



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**REMOCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS MEDIANTE UN
SISTEMA COMBINADO ANAEROBIO/AEROBIO DE LECHO
FLUIDIZADO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA
(AMBIENTAL-AGUA)**

P R E S E N T A :

EDSON BALTAZAR ESTRADA ARRIAGA

TUTOR:

M.I. ESPERANZA RAMÍREZ CAMPEROS

MÉXICO D.F 2006





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

Secretario: DR. ALFONSO DURÁN MORENO

Vocal: M.I. ESPERANZA RAMÍREZ CAMPEROS

1^{er.} Suplente: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

2^{do.} Suplente: DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE INGENIERÍA CAMPUS MORELOS

TUTOR

M.I. ESPERANZA RAMÍREZ CAMPEROS

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría en Ingeniería.

A la Universidad Nacional Autónoma de México a través de la Facultad de Ingeniería Campus Morelos por el apoyo brindado para la realización del trabajo de tesis.

A la M.I. Esperanza Ramírez Camperos, por su apoyo brindado para la realización del presente trabajo y por sus valiosas enseñanzas y por haberme brindado su confianza y amistad.

A los integrantes del H. jurado:

Dr. Germán Buitrón Méndez

Dr. Alfonso Durán Moreno

Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Dra. María Teresa Orta Ledesma

Por su valiosas aportaciones para mejorar el presente trabajo de tesis.

A mis amigos Charly, Chayo, Alex, Ivonne, Canul, Kenia y José, por haberme brindado su apoyo y por su valiosa amistad.

DEDICATORIAS

A DIOS, por haberme permitido seguir adelante y por darme la dicha de ser PAPÁ

A MI INCONDICIONAL AMIGA y ESPOSA LILIANA, ya que sin su amor, confianza y comprensión no hubiera llegado hasta aquí y por hacerme el papá más feliz del mundo.

A MI TAN ESPERADO ANGELITO LEONARDO, que me dio nuevas esperanzas para seguir adelante y aunque todavía no esta con nosotros le dedico esta fase de mi vida. TE AMO HIJO

A MI MAMÁ CAROLINA, que nuevamente gracias a ella y por su amor, apoyo y paciencia he logrado una meta más en mi vida.

A MIS OTROS DOS ANGELES, MI PAPÁ y MI ABUELITO VICTORINO, que me cuidan desde el cielo y por darme las fuerzas para seguir adelante.

A MI HERMANA ELIANE, por seguir brindándome su amor y confianza.

CON CARIÑO

A mi Yeya, Ángel, Turkey, Pepe, Diana, Mauricio, Carlos, Dayana, Angeles, Delfino y Barón.

ÍNDICE

	Página
Índice	i
Índice de tablas	v
Índice de figuras	vi
Abreviaturas	viii
Resumen	x
Introducción	xi
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	1
1.1 Tratamiento combinado anaerobio/aerobio	2
1.2 Compuestos aromáticos	4
1.2.1 Degradación anaerobia y aerobia de compuestos aromáticos	5
1.2.1.1 Biodegradación anaerobia de compuestos aromáticos	5
1.2.1.2 Biodegradación aerobia de compuestos aromáticos	10
1.2.2 Tecnologías aplicadas para la degradación de compuestos aromáticos	13
1.3 Reactores de lecho fluidizado (RLF)	16
1.3.1 Consideraciones de diseño en un reactor de lecho fluidizado	18
1.3.1.1 Grado de fluidización del lecho. Hidrodinámica de la fluidización	18
1.3.1.2 Material de soporte	18
1.3.1.3 Recirculación	19
1.3.1.4 Producción de biomasa y lodo residual	19
1.3.1.5 Concentración de sólidos en el influente	19
1.3.1.6 Carga orgánica	19
1.3.2 Estrategia de diseño en los reactores de lecho fluidizado	20
1.3.3 Aplicaciones de los reactores de lecho fluidizado para el tratamiento de compuestos tóxicos y recalcitrantes	20

	Página
1.4. Mecanismos y modelos para la remoción de compuestos orgánicos tóxicos	23
1.4.1. Mecanismos	23
1.4.1.1. Sorción	23
1.4.1.2. Desorción con aire o volatilización	23
1.4.1.3. Biodegradación	24
1.4.2. Modelos para estimar la remoción de compuestos orgánicos volátiles en el proceso biológico con adición de carbón activado	25
CAPITULO 2. OBJETIVOS METAS Y JUSTIFICACIÓN	
	27
2.1 Objetivo general	28
2.2 Objetivos específicos	28
2.3 Metas	28
2.4 Justificación	29
CAPITULO 3. METODOLOGÍA	
	31
3.1 Características del material de soporte	32
3.2 Características del sistema experimental	32
3.3 Aclimatación de la biomasa	35
3.3.1 Agua residual sintética	35
3.3.2 Inóculo	36
3.3.3 Arranque y operación	36
3.3.4 Adición de nutrientes	38
3.4 Arranque y operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción del benceno, tolueno, <i>m-p</i> xilenos empleando tres grados de fluidización	38
3.5 Operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para el tratamiento de un efluente de la industria petroquímica	39
3.5.1 Adsorción del efluente industrial en el soporte y pérdidas en el proceso por volatilización	39
3.5.2 Medición del biogás	39
3.6 Análisis	40
3.6.1 Métodos de análisis	41
3.6.2 Biomasa adherida al carbón activado granular	41
3.6.2.1 Determinación de la concentración de la biomasa en el lecho	42

	Página
3.6.3 Cromatografía de gases	43
3.7 Cálculos de las variables del proceso	43
3.7.1 Tiempo de retención hidráulico (TRH)	43
3.7.2 Tiempo de retención celular (TRC)	44
3.7.3 Carga orgánica aplicada	44
3.7.4 Tasas específicas y volumétricas de remoción	45
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	46
4.1 Características físicas del material de soporte	47
4.1.1 Peso específico real y aparente	47
4.1.2 Porosidad	47
4.2 Aclimatación de la biomasa	48
4.2.1 Arranque y operación	48
4.2.2 Remoción de la materia orgánica	49
4.2.3 Cinética de remoción de la DQO y COT	52
4.2.4 Remoción de compuestos aromáticos en la aclimatación de la biomasa	57
4.2.5 Perfiles del potencial redox, oxígeno disuelto, pH y alcalinidad	59
4.3 Operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción del benceno, tolueno, <i>m-p</i> xilenos y naftaleno empleando tres grados de fluidización	62
4.3.1 Operación del sistema	62
4.3.2 Remoción de la materia orgánica	64
4.3.3 Tasas de remoción	68
4.3.4 Influencia de la altura del lecho en la remoción de la materia orgánica	70
4.3.5 Determinación de la biomasa adherida al CAG y el efecto de la velocidad axial en la concentración de la biomasa en los reactor de lecho fluidizado	71
4.3.6 Remoción de compuestos aromáticos en los tres grados de fluidización	74
4.3.7 Perfiles del potencial redox, oxígeno disuelto, pH y alcalinidad	76
4.3.8 Resumen de operación del sistema anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en estado estacionario	79
4.4 Operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para el tratamiento de un efluente de la industria petroquímica	81

