aclimatación del BF tuvo una evolución muy similar al BF-CAG (Buitrón y Ortiz, 1997). El inóculo utilizado fueron lodos activados de la planta de Ciudad Universitaria y se procuro tener una concentración de SSV de 1500mg/l en el arranque del reactor. Se alimentó una mezcla de fenoles de 67 mg/l y ciclos de 24h.

Durante un período de 16 días se alcanzo un 90% de degradación del COT (Fig. 3.4). La estabilización del sistema permitió que se fuera incrementando la concentración de la mezcla de alimentación y reduciendo paulatinamente el tiempo de reacción. Durante el período de aclimatación del BF-CAG el BF se mantuvo a 133mg/l de mezcla de fenoles y ciclos de 24h.

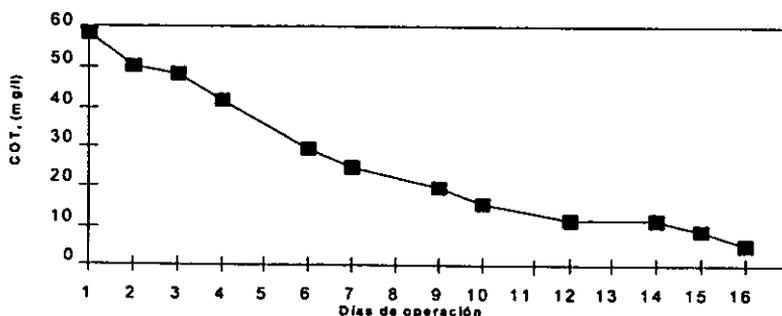


Fig.3.4 Evolución del COT durante el período de aclimatación del BF.

3.1.2 Cinética de degradación en la etapa de aclimatación

Después de los 16 días de aclimatación y haber dejado pasar 3 semanas en la que el reactor operó con ciclos de 24h. Se realizó una cinética para observar la evolución del reactor, con el fin de estimar el tiempo aproximado de degradación y así poder disminuir el tiempo del ciclo. Los resultados se muestran en la Fig.3.5.

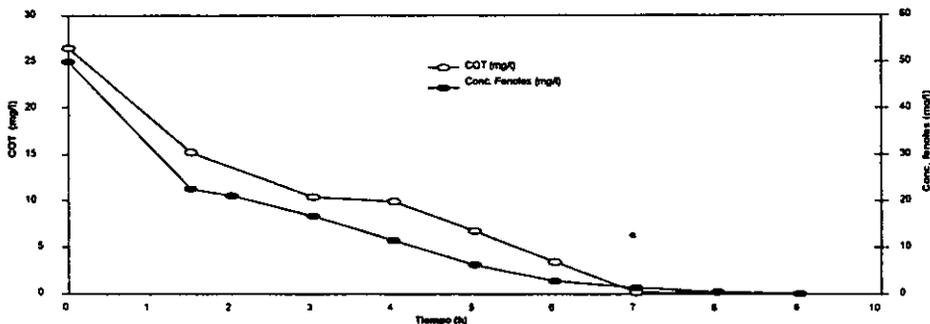


Fig.3.5. Cinética de degradación del BF-CAG. Día 35 de operación.

La degradación del material orgánico se llevó a cabo en un período de 7h. La concentración de la mezcla de fenoles disminuyó rápidamente y en 6h los microorganismos concluían la degradación. La cantidad de COT tendió a disminuir lentamente y después de 7h se completaba la degradación. Se decidió entonces reducir el tiempo de reacción a 12h para dar oportunidad a las bacterias para que siguieran desarrollándose adecuadamente y tener una alta concentración de biomasa. La concentración del influente se mantuvo, en 67mg/l, hasta el día 40.

3.2 Estabilidad del sistema en el período de arranque

Después del período de aclimatación y del tiempo en el que se indujo al sistema BF-CAG a mantener una alta concentración de biomasa (22.5 g SV total), se fue incrementando la carga orgánica aplicada y reduciendo paulatinamente los tiempos de reacción de acuerdo con la evolución en la degradación.

La figura 3.6 muestra los primeros 105 días de operación del reactor BF-CAG y el comienzo de los estudios comparativos con el BF (día 47). Se señalan los cambios en el tiempo de reacción y los incrementos en la concentración del influente.

Se observa que a concentraciones de 67 y 133 mg/l no hay diferencias significativas en la degradación de fenoles totales en cualquiera de los dos sistemas. Conforme se hacían más drásticas las condiciones de operación (ciclos de 6h y concentración de 400mg/l) el BF-CAG requería un tiempo de recuperación mayor al del BF (alrededor de 5 días).

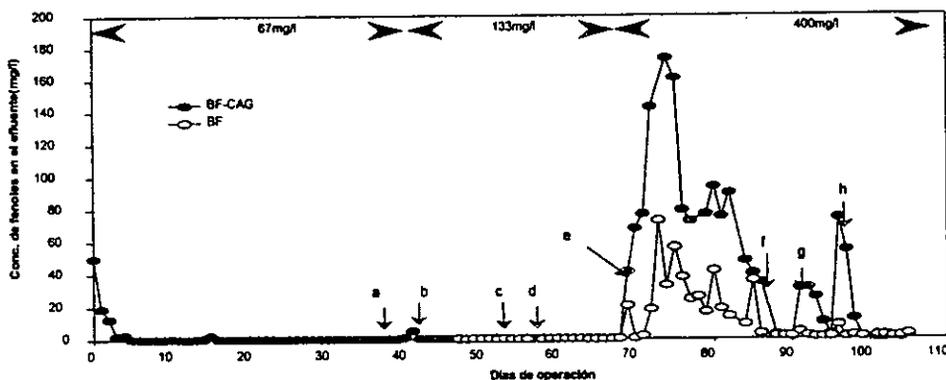


Fig. 3.6 Evolución degradación de fenoles. Etapa I. (b y f ciclos 24h; a, c y g 12h; d, e y h 6h)

En el punto b, por ejemplo, se aprecia que la concentración de fenoles a la salida de reactor aumenta, y se consideró como un incremento insignificante pues la recuperación del BF-CAG se alcanzó al día siguiente. Los puntos a, b, c y d indican que durante esta etapa de experimentación se había conseguido aumentar la cantidad de biomasa capaz de degradar los tóxicos y por lo tanto la eficiencia de degradación se vio incrementada. Sin embargo, en el punto e (que indica ciclos de 6h y concentración de 400 mg/l), la recuperación del sistema no se alcanzó en las dos semanas que se operó bajo éstas condiciones, por lo que se recurrió a aumentar el tiempo de reacción (24h y luego a 12h). Así, la estabilidad del reactor se alcanzó en tan solo 3 días. Se observó además que durante el período señalado en la figura como el punto e, la eficiencia de degradación del BF-CAG disminuyó drásticamente. El BF también tuvo un decremento en la degradación de fenoles pero se recuperó más rápidamente debido a la alta concentración de biomasa presente en ese sistema BF (23.54 g de SV total).

La degradación del COT (figura 3.7) tiene un comportamiento muy similar a la evolución de degradación fenoles totales. El punto e indica el aumento de concentración a 400 mg/l y ciclos de 6h; a partir de este punto se nota el aumento en la concentración del COT en el efluente que rompe la estabilidad alcanzada por el sistema en los 68 días anteriores. Sin embargo, la estabilidad se recupera después de operar el sistema a condiciones menos rígidas.

La eficiencia promedio alcanzada por el sistema BF-CAG durante estos 105 días de operación fue de 97.4% de mezcla de fenoles sin los puntos en que la eficiencia baja drásticamente y 82% de COT.

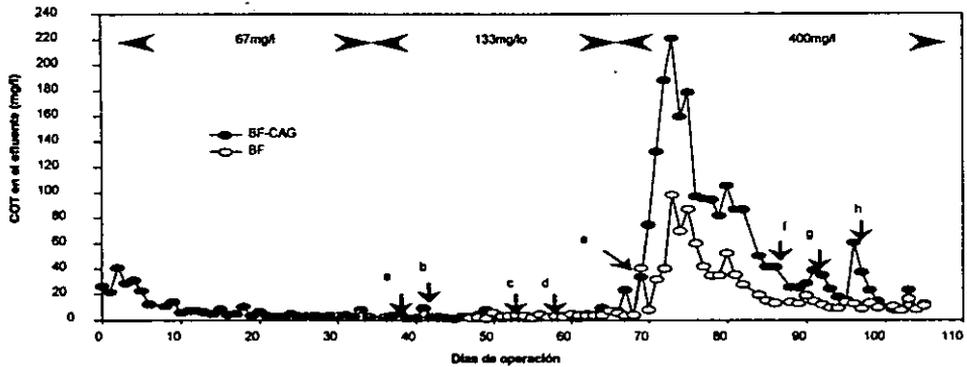


Fig. 3.7 Evolución del COT. Etapa I. (b y f ciclos 24h; a, c y g ciclos 12h; d, e y h ciclos 6h)

El día 70 de operación, el efluente de los dos reactores se tiñó de un color amarillo verdoso, coincidiendo con el aumento de concentración y la reducción del tiempo de reacción en el sistema (punto e de la Fig. 3.5 y 3.6). Según lo señala el estudio realizado por Westemeier y Rehm (1987) se debe a la acumulación del 5-cloro 2-ácido hidroximucónico, que ocasiona un decaimiento en la actividad microbiana. Por su coloración este metabolito fue detectado a una longitud de onda de 380 nm. Se dio seguimiento de este parámetro para el control de la actividad microbiana (Fig. 3.8).

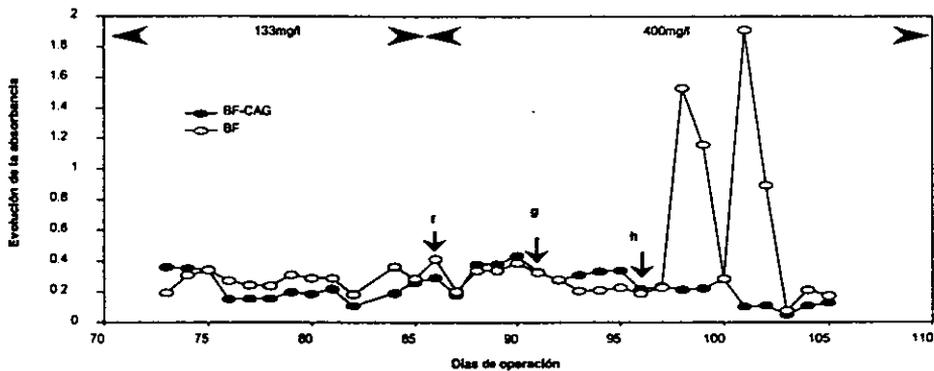


Fig. 3.8 Evolución de la absorbancia. Etapa I. (f ciclos 24h; g ciclos 12h; h ciclos 6h)

La evolución que presentaron los reactores durante esta etapa indicaba que los microorganismos no sufrieron una pérdida significativa en su actividad microbiana, aunque el color del efluente de los dos sistemas aumentó considerablemente. El valor de la absorbancia se mantuvo en 0.28 para el BF-CAG y 0.51 para el BF durante esta etapa. Sin embargo, se observa de la figura 3.8 que a partir del punto h la absorbancia del BF se incrementa drásticamente recuperando un valor estable después de 7 días de operación. Lo anterior señala que al mantener una concentración de biomasa mayor en el sistema BF, tiene una tendencia mayor a sufrir un decremento en la actividad microbiana.

Para estudiar la estabilidad de la biopelícula formada alrededor del empaque de los reactores, se midieron los SST en el efluente a partir del día 70 de operación (Fig.3.9).

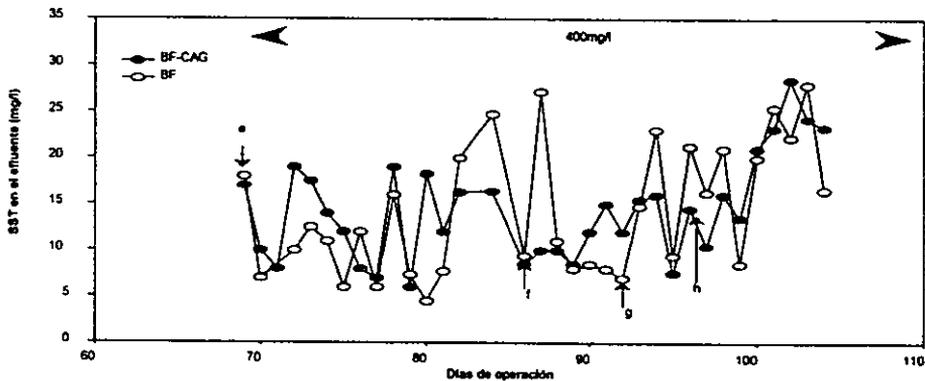


Fig. 3.9 Evolución de los SST en el efluente. Etapa I. (f ciclos 24h; g ciclos 12h; e, h ciclos 6h)

La pérdida de biomasa producida por los cambios en las condiciones de operación en el sistema BF-CAG no tuvo cambios significativos comparado con el sistema BF durante esta etapa de operación. La concentración de los SST en este período estaba en un valor no mayor a 14.26 mg/l para el BF-CAG y 16.27 mg/l para el BF.

Se observa que al cambiar la condición de operación (puntos f, g y h) se produjeron pérdidas de biomasa, principalmente para el BF. La recuperación de éste sistema se alcanzó después de 2 días en los se estabilizó.

3.3 Estudios comparativos con el reactor testigo

En la tabla 3.1 presenta los estudios comparativos de los dos sistemas etapa I de experimentación. En esta etapa se aplicaron las mismas condiciones de operación a los dos reactores (excepto en el tamaño de empaque) pues aún no se acondicionaba el BF-CAG con carbón activado.

La degradación de fenoles totales osciló entre 97-99% y como COT entre 90-92% en las primeras cinco condiciones de operación aplicadas. Lo anterior indicó que el BF-CAG tuvo una adecuada política de operación que logró igualar en algunos casos, la capacidad de degradación del BF aún cuando el nuevo sistema operado se retrasaba un poco en recuperarse de algunas condiciones de operación (por ejemplo en la condición de operación 6).

La máxima carga orgánica aplicada en esta etapa fue de 2.43 kgDQO/m³-d (Fig. 3.10). La carga orgánica máxima eliminada en función del área superficial de empaque fue de 3.04 gDQO/m²-d para el BF-CAG en la condición 9 de operación y 0.51 gDQO/m²-d para el BF (Fig. 3.11). A pesar de que la superficie disponible del empaque del BF-CAG (8362cm²) era menor que para el caso del BF (15665 cm²) el decaimiento en la actividad microbiana fue menor para el primero. Esta afirmación se comprueba con los valores presentados de la absorbancia del BF-CAG, los cuales tuvieron una menor acumulación del 5-cloro 2-ácido hidroximucónico a comparación con el sistema BF. La concentración de SST en el efluente en la mayor parte de esta etapa fue menor a 20 mg/l en los dos sistemas.

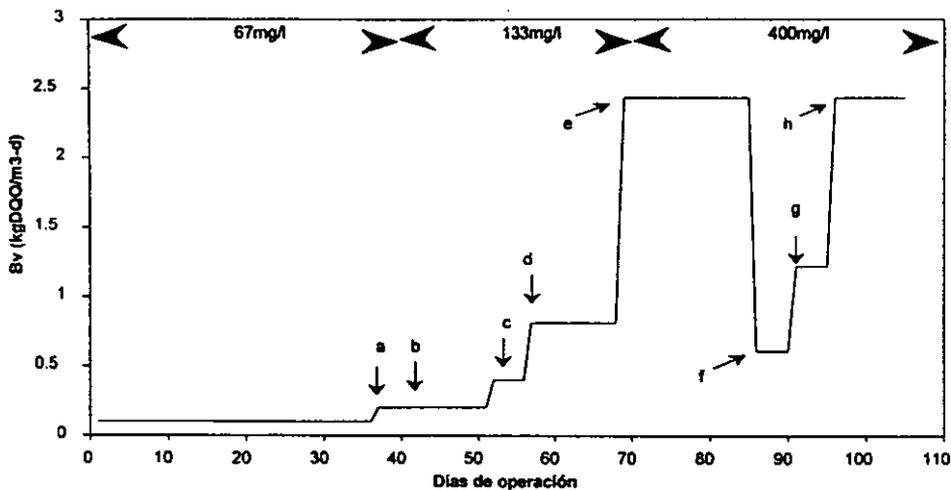


Fig. 3.10 Carga orgánica aplicada. (b y f ciclos 24h; a, c y g ciclos 12h; d y h ciclos 6h)

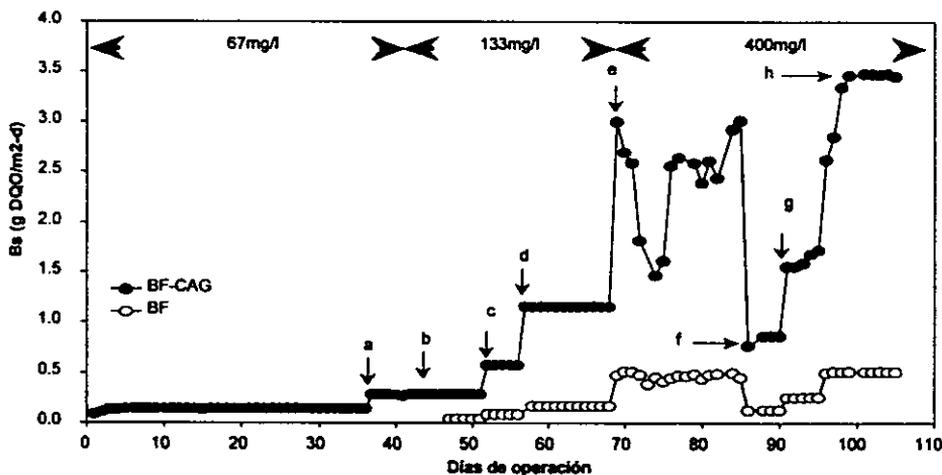


Fig. 3.11 Carga orgánica eliminada en función del área superficial del empaque. (b y f ciclos 24h; a, c y g ciclos 12h; d, e y h ciclos 6h)

A pesar de que la recuperación del BF-CAG fue lenta (como degradación de COT), los estudios comparativos no difieren de uno y otro reactor.

Tabla 3.1. Estudios comparativos del BF-CAG y BF en la etapa I

Condición de operación	%de degradación de fenoles BF-CAG	%de degradación de fenoles BF	% COT BF-CAG	% COT BF	Absorbancia BF-CAG	Absorbancia BF
1	80.9 ± 26.7		54.1 ± 52			
2	98.8 ± 1.5		89.01 ± 3.8			
3	97.4 ± 3.4	99.7 ± 0.02	89.2 ± 10.5	95.2 ± 1.74		
4	98.6 ± 0.14	99.96 ± 0.05	95.4 ± 0.74	92.6 ± 1.72		
5	98.8 ± 0.08	99.9 ± 0.2	94.3 ± 0.9	93.7 ± 2.2		
6	86.3 ± 0.24	90.6 ± 3.7	76.2 ± 3.6	82.5 ± 11.4	0.262 ± 0.07	0.286 ± 0.06
7	93.9 ± 7.9	99.2 ± 0.4	77.9 ± 5.8	89.9 ± 2.5	0.364 ± 0.10	0.401 ± 0.02
8	94.3 ± 6.7	99.08 ± 0.7	82.9 ± 10.5	91.1 ± 0.3	0.336 ± 0.01	0.278 ± 0.07
9	87.2 ± 17	98.2 ± 1.3	76.9 ± 21.5	92.5 ± 0.8	0.173 ± 0.06	1.824 ± 0.01

Condición de operación	Bv aplic. (kgDQO/m ³ -d)	Bs BF-CAG (gDQO/m ² -d)	Bs BF (gDQO/m ² -d)	SST en el efluente (mg/l) BF-CAG	SST en el efluente (mg/l) BF
1	0.10	0.21 ± 0.043			
2	0.20	0.29 ± 0.004			
3	0.20	0.28 ± 0.01	0.04 ± 1E-5		
4	0.41	0.58 ± 0.001	0.09 ± 4E-5		
5	0.81	1.16 ± 0.001	0.17 ± 1E-4		
6	2.43	3.01 ± 0.01	0.47 ± 0.021	10 ± 5	7 ± 6
7	0.61	0.82 ± 0.07	0.13 ± 5E-4	12 ± 5	9 ± 0.6
8	1.22	1.64 ± 0.12	0.27 ± 0.002	12 ± 6	8 ± 1
9	2.43	3.04 ± 0.59	0.51 ± 0.01	19 ± 6	19 ± 3

De la etapa I de experimentación se observó lo siguiente:

- La eficiencia en la degradación como fenoles en la etapa de aclimatación fue del 98%. La adsorción del empaque fue insignificante (2% en 9 días).
- El sistema BF-CAG degradó la mayor cantidad de material orgánico cuando las condiciones de operación iban incrementándose poco a poco y se permitía que se alcanzara estabilidad.
- El incremento en la superficie activa del empaque permitió que la concentración de la biomasa fuera de la misma magnitud que el reactor testigo (22.3 g de biomasa del BF-CAG contra 23.5 g de biomasa del BF). Lo anterior / mejoró la cantidad de carga orgánica eliminada por centímetro cuadrado de empaque.

CAPÍTULO 4

OPERACIÓN DEL BIOFILTRO DISCONTINUO ACONDICIONADO CON CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

Las subsecuentes etapas experimentales corresponden al acondicionamiento del biofiltro discontinuo (BF-CAG) con tres diferentes tipos de CAG, para estudiar la eficiencia de degradación de la mezcla de fenoles. Cada una de las etapas dependieron de la estabilidad alcanzada por el sistema. El diseño del reactor en algunas de las etapas fue un factor determinante para finalizar cada una de ellas, con el propósito de evitar saturación de la superficie del CAG con los microorganismos presentes en el proceso, inutilizando su capacidad adsorbente.