	Página
4.4.1 Agua residual industrial	81
4.4.1.1 Características del agua residual industrial	81
4.4.2 Operación del sistema	83
4.4.3 Alimentación del agua residual industrial al sistema	84
4.4.4 Remoción de la materia orgánica	84
4.4.5 Tasas de remoción	90
4.4.6 Remoción de compuestos aromáticos en el sistema combinado anaerobio/aerobio en el tratamiento del agua residual de la industria petroquímica	92
4.4.7 Adsorción del efluente industrial en el soporte y pérdidas en el proceso por volatilización	94
4.4.8 Producción de biogás	95
4.4.9 Perfiles del potencial redox, oxígeno disuelto y pH	96
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	99
BIBLIOGRAFIA	102
ANEXO 1	109
Cálculo para la caracterización del soporte	110
1. Técnica para determinar el peso específico real del CAG	110
2. Técnica para determinar el peso específico aparente del CAG	110
3. Técnica para determinar la porosidad del reactor empacado	111
Adsorción en el soporte	112
1. Capacidad de adsorción del CAG a los BTX y naftaleno	112
2. Cálculo de la capacidad de adsorción del efluente industrial en el soporte	113
Producción de metano	115
1. Cantidad de metano por DQO removida	115
2. Cálculo usado para estimar la producción total de metano de acuerdo a la ley de Henry	115
ANEXO 2	118
1. Resultados analíticos de la operación del reactor anaerobio y aerobio en régimen batch en la aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos	119
2. Resultados analíticos de la operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción del benceno, tolueno, <i>m-p</i> xilenos y naftaleno en los tres grados de fluidización	121
3. Resultados analíticos de la operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del efluente petroquímico	123

ÍNDICE DE TABLAS

	Página	
1.1	Potenciales redox en la degradación anaerobia y aerobia de compuestos aromáticos	13
3.1	Características del reactor anaerobio de lecho fluidizado	34
3.2	Características del reactor aerobio de lecho fluidizado	35
3.3	Tiempos de operación de los reactores en la aclimatación de la biomasa	36
3.4	Periodos de aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos	37
3.5	Solución nutritiva adicionada al agua residual sintética	38
3.6	Programa de monitoreo y control	40
3.7	Técnicas utilizadas para el control de los reactores	41
3.8	Condiciones de operación del cromatógrafo de gases modelo VARIAN 3800	43
4.1	Parámetros de operación del reactor anaerobio	48
4.2	Parámetros de operación del reactor aerobio	49
4.3	Compuestos aromáticos presentes en el agua (periodo A)	57
4.4	Compuestos aromáticos presentes en el agua (periodo B)	57
4.5	Parámetros de operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado	63
4.6	Biomasa adherida al CAG en los tres grados de fluidización	72
4.7	Compuestos aromáticos presentes en el agua en los tres grados de fluidización	74
4.8	Remoción de compuestos aromáticos obtenidos en diferentes reactores	76
4.9	Parámetros de operación del sistema anaerobio/aerobio de lecho fluidizado de lecho en estado estacionario	80
4.10	Caracterización fisicoquímica de las descargas de los procesos petroquímicos	82
4.11	Parámetros de operación del sistema combinado para el tratamiento de un efluente industrial	83
4.12	Cargas orgánicas obtenidas con diferentes mezclas del agua residual industrial	84
4.13	Resumen de operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para el tratamiento del efluente de la industria petroquímica	86
4.14	Condiciones de operación en reactores anaerobios de lecho fluidizado	89
4.15	Tasas de remoción volumétricas obtenidas en el tratamiento de agua residual de la petroquímica	91
4.16	Remoción de compuestos aromáticos y en el sistema combinado anaerobio/aerobio en el tratamiento del agua residual de la industria petroquímica	93
4.17	Producción de metano en el RANLF	95
4.18	Producción de metano en el RANLF usando la ley de Henry	96

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página	
1.1	Degradación anaerobia del benceno	6
1.2	Degradación anaerobia del tolueno y etilbenceno	7
1.3	Degradación anaerobia de los xilenos	9
1.4	Degradación anaerobia del naftaleno (HAP's)	10
1.5	Degradación aerobia de compuestos aromáticos	11
3.1	Diagrama del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado	33
3.2	Sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado	33
4.1	Comportamiento de la DQO en la aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos	50
4.2	Evolución de las eficiencias de remoción de la DQO en la aclimatación de la biomasa	51
4.3	Comportamiento del COT en la aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos	51
4.4	Cinética de remoción de orden cero en la aclimatación de la biomasa del reactor anaerobio (periodo A)	53
4.5	Cinética de remoción de primer orden en la aclimatación de la biomasa del reactor anaerobio (periodo A)	53
4.6	Cinética de remoción de orden cero en la aclimatación de la biomasa del reactor aerobio (periodo A)	54
4.7	Cinética de remoción de primer orden en la aclimatación de la biomasa del reactor aerobio (periodo A)	54
4.8	Cinética de remoción de orden cero en la aclimatación de la biomasa del reactor anaerobio (periodo B)	55
4.9	Cinética de remoción de primer orden en la aclimatación de la biomasa del reactor anaerobio (periodo B)	56
4.10	Perfil del potencial redox y oxígeno disuelto en la aclimatación de la biomasa	59
4.11	Variaciones del pH en la aclimatación de la biomasa	60
4.12	Comportamiento de la alcalinidad en el reactor anaerobio	61
4.13	Comportamiento de la DQO y carga orgánica aplicada en el RANLF durante los tres grados de fluidización	65
4.14	Comportamiento de la DQO y carga orgánica aplicada en el RAELF durante los tres grados de fluidización	66
4.15	Evolución de las eficiencias de remoción de la DQO durante los tres grados de fluidización	66
4.16	Comportamiento del COT durante los tres grados de fluidización	67
4.17	a) Tasas volumétricas obtenidas en el reactor anaerobio durante los tres grados de fluidización	68
4.17	b) Tasas volumétricas respecto a la concentración de DQO en el influente	68
4.18	a) Tasas volumétricas obtenidas en el reactor aerobio durante los tres grados de fluidización	69
4.18	b) Tasas volumétricas respecto a la concentración de DQO en el influente	69
4.19	Influencia de la altura del lecho en la remoción del COT	71

	Página
4.20 Efecto de la velocidad del flujo axial en la concentración de los SSV dentro de los reactores de lecho fluidizado	73
4.21 Remoción de compuestos aromáticos aplicando diferentes grados de fluidización. a) RANLF y b) RAELF	75
4.22 Perfil del potencial redox y el oxígeno disuelto durante los tres grados de fluidización	77
4.23 Variaciones del pH durante los tres grados de fluidización	78
4.24 Comportamiento de la alcalinidad en el RANLF durante los tres grados de fluidización	79
4.25 Comportamiento de la DQO en el sistema combinado anaerobio/aerobio en el tratamiento del efluente industrial	85
4.26 Comportamiento del COT en el sistema combinado anaerobio/aerobio en el tratamiento del efluente industrial	85
4.27 Evolución de las eficiencias de remoción de la DQO _s en el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del efluente industrial	88
4.28 Tasas de remoción volumétricas obtenidas en el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del efluente industrial	90
4.29 Determinación del punto de ruptura por el método de integración	94
4.30 Perfil del potencial redox y el oxígeno disuelto durante el tratamiento del efluente industrial	97
4.31 Variaciones del pH durante el tratamiento del efluente industrial	98

ABREVIATURAS

CO ₂	Dióxido de carbono
BTEX	Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos
BTX	Benceno, Tolueno y Xilenos
DQOs	Demanda química de oxígeno soluble (mg/L)
DQOt	Demanda química de oxígeno total (mg/L)
HAP's	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
P.O.R.	Potencial óxido-reducción (mV)
HAIBR	Reactor anaerobio con biomasa inmovilizada y flujo horizonta
UASB	Reactor anaerobio de flujo ascendente
SBR	Reactor discontinuo secuencial
MTBE	Metil Ter Butil Eter
RLF	Reactor de lecho fluidizado
RANLF	Reactor anaerobio de lecho fluidizado
RAELF	Reactor aerobio de lecho fluidizado
CAG	Carbón Activado Granular
COT	Carbono Orgánico Total (mg/L)
U.S.EPA	Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica
SEMARNAT	Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales
NOM	Norma Oficial Mexicana
<i>m-p</i> xilenos	meta- para xilenos
IMTA	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
DQO _{teórica}	Demanda química de oxígeno teórica (mg/L)
CH ₄	Metano
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CND	Conductividad eléctrica (mS/cm)
OD	Oxígeno disuelto (mg/L)
SSV	Sólidos suspendidos volátiles (mg/L)
<i>B_v</i>	Carga orgánica volumétrica (kg DQO/m ³ -d)
<i>S_o</i>	Concentración de sustrato en el influente (mg DQO/L)
TRH	Tiempo de retención hidráulico (h)
<i>r_v</i>	Tasa volumétrica de remoción (g DQO/L-d)

u	Velocidad del flujo axial (m/h)
S	Concentración de sustrato en el efluente (mg DQO/L)
H	Altura del lecho fluidizado (m)
r_x	Tasa específica de remoción (g DQO/g SSV-d)
X	Concentración de SSV en el reactor (mg/L)
TRC	Tiempo de retención celular (h)
Xef	Concentración de SSV en el efluente del reactor (mg/L)
Vlf	Volumen del lecho fluidizado (L)
Q	Caudal de alimentación (L/d)
C	Concentración inicial (mg/L)
Co	Concentración inicial (mg/L)
Q	Caudal (L/d)
Qr	Caudal de recirculación (L/min)
FEA	Fraccionadora y Extractora de Aromáticos
TA	Transformadora de Aromáticos

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de un sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción de compuestos aromáticos. El estudio se dividió en tres etapas. En la primera se llevó a cabo un proceso de aclimatación de la biomasa a los BTX (benceno, tolueno y *m-p* xilenos) y naftaleno, utilizando como inóculo licor mezclado proveniente de un proceso de lodos activados que trata agua residuales municipales. En la segunda etapa, se realizó la remoción de los compuestos aromáticos empleando 3 grados de fluidización. En la tercera etapa el sistema trató un efluente de la industria petroquímica con una DQOt y COT promedio de 46,000 y 18,600 mg/L. Carbón activado granular (CAG) fue utilizado como medio de soporte para la colonización de los microorganismos.

El periodo de aclimatación se dividió en dos periodos A y B en donde se utilizó agua residual sintética con presencia de benceno de 7 y 15 mg/L, tolueno 8 y 15 mg/L, *m-p* xilenos 7 y 13 mg/L además de naftaleno respectivamente. La aclimatación se llevó a cabo en 2 reactores experimentales a escala laboratorio, uno en condiciones anaerobias y el otro en condiciones aerobias, empacados e inoculados previamente, los cuales fueron operados por separado y en forma discontinua con un tiempo de reacción de 23.2 h. El tiempo de aclimatación de la biomasa requerido fue relativamente corto, cerca de 41 ciclos con remociones de los compuestos aromáticos del 95% en el reactor anaerobio y de 99% en el aerobio.

Una vez aclimatada la biomasa del reactor anaerobio y aerobio se arrancó y operó el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en régimen continuo, los cuales fueron conectados en serie. El sistema trabajó durante 76 días con un caudal de alimentación de 10 L/d con concentraciones de benceno, tolueno, *m-p* xilenos y naftaleno 15, 15, 13 y solubilidad del agua (31 mg/L), respectivamente durante toda la experimentación y en tres diferentes fases: En la primera se empleó un grado de fluidización del 30%; en la segunda un 40% y en la tercera un 50% en ambos reactores. La DQO y COT promedio fueron de 2,200 y 350 mg/L con una carga orgánica máxima de 26 kg DQO/m³-d operados con TRH de 2.66 a 3.07 h en el RANLF y de 1.13 a 2.29 h en el RAELF. Los resultados mostraron que la mayor eficiencia de remoción o la mayor transferencia de masa alcanzada en ambos reactores fue aplicando 30% de fluidización del lecho, generándose una altura del lecho fluidizado de 45 cm en el RANLF y 36.5 cm en el RAELF obteniéndose una remoción del 97 y 100% del COT respectivamente y una eliminación de los compuestos aromáticos mayor a 99.9%, operando con un TRH global de 3.8 h (2.66 h RANLF y 1.33 h RAELF).

El sistema combinado trató un efluente de la industria petroquímica el cual fue operado durante 51 días con cargas orgánicas de 20.1 a 45 kg DQO/m³-d y altas concentraciones de compuestos aromáticos con un grado de fluidización del 30% y un TRH global de 3.8 h (2.66 h RANLF y 1.13 h RAELF). La remoción global de la materia orgánica fue mantenida por arriba del 97% con una DQO y COT en el efluente por debajo de 130 y 30 mg/L por lo que se logró remover una concentración de <5,000 mg DQO/L. El sistema generó una remoción global de los compuestos aromáticos por arriba del 99.99% a diferentes cargas orgánicas con concentraciones en el efluente menores a 0.007 mg/L

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos, por las sustancias que contienen, pueden producir daños ecológicos irreparables y permanentes; entre éstos: pérdida de habitats en ecosistemas, desaparición de especies de flora y fauna; pérdida de acervo genético (especies en peligro de extinción), y migración de contaminantes hacia los cuerpos de abastecimiento de agua, lo que puede causar grandes riesgos a la salud humana. El efecto tóxico de los hidrocarburos y sus derivados sobre la microbiota puede ocasionar transferencias a plantas que la soportan, y éstas a su vez, se transfieren por ingestión a animales y humanos, o bien de animales a humanos.