Los estudios de adsorción realizados a diversos tipos de compuestos orgánicos presentes en el agua, señalan que uno de los modelos matemáticos comúnmente utilizados para describir datos experimentales y dar una adecuada interpretación de los resultados, es la ecuación de Freundlich en su forma lineal (Nelson y Yang, 1995, Mehta y Flora, 1997). Estos estudios de adsorción permiten conocer la capacidad adsorbente del CAG, por medio de las constantes de K_f y $1/n$. Estos valores proveen la información necesaria para el proceso, por ejemplo, la cantidad de compuesto objetivo que puede ser adsorbido por la superficie del CAG y el momento en que es necesario la renovación del adsorbente o en la cual comienza actuar el fenómeno de bio-regeneración.

El fenómeno de bio-regeneración en estas etapas, fue determinado por medio de estudios de adsorción y desorción practicado a los CAG utilizados durante el proceso.

4.1 Estudios de adsorción y especificaciones de los diferentes tipos de CAG

En la mayoría de los procesos en los que se emplea CAG es necesario conocer las características físicas y de adsorción para determinar si un proceso de tratamiento de aguas que contiene materiales tóxicos no se alteren sus características físicas o bien la concentración que se desee tratar pueda ser una limitante para el proceso de adsorción.

Para evaluar los parámetros de la ecuación de Freundlich (K_f y $1/n$) se construyeron las curvas de adsorción a los diferentes tipos de CAG utilizados en este estudio. Usando una concentración conocida de mezcla de fenoles y una cantidad variable de CAG se obtuvieron las constantes de la ecuación de Freundlich.

Las diferencias que presentan los diferentes tipos de CAG utilizados en el estudio son el diámetro de partícula y el origen. Se encontró que la capacidad de adsorción de dos de ellos (LQ-1000 y LQ-900) presentan constantes de la ecuación de Freundlich similares pues tienen el mismo origen. La tabla 4.1 presenta las especificaciones de los diferentes tipos de CAG usados en el estudio.

Tabla 4.1 Especificaciones del CAG usados. Fuente Carbochem, hojas técnicas.

Característica	F-400	LQ-1000	LQ-900
Origen	Vegetal	Mineral	Mineral
No. de melaza	230 mín.	200 mín.	200 mín.
Índice de yodo (mg/g)	1000	1000	900
Humedad(% saturación)	2 máx.	3 máx.	5 máx.
No. de abrasión	75 mín.	75 mín.	75 mín.
Diám. de partícula (mm)	0.55-0.75	0.9-1.1	1.5-1.7
Coef. de uniformidad	1.9 máx.	1.8 máx.	1.9 máx.
Activación	Térmica	Térmica	Térmica

La cantidad de CAG adicionada en cada una de la etapas se calculó de acuerdo con los resultados obtenidos de las constantes determinada para la ecuación de Freundlich. Se adicionó la cantidad necesaria de carbón para obtener una concentración al equilibrio de 10 mg/l, de esta manera, los microorganismos siempre estarían en presencia de sustrato. El volumen útil del reactor BF-CAG varió de acuerdo con la etapa considerada, entre 2l y 4.5l.

4.1.1 Curva de adsorción F-400

La temperatura de la solución se mantuvo constante entre $15 \pm 0.5^\circ\text{C}$. La presión de experimentación fue de 0.77 atm (2300m sobre el nivel del mar).

Compuesto: Mezcla de fenoles (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol al 25% en peso cada uno)

Estructura:

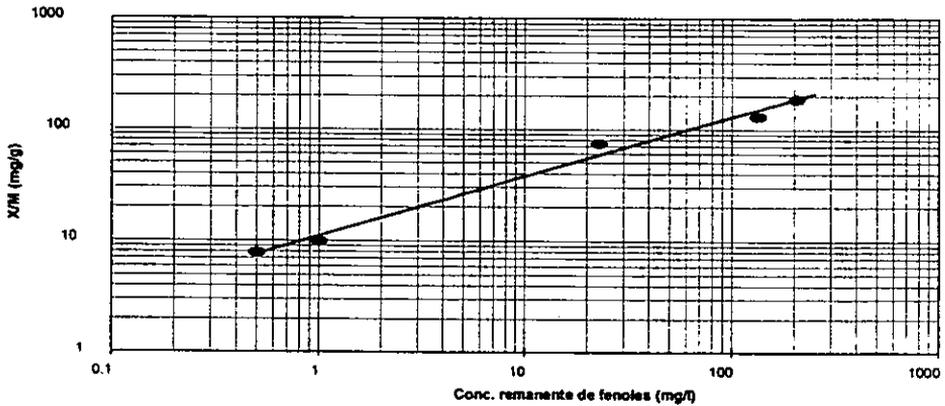
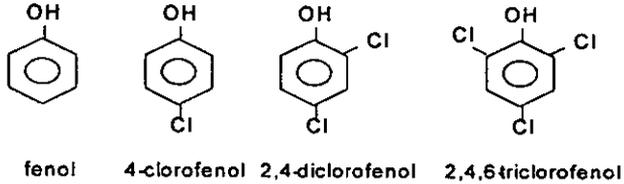


Fig. 4.1 Curva de adsorción F-400

Tabla 4.2 Resultados de los estudios de adsorción F-400

Parámetros de la ec. de Freundlich	Valor
Co (mg/l) conc. de la prueba	396
K _f (mg/g)	11.11
1/n	0.53
Coef. de correlación (r)	0.99
X/M si Co= 10 mg/l	37.70
M (g)	10

4.1.2 Curva de adsorción LQ-1000

La temperatura de la solución se mantuvo constante entre $15 \pm 0.5^\circ\text{C}$. La presión de experimentación fue de 0.77 atm (2300m sobre el nivel del mar).

Compuesto: Mezcla de fenoles (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol al 25% en peso cada uno)

Estructura:

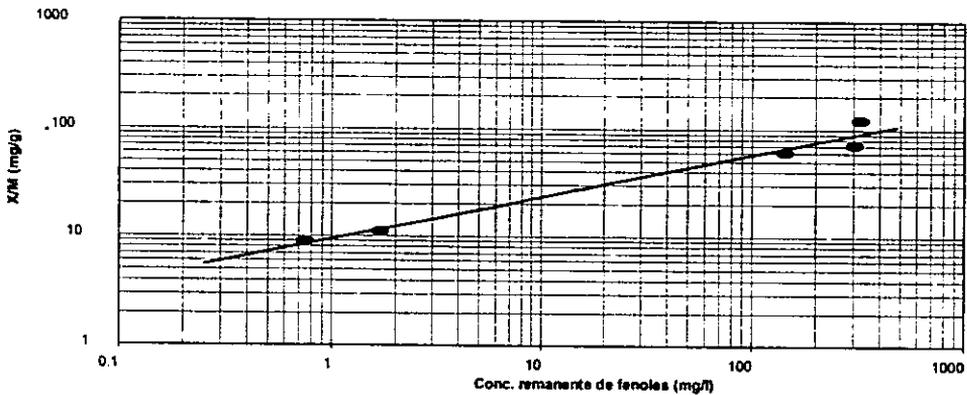
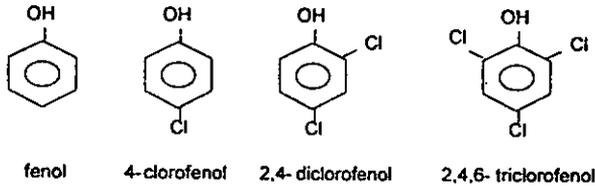


Fig. 4.2 Curva de adsorción LQ-1000

Tabla 4.3 Resultados de los estudios de adsorción LQ-1000

Parámetros de la ec. de Freundlich	Valor
C_o (mg/l) conc. de la prueba	448
K_f (mg/g)	9.50
$1/n$	0.40
Coef. de correlación (r)	0.99
X/M si $C_o = 10$ mg/l	23.30
M (g)	19

4.1.3 Curva de adsorción LQ-900

La temperatura de la solución se mantuvo constante entre $15 \pm 0.5^\circ\text{C}$. La presión de experimentación fue de 0.77 atm (2300m sobre el nivel del mar).

Compuesto: Mezcla de fenoles (fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol al 25% en peso cada uno)

Estructura:

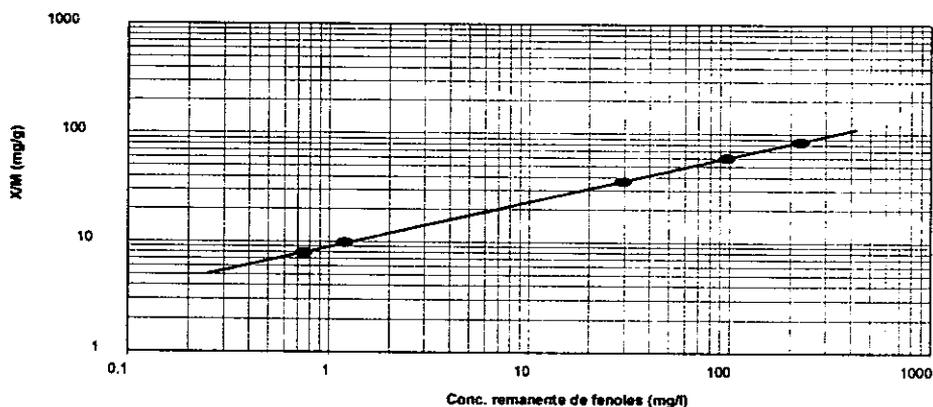
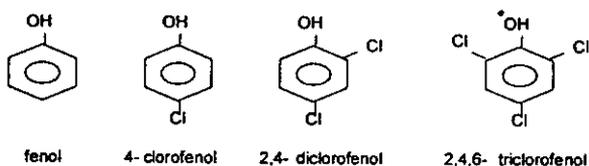


Fig. 4.3 Curva de adsorción LQ-900

Tabla 4.4 Resultados de los estudios de adsorción LQ-900

Parámetros de la ec. de Freundlich	Valor
Co (mg/l) conc. de la prueba	396
K_f (mg/g)	9
$1/n$	0.41
Coef. de correlación (r)	0.99
X/M si Co= 10 mg/l	23.2
M (g)	17

4.2 Etapa II Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-900

En esta etapa se adicionó el CAG LQ-900 al BF-CAG, con ciclos de reacción de 6h y concentración de fenoles dentro del reactor de 300mg/l. Este acondicionamiento se hizo utilizando el primer diseño del reactor descrito en el Capítulo 2. La cantidad de CAG agregada fue de 20 g de CAG, considerando un volumen de líquido de 2l de acuerdo con el diseño del reactor.

En las figuras 4.4 a 4.7 muestran los 11 días de operación de los reactores BF-CAG y BF en la etapa II, en la que se señalan los puntos a y b, los cuales representan (a) cambio a ciclos de 4h con CAG LQ-900 y (b) cambio a ciclos de 24h y operación del BF-CAG sin CAG, debido a la filtración de este a la zona de empaque del reactor.

La figura 4.4 muestra la evolución de degradación de clorofenoles. Se observa que desde el primer día de operación con CAG el sistema BF-CAG presentó una eficiencia de remoción mayor que en el sistema BF

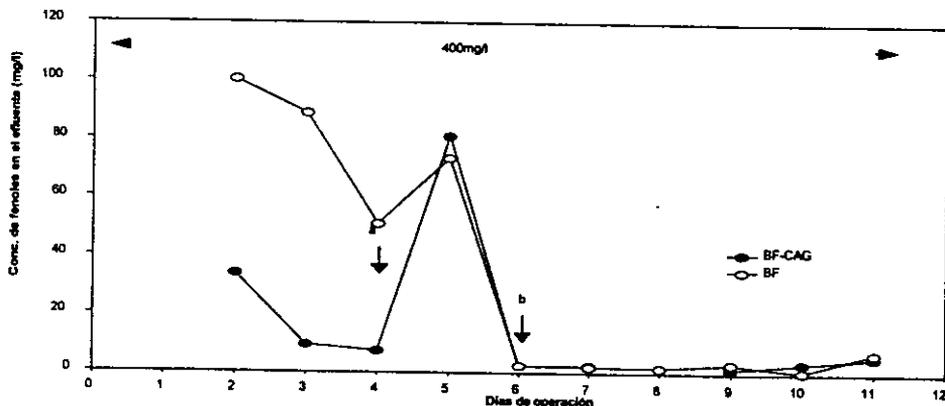


Fig. 4.4 Evolución de degradación de fenoles en la etapa II. (a ciclos 4h y b ciclos de 24h)

Al tercer día de operación el sistema BF-CAG ya había alcanzado una eficiencia de remoción mayor al 95%, mientras el sistema BF no llegaba al 80%. Se observa además que al tercer día la concentración remanente de fenoles es de 9.5 mg/l, concentración propuesta en el estudio de adsorción para determinar la cantidad de CAG para el acondicionamiento del reactor (10mg/l). Se decidió disminuir las duración de los ciclos de reacción a 4h al alcanzarse la estabilidad en el

sistema BF-CAG (punto a Fig. 4.4). Se observa que como consecuencia de la reducción del tiempo de ciclo la concentración de los clorofenoles en el efluente aumenta, bajando la eficiencia del BF-CAG hasta el 73% y 76% para el BF, pero el sistema se recupera al día siguiente.

La remoción de COT presenta un evolución muy similar a la evolución de la mezcla de fenoles. En los primeros 3 días de operación la eficiencia de remoción alcanzó el 90% para el sistema BF-CAG, y 71% para el BF. Al reducir el tiempo del ciclo a 4h (punto a Fig. 4.5) contrariamente a la evolución de la mezcla de fenoles, el sistema BF mejora la degradación del COT, debido a que la concentración de los SSV adheridos en el empaque del BF-CAG (22.5 g de SV/g de piedra) fue menor que en sistema BF(23.8 g de SV/g de piedra) durante esta etapa.

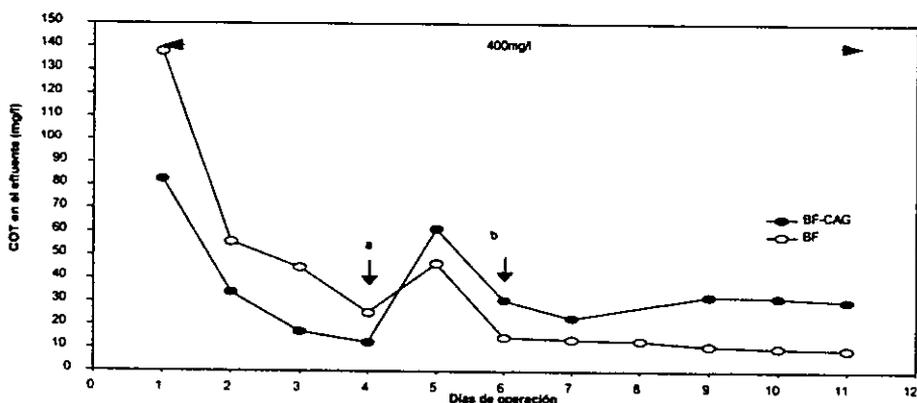


Fig. 4.5 Evolución de degradación de COT en la etapa II. (a ciclos 4h y b ciclos de 24h)

No se observó una acumulación del 5-cloro 2- ácido hidroximúconico, metabolito tóxico (Westmeier y Rehm, 1984), en esta etapa (Fig. 4.6).

El cambio en las condiciones de operación de los reactores afectó de igual manera para la eliminación del COT, degradación de fenoles, absorbancia y la evolución del color (Fig. 4.7). La absorbancia se incrementó de 0.14 a 0.43 para cada uno de los biofiltros como consecuencia de la disminución del tiempo de reacción. De manera similar, el color, medido en la escala Pt-Co aumentó de 280 a 900 unidades para los dos reactores (Fig. 4.7).

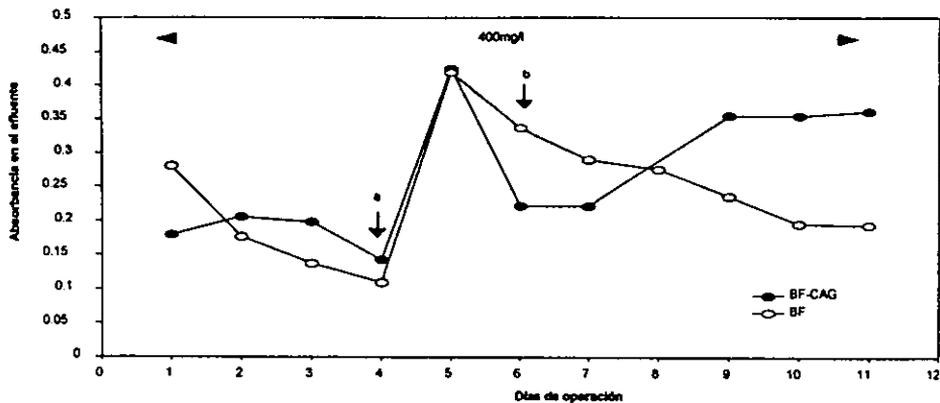


Fig. 4.6 Evolución de la absorbancia en la etapa II. (a ciclos 4h y b ciclos de 24h)

Como se describió en el capítulo anterior, el día 70 del arranque del BF-CAG la acumulación del metabolito inhibidor (Westemeier y Rehm, 1984) se detectó por que el efluente se tiñó de un color amarillo-verdoso. En esta etapa la adición del CAG mejoró el color del efluente, pero solo en un período de 4 días (Fig. 4.7). Considerando que la superficie del CAG se encontraba saturada de los compuestos difícilmente biodegradables; se produjo la competencia entre la adsorción los compuestos orgánicos que producían el color y los clorofenoles.

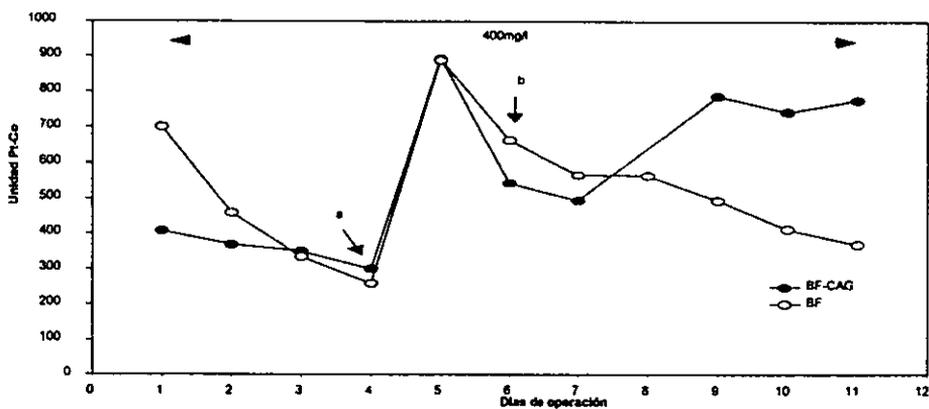


Fig. 4.7 Evolución del color en la etapa II. (a ciclos 4h y b ciclos de 24h)

El desprendimiento de la biopelícula, medida como SST, durante esta etapa para los dos sistemas tuvo una evolución muy similar (Fig. 4.8). Durante los primeros 5 días de operación el

BF-CAG mantuvo una concentración menor a los 25mg/l de SST al igual que el BF. Después del punto b en el que se señala la reparación del sistema BF-CAG la cantidad de SST en el efluente aumenta ligeramente pero recupera la estabilidad al día siguiente.

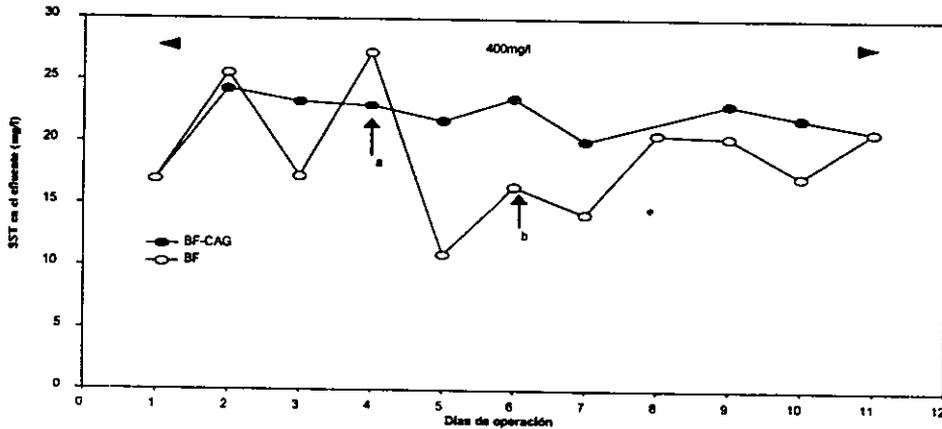


Fig. 4.8 Evolución de los SST en el efluente. Etapa II. (a ciclos 4h y b ciclos de 24h)

Con el fin de determinar el ciclo en el cual la superficie del CAG se saturó con los clorofenoles y a partir del cual la acción de los microorganismos contribuye a la regeneración de éste por medio del fenómeno de bio-regeneración se construyó la figura 4.9 usando la ecuación 4.1.

$$Q_c = \sum_{c=1}^{c=n} C_o * \eta * V_{\text{útil}} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde:

Q_c = cantidad de fenoles adsorbidos por la superficie del CAG (g),

C_o = Concentración inicial del influente (g/l),

η = eficiencia,

$V_{\text{útil}}$ = volumen útil del reactor (l),

n = número de ciclos.

La cantidad de fenoles adsorbidos (teórico) por la superficie del CAG, adsorción física, se calculó con la ecuación 4.2.

$$Q_c = \{K_f \cdot \varphi^{1/n}\} \cdot M \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde:

- Q_c = cantidad de fenoles adsorbidos por la superficie del CAG (g),
- K_f y $1/n$ = constantes de la ecuación de Freundlich para cada uno de los CAG usados,
- φ = concentración promedio del efluente (mg/l),
- M = cantidad de CAG adicionada al proceso (g).

El incremento gradual de la cantidad de fenoles adsorbidos por la superficie del CAG indicó el equilibrio entre la fase sólida y el líquido. Desde el primer ciclo de quedo saturada la superficie del CAG. A partir del ciclo 2 hasta el final de la etapa actuó el fenómeno de bio-regeneración, entonces la cantidad adsorbida por el CAG empezó a incrementarse hasta llegar a un valor de 27.2g que indicó la constante renovación de la superficie por la acción de los microorganismos.