En México la explotación, producción y distribución de hidrocarburos y sus derivados, constituye una de las actividades económicas más importantes. Entre las industrias que más contaminan el agua, se encuentran 16 giros industriales entre los que destaca la industria petroquímica, petrolera y química (INE, 1999).

La función de la industria petroquímica, es transformar el gas natural y algunos derivados del petróleo en materias primas, las cuales representan la base de diversas cadenas productivas. Los productos petroquímicos, se dividen en ramas como: intermedios (básicos y no básicos), fertilizantes nitrogenados, resinas sintéticas, fibras químicas, elastómeros. Los productos petroquímicos básicos o primeros son: etano, metano, pentano, propano, butanos, naftas y otros (incluye hexano y heptano). Los no básicos o secundarios son: amoniaco, compuestos aromáticos (BTEX), dicloroetano, etileno, metanol, óxido de etileno, paraxileno, propileno y otros.

Debido a la gama tan amplia de productos de la industria petroquímica, el agua residual presenta características variables como son:

- Alta concentración de DQO
- Alto contenido de sólidos disueltos totales
- Alta relación DQO/DBO
- Compuestos inhibidores del tratamiento biológico (COV y compuestos aromáticos)
- Contaminación por metales pesados debido a los catalizadores utilizados en los procesos

De los agentes contaminadores emitidos por la industria petroquímica que son comúnmente encontrados en las aguas residuales algunos se clasifican como COV, (compuestos orgánicos volátiles) y los otros como hidrocarburos aromáticos que constituyen un grupo de contaminantes considerado de estudio prioritario debido a sus propiedades mutagénicas, tóxicas y cancerígenas, que son considerados como contaminantes prioritarios por la U.S.EPA, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Comunidad Económica Europea (CEE) (Menzie *et al.*, 1992). La presencia de estos compuestos en el agua puede crear un peligro para la salud humana y para el ambiente.

El tratamiento de las aguas residuales de las petroquímicas en el mundo ha sido un reto por el alto grado de contaminantes presentes en el agua. En México el tratamiento de estos efluentes tiene como finalidad cumplir con la normatividad existente. Sin embargo las normas en nuestro país no son suficientemente estrictas; teniendo una mayor atención en la remoción de carga orgánica biodegradable (DBO₅), en tanto que parámetros tales como la DQO, el color, alcalinidad, conductividad, los compuestos orgánicos (COV y compuestos aromáticos) de las plantas de tratamiento de aguas residuales se encuentran sin legislar.

Los procesos actualmente empleados en las petroquímicas para la remoción de los contaminantes varían de acuerdo a la complejidad de los compuestos presentes en las aguas residuales, éstos compuestos se pueden remover mediante los siguientes métodos:

- **Mecánicos.** Son los más sencillos de realizar y se utilizan únicamente para la eliminación de partículas suspendidas, incluyendo operaciones de filtración, separadores API y clarificación.
- **Fisicoquímicos.** Se realizan por medio de flotación, coagulación y floculación de partículas finas suspendidas, así como la extracción con solventes y adsorción.
- **Térmicos.** Son empleados cuando se tienen flujos o cantidades pequeñas y concentraciones altas, también se le conoce como incineración.
- **Químicos.** Están basados en la formación de productos menos tóxicos, por medio de reacciones de oxidación, reducción, condensación y neutralización.
- **Bioquímicos.** Consisten en métodos de oxidación biológica de la materia orgánica e inorgánica en presencia o ausencia de oxígeno (aerobio y anaerobio respectivamente),

los cuales pueden ser lodos activados, lagunas aireadas mecánicamente, lagunas de estabilización, filtros percoladores, sistemas anaerobios UASB, de contacto, etc.

Los compuestos orgánicos persistentes y tóxicos que son difíciles de degradar anaeróbicamente, pueden ser fácilmente biotransformados a productos intermedios mediante reacciones de reducción. Algunos de estos productos resisten la mineralización anaerobia, pero sirven como una fuente de carbono y energía para la degradación aerobia. Una combinación de las dos fases (anaerobio/aerobio) puede permitir una más completa biodegradación de compuestos específicos.

En este trabajo se realizó la aplicación de un sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción de compuestos monoaromáticos y HAP's y el tratamiento de aguas residuales de una industria petroquímica con alta carga orgánica y de compuestos aromáticos. Los compuestos modelos que se eligieron fueron benceno, tolueno, *m-p* xileno y naftaleno los cuales fueron monitoreados con las eficiencias de remoción de la DQOs y el COT, analizando la presencia de compuestos aromáticos en los efluentes de los reactores una vez estabilizada la DQOs y el COT.

En el capítulo 1 del trabajo de tesis se presentan los antecedentes relacionados al tratamiento anaerobio/aerobio, biodegradación anaerobio y aerobia de compuestos aromáticos y tecnologías utilizadas para su tratamiento, así como la tecnología de reactores de lecho fluidizado y su aplicación para el tratamiento de compuestos xenobióticos y mecanismos y modelos para la remoción de compuestos tóxicos. En el capítulo 2 se presentan la justificación, los objetivos y metas del presente trabajo. La metodología de la aclimatación de la biomasa y el arranque del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado se encuentran en el capítulo 3 y por último en el capítulo 4 los resultados y las conclusiones obtenidas de la experimentación.

A4
ANTECEDENTES

1.1. TRATAMIENTO COMBINADO ANAEROBIO/AEROBIO

Muchos compuestos requieren condiciones aerobias para ser mineralizados, mientras otras necesitan condiciones anaerobias. En general varios compuestos tóxicos son sujetos a ambas oxidaciones, anaerobios y aerobios (Dietz, 1980). La interacción entre diferentes poblaciones microbianas puede ser esencialmente utilizada para la biodegradación de compuestos tóxicos y recalcitrantes. Los subproductos generados en el proceso anaerobio requieren de un tratamiento final.

Muchos compuestos xenobióticos que son refractarios bajo condiciones aerobias, pueden ser transformados anaeróbicamente. Los productos transformados y/o parcialmente degradados pueden ser completamente mineralizados por microorganismos aerobios. Estos hechos sugieren que los tratamientos anaerobios y aerobios son complementarios y que la mineralización total de compuestos xenobióticos puede realizarse a través de una serie de etapas reductivas y oxidativas por procesos combinados anaerobios/aerobios, en los que la etapa anaerobia es un tratamiento primario para suministrar parcial o completamente compuestos destoxificados para el pulimento aerobio (Zitomer y Speece, 1993).

Una combinación de las dos fases (anaerobio/aerobio) puede permitir una más completa biodegradación de compuestos específicos tales como los compuestos aromáticos, la cual puede ser llevada en unidades separadas para remover compuestos orgánicos tóxicos del agua residual ya que en varios casos es la única forma de mineralizar a estos compuestos. En un sistema combinado anaerobio/aerobio se utilizan dos reactores: el primero bajo condiciones anaerobias y el segundo bajo condiciones aerobias por lo que las funciones de las bacterias anaerobias y aerobias en las unidades separadas se complementan unas con otras.

Este tipo de configuración se ha utilizado principalmente en la biodegradación de colorantes azo y compuestos nitroaromáticos, sin embargo en varios casos no existen evidencias claras de la mineralización de los compuestos reducidos (Melgoza, 2003).

Lacalle *et al.*, (2001) utilizaron un sistema combinado anaerobio aerobio (UASB + UBAF) para la remoción de materia orgánica y nitrógeno en altas concentraciones procedente de un agua residual industrial. El sistema consistió de un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB, por sus siglas en inglés de Upflow Anaerobic Sludge Blanket) y un filtro biológico con aeración ascendente (UBAF, por sus siglas en inglés) conectados en serie. Los mejores resultados observados fueron cuando los dos reactores operaron con TRH de 3.3 y 1.3 días con una relación de recirculación de 6.7. Bajo estas condiciones el sistema removió el 98% de la materia orgánica y el 91% del nitrógeno total.

La biodegradación de compuestos organoclorados de un efluente real industrial fueron biodegradados en un sistema anaerobio/aerobio de lecho fluidizado (Fahmy *et al.*, (1991). El tiempo de retención hidráulico en ambos reactores fueron mantenidos en 18 h con un TRH del sistema de 36 h. El 2,4,6 triclorofenol fue primero convertido a 2,4 diclorofenol en el reactor anaerobio. El diclorofenol fue completamente mineralizado en el reactor aerobio.

Otro estudio realizado por Polanco *et al.*, (1994) utilizaron dos reactores de lecho fluidizado a escala piloto para la remoción simultánea de la materia orgánica y nitrógeno uno en condiciones anaerobias y otro en condiciones aerobias. Los niveles de tratamiento alcanzado utilizando esta configuración fueron: DQOs>80%, DBO₅>90%, N-NTK>80% y N-Ntotal>70%.

1.2. COMPUESTOS AROMÁTICOS

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles se encuentran los compuestos monoaromáticos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y los tres isómeros del xileno, *orto*, *para*, *meta*) que son algunos de los compuestos orgánicos encontrados en el agua cuya característica común son sus anillos de seis átomos de carbono que abarca una gran cantidad de aplicaciones: disolventes en pinturas y barnices, productos de limpieza en la industria textil y del metal, monómeros para la producción de plásticos, fibras, etc.

La toxicidad de los BTEX ha sido bien documentada y son relativamente móviles en sistemas acuáticos. Los BTEX son los productos petroquímicos secundarios y son compuestos que afectan al medio ambiente, son altamente solubles en el agua, son tóxicos, cancerígenos y se pueden transportar muy bien en el ambiente (Dean, 1985).

La producción de BTEX en México durante el periodo 2000-2003 fueron : benceno: 141,000 ton., tolueno 711,000 ton., etilbenceno 552,000 ton y xilenos totales 348,000 ton, con una producción anual de compuestos aromáticos y sus derivados de 2,773,000 toneladas (Pemex petroquímica, 2000).

Otro grupo de compuestos aromáticos que se deben controlar por su estabilidad, toxicidad y su potencial cancerígeno y mutagénicos son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's).

La familia de los HAP's es un grupo de hidrocarburos que consisten en moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos fusionados. La mayoría de los HAP's contienen habitualmente anillos de benceno fusionados aunque hay que tener en cuenta la existencia de HAP's basados en estas estructuras que contienen grupos alquilo. Existen más de 100 grupos de HAP's diferentes, estos hidrocarburos se consideran como compuestos orgánicos persistentes por lo que pueden permanecer en el medioambiente durante largos periodos de tiempo sin alterar sus propiedades tóxicas. Algunos HAP que se encuentran en el ambiente con frecuencia son el antraceno, pireno, fluoreno y el naftaleno. Estos

compuestos son hidrofóbicos, la baja solubilidad y su alto coeficiente de partición en el agua contribuye su persistencia en el ambiente.

1.2.1. Degradación anaerobia y aerobia de compuestos aromáticos

Durante los últimos 15 años el catabolismo microbiano de los compuestos aromáticos ha alcanzado una atención importante lo cual fue motivado inicialmente por el uso potencial de los hidrocarburos del petróleo en todo el mundo. Existen varias rutas metabólicas en la que los compuestos aromáticos pueden ser degradados biológicamente a productos menos tóxicos en un medio anaerobio y aerobio.

1.2.1.1. Biodegradación anaerobia de compuestos aromáticos

Ha existido un gran interés en entender el destino y el transporte de estos compuestos aromáticos en ambientes anaerobios. Aunque existe una información amplia en la biotransformación aerobia de estos compuestos (Cerneglia, 1984; Bossert y Bartha, 1986; Bryniocck *et al.*, 1990; Atlas y Bartha, 1992; Carmichel y Pfaender, 1993 y Wilson y Jones, 1993) se conoce poca información acerca de la biotransformación anaerobia de estos contaminantes, particularmente en el contexto de la contaminación de aguas residuales y aguas subterráneas.

Muchas bacterias encontradas son capaces de reducir uno o más compuestos aromáticos en ausencia del oxígeno. Varios de estos compuestos son inicialmente activados a través de rutas metabólicas que finalmente producen benzoato o benzoyl-CoA como común intermediario (Harwood and Gibson, 1997; Zengler *et al.*, 1999). El Benzoyl-CoA experimenta una nueva reducción del anillo catalizado por la enzima *reductasa* Benzoyl-CoA acoplada a la hidrólisis del ATP antes del rompimiento del anillo. Clark y Fina (1952), citado por Taylor *et al.*, 1970) confirmaron que el ácido aromático, el benzoato, fue mineralizado por microorganismos anaerobios a CO₂, CH₄ y H₂O.