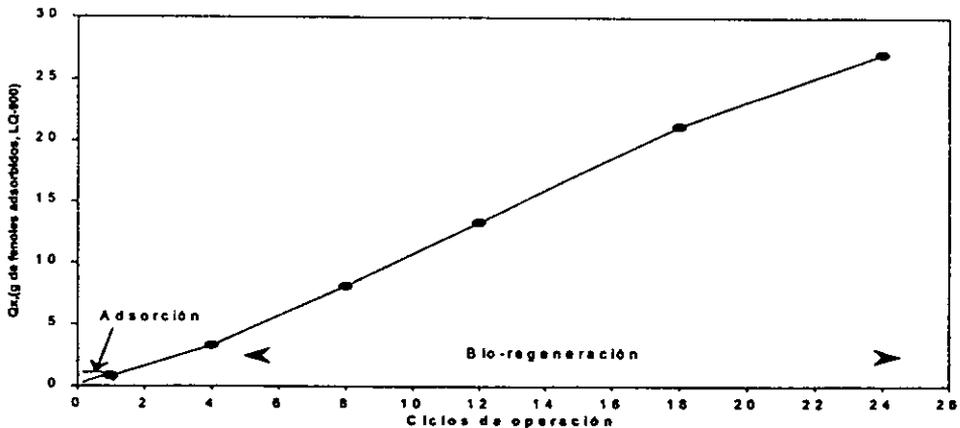


Fig. 4.9 Curva de saturación del CAG. Etapa II.

Los resultados (promedio) de degradación de la etapa II se presentan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Resultados en la etapa II.

Parámetro	BF-CAG CAG LQ-900	BF
% degradación de fenoles	92.3 ± 8.6	82.2 ± 2.3
% degradación de COT	76.7 ± 11.1	73.3 ± 16
Absorbancia	0.26 ± 0.1	0.24 ± 0.09
Color	548 ± 200.8	529 ± 176.2
SST (mg/l) en el efluente	22 ± 2	19 ± 2

Se observa que el sistema BF-CAG presenta mejores eficiencias de degradación como fenoles totales y COT. La absorbancia y el color promedio de esta etapa alcanzó un valor similar para los dos sistemas de reacción, como resultado de un competencia entre los productos metabólicos finales y el sustrato. La máxima carga orgánica aplicada durante esta etapa fue de 3.648 kg DQO/m³-d. El fenómeno de bio-regeneración se presentó después del primer ciclo de operación que después de que se saturó la superficie del CAG, los microorganismos empezaban con la acción biológica de regeneración.

4.3 Etapa III Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-1000

Esta etapa además del acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-1000, se cambió el diseño del reactor (diseño 2, descrito en el capítulo 2). Los primeros ciclos de reacción fueron de 6h y una concentración del influente de 400mg/l a 600 mg/l. La cantidad de CAG agregada en esta etapa fue de 30g, considerando solamente el volumen de líquido en contacto directo con el CAG de acuerdo con el diseño del reactor.

En las figuras 4.10 a 4.11 muestran los 30 días de operación de los reactores BF-CAG y BF en la etapa III, en la que se señalan los puntos a, b y c, los cuales representan (a) 600mg/l con ciclos de 6h y acondicionamiento con CAG LQ-1000, (b) 600mg/l con ciclos de 24h, sin CAG y (c) cambio a ciclos de 4 operación, sin CAG. A partir del punto b se retiró el CAG del sistema BF-CAG, debido a la falta de aireación en la zona de acondicionamiento del CAG.

La evolución de los fenoles totales en el efluente durante la etapa II se presenta en la figura 4.10. Se observa que en los primeros días de operación, la degradación del sistema BF es ligeramente mejor que para el sistema BF-CAG.

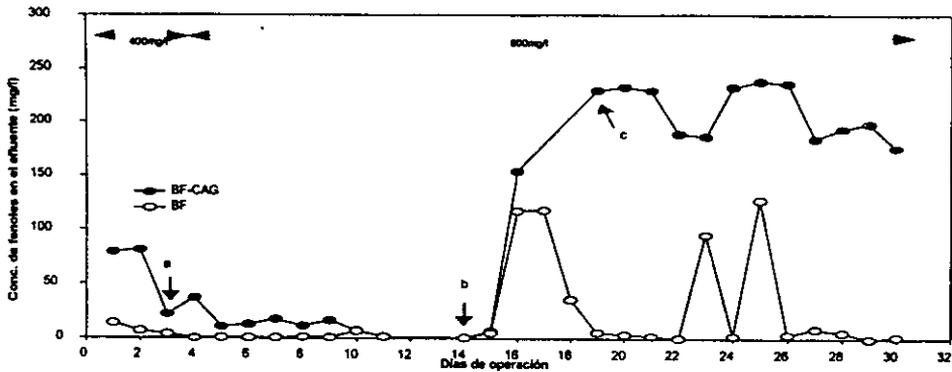


Fig. 4.10 Evolución de degradación de fenoles en el efluente . Etapa III. (a ciclos 6h ; b ciclos de 24h y c ciclos de 4h)

En esta etapa se observa que el sistema BF-CAG alcanza una eficiencia del 95% hasta el tercer día de operación. En cambio, el BF presentó una eficiencia de remoción de clorofenoles mayor al 96% desde el primer día de operación. Al aumentar la concentración del influente a 600 mg/l (450 mg/l dentro del reactor) sin cambiar la duración de los tiempos de reacción (punto (a) de la fig. 4.9) se observa que la eficiencia de remoción en el sistema BF no disminuye. Sin embargo, el cambio en las condiciones de operación, afectó de manera más directa al BF-CAG, pero recupera el valor de la eficiencia (96%) al día siguiente.

La evolución en la degradación de COT, presenta una evolución muy similar a la degradación de fenoles para los dos sistemas (Fig. 4.11). En los primeros tres días de operación los reactores trabajaron con una concentración de COT de 159 mg/l, en los que la eficiencia alcanzada por el sistema BF fue mayor al 94% mientras el BF-CAG alcanzaba un valor de 82%. La degradación del COT en el sistema BF se ve favorecida por la cantidad de biomasa adherida al empaque. El aumento en la concentración de COT en el efluente fue un indicio de que en el primer ciclo de operación la superficie del CAG quedó saturado y conforme se diluía la concentración de clorofenoles, por la biodegradación que llevaban a cabo los microorganismos, el CAG desorbió los compuestos adsorbidos para continuar con el proceso de biodegradación.

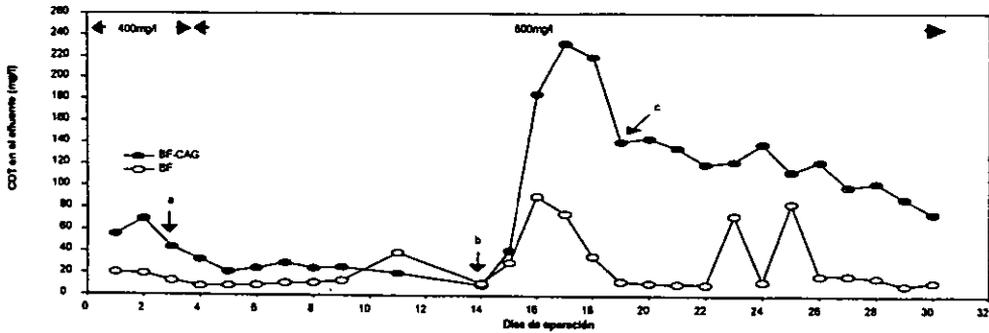


Fig. 4.11 Evolución de COT en la etapa III. (a ciclos 6h ; b ciclos de 24h y c ciclos de 4h)

La evolución de la absorbancia durante esta etapa, demuestra que la actividad del BF-CAG se vio afectada (Fig. 4.12). El máximo en la absorbancia, en el sistema BF-CAG, se alcanzó después de que se aumentó la concentración de los clorofenoles en el influente a 600 mg/l. El sistema BF en cambio no tuvo problemas con la inhibición bacteriana y soportó adecuadamente el cambio en las condiciones de operación, manteniendo un valor en la absorbancia durante esta etapa de 0.17 ± 0.1 .

El color medido durante esta etapa (Fig. 4.13), tuvo una evolución favorable comparado con la etapa anterior, en donde el valor alcanzado para ambos sistemas fue de alrededor de 550 unidades de Pt-Co. Durante esta etapa el valor del color promedio para el sistema BF-CAG fue de 285 ± 4.5 y 283 ± 23 para el BF en unidades Pt-Co. La presencia del CAG mantiene el valor del color del efluente del BF-CAG por debajo del color del efluente reactor testigo durante toda la etapa.

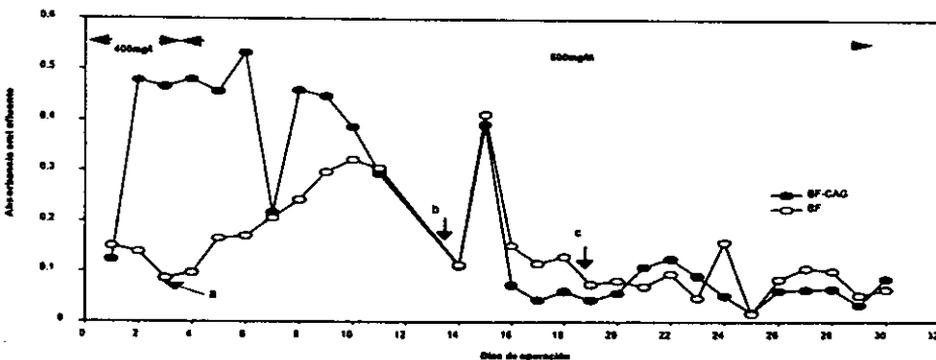


Fig. 4.12 Evolución de la absorbancia en la etapa III. (ciclos: a 6h ; b 24h y c 4h)

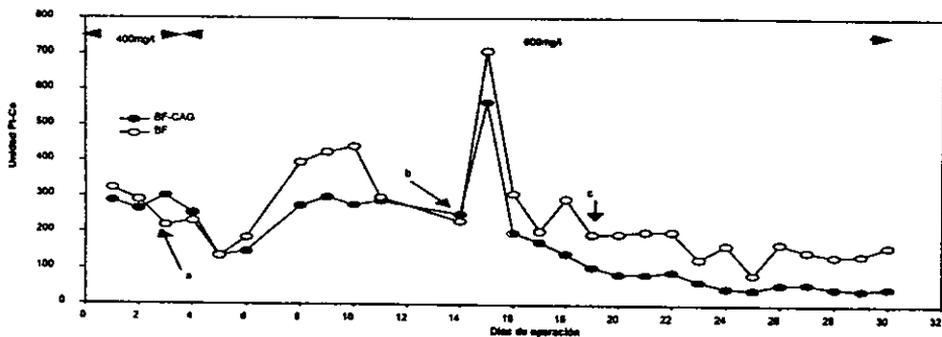


Fig. 4.13 Evolución del color en la etapa III. (a ciclos 6h ; b ciclos de 24h y c ciclos de 4h)

La estabilidad de la biopelícula durante este período medida como SST en el efluente se presenta en la figura 4.14. Los dos sistemas mantuvieron una concentración de SST por debajo de los 25 mg/l, a pesar del cambio en el diseño del reactor el BF-CAG.

El incremento en la concentración del influente afectó ligeramente la estabilidad de la biopelícula incrementando el valor de los SST hasta 20 mg/l, al día siguiente la cantidad de sólidos suspendidos totales disminuye hasta 8.5 mg/l para el caso del BF-CAG. El BF en cambio después del aumento en la concentración del influente tiene un mayor desprendimiento de la biopelícula a lo largo de la etapa.

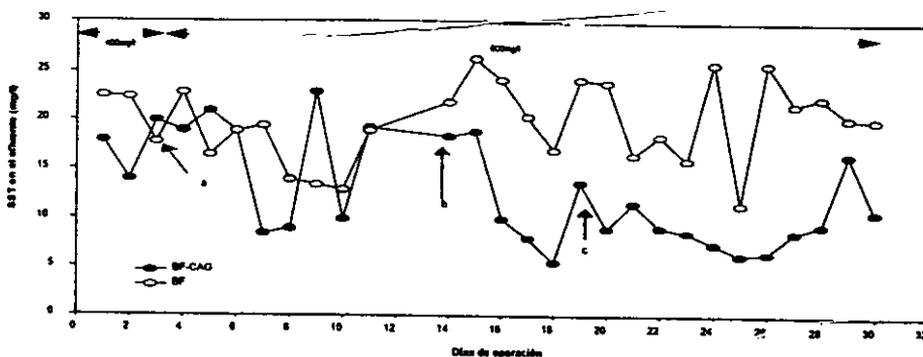


Fig. 4.14 Evolución de SST en el efluente. Etapa III. (ciclos a 6h ; b 24h y c 4h)

La saturación del CAG LQ-1000 usado en la etapa III se presenta en la Fig.4.15. Después del primer ciclo de operación la superficie del CAG LQ-1000 quedó saturada. El tamaño de partícula

del CAG permite que el área superficial expuesta en el tratamiento adsorbiera mayor cantidad de tóxicos.

El aumento en la cantidad de fenoles adsorbidos, durante esta etapa, mostraron que la acción de los microorganismos en la regeneración de la superficie del CAG, a pesar de la falta de oxígeno necesario para la oxidación de los compuestos, no afectó la biodegradación. Además el aumento en la concentración del influente (octavo ciclo de operación) muestra el cambio en el valor de la pendiente de la figura 4.15, a partir del cual los gramos de fenoles adsorbidos se incrementó. Lo anterior indica mayor actividad microbiana para la regeneración de la superficie.

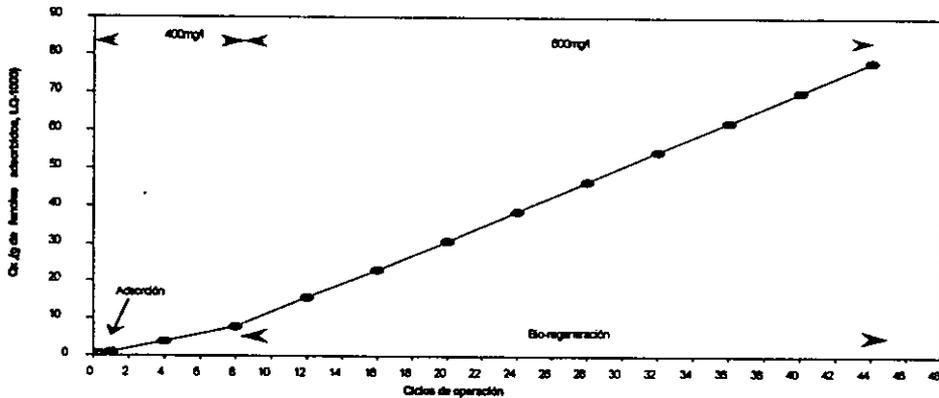


Fig. 4.15 Curva de saturación del CAG. Etapa III.

Durante esta etapa los resultados promedio obtenidos para los dos sistemas de reacción, se presentan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resultados de la etapa III.

Parámetro	BF-CAG	BF
% degradación de fenoles	85.0 ± 1.24	98 ± 0.82
% degradación de COT	74.4 ± 2.3	90.7 ± 2.73
Absorbancia	0.36 ± 0.11	0.18 ± 0.06
Color	262 ± 35.5	299 ± 66.3
SST (mg/l) en el efluente	15 ± 2	20 ± 2

Al acondicionar el biofiltro discontinuo con CAG LQ-1000, que tenía menor tamaño de partícula que el usado en la etapa II, se esperaba que se mejoraría la eficiencia de degradación de fenoles totales y COT en el efluente; sin embargo, un repentino cambio en la concentración del influente,

desestabilizó el equilibrio alcanzado por el CAG. Este cambio repercutió en la eficiencia de degradación del BF-CAG. Se incrementó la posibilidad de inhibición bacteriana, como resultado de una competencia entre las especies presentes en disolución que competían por ser adsorbidas por la superficie del CAG. La mejora en la calidad del color del efluente se vio reflejada durante esta etapa.

La carga máxima aplicada durante esta etapa fue de 5.47 kg DQO/m³-d.

4.4 Etapa IV Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-1000 (1er. diseño)

En esta etapa la concentración del influente fue de 600 mg/l dentro del reactor, ciclos de reacción de 4h y se adicionó el CAG LQ-1000. La cantidad de CAG agregada (90 g) en esta etapa fue calculada con base en los experimentos de adsorción y considerando el volumen útil del reactor BF-CAG (4.5). El diseño original del reactor permitió el mezclado uniforme del CAG, sin embargo, el tamaño de partícula del CAG, que se mezcló con el empaque del reactor determinó el final de la etapa.

La evolución de degradación de fenoles para el sistema BF-CAG mejoró desde el primer día de operación con el aumento en la cantidad de CAG adicionada al sistema, que adsorbió mayor cantidad de clorofenoles (Fig. 4.16). La eficiencia de degradación de fenoles durante esta etapa fue 89.4 ± 8 para el BF-CAG y 54.0 ± 26.8 para el BF. El repentino aumento en la concentración de fenoles en el efluente del BF estuvo ocasionada por problemas en la operación con este sistema (falta de aireación).

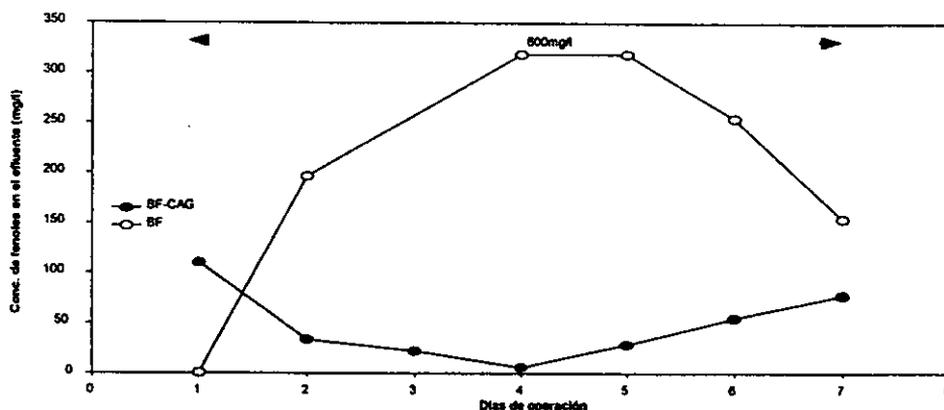


Fig. 4.16 Evolución de degradación de fenoles. Etapa IV.

La figura 4.17 presenta la evolución de COT. Se observa que después de tres días de operación con CAG LQ-1000, la concentración de COT en el efluente del sistema BF-CAG alcanzó un valor de 11 mg/l y se mantuvo en los días siguientes entre 15-18 mg/l. Al final de esta etapa la concentración del COT empezaba a aumentar paulatinamente en el sistema BF-CAG. La eficiencia en la degradación del COT en el BF tuvo un valor de $49 \pm 25.5 \%$.

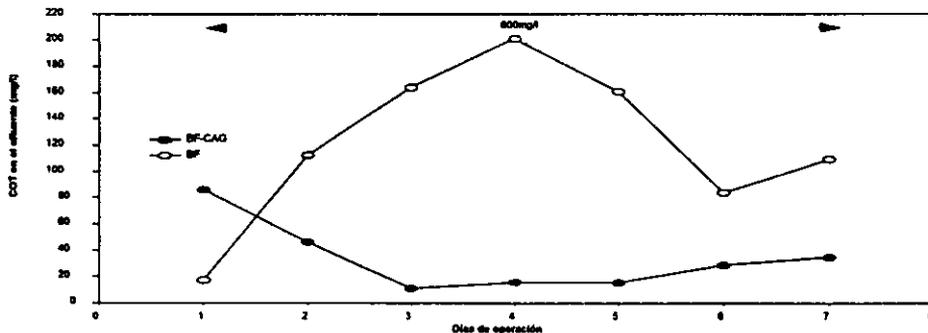


Fig. 4.17 Evolución del COT. Etapa IV.

La evolución de la absorbancia se presenta en la figura 4.18, el cual prácticamente no varió para los dos sistemas. El segundo día de operación el sistema BF-CAG registró un incremento en el valor de la absorbancia que decrece al día siguiente. Sin embargo, se observa que el sistema comienza a sufrir un nuevo deterioro en la actividad microbiana, al final de la etapa (sexto día de operación), que se mantuvo constante hasta el final de la misma. Para evitar una pérdida en la actividad se decidió dar por terminada esta etapa.

A pesar de que el sistema BF no tuvo un desarrollo adecuado, los resultados que presenta en la absorbancia indican que éste no sufrió problemas significativos en la actividad.

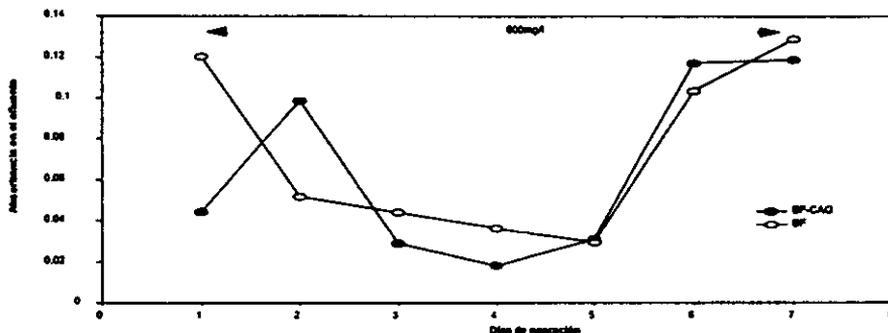


Fig. 4.18 Evolución de la absorbancia. Etapa IV.

Un parámetro que registro una mejoría al adicionarse el CAG LQ-1000 fue el color del efluente de los sistemas de reacción (Fig. 4.19). En esta etapa el color del efluente del BF-CAG se mantuvo por debajo de las 100 unidades Pt-Co, en cambio el BF en toda la etapa presentó valores en el color de su efluente por encima de las 50 unidades Pt-Co. Después de los primeros 3 días de operación, el sistema BF-CAG mantuvo un valor en el color del efluente menor a 30 unidades Pt-Co, al sexto día de operación, el color llegó hasta las 100 unidades Pt-Co. La evolución del color del sistema BF, en cambio se mantuvo, durante esta etapa, por encima del BF-CAG.