La *ligasa* CoA, oxireductasa y descarboxilasa son algunas enzimas involucradas en la transformación anaerobia de los compuestos aromáticos. La carboxilación, hidroxilación reductiva, deshidrogenación, diamitación, deshalogenación reductiva, la oxidación de grupos

carboximetilos, transhidroxilación y descarboxilación son discutidos como posibles reacciones metabólicas periféricas que ocurren durante los procesos de transformación anaerobia en la degradación de los compuestos aromáticos (Karthikeyan y Bhandari, 2001).

El benceno se mineraliza completamente bajo condiciones de sulfato-reducción (Reinhard et al., 1997) o metanogénesis (Edwards and Grbic-Galic, 1994) y es recalcitrante bajo condiciones de desnitrificación. La ruta metabólica de la degradación del benceno en condiciones anaerobias es actualmente desconocida, pero varias posibilidades existen como reacciones de carboxilación, hidroxilación o reducción del anillo con una subsecuente transformación al intermediario central benzoyl-CoA y el rompimiento del anillo y la oxidación a CO₂ (figura 1.1).

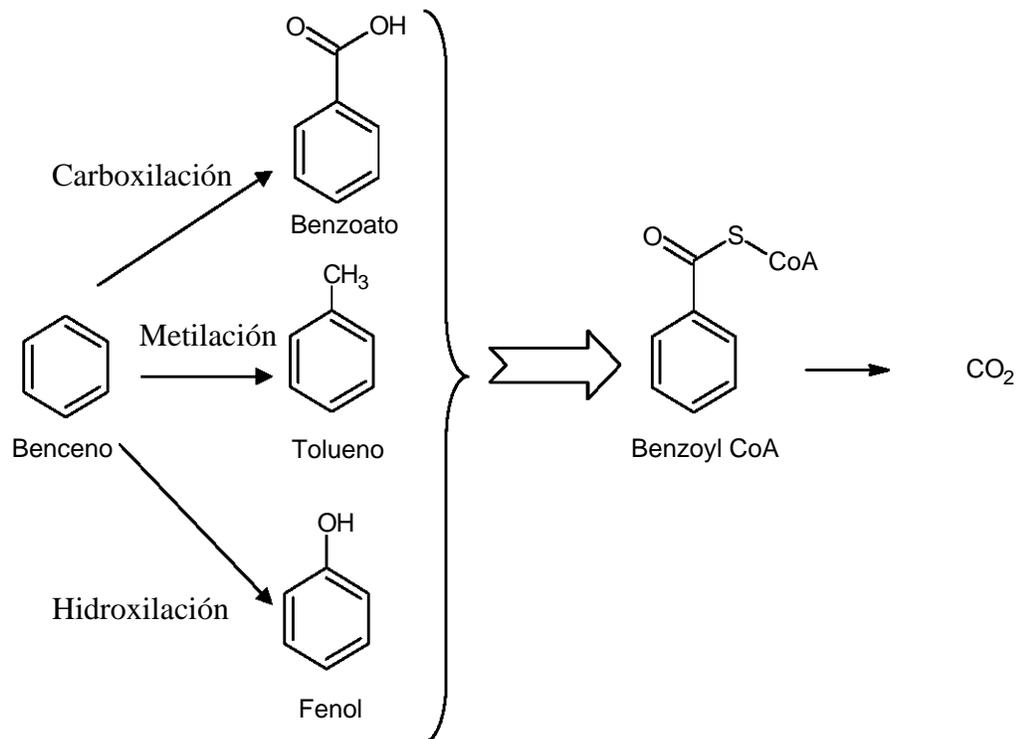


Figura 1.1. Degradación anaerobia del benceno

En la figura 1.2 se muestra que el tolueno y el etilbenceno tienen un intermediario común de biodegradación que es el benzoyl-CoA y es el más común intermediario central de

metabolismo aromático anaerobio, el anillo aromático del benzoyl-CoA es reducido y eventualmente transformado a Acetil CoA (Heider y Fuchs, 1997).

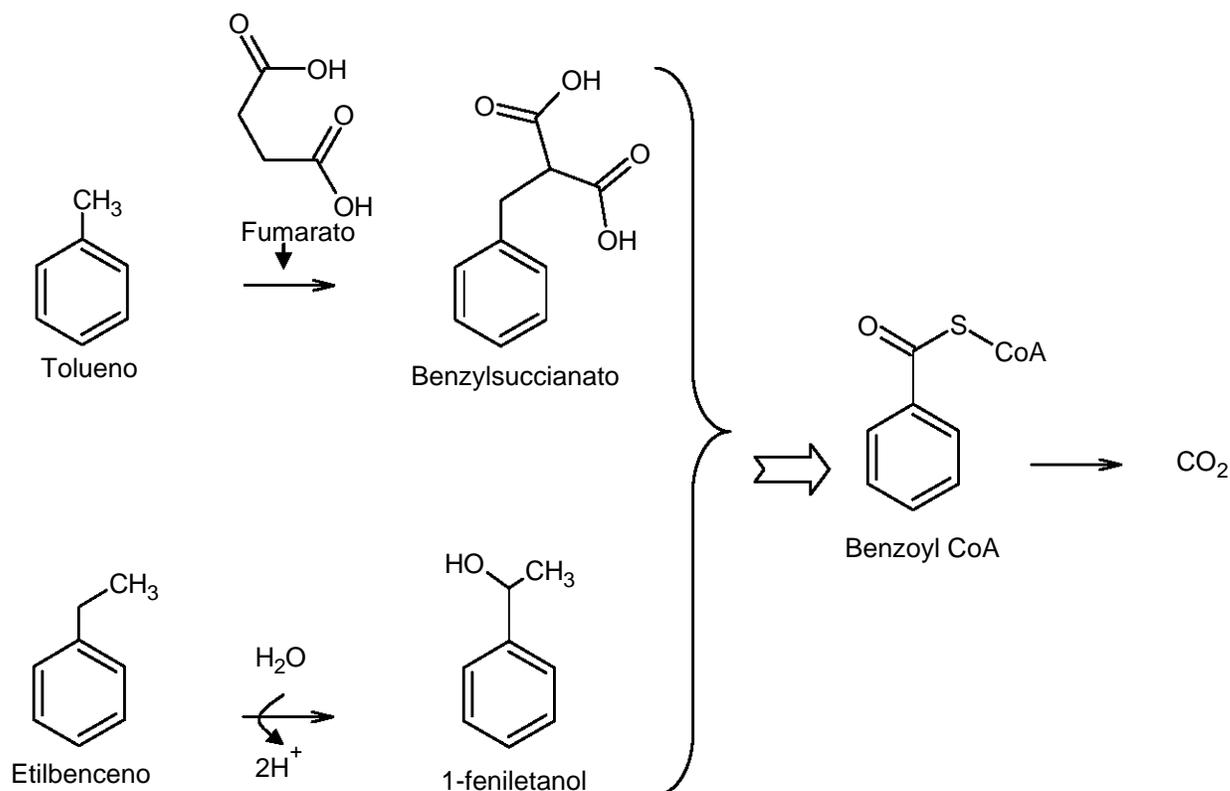


Figura 1.2. Degradación anaerobia del tolueno y etilbenceno

La degradación del tolueno es el mecanismo más conocido. El tolueno puede ser degradado en presencia de NO₃⁻, Mn (IV), Fe (III), SO₄⁻² y CO₂ como aceptor final de electrones. Recientemente se demostró que el tolueno en condiciones anaerobias que puede ser degradado en presencia de sustancias húmicas (Cervantes et al., 2001) o sustancias cloradas tales como el clorato y el perclorato. *Geobacter metallireducens* CS-15, fue el primer organismo capaz de degradar el tolueno en condiciones anaerobias, logrando reducirlo completamente a CO₂.