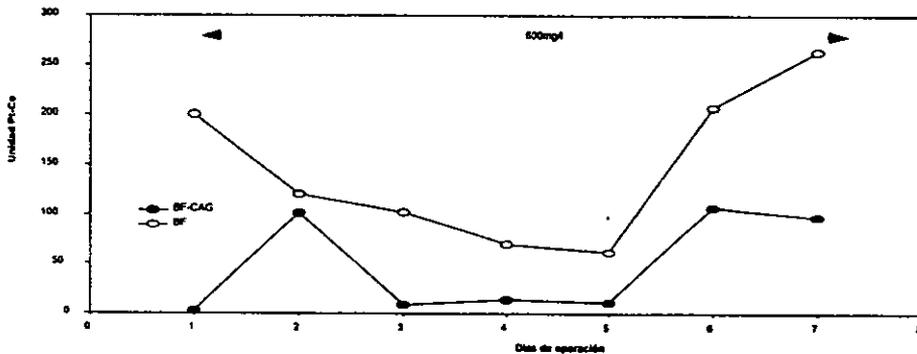


Fig. 4.19 Evolución del color en el efluente. Etapa IV.

La estabilidad de la biopelícula formada alrededor del empaque del tezontle del BF-CAG sufrió algunos incrementos por encima del BF debido al cambio en el diseño del reactor (Fig. 4.20). A pesar de la falta de aireación, el sistema BF, mantuvo una concentración de SST de 11 ± 7 mg/l y el BF-CAG de 20 ± 4 mg/l.

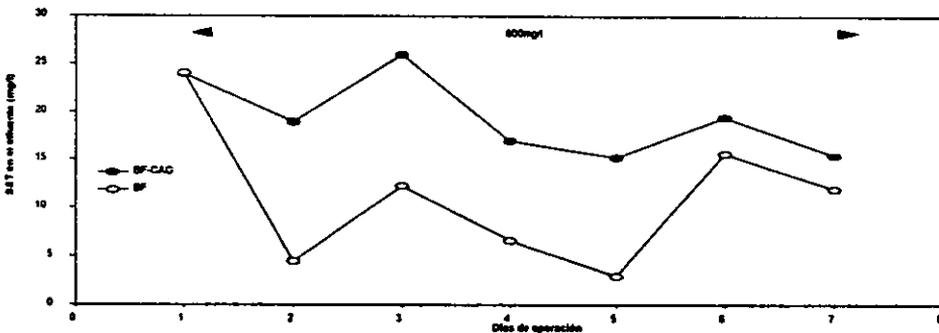


Fig. 4.20 Evolución de los SST en el efluente. Etapa IV.

Al adicionar mayor cantidad de CAG en el proceso, se observa que la superficie de éste se satura al segundo ciclo de operación, lo que indica que durante los primeros dos días de operación de esta etapa el fenómeno de adsorción en la superficie del CAG fue predominante (Fig. 4.21). En adelante la acción de los microorganismos se encargaron de la regeneración de la superficie del CAG, permitiendo que la degradación de los clorofenoles alcanzara eficiencias de hasta 99% el cuarto día de operación del reactor (ciclo 24). La cantidad teórica máxima de fenoles adsorbidos por la superficie del CAG fue 78 g.

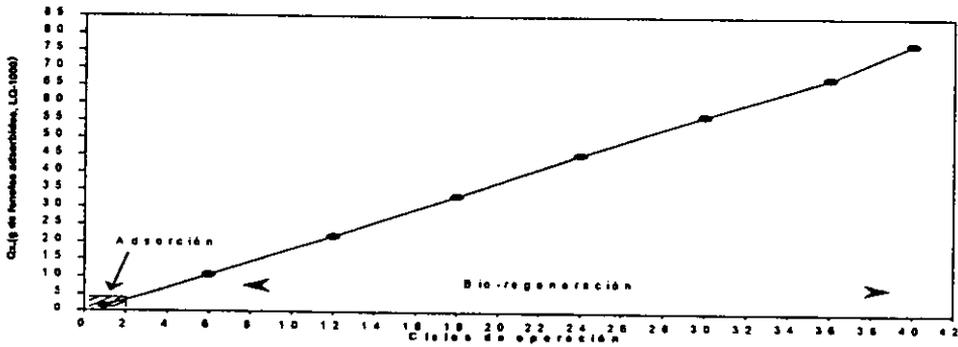


Fig. 4.21 Curva de saturación del CAG. Etapa IV.

Durante esta etapa los resultados promedio obtenidos para los dos sistemas se presentan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Resultados de la etapa IV.

Parámetro	BF-CAG	BF
% degradación de fenoles	89.4 ± 8.0	54.0 ± 26.8
% degradación de COT	85.7 ± 11.0	49.1 ± 25.5
Absorbancia	0.066 ± 0.04	0.074 ± 0.04
Color	49 ± 50	147 ± 77
SST (mg/l) en el efluente	20 ± 4	11 ± 7

En esta etapa se observa que al aumentar la cantidad de CAG en el proceso se incrementa considerablemente la eficiencia de degradación de la mezcla de fenoles y COT. Además se impide que los microorganismos se inhiban pues el aumento en el área activa del CAG promueve mayor superficie para adsorber al compuesto que inhibe la actividad bacteriana. La inestabilidad de la biopelícula medida como SST no es afectada por el aumento en la cantidad de CAG agregado al sistema, en este caso fue por las modificaciones hechas al diseño del reactor BF-CAG.

La máxima carga orgánica aplicada en esta etapa fue de 5.47 kg DQO/m³-d. Los problemas que se presentaron en la operación del reactor BF-CAG (filtración del CAG a la zona del empaque) además del repentino incremento en el valor de la absorbancia, que indicaban una inhibición bacteriana condujo a que la etapa IV solo tuviera 7 días de operación.

4.5 Etapa V. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-900

(Cambio del volumen de empaque)

Se estudio de la influencia en la degradación debida al cambio en el volumen de empaque. Usando el primer diseño del reactor BF-CAG (Capítulo 2), se acondicionó el con CAG LQ-900. La cantidad de CAG agregada (90g) se determinó de acuerdo con los estudio de adsorción realizados y tomando en cuenta el volumen útil del reactor (4.5l). Se modificó el volumen de empaque del reactor BF-CAG (4l antes, 3.5 l en esta etapa) manteniendo constante el tamaño de piedra. Al BF se le aumento el volumen de empaque (antes 5.5l , 6l en esta etapa). La duración de los ciclos de reacción manejados en esta etapa fue 6h.

Al iniciar esta etapa la degradación de los clorofenoles en el reactor BF-CAG alcanza una eficiencia mayor al 98% (Fig 4.22). El sistema BF en cambio tuvo algunos problemas en la degradación, debido al cambio con el volumen de empaque, y hasta el día 8 de operación alcanza una eficiencia de 97%. Se esperaba que al aumentar el volumen de empaque en el reactor BF, que va acompañado con un aumento en el área superficial disponible y en la cantidad de biomasa adherida al empaque, la degradación en este sistema mejoraría, pero se observa que entre menor es el tamaño del empaque se favorece la degradación de los clorofenoles. La eficiencia del BF-CAG fue de $97.3 \pm 4.9\%$ y $90.1 \pm 10.7\%$ para el BF. Al final de la etapa la concentración de fenoles en el efluente del BF-CAG aumenta ligeramente indicando, que la superficie del CAG al haber quedado saturada comenzaba la adsorción reversible de los compuestos adsorbidos.

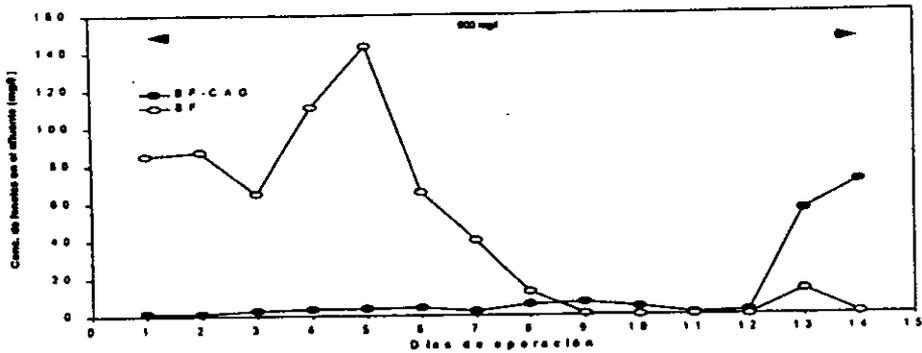


Fig. 4.22 Evolución de degradación de la mezcla de fenoles. Etapa V.

Las variaciones en la evolución del COT del sistema BF-CAG (Fig. 4.23), se mantuvieron en concentraciones menores a 15mg/l. El BF, en cambio, en los primeros 4 días mantuvo una concentración entre de 30 a 45 mg/l de COT, después de los cuales la concentración del COT osciló entre 5 y 20 mg/l a lo largo de la etapa.

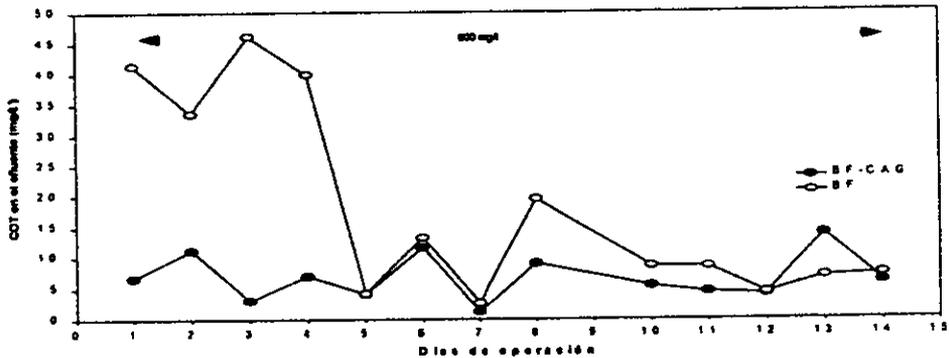


Fig. 4.23 Evolución de degradación de COT. Etapa V.

La absorbancia del BF-CAG (Fig. 4.24), se mantuvo por debajo de 0.10, lo que indicaba que la actividad microbiana se mantenía estable. En cambio, para el BF, al adicionarle del nuevo volumen de empaque provocó una disminución en la actividad, alcanzando una estabilidad después de 9 días de operación. Además en la figura se observa que la adición del CAG en el sistema BF-CAG, reduce la inhibición bacteriana, desde el inicio de la etapa. En cambio el reactor testigo requirió de alrededor de 12 días para diluir la concentración del metabolito que causaba la pérdida en la actividad.

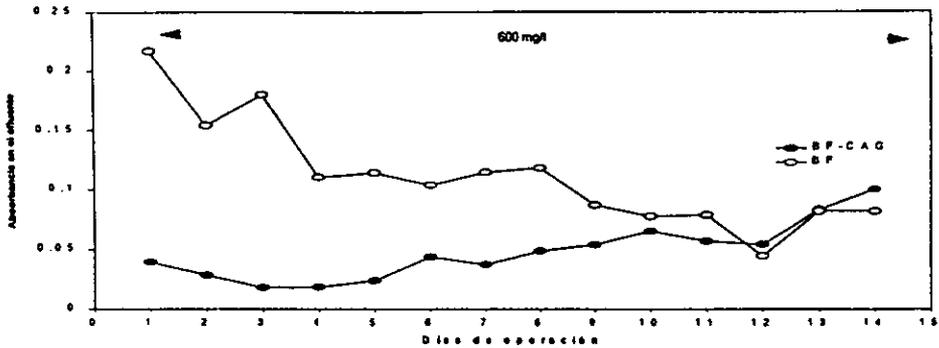


Fig. 4.24 Evolución de la absorbancia. Etapa V.

En relación al color, el BF-CAG presenta valores por debajo del color del efluente del reactor testigo que se mantuvo, durante toda la etapa, por encima de las 150 unidades de Pt-Co (Fig. 4.25). La presencia del CAG, como se observa en la figura 4.25, mejora la calidad del color del efluente del BF-CAG desde el inicio de la etapa incrementando paulatinamente el color al final de esta debido a la competencia entre las especies presentes en solución por ser adsorbidas por el CAG.

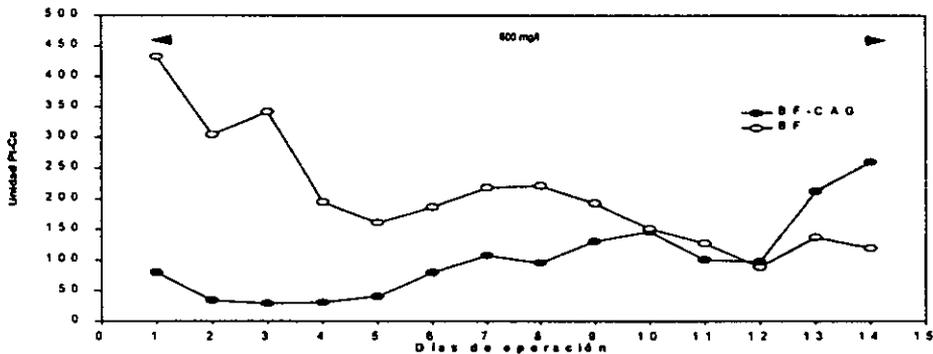


Fig. 4.25 Evolución del color. Etapa V.

La estabilidad de la biopelícula formada alrededor del empaque del BF-CAG no sufrió las alteraciones presentadas en etapas anteriores (Fig. 4.26). A pesar de reacomodo de empaque que sufrió el BF-CAG la recuperación de la estabilidad se alcanzó en el tercer día de operación. La concentración de SST se mantuvo por debajo de 20 mg/l, para el BF-CAG. El BF presentó un desprendimiento que alcanzó valores de 25 mg/l en SST al final de la etapa.

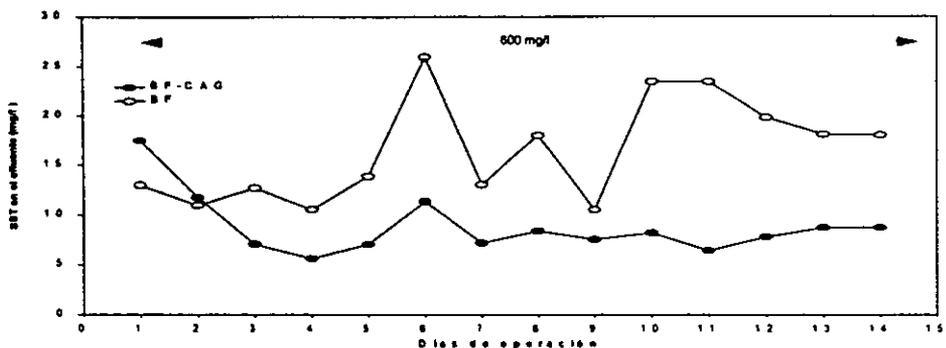


Fig. 4.26 Evolución de los sólidos suspendidos totales. Etapa V.

La curva de saturación del CAG (Fig. 4.27), muestra un buen desarrollo en la degradación y en la regeneración de la superficie del CAG. Desde el primer ciclo de operación se saturó la superficie del CAG y en adelante tuvo lugar el proceso de bio-regeneración. La cantidad máxima adsorbida por la superficie del CAG fue 112 g de clorofenoles, que representa el 1.2% de la cantidad adsorbida por el fenómeno de adsorción en el primer ciclo de operación (1.4 g). La forma de la pendiente indicaba que la superficie del LQ-900 aun mantenía su capacidad de adsorción original o muy parecida a ésta.

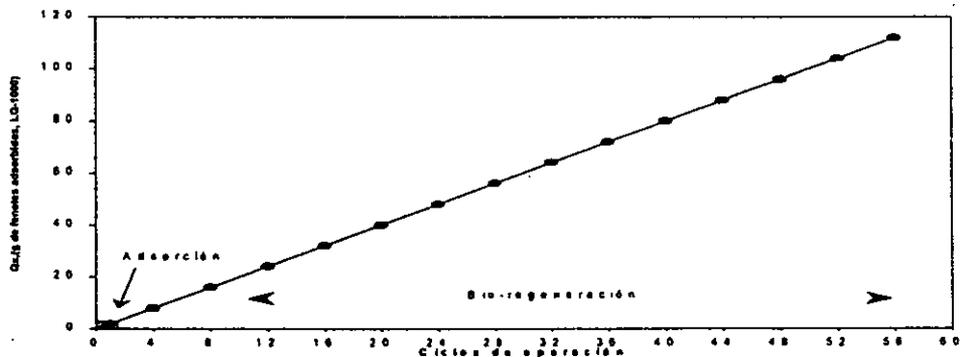


Fig. 4.27 Curva de saturación del CAG. Etapa V.

La presencia del LQ-900 mejoró la degradación de los clorofenoles para el sistema BF-CAG, a pesar de la reducción en el volumen de empaque del mismo. En cambio, el funcionamiento

del BF se vio afectado al adicionarle otro pequeño volumen de piedra, ocasionando alteraciones en éste sistema. Los resultados de degradación en esta etapa se presenta en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Resultados de la etapa V.

Parámetro	BF-CAG	BF
% degradación de fenoles	97.3 ± 4.9	90.1 ± 10.7
% degradación de COT	97.2 ± 1.5	92.4 ± 6.8
Absorbancia	0.048 ± 0.02	0.112 ± 0.05
Color	104 ± 68	206 ± 95
SST (mg/l) en el efluente	9 ± 3	16 ± 5

La máxima carga orgánica aplicada durante este período fue de 3.04 kg DQO/m³-d. La curva de saturación del LQ-900 usado en esta etapa, mostró que la capacidad de adsorción del CAG aún mantenía sus propiedades por lo que se decidió reusarlo en la siguiente etapa.

4.6 Etapa VI. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG LQ-900

(Cambio de tamaño de empaque)

Para compensar la biomasa formada alrededor del empaque (SV) del BF-CAG, en esta etapa combinaron los tamaños de empaque de los reactores. Se esperaba que al incrementar la cantidad de biomasa adherida al empaque (las piedras de 2.5cm de diámetro tenían una concentración de SV de 0.0286 mg y las piedras de 1cm 0.0136 mg) se mejoraría la degradación en el sistema BF-CAG. En etapas anteriores se observa que la evolución en la degradación de la mezcla de fenoles mejoró al momento de adicionarle el CAG, sin embargo, casi al final de cada etapa la evolución del BF-CAG fue disminuyendo.

El BF-CAG se empacó con un volumen total de piedra de 3.5l (1.75l de piedra de 1cm de diámetro y 1.75l de piedra de 2.5cm de diámetro) y el BF con 6L de piedra volcánica (3.75l de piedra de 2.5cm de diámetro y 2.25l de piedra de 1cm de diámetro). Además, se reusó el CAG de la etapa anterior (LQ-900) para el acondicionamiento del BF-CAG (90g), pues como indica la curva de saturación (Fig. 4. 27) aún conservaba propiedades adsorbentes. Durante esta etapa se manejaron ciclos de 6 y 12h de acuerdo con la evolución del reactor BF-CAG.

La evolución de degradación de clorofenoles durante esta etapa se muestra en la figura 4.28. Al combinar los tamaños de empaque de los dos reactores en el sistema BF-CAG, los gramos de SV por centímetro cuadrado de empaque disminuyó (5.5 gSV/cm^2) comparado con el que tenía en la etapa anterior (10.2 gSV/cm^2), y mejoró en el caso del sistema BF (de 2.5 gSV/cm^2 a 7.35 gSV/cm^2 en esta etapa). La eficiencia alcanzada por el BF-CAG en este período en los que se operó el reactor con ciclos de 6h fue de $73.7 \pm 10.2 \%$ y $81.3 \pm 24.1\%$ para el BF. Para aumentar la eficiencia de degradación del BF-CAG, se aumentó el tiempo del ciclo de reacción a 12h (punto a de la Fig. 4.28).

Después de aumentar el tiempo de reacción, el sistema BF-CAG alcanzó una eficiencia de degradación de $90.8 \pm 4.3 \%$ y $96.7 \pm 5.2 \%$ para el BF.

La evolución del COT durante este período fue muy similar al de la mezcla de fenoles. En la primera parte en la que se operó con ciclos de 6h la degradación del COT en el sistema BF-CAG alcanzó una eficiencia de $80.2 \pm 11.4 \%$ mientras el BF degradaba el $84.2 \pm 16.3 \%$. Al aumentar el tiempo de ciclo de reacción las eficiencias que se alcanzaron fueron de $94.4 \pm 4.8 \%$ para el BF-CAG y $97 \pm 2.8 \%$ para el BF.

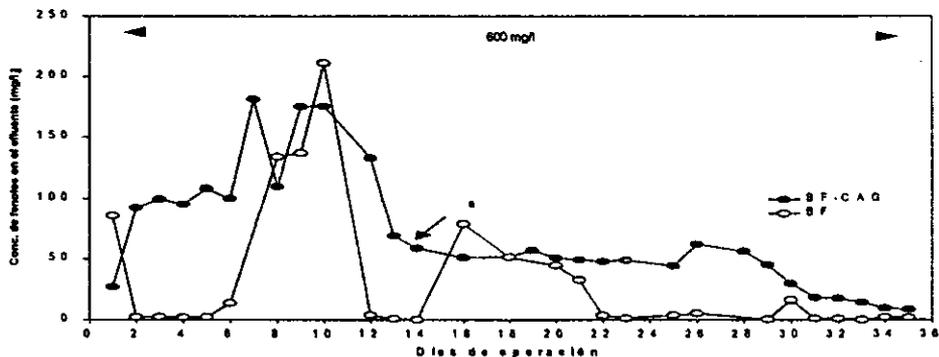


Fig. 4.28 Evolución de degradación de la mezcla de fenoles. Etapa VI. (a ciclos de 12h)

Uno de las causas por las que se decidió aumentar el tiempo de reacción a 12h fue la evolución de la absorbancia observada en esta etapa (fig. 4.29). En el sistema BF-CAG al iniciar esta nueva etapa la actividad microbiana mantenía una actividad constante (0.24 ± 0.27) durante los primeros 7 días de operación. Después de este tiempo se redujo la actividad, al incrementarse el valor de la absorbancia, pero no tuvo mayor importancia pues recobró su valor

incrementarse el valor de la absorbancia, pero no tuvo mayor importancia pues recobró su valor al día siguiente. Sin embargo dos días después otra vez volvió a incrementarse la absorbancia por lo cual se decidió aumentar el tiempo del los ciclos.