Otras especies *Geobacter* tales como *G. gibcium* pueden también reducir el tolueno a CO₂. Varias especies de *Azoarcus* y *Thaurea* son del género de *Pseudomonas* las cuales pueden biodegradar el tolueno.

Sólo 3 organismos son capaces de metabolizar al etilbenceno. Estos organismos son cepas EbN1, PbN1 y EB1 que son bacterias anaerobias facultativas de la especie *Thaurea* en presencia de la reducción del NO_3^- . En general el etilbenceno es completamente reducido a CO_2 por estas cepas (Rabus y Wddel, 1995)

La activación del etilbenceno en presencia del NO_3^- como aceptor final de electrones es afectado a través de una reacción de deshidrogenación en el grupo metileno en la cadena de etil para formar 1-feniletanol. Estudios indican que el grupo hidroxil del 1-feniletanol formado en la deshidrogenación inicial es derivado del agua (Ball et al., 1996; Rabus y Heider, 1998)).

La biodegradación anaerobia de los tres isómeros del xileno ha sido estudiada bajo condiciones de sulfato-reducción y desnitrificación. Varios estudios demostraron que la degradación del *p*-xileno es reducida completamente en cultivos no puros. En contraste, varios organismos pueden completamente reducir el *m*-xileno en presencia del NO_3^- . Varias especies como *Azoarcus* o *Thaurea* que son capaces de degradar el tolueno son alternativamente capaces de biodegradar los xilenos en condiciones anaerobias.

La reacción inicial de la degradación de los xilenos es similar a la degradación del tolueno en presencia del NO_3^- , que involucra la adición de fumarato dentro de uno de los grupos metil para formar 3-metilbenzylsuccinato y 2-metilbenzylsuccinato el cual es subsecuentemente reducido a 3-metilbenzoato y 2-metilbenzoato (Krieger, 1999). En la figura 1.3 se muestra la ruta de degradación del *m*-xileno y *o*-xileno

Vogel y Grbic-Galic (1986) argumentaron que la transformación del benceno y tolueno a CO_2 y CH_4 fue generado por una reacción de hidroxilación; el fenol, cresol y benzoato fueron identificados como intermediarios del benceno y tolueno.

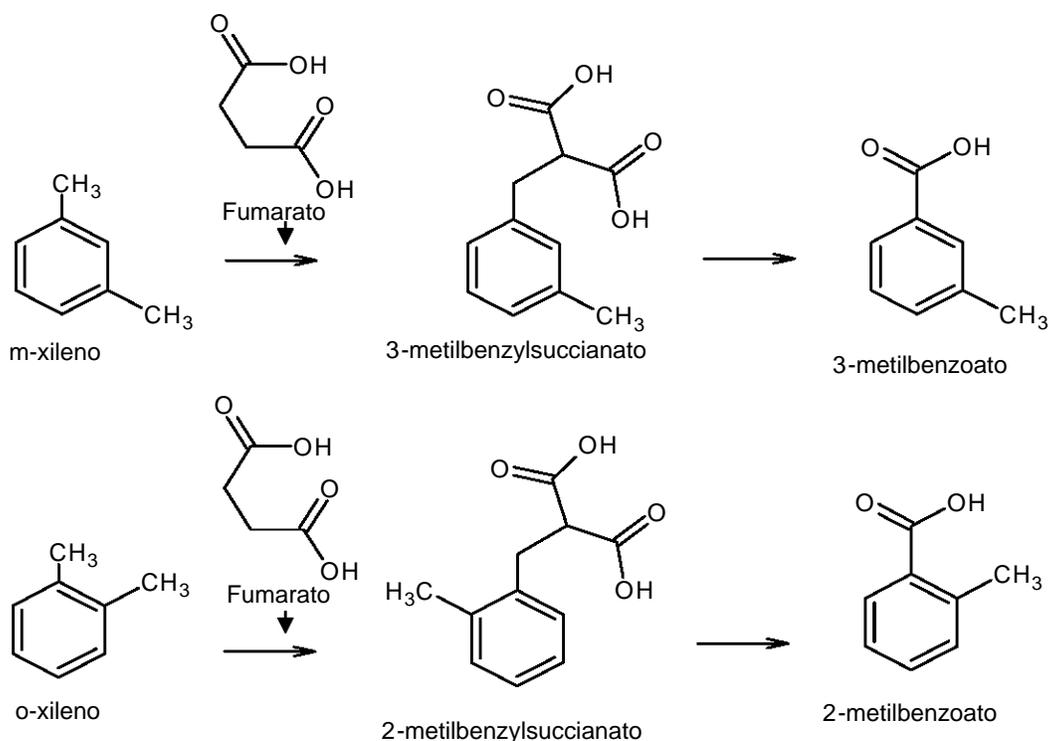


Figura 1.3. Degradación anaerobia de los xilenos (Krieger, 1999).

En un estudio realizado por Peña-Calva *et al.*, (2004) se observaron los efectos de la desnitrificación sobre la degradación de una mezcla de compuestos aromáticos (benceno 7 mg/L, tolueno 20 mg/L y xileno 23 mg/L) utilizando un inóculo estabilizado en estado de desnitrificación con un tiempo de retención (TRH) de 24 h. Bajo condiciones anaerobias el tolueno fue el primero que se oxidó y el nitrato fue reducido a HCO_3^- (alcalinidad) seguida de una formación de N_2 . La eficiencia de degradación del tolueno fue del 100% y del NO_3^- del 36%. El segundo compuesto degradado fue el *m*-xileno con una degradación cerca del 55%; con una producción del ion HCO_3^- . Aproximadamente el 95% del xileno consumido fue reducido a un intermediario. El benceno no fue consumido por la desnitrificación.