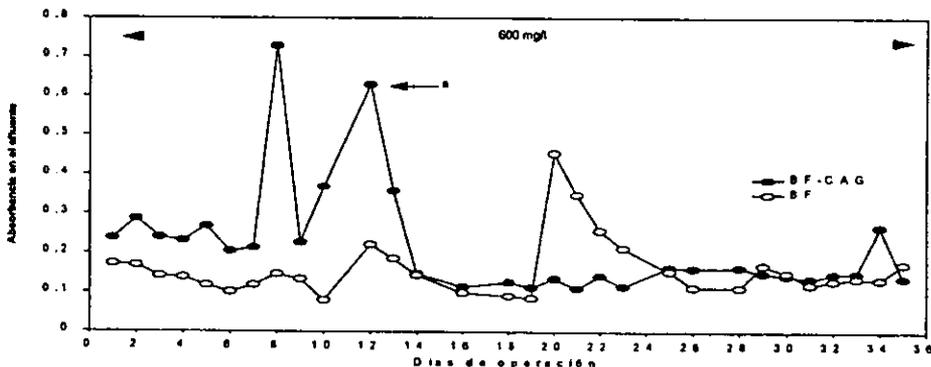


Fig. 4.29 Evolución de la absorbancia. Etapa VI. (a ciclos de 12h)

El color del efluente de los reactores se presenta en la figura 4.30. El día en que se presentó el aumento en el valor de la absorbancia (día 8 de operación) el color aumentó del valor que había mantenido durante los primeros 7 días (de 231 ± 42 hasta 598 unidades Pt-Co). Al inicio de esta etapa el color del efluente del BF se mantuvo por encima del color que presentó el sistema BF-CAG (281 ± 80). Al aumentar el tiempo del ciclo de reacción el color del efluente de los dos reactores aumentó casi en 100 unidades (333 ± 57 para el BF-CAG y 367 ± 189 para el BF).

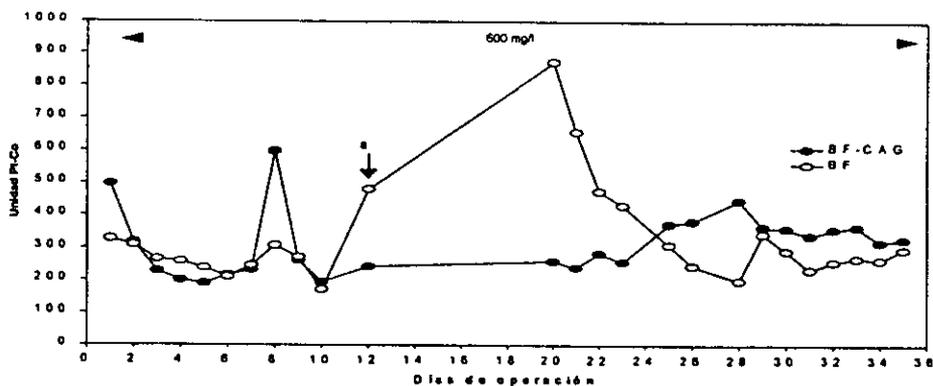


Fig. 4.30 Evolución del color. Etapa VI. (a ciclos de 12h)

Se observa en la figura 4.31 que a pesar del cambio de empaque de los reactores la estabilidad de la biopelícula formada la concentración de los SST no aumentó en la proporción de otras etapas.

La concentración de los SST en los primeros 8 días el desprendimiento de la biopelícula alcanzó un máximo de 30 mg/l para el BF-CAG el séptimo día de operación y 25 mg/l para el BF, como consecuencia del cambio de empaque. Después de aumentar el tiempo de reacción, la concentración de los SST en el BF-CAG vuelve a incrementarse. Sin embargo, los concentración de SST se mantiene por debajo de los 25 mg/l indicando mayor estabilidad del sistema.

Durante el tiempo del estudio no se hizo ningún lavado al sistema BF. La concentración de los SST que presenta el BF indica que el sistema tenía gran estabilidad en la biopelícula formada hasta el momento.

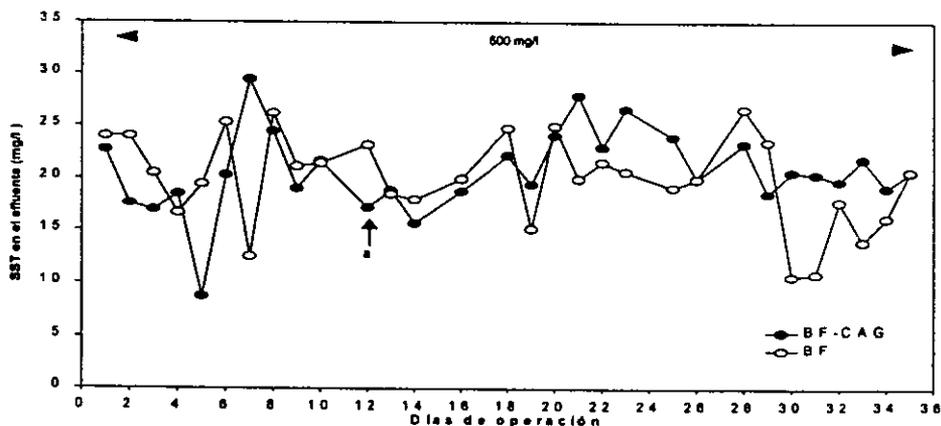


Fig. 4.31 Evolución de los sólidos suspendidos totales. Etapa VI. (a ciclos de 12h)

La curva de saturación de la etapa VI se presenta en la figura 4.32. La capacidad de adsorción del LQ-900 aún activa gracias a la acción de los microorganismos. Como se señaló en la etapa anterior, el CAG se había saturado desde el primer ciclo de operación, representando el 1% de la cantidad adsorbida total en esta etapa (247.7 g) después de que la superficie se regeneró por medio del fenómeno de bio-regeneración. Al aumentar el tiempo del ciclo (12h, punto a), la pendiente de la curva de saturación mostró una ligera disminución, que indicaba el retardo en la biodegradación (Jonge et. al.,1996).

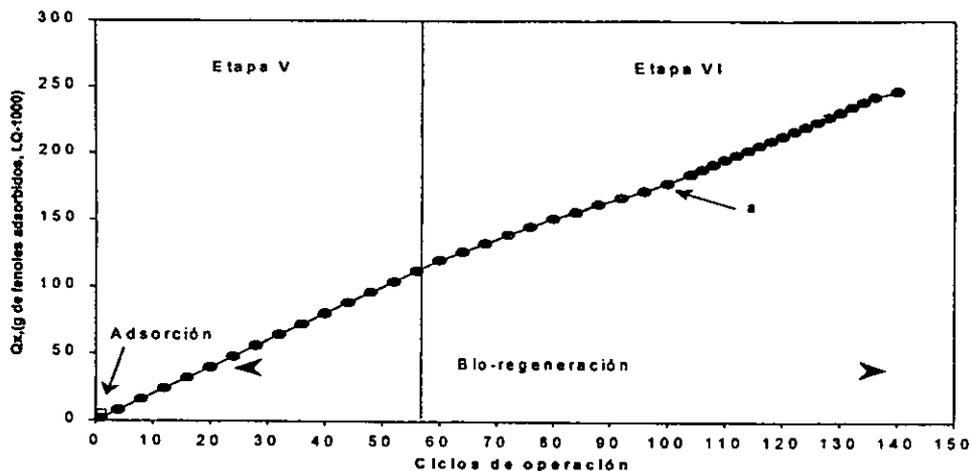


Fig. 4.32 Curva de saturación del CAG. Etapa VI.

Los resultados obtenidos en esta etapa se muestran en la tabla 4.9. La máxima carga orgánica aplicada fue de 3.04 kg DQO/m³-d. Al hacer la combinación de tamaños de empaque se mejoró la eficiencia de degradación del reactor testigo al aumentar la cantidad de SV por centímetro cuadrado de empaque (5.5 mg SV/L para el BF-CAG y 7.4 mg SV/L para el BF). Las eficiencias de degradación de los clorofenoles y COT para el sistema BF-CAG disminuyeron respecto a las alcanzadas por el BF.

Este cambio repercutió en los parámetros de calidad del efluente del BF-CAG obtenidos en las etapas anteriores (absorbancia y color). Al aumentar el tiempo de contacto entre el CAG y los tóxicos se retarda la biodegradación como se señala en la curva de saturación del CAG (Fig. 4.32).

Tabla 4.9 Resultados de la etapa VI.

Parámetro	BF-CAG	BF
% degradación de fenoles	82.3 \pm 4.2	89 \pm 13.4
% degradación de COT	87.3 \pm 4.7	91.7 \pm 8.4
Absorbancia	0.244 \pm 0.09	0.117 \pm 0.04
Color	311 \pm 55	324 \pm 77
SST (mg/l) en el efluente	21 \pm 2	20 \pm 0.2

4.7 Etapa VII. Acondicionamiento del BF-CAG con CAG F-400

(Columna de Recirculación)

De los resultados obtenidos en las etapas anteriores se concluyó que el diseño del reactor no permitía el adecuado manejo del sistema BF-CAG ya que se presentan constantes problemas en la operación (filtración del CAG a la zona de empaque saturándolo con material celular). Por lo tanto, se decidió usar un diseño alternativo (diseño 3, capítulo 2). En esta etapa se colocó el CAG por medio de una columna empacada fuera del reactor, haciendo recircular el agua.

La cantidad de CAG empacado en la columna de recirculación fue de 90g. El volumen de empaque del BF-CAG fue de 4l (2l de piedra de 1cm de diámetro y 2l de piedra de 2.5 cm de diámetro para mantener la combinación de tamaños de empaque). El volumen de empaque del BF fue de 5.5l (3.5l de piedra de 2.5cm y 2l de piedra de 1cm). Durante esta etapa se manejaron ciclos de 6 y 12h.

Desde el primer día de operación la degradación de los clorofenoles en el sistema BF-CAG alcanzó el 99% al igual que el sistema BF (Fig. 4.33). Después de 5 días de operación con ciclos de 12h, se decidió disminuir el tiempo de ciclos del reacción a 6h. El cambio en las condiciones de operación afectó significativamente al sistema BF. Se observa en el BF una inestabilidad después del sexto día de operación. La eficiencia de degradación del BF-CAG durante este período fue de $96.1 \pm 5\%$ y $92.5 \pm 17.5\%$ para el BF.

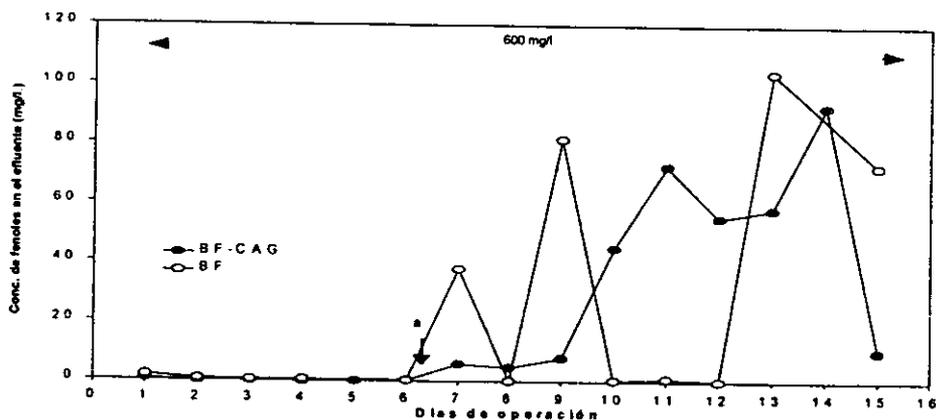


Fig. 4.32 Evolución de degradación de los fenoles. Etapa VII. (a ciclos de 6h)

Después de la reducción en el tiempo del ciclo, el BF requirió de 6 días en los cuales la eficiencia de degradación mantuvo algunas desviaciones. A partir del día 10 de operación, la concentración de fenoles en el efluente del BF-CAG comenzaba a incrementarse, indicando que la regeneración del CAG se llevaba a cabo más lentamente. Estudios acerca de la capacidad de adsorción del CAG en presencia y ausencia de oxígeno disuelto (Mehta y Flora, 1997), indican que la presencia de oxígeno aumenta la capacidad de adsorción del CAG, ya que el fenol experimenta una oxidación en la superficie, aumentando su capacidad de adsorción.

El CAG F-400 disminuyó las variaciones en la actividad microbiana (Fig. 4.34), debido a la adsorción de los compuestos inhibitorios por la superficie del CAG. Algunos autores señalan que la adsorción de estos compuestos que causan la inhibición en los sistemas de tratamiento, son adsorbidos irreversiblemente por el CAG (Schultz y Keinath, 1984), lo que resulta en una bio-regeneración incompleta. En los primeros 14 días la absorbancia no presentó problemas de inhibición, sin embargo al final del estudio se produjo un repentino incremento que nos llevo a dar por terminada esta etapa. El BF mantuvo la absorbancia en un promedio de 0.153 ± 0.004 durante toda la etapa.

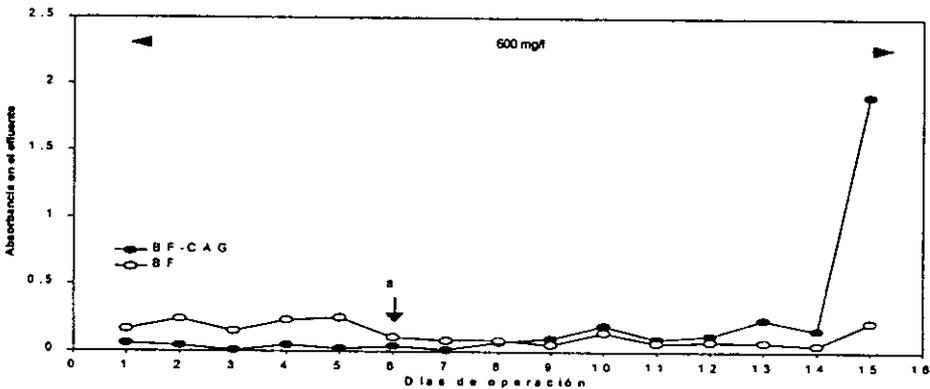


Fig. 4.34 Evolución de la absorbancia. Etapa VII. (a ciclos de 6h)

Durante el período en el cual el reactor operó a 12h (Fig. 4.35), el color del efluente del BF-CAG tuvo una mejoría (23 ± 35 contra 124 ± 145 unidades de Pt-Co del BF). Al disminuir el tiempo de reacción, el color del efluente se fue incrementando y el día 10 de operación alcanza un valor de 150 unidades de Pt-Co en el sistema BF-CAG. El sistema BF presentó valores del color por encima de las 150 unidades de Pt-Co.

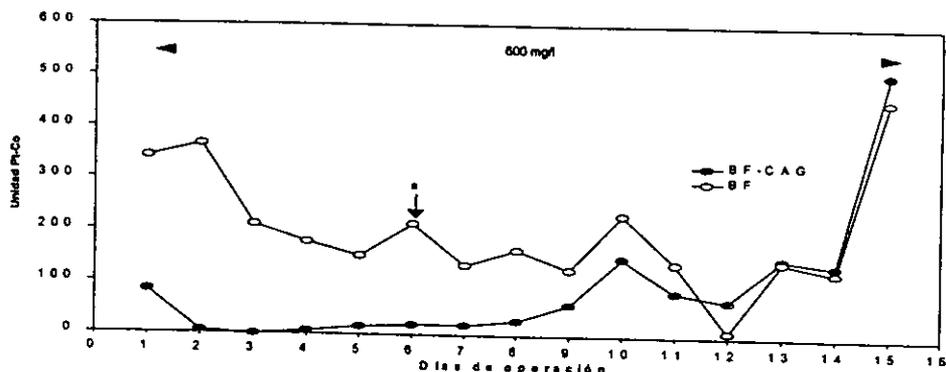


Fig. 4.35 Evolución del color en el efluente. Etapa VII. (a ciclos de 6h)

La concentración de los SST en el BF-CAG mantuvo un valor de 10 ± 0.2 mg/l durante toda la etapa (Fig. 4.36). Cabe señalar que al iniciar la etapa, el BF-CAG fue lavado para quitar la biomasa suspendida en exceso. El sistema BF, sin embargo, mantuvo una concentración de SST por encima de los 20 mg/l a partir del 5 día de operación. Se observa que a pesar de no haberle practicado ningún lavado el sistema mantiene la estabilidad de la biopelícula, lo que indica la adecuada estrategia en la operación (proceso SBR) de los reactores.

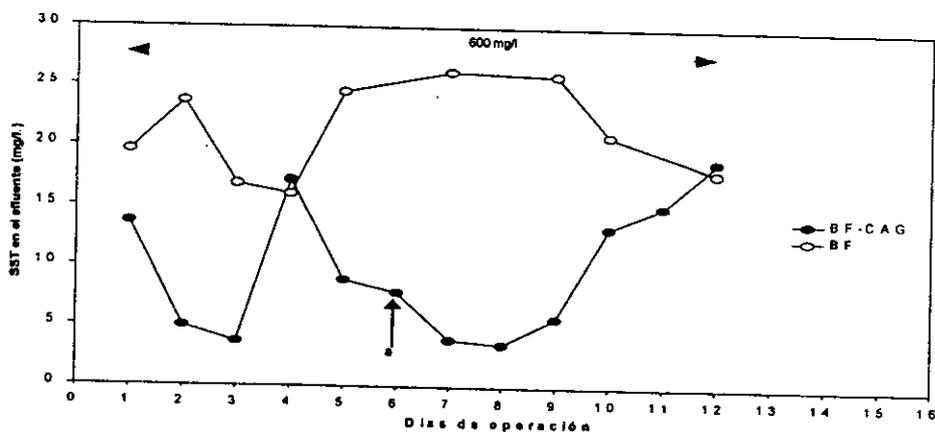


Fig. 4.36 Evolución de los SST en el efluente. Etapa VII. (a ciclos de 6h)

En esta etapa el equilibrio entre los compuestos adsorbidos y los compuestos en solución se presentó hasta el cuarto ciclo (2 y medio días de operación), en la que la superficie del F-400 fue saturada (Fig. 4.37). La cantidad de fenoles adsorbidos por el fenómeno de adsorción representó el 8% del total adsorbidos por el F-400 (70 g). Al reducir el tiempo del ciclo de

reacción la pendiente de la curva de saturación se reduce, la biodegradación por la falta de oxígeno disuelto en la columna empacada (Mehta y Flora, 1997), que reduce la capacidad adsorbente del CAG.

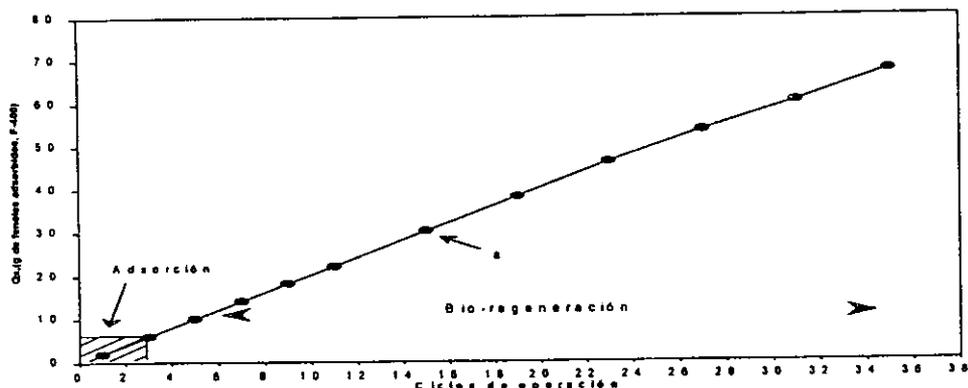


Fig. 4.37 Curva de saturación del CAG. Etapa VII.

Los resultados de esta etapa se presentan en la tabla 4.10. La máxima carga aplicada en esta etapa, fue de 3.04 kg DQO/m³-d. La eficiencia de degradación de los clorofenoles para el sistema BF-CAG mejoró la eficiencia del BF en comparación con las otras etapas. Los valores de la absorbancia y el color en esta etapa son los más bajos que se alcanzaron durante todo el estudio.

Tabla 4.10 Resultados de la etapa VII.

Parámetro	BF-CAG	BF
% degradación de fenoles	96.1 ± 5	92.5 ± 17.5
Absorbancia	0.077 ± 0.04	0.153 ± 0.004
Color	73 ± 78	213 ± 12
SST (mg/l) en el efluente	10 ± 0.2	22 ± 0.1

El diseño 3 del BF-CAG permitió que el sistema soportara los cambios en las condiciones de operación sin alterar su estabilidad y además eficiencia de degradación en todos los parámetros aumentó en comparación con el BF. El fenómeno de bio-regeneración actuó a partir del cuarto ciclo de operación, sin embargo se incrementó la posibilidad de que el CAG adsorbiera los compuestos no biodegradables, que en su mayoría son adsorbidos irreversiblemente causando que la adsorción del CAG disminuyera al final del estudio, debido a la ausencia de oxígeno, que favorece la oxidación del fenol en las superficie del CAG.

4.8 Curvas de adsorción y desorción del CAG usado en el proceso

En el estudio del fenómeno de bio-regeneración, la adsorción reversible es un proceso importante para llevar a cabo la regeneración de la superficie del CAG. Este proceso como se midió a través de la cantidad de clorofenoles adsorbidos en el tiempo. Sin embargo, el conocer la capacidad de adsorción del CAG al final de su servicio, permitió cuantificar la saturación de la superficie y el servicio que puede brindar si mantiene la misma capacidad de adsorción.

Tres tipos diferentes de CAG fueron utilizados a lo largo del estudio (diferentes tamaños de partícula y origen), fueron activados térmicamente. La tabla 4.11 presenta el tipo de CAG y la etapa en la que fueron utilizados.

Tabla 4.11 Tipos de CAG utilizados

CAG	Etapas	Días de operación	Qx, (g fen. adsorbidos)
LQ-900	II	1-3	27.2
LQ-1000	III	1-10	78
LQ-1000	IV	1-7	76
LQ-900	V	1-14	112
LQ-900	VI	1-33	135.7
F-400	VII	1-14	70

Las pruebas de adsorción y desorción se realizaron de acuerdo con ASTM D-3860-89. Los resultados de estas pruebas presentaron que la mayoría de los CAG usados presentaban el fenómeno de desorción, pendiente de la ecuación de Freundlich (1/n) negativa (tabla 4.12).

Tabla 4.12 Resultados de adsorción y desorción de los diferentes tipos de CAG utilizados

Parámetro	LQ-900 (II)		LQ-1000 (III)		LQ-1000 (IV)		LQ-900 (V y VI)		F-400 (VII)	
	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.	Ads.	Des.
Kf (mg/g)	4E65	5E18	4.76	1E40	14.49	5E-8	5E19	6.92	32.35	
1/n	-30.75	-8.49	-0.59	-18.53	-0.48	3.99	-8.38	0.33	-2.94	
r	0.99	0.79	0.99	0.65	-0.99	0.95	0.97	0.49	0.88	

Las etapas en las que se obtuvo mayor eficiencia de degradación (V,VI y VII) el carbón activado mantenía cierta capacidad de adsorción con respecto a la original (99.9% para el LQ-900 y 37.7% para el F-400). Los resultados anteriores mostraron la importancia del diseño del reactor para permitir que se llevara a cabo el fenómeno de bio-regeneración, pues las constante K_f de la ecuación de Freundlich, en las pruebas de desorción, son menores que K_f para la prueba de adsorción en las primeras cuatro etapas, que indica indirectamente adsorción irreversible.

4.9 Comparación global de todo el estudio

Cada una de las etapas estuvo caracterizada por unas condiciones de operación de las que se obtuvieron el porcentaje de degradación de clorofenoles y COT que permite hacer una comparación en la degradación entre sistemas (tabla 4.13).

Se observa que en las etapas II, III y IV la eficiencia del BF-CAG no alcanza el 90%, en la degradación de fenoles y COT, en cambio el BF tiene eficiencias de hasta el 98% en la etapa III. En las etapas III y IV la carga máxima aplicada es de 5.47 kg DQO/m³-d, en la que la eficiencia máxima para el BF-CAG se obtiene en la etapa III.

Las etapas V, VI y VII, el BF-CAG, alcanzó las máximas eficiencias de degradación de clorofenoles (97.3 ± 4.9 %, 82.3 ± 4.2 % y 96.1 ± 5.0 % para respectivamente). Sin embargo, aunque la eficiencia de la etapa V fue mayor a la de etapa VII, los otros parámetros se incrementaron (color y absorbancia). El BF en cambio, durante estas etapas mantuvo una eficiencia por debajo de la obtenida para el BF-CAG (90.1 ± 10.7 % etapa V, 89.0 ± 13.4 % etapa VI y 92.5 ± 17.5 % etapa VII), además el color y la absorbancia estuvo por encima de los valores obtenidos para BF-CAG, indicando que estaba más propenso a una inhibición bacteriana.

El cambio de volumen de empaque en el sistema BF-CAG, durante la etapa V, no afectó la degradación ya que este sistema contenía una mayor cantidad de biomasa adherida a la superficie (6 g SV/cm² para el BF-CAG y 2 g SV/cm²). La adición del CAG aumentó la actividad microbiana. El sistema BF presentó cambios desfavorables en la actividad microbiana al aumentar el volumen de empaque a 6L. Este incremento repercutió también en el color del efluente. La biopelícula formada en la superficie del empaque tuvo contrariamente un desprendimiento mayor en el BF que para el BF-CAG.

La etapa IV presentó las mayores cargas eliminadas por centímetro cuadrado de empaque. El BF-CAG alcanzó valores de 7.00g DQO/cm²-d muy por encima de las obtenidas para el reactor BF (0.63 g DQO/m²-d).

Al combinar el tamaño de empaque, etapa VI, las cargas orgánicas eliminadas obtenidas para los dos sistemas fueron muy similares (1.91 g DQO/cm²-d BF-CAG y 1.75 g DQO/cm²-d BF).

Tabla 4.13 Estudios comparativos globales.

Parámetro	Etapa II		Etapa III		Etapa IV	
	BF-CAG LQ-900	BF	BF-CAG LQ-1000	BF	BF-CAG LQ-1000	BF
Bv aplic. (kgDQO/m ² -d)	3.648		5.47		5.47	
% degradación de fenoles	92.3 ± 8.6	82.2 ± 2.3	85.0 ± 1.24	98.0 ± 0.8	89.4 ± 8	54.0 ± 26.8
% degradación de COT	76.7 ± 11.1	73.3 ± 16	74.4 ± 2.3	90.7 ± 2.73	85.7 ± 11	49.1 ± 25.5
Absorbancia	0.26 ± 0.10	0.24 ± 0.09	0.36 ± 0.11	0.18 ± 0.06	0.07 ± 0.04	0.07 ± 0.04
Color	548 ± 201	529 ± 176	262 ± 36	299 ± 66	49 ± 50	147 ± 78
SST en el efluente (mg/l)	22 ± 2	19 ± 2	15 ± 2	20 ± 2	20 ± 4	11 ± 7
Bs elim. (gDQO/cm ² -d)	2.8 ± 0.47	0.40 ± 0.02	3.80 ± 0.07	0.60 ± 0.003	7.00 ± 0.63	0.63 ± 0.31

Parámetro	Etapa V		Etapa VI		Etapa VII	
	BF-CAG LQ-900	BF	BF-CAG LQ-900	BF	BF-CAG F-400	BF
Bv aplic. (kgDQO/m ² -d)	3.04		3.04		3.04	
degradación de fenoles	97.3 ± 4.9	90.1 ± 10.7	82.3 ± 4.2	91.7 ± 8.4	96.1 ± 5	92.5 ± 17.5
% degradación de COT	97.2 ± 1.54	92.4 ± 6.8	87.3 ± 4.7	90.6 ± 9.6		
Absorbancia	0.05 ± 0.02	0.11 ± 0.05	0.24 ± 0.09	0.12 ± 0.04	0.08 ± 0.04	0.15 ± 0.004
Color	104 ± 68	206 ± 95	311 ± 55	324 ± 77	73 ± 78	213 ± 12
SST en el efluente (mg/l)	9 ± 3	16 ± 5	21 ± 2	20 ± 0.2	10 ± 0.2	21 ± 0.1
Bs elim. (gDQO/cm ² -d)	4.05 ± 0.64	0.96 ± 0.18	1.91 ± 0.18	1.75 ± 0.23	2.13 ± 0.6	1.94 ± 0.18

Al reconsiderar el diseño del reactor BF-CAG, etapa a degradación VII, se obtuvo desde el primer día de operación una degradación de clorofenoles mayor al 98%, con una reducción en el valor del color y aumento en la actividad a pesar de que la cantidad de biomasa adherida al empaque (5.6 g SV/cm^2) era menor que el BF (7.3 g SV/cm^2). La eficiencia obtenida para el BF, durante esta etapa, fue en promedio de $92.5 \pm 17.5 \%$. Además el sistema mostró menor actividad y color alcanzó casi el triple del valor obtenido del efluente del BF-CAG.

Se observa además que el desprendimiento de la biopelícula durante todo el estudio se mantuvo por debajo de 25 mg/l promedio, que además de indicar la estabilidad de la biomasa formada (a lo largo de 217 días de operación de los reactores), no hubo necesidad de lavar los sistemas por la acumulación de biomasa en suspensión.

De todas las etapas estudiadas se observó lo siguiente:

- El estudio de adsorción, aplicado para los 3 tipos de CAG, presentaron que se requería menor cantidad del CAG con menor diámetro de partícula (F-400) para remover una misma concentración de clorofenoles presentes en solución.
- Se disminuyeron los problemas en la operación del reactor BF-CAG cuando se usó el diseño 3, combinado con el CAG de menor diámetro de partícula. Sin embargo la curva de saturación y la capacidad de adsorción del F-400 muestra que la falta de oxígeno disuelto después de un período de operación causa una disminución en la eficiencia de degradación del BF-CAG.
- El cambio en el volumen de empaque (etapa V), favoreció la eliminación de la carga aplicada en función del área superficial del empaque en el BF-CAG, en comparación del reactor testigo.
- La combinación de tamaños de empaque de los reactores alteró la eficiencia de degradación de los dos sistemas (etapa VI), disminuyendo la actividad microbiana y la carga orgánica eliminada obtenidas para los dos sistemas fueron similares.
- Las pruebas de adsorción y desorción realizadas al CAG usados en el proceso presentaron que en la etapa V y VI en la cual el LQ-900 tuvo mayor contacto con el oxígeno disuelto en el sistema, la capacidad de adsorción final del uso, aún conservaba el 99% de su capacidad inicial, mientras que el F-400 mantenía el 37.7% de ésta capacidad. Los otros CAG usados presentaron desorción en todas las pruebas realizadas.
- El sistema de sedimentación usado, de acuerdo con la política de operación de los reactores (de un proceso SBR), mantuvo la concentración de SST por debajo de 25 mg/l a lo largo del estudio, lo que indicaba que no era necesario en el tiempo que se llevaba operando el reactor practicar algún lavado.

CAPÍTULO 5

CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN

En el capítulo anterior se estudio la influencia de la adición CAG con de diferentes tamaños de partícula a un biofiltro discontinuo. Al asociar un proceso discontinuo secuencial a un proceso fisicoquímico mejora la actividad del consorcio microbiano. En este estudio al combinar dos procesos en los cuales se asocia un proceso biológico y fisicoquímico (biofiltro empacado y reactor acondicionado con CAG) mejora la degradación de los compuestos tóxicos mejoró y permitió que la carga orgánica aplicada fuera mayor que la que puede soportar cada uno de los procesos por separados sin que se presenten problemas significativos de inhibición bacteriana, además de estudiar la influencia del CAG en la mejora de la degradación.

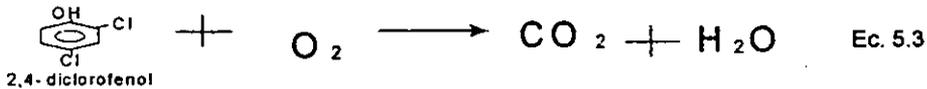
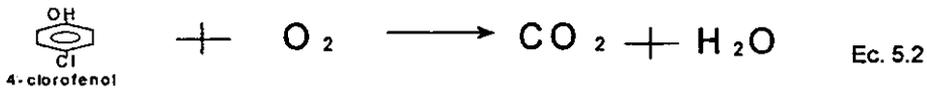
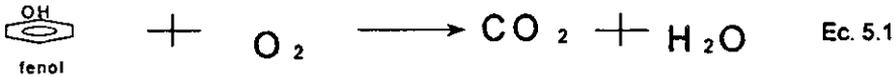
Se estudiaron varias configuraciones del reactor con objeto de evitar problemas operacionales que se presentan en la práctica. El comportamiento del sistema BF-CAG con los cambios de CAG, diseño del reactor, aumento en la concentración del influente, disminución o aumento en los ciclos de reacción, cambio del volumen de empaque y en el cambio en el tamaño de empaque, permitieron obtener las condiciones optimas de operación del proceso.

La ventaja de utilizar un proceso que esta orientado hacia el tiempo permitió la manipulación de las condiciones ambientales para que los microorganismos pudieran desarrollarse, además de optimizar el volumen del reactor.

Se encontró que al usar el CAG de menor diámetro la eficiencia de degradación alcanza hasta el 98%. El aumento paulatino de la concentración del influente y la variación de los ciclos de reacción, permitió la evaluación de la eficiencia de degradación en cada una de las condiciones de operación aplicadas.

5.1 Carga orgánica aplicada y eliminada

La carga orgánica aplicada se define como la cantidad de material orgánico oxidable por volumen útil del reactor y tiempo de reacción. En el estudio de degradación de la mezcla de clorofenoles, la DQO (Demanda Química de Oxígeno) teórica fue calculada en base en la reacción estequiométrica de oxidación. Con la mezcla de clorofenoles se calculó la cantidad de oxígeno necesario para oxidar toda la moléculas hasta CO_2 y agua (ecuaciones 5.1 a 5.4).



Las cargas orgánica aplicada y eliminada se calcularon con las ecuaciones 5.5 y 5.6:

$$Bva = \frac{C_o}{t_c} \quad \text{Ec. 5.5}$$

$$Bve = Bva \cdot \eta \quad \text{Ec. 5.6}$$

Donde:

Bva = Carga orgánica aplicada (kg DQO/ m^3 -d),

Bve = Carga orgánica eliminada (kg DQO/ m^3 -d),

C_o = Concentración del influente (kg DQO/ m^3),

η = Eficiencia,

t_c = Tiempo de ciclo (días).

Las figuras 5.1 y 5.2 presentan la carga orgánica aplicada y eliminada a través de todas las etapas del proceso. Las variaciones que se observan son los cambios en el tiempo de reacción. Entre mayor era el tiempo del ciclo menor era la carga orgánica aplicada y viceversa siempre y cuando el valor de la concentración del influente fuera mayor.

Se manejaron distintos tiempos de reacción de acuerdo con la evolución del reactor BF-CAG. Las variaciones en la carga aplicada fueron desde 0.10 hasta 5.47 kg DQO /m³-d. La máxima carga orgánica aplicada fue 5.47 kg DQO /m³-d cuando la concentración del influente era de 600mg/l y los ciclos de 4h, durante las etapas III y IV.

Durante las etapas en los que la eficiencia disminuyó (II, III y IV), debido a los problemas en la operación del BF-CAG (filtración del CAG hacia la zona de empaque), se aumentaron los tiempos de reacción para evitar un decaimiento en la actividad microbiana, registrándose como la disminución en la carga aplicada. Al final del estudio se manejaron cargas aplicadas de 3.04 kg DQO /m³-d, pero el diseño del reactor permite que pueda seguir incrementándose la concentración del influente o reducir los ciclos de reacción para aumentar la carga.

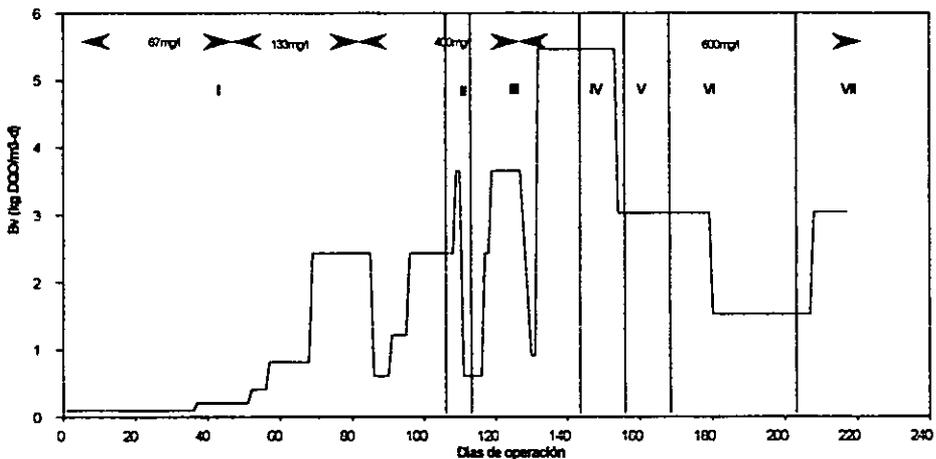


Fig. 5.1 Carga orgánica aplicada en función de los días de operación.

Durante la etapa de acimatación del BF-CAG (I), la degradación para los dos reactores era muy similar, excepto cuando repentinamente había un incremento en la concentración del influente o una reducción en el tiempo de reacción. En etapas subsecuentes la degradación del BF-CAG en algunos casos fue mayor a la obtenida con el BF. Algunos autores señalan que la

presencia del CAG acelera la biodegradación (Jonge et. al.,1996) ya que el proceso de adsorción retarda la biodisponibilidad del material orgánico presente en solución, al haber sido adsorbido por la superficie del CAG.

La carga eliminada para el BF-CAG en la etapa III (alrededor del día 130 al 140), tuvo un decremento como consecuencia de los problemas en la operación del reactor BF-CAG. El BF durante esos días mantiene la eficiencia de degradación.

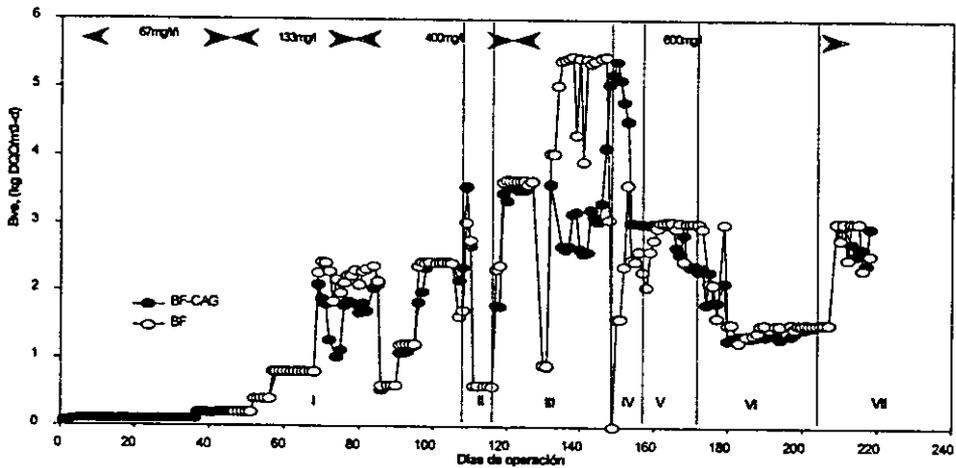


Fig. 5.2 Carga orgánica eliminada en función de los días de operación.

Al representar la eficiencia como carga orgánica eliminada se obtiene que durante las etapas III y IV en la que se aplicó una carga de $5.47 \text{ kg DQO /m}^3\text{-d}$ también se obtuvieron las máximas cargas eliminadas que debido a los problemas de operación del reactor se disminuyeron hasta $3.04 \text{ kg DQO /m}^3\text{-d}$ obteniendo que toda la carga aplicada en etapas subsecuentes fue igualmente eliminada (eficiencia mayor al 98%).

5.1.1 Carga orgánica eliminada en función del volumen de empaque

La carga orgánica eliminada puede expresarse en función de los 3 diferentes volúmenes del reactor: volumen útil, volumen total y volumen de empaque. En el desarrollo de este estudio uno de los parámetros de comparación para la mejora en la degradación de los tóxicos fue el volumen y tamaño de empaque, que se modificó en las etapas V y VI, para los dos sistemas.

El cálculo de la carga eliminada en función del volumen de empaque se calculó de acuerdo con la ecuación 5.7:

$$B_{vv} = B_{ve} \left(\frac{V}{V_{emp}} \right) \quad \text{Ec. 5.7}$$

Donde:

B_{vv} = Carga orgánica eliminada en función del volumen de empaque (kg DQO/ m³-d),

B_{ve} = Carga orgánica eliminada en función del volumen útil del reactor (kg DQO/ m³-d),

V , V_{emp} = Volumen útil del reactor y volumen empacado (m³).

La eliminación del material orgánico, en el sistema BF-CAG, cuando el volumen empacado era de 4l mantuvo una diferencia por encima del sistema BF de 0.89 kgDQO/m³-d. Al modificar el volumen de empaque, la diferencia de eliminación de la carga entre el BF-CAG y el BF aumentó a 1.7 kgDQO/m³-d (Fig. 5.3). Al disminuir el volumen de empaque (etapa V) el denominador del cociente en el cálculo de la carga orgánica eliminada se redujo, aumentando el valor de la carga eliminada. En general al disminuir el volumen de empaque se favorece la eliminación de los clorofenoles.

La tabla 5.1 muestra los valores promedio de la carga eliminada en función del volumen de empaque de cada etapa.

Tabla 5.1 Resultados de la carga eliminada en función del volumen empacado.

Etapa	B _{vv} , (kgDQO/m ³ -d)	B _{vv} , (kgDQO/m ³ -d)
	BF-CAG	BF
II	2.24 ± 0.37	1.44 ± 0.08
III	2.33 ± 0.56	1.93 ± 0.01
IV	5.50 ± 0.49	2.48 ± 1.23
V	3.80 ± 0.19	1.92 ± 0.23
VI	2.82 ± 0.16	1.60 ± 0.16
VII	2.54 ± 0.18	1.61 ± 0.15

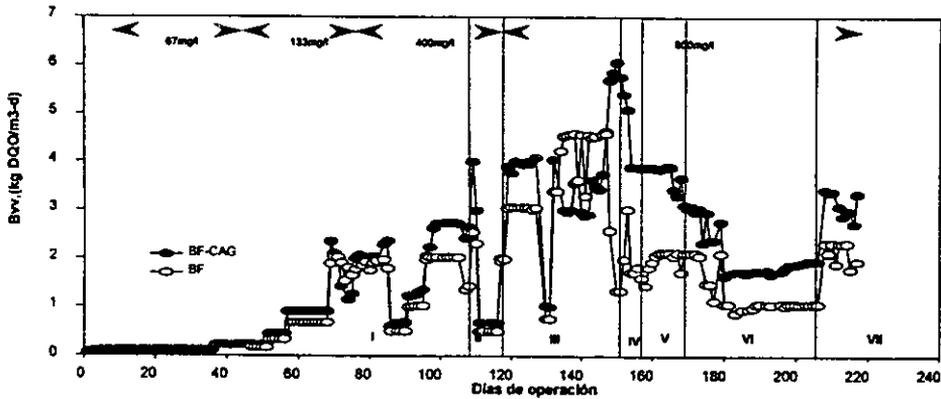


Fig. 5.3 Carga orgánica eliminada en función del volumen de empaque.

Cuando los dos reactores operaron como biofiltro empacado, aún con su diferencia en el volumen de empaque (BF-CAG 4l y BF 5.5l), se obtuvieron valores muy similares en la eliminación de los clorofenoles (etapa I). La adición del CAG, en el sistema BF-CAG, en etapas posteriores mejoró la eliminación, de los tóxicos comparada con la eliminación obtenida para el reactor testigo que solo alcanzó a eliminar cargas menores a los 2 kgDQO/m³-d. La mejor carga eliminada en función del volumen del empaque se obtuvo durante la etapa IV. La disminución del volumen de empaque con la presencia de CAG en el sistema BF-CAG mejoró durante todo el estudio la biodegradación en las últimas tres etapas (V, VI y VII).

5.1.2 Carga orgánica eliminada en función de la biomasa

La figura 5.4 presenta la carga orgánica eliminada en función de la cantidad de biomasa. El cálculo se realizó con la ecuación 5.8.

$$Bvx = \left(\frac{Bve \cdot V_{\text{útil}}}{X} \right) \quad \text{Ec. 5.8}$$

Donde:

Bvx = Carga orgánica eliminada en función de la biopelícula formada (kg DQO/ kg SV-d),

Bve = Carga orgánica eliminada en función del volumen útil del reactor (kg DQO/ m³-d),

X = Sólidos volátiles adheridos al tezontle (kgSV),

V_{útil} = Volumen útil del reactor (m³).

Durante las primeras etapas (II y III) las cargas eliminadas, para los dos sistemas, presentaron valores similares (tabla 5.2).

Tabla 5.2 Resultados de la carga orgánica eliminada en función de la biomasa.

Etapa	Bvb, (kgDQO/kgSV-d)	Bvb, (kgDQO/kgSV-d)
	BF-CAG	BF
II	0.40 ± 0.07	0.31 ± 0.02
III	0.46 ± 0.08	0.53 ± 0.05
IV	0.98 ± 0.09	0.53 ± 0.26
V	0.55 ± 0.10	0.43 ± 0.05
VI	0.42 ± 0.04	0.30 ± 0.03
VII	0.38 ± 0.03	0.27 ± 0.02

Los cambios en el diseño del reactor del BF-CAG, disminuyó el valor de la carga eliminada (días 135 –145 de operación). El cambio de volumen de empaque, el número total de piedra aumentó en 0.10 kg DQO/ kg SV-d la carga eliminada del BF-CAG con respecto al BF (a partir de la etapa V).

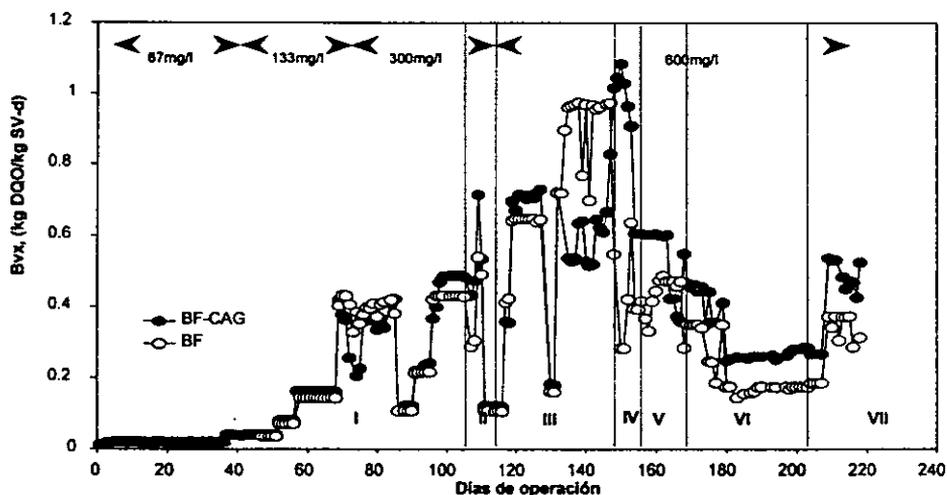


Fig. 5.4 Carga orgánica eliminada en función de la biomasa adherida al empaque.

En la mayoría de las etapas las cargas específicas eliminadas por unidad de biomasa fueron superiores en el BF-CAG que en el BF corroborando que la actividad microbiana se benefició por el uso del CAG. La mejor carga eliminada fue 0.98 kg DQO/ kg SV-d durante la etapa IV.

5.1.3 Carga orgánica eliminada en función del área superficial del empaque

Otra forma de expresar la carga eliminada fue en función del área superficial del empaque (Fig. 5.5), considerando que la forma del empaque esférico (ecuación 5.9).

$$Bs = Bvx \left(\frac{X}{A} \right) \quad \text{Ec. 5.9}$$

Donde:

Bs = Carga orgánica eliminada en función del área superficial del empaque (g DQO/cm²-d),

Bvb = Carga orgánica eliminada en función de la biopelícula formada (g DQO/g SV-d),

X = Sólidos volátiles adheridos al tezontle (gSV),

A = Área superficial del empaque (cm²).

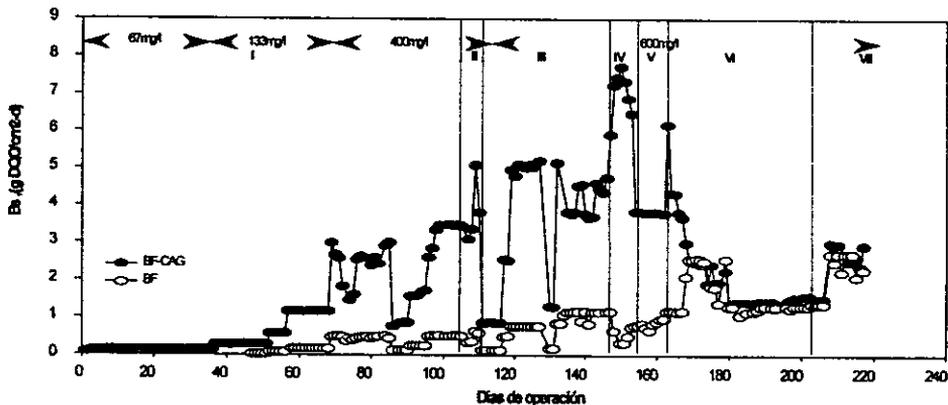


Fig. 5.5 Carga orgánica eliminada en función del área superficial del empaque.

El tamaño del empaque mejoró considerablemente la eliminación de los tóxicos en el sistema BF-CAG. Esto se explica porque a menor tamaño de piedra, mayor es el área superficial disponible. Durante las primeras cinco etapas, la carga eliminada del BF se mantuvo en valores por debajo de 1 gDQO/cm²-d (tabla 5.3).

Al aumentar la cantidad de piedras en el reactor BF durante las etapas V y VI se incrementa poco a poco la cantidad de compuestos eliminados igualando la eliminación del BF-CAG. Durante la última etapa los dos reactores alcanzaron valores muy similares en la carga eliminada al combinar de los tamaños de empaque.

Tabla 5.3 Resultados de la carga orgánica eliminada en función del área superficial del empaque.

Etapa	Bs, (gDQO/cm ² -d) BF-CAG	Bs, (gDQO/cm ² -d) BF
II	2.8 ± 0.47	0.40 ± 0.02
III	3.80 ± 0.07	0.60 ± 0.003
IV	7.00 ± 0.63	0.63 ± 0.31
V	4.05 ± 0.64	0.96 ± 0.15
VI	1.91 ± 0.18	1.75 ± 0.23
VII	2.13 ± 0.60	1.94 ± 0.18

La mejor carga eliminada por el BF-CAG fue de 7.00 gDQO/cm²-d durante la etapa IV. En general, el comportamiento del BF-CAG observado durante todo el estudio, indica que la actividad específica de los microorganismos se incrementó por la presencia del CAG y por el tamaño de empaque.

5.1.4 Carga orgánica eliminada en función de la cantidad de CAG adicionado

Al expresar la carga orgánica eliminada en función del CAG adicionado. El cálculo se realizó con la ecuación 5.10.

$$B_{VCAG} = \frac{(S_0 - S) * V_{\text{útil}}}{t_c * M} \quad \text{Ec. 5.10}$$

Donde:

B_{VCAG} = Carga orgánica eliminada en función del CAG adicionado (kg DQO/ kg CAG-d),

S_0 y S = concentración inicial y final del sustrato (kg DQO/l),

$V_{\text{útil}}$ = Volumen útil del reactor (l),

M = Cantidad de CAG adicionada en el proceso (kgCAG),

t_c = tiempo del ciclo (d).

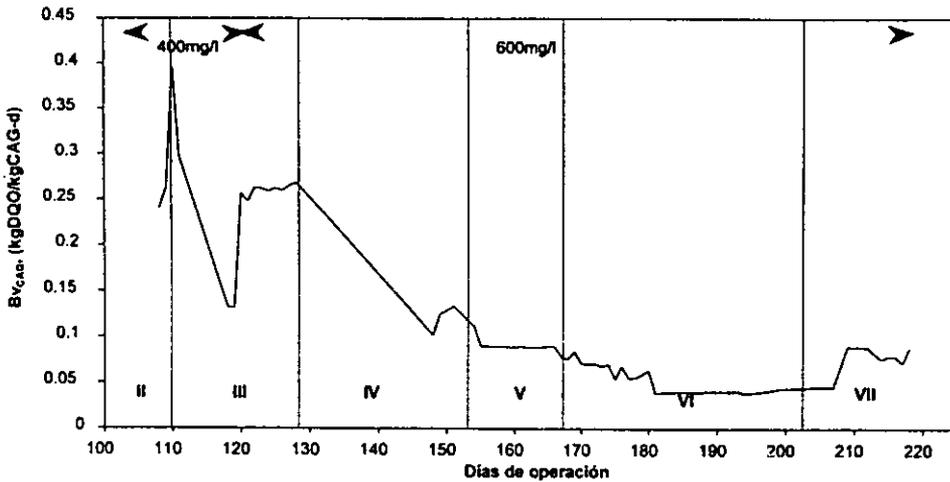


Fig. 5.6 Carga eliminada en función del CAG adicionado

Se observa en las primeras dos etapas de adición de CAG (II y III) que se alcanzó el máximo en la carga eliminada (0.40 kgDQO/kgCAG-d) cuando la cantidad de agregada fue de 10g/l considerando únicamente el volumen destinado para el acondicionamiento del CAG en el reactor BF-CAG (2l aproximadamente). Los repentinos decrementos en los valores de la carga señalan el cambio de diseño del reactor (reparaciones debido a la filtración del CAG a la zona de empaque). En las etapas en las cuales se consideró el volumen útil del reactor (4.5l) para el acondicionamiento del CAG, la carga eliminada se reduce de 0.8 hasta 0.4 kgDQO/kgCAG-d (etapas V, VI yVII).

En otros estudios (Vuoriranta y Remo, 1994) se encontró que la carga eliminada fue de 0.009 kgDQO/kgCAG-d con eficiencias de 70-90%. Estos autores inmovilizaron las bacterias sobre el mismo CAG. De esta manera se constata que el uso de un proceso que mantiene la biomasa adherida, por un lado, y la adsorción por otro lado, como fue en nuestro caso, mejora las cargas eliminadas por cantidad de CAG.

5.1.5 Tasa específica de degradación

La tasa específica de degradación evalúa la actividad de los microorganismos para consumir el sustrato adicionado al medio. El cálculo se realizó mediante la ecuación 5.11.

$$q_x = \frac{S_o - S}{t_r * X} \quad \text{Ec. 5.11}$$

Donde:

q_x = tasa específica de degradación de sustrato (mg de mezcla de fenoles / g SSV-h),

C_o y C_f = concentración inicial y final del sustrato (mg fenoles/l),

t_r = tiempo de reacción (h),

X = concentración de SV en el reactor (g/l)

La figura 5.7 presenta la tasa de degradación de los reactores durante el tiempo de operación. La tasa de degradación para el sistema BF-CAG alcanzó valores de hasta 25 mg fen/gSSV-h, que indicaba que conforme se reducía el tiempo del ciclo y se aumentaba la concentración del influente se inducía a que los microorganismos tuvieran mayor actividad biológica.

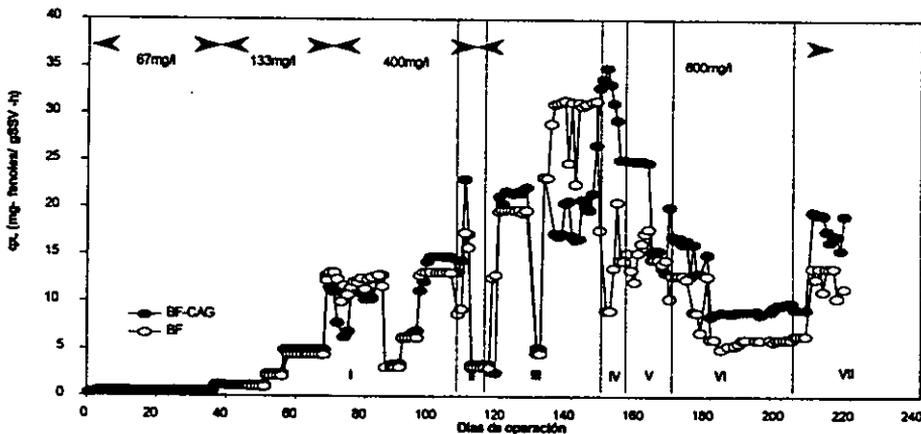


Fig. 5.7 Tasa específica de degradación.

La variación de la tasa de degradación en función de la concentración del sustrato se presenta en la figura 5.8. Se observa que conforme aumenta la concentración la velocidad de degradación aumenta para los dos sistemas siendo mayor para el BF-CAG.

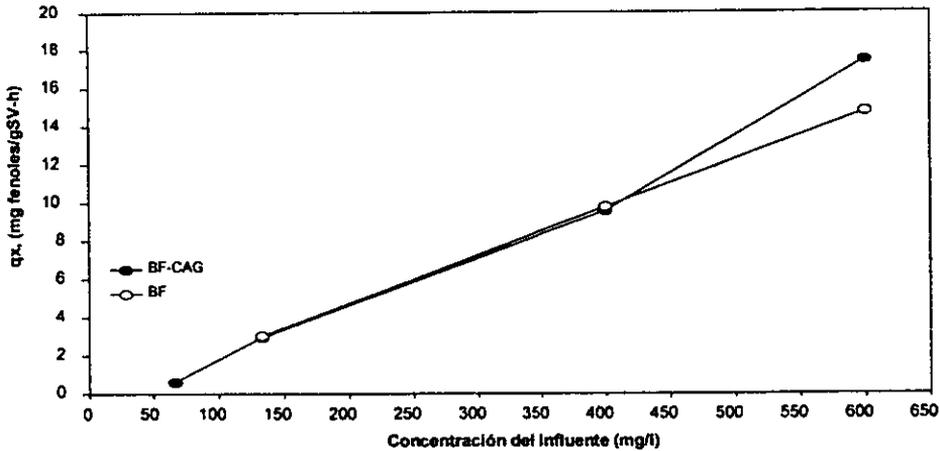


Fig. 5.8 Tasa específica de degradación en función de la concentración del influente.

La mejor tasa de degradación se obtuvo para el sistema que tenía el CAG (BF-CAG) a concentraciones mayores a 400mg/l. Los resultados demuestran que el modo en que operó el reactor favorecieron el adecuado desarrollo de los microorganismos, que mejoró con la adición del CAG al sistema. Sin embargo, los resultados obtenidos por Buitrón et al., (1994) alcanzaron tasas específicas de eliminación de hasta 116 mg fenoles/gSV-h (con una concentración del influente de 325 mg/l de 4-clorofenol). La disminución en la tasa de eliminación es que el período de ayuno de los microorganismos que tiene un efecto negativo en el proceso por que induce la pérdida de la inducción de la actividad enzimática y viabilidad.

El modo de operación del reactor (proceso SBR) permitió la adecuada eliminación de los fenoles y aunque la tasa de eliminación no rebasó lo ya estudiado por otros autores indicó el adecuado desarrollo de los microorganismos. La adición del CAG aumentó la eficiencia de degradación de los clorofenoles (98%).

5.2 Condiciones de operación

En la tabla 5.4 se describen las 22 condiciones de operación aplicadas, de las cuales se obtuvo para cada una de ellas la eficiencia de degradación, la carga orgánica eliminada y la eficiencia de la eliminación del color en el efluente con la presencia del CAG.

Tabla 5.4 Condiciones de operación.

Condición de operación	Descripción
1	50 mg/l a 24h
2	50 mg/l a 12h
3	100 mg/l a 24h
4	100 mg/l a 12h
5	100 mg/l a 6h
6	300 mg/l a 6h
7	300 mg/l a 24h
8	300 mg/l a 12h
9	300 mg/l a 6h
10	300 mg/l a 6h; LQ-900
11	300 mg/l a 4h; LQ-900
12	300 mg/l a 24h
13	300 mg/l a 6h; LQ-1000 (2° diseño)
14	450 mg/l a 6h; LQ-1000 (2° diseño)
15	450 mg/l a 24h
16	450 mg/l a 4h
17	450 mg/l a 4h; LQ-1000
18	450 mg/l a 6h; LQ-1000 con $V_{empBF-CAG} = 3.5l$ y $V_{empBF} = 6l$
19	450 mg/l a 6h; LQ-900 cambio emp. al BF-CAG 1.75l de piedras de 1cm y 1.75l de piedras de 2.5cm
20	450 mg/l a 12h; LQ-900
21	450 mg/l a 12h; F-400 (recirculación); $V_{empBF-CAG} = 4l$ $V_{emp. BF} = 5.5l$
22	450 mg/l a 6h; F-400 (recirculación); $V_{empBF-CAG} = 4l$ $V_{emp. BF} = 5.5l$

5.2.1 Eficiencia de degradación en función de las condiciones de operación

En la figura 5.9 se presenta la eficiencia de remoción de los clorofenoles en el proceso de tratamiento en función de la condición de operación aplicada.

En las condiciones 3, 4, 5, 12, 15 y 21 la eficiencia para los dos sistemas de reacción tiene el mismo valor. Las condiciones antes mencionadas como se señala en la tabla 5.3 es cuando los reactores operaron como biofiltro empacado, pues las condiciones 3, 4 y 5 corresponden a

la etapa de aclimatación del BF-CAG. En la condición 21 el BF-CAG empezaba a recuperar la estabilidad con la ayuda de la adición del CAG F-400, por eso alcanza la misma eficiencia que el BF. En la condición 16, en la cual el BF-CAG también funcionó como biofiltro, los problemas en la operación hicieron que el BF tuviera mayor eficiencia de degradación. Las condiciones 10 y 11 señalan la adición del LQ-900, etapa II, en la que la eficiencia de degradación del BF-CAG es mayor al BF. Igualmente para las condiciones 18 y 22, la presencia del CAG mejora la eficiencia de degradación de los tóxicos (tabla 5.5). La condición 16 representa los problemas de operación del BF-CAG, donde la eficiencia de degradación baja hasta 63.2% y 86.7% para el BF. Se observa que la máxima eficiencia se alcanzó en la condición 22, en la que se adicionó CAG F-400, con el diseño 3 del BF-CAG, concentración del influente de 600 mg/l y tiempo de reacción de 6h.

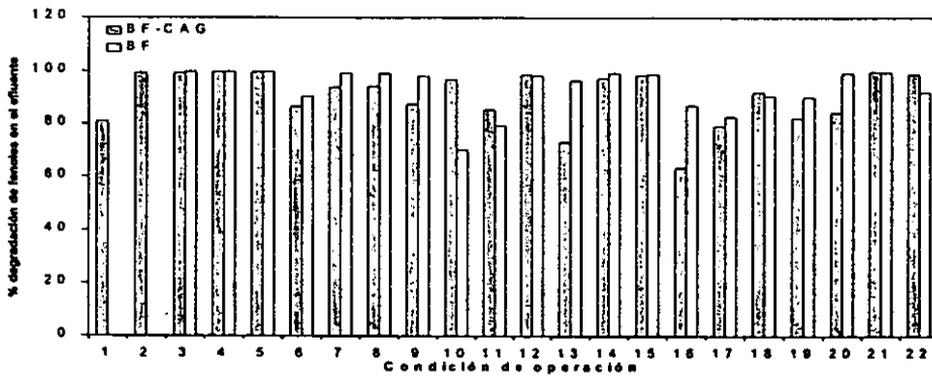


Fig. 5.9 Porcentaje de degradación en función de las condiciones de operación.

Tabla 5.5. Eficiencias de degradación a la adición del CAG.

CAG	Condición de operación	% degradación de fenoles BF-CAG	% degradación de fenoles BF
LQ-900	10	96.8 ± 5.7	70.3 ± 0.2
LQ-900	11	85.3 ± 17.3	79.3 ± 8.6
LQ-1000	13	73.2 ± 0.47	96.5 ± 17.0
LQ-1000	14	97.3 ± 2.2	99.4 ± 1
LQ-1000	17	79.1 ± 8	82.7 ± 10.2
LQ-900	18	92 ± 4.9	90.5 ± 20.8
LQ-900	19	82.2 ± 10.2	90 ± 10.7
LQ-900	20	84.2 ± 4.3	99.3 ± 17.5
F-400	21	99.8 ± 0.1	99.6 ± 5.2
F-400	22	98.8 ± 7.4	92.0 ± 0.03

5.2.2 Evolución del color en función de las condiciones de operación

Para evaluar la eficiencia de eliminación del color del efluente de los reactores se promedió el color en cada una de las condiciones de operación aplicadas (Fig. 5.10).

En la mayor parte del estudio el color del BF-CAG se mantuvo por debajo del color del efluente del BF. Sin embargo, la adición del CAG, en las condiciones 10,13,17,18,19,20,21 y 22 mejora considerablemente la calidad de color (tabla 5.6). Se observa que la mayor eliminación del color fue en la condición 21, en la que se adicionó CAG F-400.

Tabla 5.6 Evolución del color con la adición del CAG.

CAG	Condición de operación	Unidad de color BF-CAG	Unidad de color BF
LQ-900	10	376 ± 29	515 ± 187
LQ-900	11	594 ± 419	571 ± 446
LQ-1000	13	273 ± 16	303 ± 23
LQ-1000	14	290 ± 66	255 ± 116
LQ-1000	17	94 ± 50	229 ± 78
LQ-900	18	166 ± 68	273 ± 95
LQ-900	19	366 ± 135	400 ± 80
LQ-900	20	281 ± 57	384 ± 189
F-400	21	46 ± 37	243 ± 98
F-400	22	261 ± 145	332 ± 115

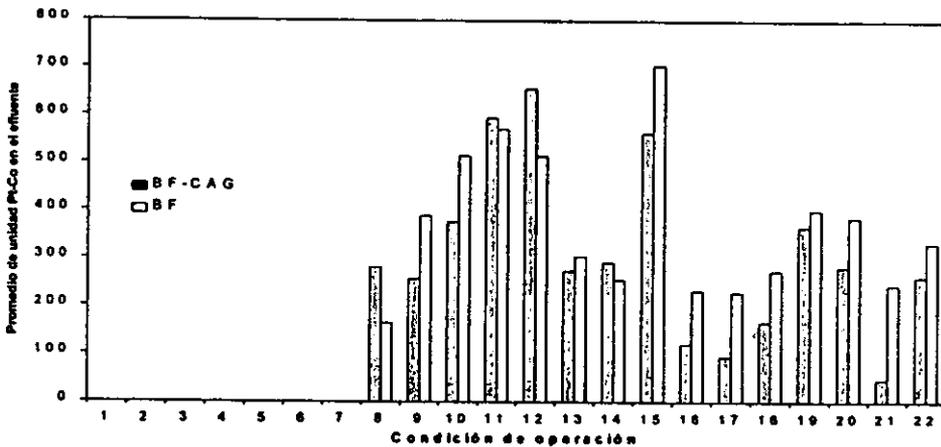


Fig. 5.10 Color promedio del efluente en función de las condiciones de operación.

5.2.3 Carga orgánica eliminada en función de las condiciones de operación

La carga orgánica eliminada en las diferentes condiciones usadas se presenta en la figura 5.11. Durante la etapa de aclimatación (condiciones 1-9) en las que los reactores funcionaron como biofiltro empacado, las cargas eliminadas presentan valores muy similares, excepto en la condición 6 en la que el cambio repentino en las condiciones afectaron la degradación del BF-CAG. Otra de las condiciones en las cuales la carga eliminada del BF fue mayor al BF-CAG se registraron cuando los problemas en la operación afectaron el sistema.

Las cargas eliminadas promedio al adicionar el CAG, se presentan en las tabla 5.7. La adición del CAG F-400 mejoró la carga eliminada principalmente en la condición 22.

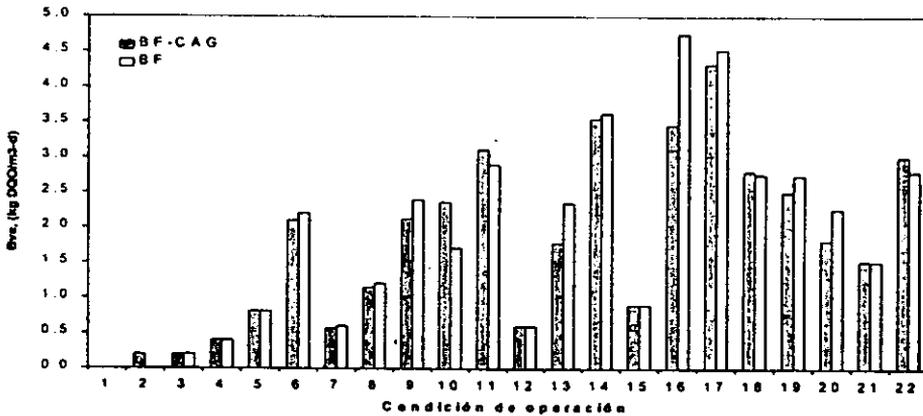


Fig. 5.11 Carga orgánica eliminada promedio en función de las condiciones de operación.

Tabla 5.7 Carga orgánica eliminada con la adición del CAG.

CAG	Condición de operación	Bve,(kg DQO /m ³ -d) BF-CAG	Bve,(kg DQO /m ³ -d) BF
LQ-900	10	2.35 ± 0.14	1.71 ± 0.07
LQ-900	11	3.11 ± 0.63	2.89 ± 0.19
LQ-1000	13	1.78 ± 0.01	2.35 ± 0.04
LQ-1000	14	3.55 ± 0.08	3.62 ± 0.02
LQ-1000	17	4.33 ± 0.44	4.53 ± 1.74
LQ-900	18	2.80 ± 0.15	2.75 ± 0.33
LQ-900	19	2.50 ± 0.31	2.74 ± 0.52
LQ-900	20	1.81 ± 0.07	2.26 ± 0.08
F-400	21	1.52 ± 0.23	2.26 ± 0.08
F-400	22	3.00 ± 0.23	2.79 ± 0.29

5.3 Condiciones óptimas de operación

Como se describió en las secciones anteriores, y a pesar de los problemas de operación que sufrió el sistema BF-CAG, la adición del CAG en todos los casos mejoró la eficiencia de degradación.

El propósito de la aplicación las más rígidas condiciones, el aumento paulatino de la concentración del influente y la reducción de los ciclos de reacción, fue para determinar un máximo de degradación en el proceso de tratamiento. Al aplicar al sistema de reacción determinada carga orgánica se espera que la eficiencia de degradación sea el 100%, entonces la carga eliminada debe ser igual o muy cercana a la aplicada. Con este criterio se construyó la figura 5.12, que señala el valor de la carga aplicada en función de carga orgánica eliminada.

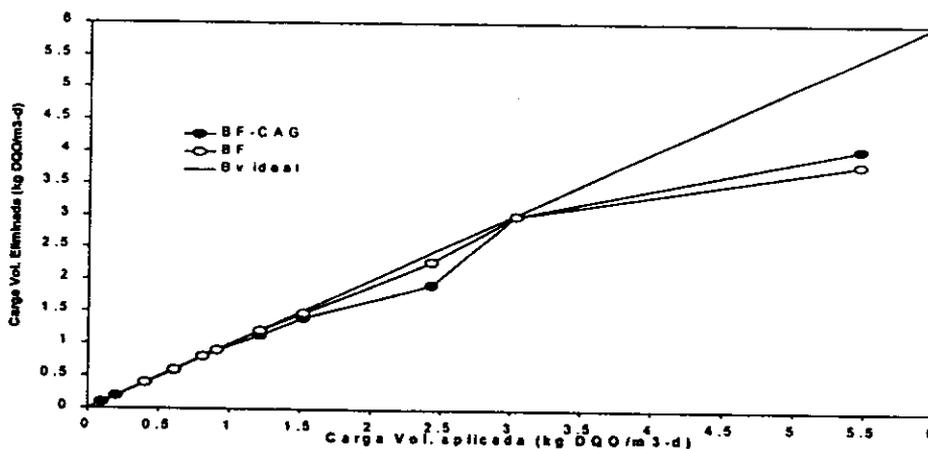


Fig. 5.12 Carga orgánica eliminada en función de la carga orgánica aplicada.

A través del estudio realizado se aplicaron 11 cargas orgánicas diferentes, las cuales como se mencionó anteriormente dependieron de la concentración del influente y del tiempo de reacción. La tabla 5.8 enlista la carga aplicada para cada una de las condiciones de operación.

La evolución del reactor BF-CAG y la respuesta de los microorganismos en el fenómeno de bio-regeneración, permitieron que se manejaran cargas de hasta 5.47 kgDQO/m³-d, en la parte final de la etapa III y toda la etapa IV. La mayor parte del estudio no se aplicó esta condición, debido al aumento repentino en la concentración de clorofenoles en el efluente del BF-CAG,

por lo que se cambio inmediatamente a otra condición menos rígida para evitar en lo posible problemas de inhibición bacteriana. A pesar de los problemas presentados en la operación la fig. 5.11 señala que la carga eliminada del BF-CAG fue superior a lo eliminado por el BF, pues al encontrar solución al los problemas de operación del BF-CAG este es capaz de degradar mayor cantidad de material orgánico.

Tabla 5.8 Carga aplicada a cada condición de operación

Bv, (kg DQO /m ³ -d) BF-CAG	Condición de operación
0.10	1
0.20	2,3
0.41	4
0.61	7, 12
0.81	5
0.91	15
1.22	8
1.52	20, 21
2.43	6, 9, 10, 13
3.04	11, 14, 18, 19, 22
5.47	16, 17

El problema principal de operación del reactor BF-CAG fue que el CAG se introducía a la sección en la cual el reactor mantenía la alta concentración de la biomasa por medio de la adherencia de este al empaque, que provocaba que el CAG se pegará a la biopelícula formada inútilizando su capacidad adsorbente.

Con la implementación de la columna de recirculación, que fue empacada con CAG, se evitó el problema de la saturación del CAG con material celular. Como se ha comprobado anteriormente, con los estudios de velocidad específica, carga eliminada en función del volumen útil del reactor, volumen de empaque, área superficial del empaque y biopelícula adherida, la última etapa estudiada fue en la que se obtuvieron mejores resultados de degradación de los tóxicos. Es por eso que al promediar la carga eliminada cuando se aplica una carga orgánica de 3.04 kgDQO/m³-d es el punto, en el sistema BF-CAG que más se acerca a la línea de eliminación de carga ideal.

Los primeros valores en la carga orgánica aplicada, indican la evolución del reactor en la etapa de aclimatación, en la cual al agregar concentraciones moderadas del influente, tiene una degradación ideal, para los dos sistemas de reacción.

Al promediar la eficiencia de degradación de los clorofenoles conforme se aumentaba la carga orgánica aplicada se evaluó la efectividad del proceso BF-CAG (Fig. 5.11). La figura presenta claramente que al someter al sistema BF-CAG a cargas orgánica pequeñas la degradación para el sistema alcanza una eficiencia mayor al 98%.

A la carga aplicadas de 1.52, 2.43 y 5.474 kgDQO/m³-d la eficiencia de los sistemas de reacción apenas alcanzaron eficiencias de hasta el 90% o menor a éste (BF a 5.47kgDQO/m³-d con eficiencia de 69.7% y BF-CAG 74.2 %), que se vieron afectados gravemente por los problemas en la operación.

A la carga aplicada de 3.04 kgDQO/m³-d (condiciones de operación medianamente rígidas) la eficiencia de degradación para el BF-CAG de 91.6% y 90.2% para el BF que señala una vez más que con la mejora del diseño del reactor BF-CAG pueden alcanzarse eficiencia mayores al 98%, degradando mayor cantidad de carga orgánica.

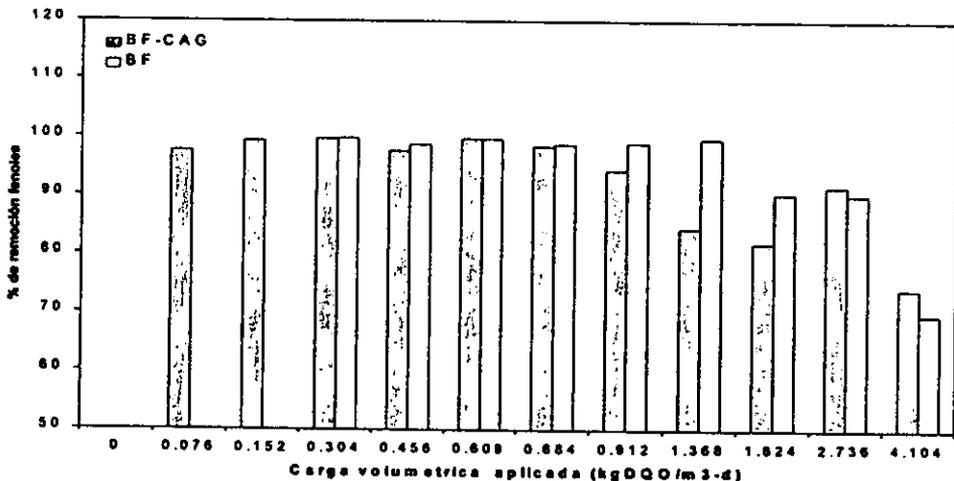


Fig. 5.12 Eficiencia en función de la carga orgánica aplicada.

En análisis de resultados en la degradación de los clorofenoles, presenta que el sistema BF-CAG soporta cargas orgánicas de hasta 5.47 kgDQO/m³-d, con ciclos de 4h y concentraciones de influente de 600mg/l, obteniéndose una eficiencia de hasta 80%. Al mejorar el diseño del reactor, la inmediatamente se observa el incremento de la eficiencia en el sistema BF-CAG con

respecto al testigo (etapa 21 y22) lo que indica que se puede seguir incrementando la concentración del influente sin que los problemas de inhibición limiten el proceso.

La adición del CAG en cada una de las etapas hizo que el sistema BF-CAG alcanzara la misma eficiencia que el reactor testigo y en las última etapa, principalmente, la eficiencia de este superara a la degradación del testigo.

La disminución del volumen de empaque en el sistema BF-CAG, no redujo su eficiencia, la presencia de un mayor número de piedras en el reactor permitió una mayor colonización de los microorganismos a la superficie del empaque. La adición de un volumen pequeño de empaque, comparado con el volumen empacado original en el sistema BF ocasionó un decremento en la carga orgánica eliminada durante esa periodo (etapa V).

Al hacer la combinación de tamaños de empaque en cada uno de los dos reactores, se intento proporcionar las condiciones adecuadas para compensar la deficiencia de biopelícula adherida al empaque del BF-CAG, encontrando que la eficiencia de degradación de compuestos disminuía al reducir los gramos de SV por centimetro cuadrado de empaque.

Uno de lo parámetros que durante todo el estudio tuvo beneficios en cada un de los cambios en las condiciones de operación fue el color del efluente de los reactores, pues solamente en dos de ellas (condiciones 11y 12) el color del efluente del BF-CAG se mantuvo por encima del color del BF, ocasionado por los problemas en la operación del BF-CAG.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se constató que la actividad de los microorganismos para degradar compuestos fenólicos, aumentó al operar el reactor (BF-CAG) como un proceso discontinuo secuencial (SBR), pues la flexibilidad en la operación permitió la manipulación de las condiciones para mantener una adecuada distribución de las bacterias.
- Se comparó la operación de dos biofiltros discontinuos secuenciales: uno acondicionado con CAG y otro sin éste. Se observó un mejor comportamiento para el reactor acondicionado con CAG (eficiencias de hasta el 98% como COT y 99% como fenoles totales con concentraciones del influente que variaron de 67 hasta 600mg/l).
- Se encontró que el fenómeno de bio-regeneración permitió que la superficie del CAG se mantuviera en constante re-activación pues adsorbió en promedio 55 veces más que lo que el proceso físico-químico sólo hubiera permitido.
- Se usaron tres diferentes arreglos del BF-CAG: 1) acondicionamiento del CAG en la parte inferior, 2) CAG en la parte superior y 3) acondicionamiento del CAG por medio de una columna de recirculación fuera de éste. Se encontró que el arreglo 3 fue el más adecuado, pues reduce los problemas de operación.
- Al estudiar la influencia del CAG en el proceso se encontró que el F-400 produjo mayores eficiencias de degradación (hasta el 98% como fenoles totales), además la coloración del efluente fue menor (46 unidades Pt-Co) a las obtenidas con el CAG LQ-1000 (96 unidades Pt-Co) y LQ-900 (166 unidades Pt-Co).
- El intercambio del 75% del volumen útil del reactor evitó la acumulación del metabolito (ácido semialdehído 5 hidroximucónico) que producía el color amarillo verdoso al efluente. La presencia del CAG mejoró en todos los casos la calidad del efluente, comparado con el biofiltro sin CAG, pues el CAG adsorbió irreversiblemente los compuestos inhibitorios.

- Se obtuvieron tasas de degradación de 126 mg de fenoles/l-h y 25 mg de fenoles/gSV-h, indicando una muy buena actividad de los microorganismos.
- Se obtuvo una máxima carga aplicada fue de 5.47 kgDQO/m³-d. Valor superior a lo observado en la literatura para concentraciones iniciales elevadas.
- Se obtuvieron mayores cargas eliminadas al disminuir el volumen de empaque del 57 al 50% del volumen total del reactor.
- Al adicionar una menor cantidad de CAG (20 g) se obtuvieron mayores valores para la carga eliminada (0.4 kgDQO/kgCAG-d) que las obtenidas con una mayor cantidad (con 90g 0.04 kgDQO/kgCAG-d).

BIBLIOGRAFIA

- APHA, AWWA, WPCF , (1992), "Standard Methods for examination of water and wastewater", American Public Health, 18ª edición, Nueva York.
- Bertrand W y Van Stone, (1994), "The biological Activated Carbon Process for water purification", *Wat. Eng. Manag.*, 22-24.
- Buitrón G. , Capdeville B. y Horny P., (1994), "Improvement and control of the microbial activity of a mixed population for degradation of xenobiotics compounds", *Wat. Sci. Tech.*, 29, (7), 317-326.
- Buitrón G. y Capdeville B., (1995), "Enhancement of biodegradation activity by the acclimation of the inoculum", *Environ. Technol.*, 16, 1175-1184.
- Buitrón G., García L. y Balzadúa R., (1996), "Operación de un proceso discontinuo secuencial acondicionado con CAG para la degradación de compuestos fenólicos", *Memorias del Congreso Interamericano de Ingeniería sanitaria y ambiental*, Vol. 1, No. 2, 601-607.
- Buitrón G. y Ortiz J., (1997), "Biodegradation of phenolic compounds with a secuencial batch biofilm", *Proceedings of the 52th Purdue Industrial Waste Conference*, West Lafayette, May.
- Characklis W. G. y Marshall K. C., (1990), "Biofilms", John Wiley & Sons Inc., Canada.
- Cheremisinoff N. P. y Cheremisinoff P. N., (1993), "Carbon Adsorption for pollution control", Prentice Hall, U.S.A.
- Chung J. K. y Walter J. M., (1986), "Acclimation and biodegradation of chlorinated organic compounds in the presence of alternate substrates", *WPCF*, 58, (2), 157-164.
- Fox P. Y Suidan M. T., (1993), " A comparison of expanded bed GAC reactor designs for the treatment of refractory/inhibitory wastewater", *Wat. Res.*, 27, (5), 769-776.
- Imai A., Inamori Y. y Sudo R., (1995), "Biodegradation and adsorption in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process", *Wat. Res.*, 29, (2), 687-694.
- Irvine R.L. y Ketchum L, (1985), "Sequencing Batch Reactors for biological wastewater treatment", *CRC Critical Reviews in Environmental control*, 18, (4), 225-295.
- Jonge R.J., Breure A.M. and Andel J.G., (1996 A), "Bioregeneration of powered activated

- carbon loaded with aromatic compounds", *Wat. Res.*, **30**, (4), 875-882.
- Jonge R.J., Breure A.M. and Andel J.G., (1996 B), "Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC)", *Wat. Res.*, **30**, (4), 883-892
- Kirk Othmer, (1963), "Encyclopedia of Chemical Technology", 2a. edición, Vol.1, John Wiley & Son Inc., New York.
- Krupa N. E. and Cannon F. S., (1996), "CAG: pore structure versus dye adsorption", *Jour. AWWA*, **88**, (4-6), 94-108.
- Mehta M. P. y Flora J. R. V., (1997), " Effects of electrochemical treatment of granular activated carbon on surface acid groups and adsorptive capacity for fenol", *Wat. Res.*, **31**, (9), 2171-2176.
- Merk, (1976), " Merk Index", 9ª edición, Merck & Company. Inc., USA.
- Najm N. I., Shoeyink, (1991), "Control of organic compounds with powdered activated carbon", *AWWA Res.*, Foundation and American Water Works Association.
- Nelson O. P. y Maoyu Yang, (1995), "Equilibrium Adsorption of Chlorophenols on granular activated carbon", *Wat. Env. Res.*, **67**, (6), 892-898.
- Orshansky F. Y. y Nakis N., (1997), " Characteristics of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation", *Wat. Res.*, **31**, (3), 391-398.
- Puhakka J. A., Jarvinen K., (1992), "Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents", *Wat. Res.*, **26**, (6), 765-770.
- Puhakka J. A., Nervalainen I., Kostyál E., Eeva L., Lissila N., y Salkinoja M. S., (1993), " Dechlorination of 2,4,6-trichlorophenol by nitrifying biofilm", *Wat. Res.*, **27**, (5), 757-767.
- Rodríguez A. E., (1988), "Adsorption Science and Technology" Kluwer Academic Pub., Vol. 158, USA.
- Rowe W. D., (1983), "Evaluation Methods for Environmental Standards", CRC Press Inc., Washington.
- Salvato J.A., (1992), "Environmental Engineering and Sanitation", John Wiley & Sons, Nueva York.
- Seigneur C., Mottier V., Pulgarin C., Nevenka A. y Peringer P., (1993), "Biodegradation of xenobiotics in a fixed bed reactors", *Env. Progress*, **12**, (4), 306-311.
- Schultz and Keinath, (1984), "Powered activated carbon process mechanisms", *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, Vol. **56**, 143-151.
- Stephen J. R. y Snoeyink V. L., (1983), "Evaluating GAC adsorptive capacity", *J. AWWA*, **75**, (5-8), 406-413.
- Stephen H.J., Martyin A., (1988), "Effect of inorganic nutrients on the acclimation period

preceding mineralization of inorganic chemicals in lake water", *Appl. Environ. Microb.*, **54:12:3177-3179**.

Toral M.T. (1973), "Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos", Ed. URMO, España.

Ullmann's, (1991), "Encyclopedia of Industry Chemistry", 5^a ed., Ed. Verlagsgesellschaft, Vol. 19, Alemania.

UNEP, (1982), "Environmental Management in the pulp and paper Industry", Course Notes, USA.

Vouriranta P. y Remo S., (1994), "Bioregeneration of activated carbon in a fluidized CAG bed treating bleached kraft mill secondary effluent", *Wat. Sci. Tech.*, **29**, (5-6), 239-246.

Weber W.J. , (1979), "Control del agua y procesos fisicoquímicos", Ed. Reverté, España.

Westemeir F. Y Rehm H.J., (1987), "Degradation of 4-chlorophenol in municipal wastewater by adsorptiv immobilized *Alcaligenes* sp. A $\bar{\gamma}$ -2", *Appl. Microb. Biotech.*, **26**, (78), 78-84.