La biodegradación anaerobia de BTEX usando Mn(IV) y Fe(III) como aceptor final de electrones es descrita por Villatoro *et al.*, (2003), como una alternativa para la biodegradación de estos compuestos. La concentración utilizada de benceno, tolueno, etilbenceno y *m-p*-xilenos fueron de 64.0, 54.0 47.0 y 47.0 $\mu\text{mol/L}$ respectivamente. Todos los BTEX fueron degradados por arriba del 98% bajo condiciones de reducción utilizando el Mn(IV), donde el benceno fue degradado a una velocidad de $0.8 \mu\text{mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$, el *o*-xileno fue

degradado a una velocidad lenta de $0.17 \mu\text{mol L}^{-1}\text{d}^{-1}$. La velocidad de degradación del tolueno fue casi tres veces más rápida en comparación con los otros compuestos. Bajo condiciones de reducción utilizando Fe(III) la degradación de los BTEX fue más lenta, por lo que concluyeron que los BTEX son rápidamente degradados bajo condiciones de reducción utilizando Mn(IV) comoceptor final de electrones. Este es el primer reporte de la biodegradación de benceno utilizando Mn(IV) comoceptor final de electrones en condiciones anaerobias.

Los HAP's pueden ser reducidos por hidrogenación, hidroxilación, deshidrogenación seguido por un rompimiento del anillo y oxidación a CO_2 y H_2O . La carboxilación se ha propuesto como el paso inicial en la biotransformación de los HAP's bajo condiciones de sulfato-reducción por otros investigadores (Meckentock *et al.*, 2000; Zhang y Young, 1997). Sin embargo Bedessem *et al.*, (1997), propuso que la hidroxilación es el paso inicial en la transformación del naftaleno bajo estas condiciones. En la siguiente figura 1.4 se observa la mineralización del naftaleno bajo condiciones anaerobias



Figura 1.4. Degradación anaerobia del naftaleno (HAP's) (Bedessem *et al.*, 1997),

1.2.1.2. Biodegradación aerobia de compuestos aromáticos

Se ha demostrado que los BTEX y HAP's son degradados completamente bajo condiciones aerobias y mineralizados a CO_2 y a H_2O en donde el aceptoreceptor final de electrones es el O_2 (Oh, *et al.*, 1994). El benceno es degradado a 3-metilcatecol, el cual es un producto intermediario, lo mismo pasa con el etilbenceno y el naftaleno. Los xilenos son metabolizados a 3-metilcatecol. En la figura 1.5 se muestra que los anillos aromáticos son

sustituidos a catecol por una *dioxigenasa* generando como productos intermedios el pirúvato y acetaldehído, lo cuales son incorporados rápidamente al ciclo tricarboxílico.

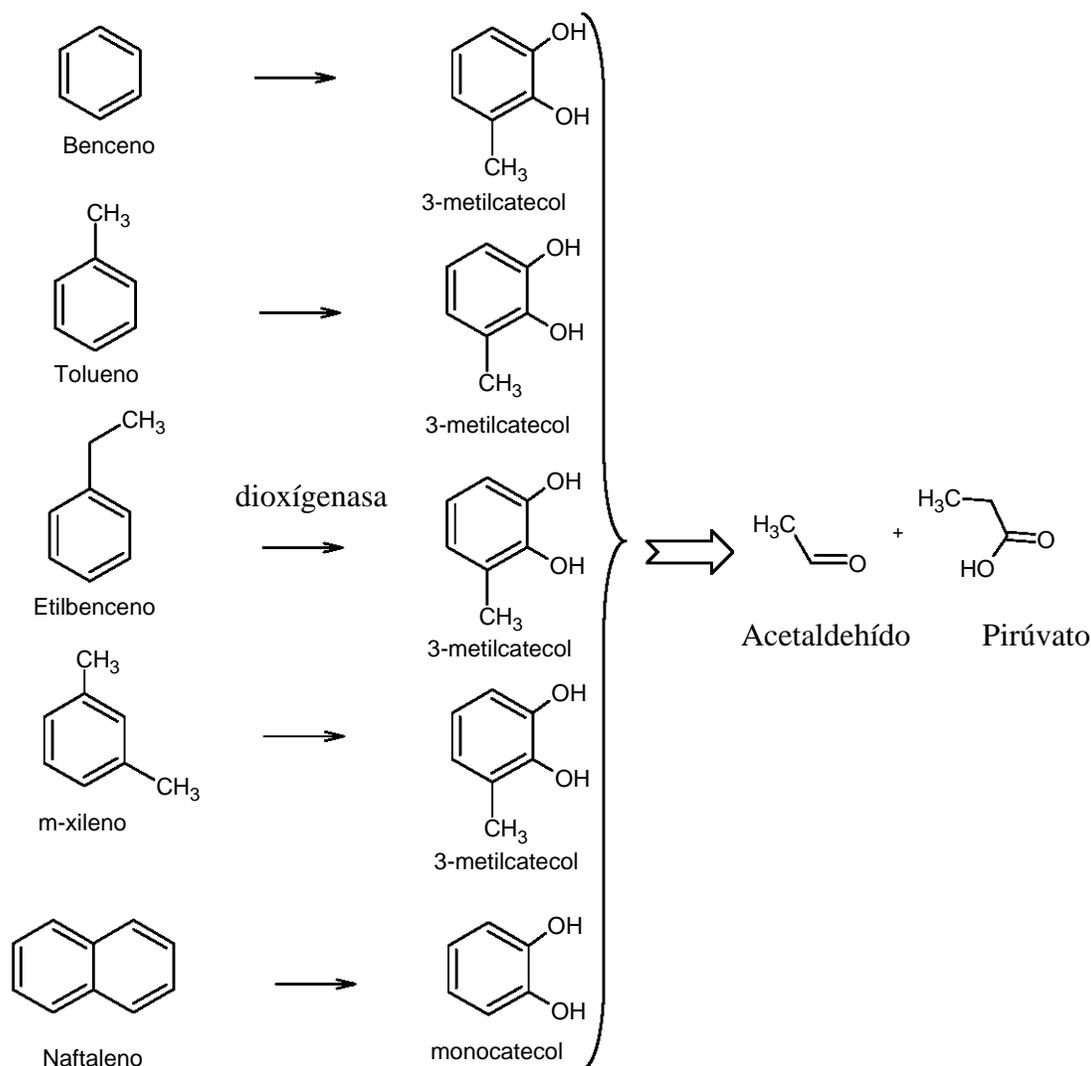


Figura 1.5. Degradación aerobia de compuestos aromáticos

La disponibilidad de tener oxígeno disuelto es un factor importante en la degradación de los compuestos aromáticos (Barker y Patrick, 1985).

Se reportó que sólo el 0.5% de un grupo de organismos pueden usar al benceno como una fuente de carbono (Jones *et al.*, 1989). Existen organismos en el agua que pueden degradar al benceno; sin embargo, la aparición de núcleos aromáticos son resistentes al ataque

microbiano. *Pseudomonas rhodochrous* y *P. aeruginosa* son capaces de metabolizar al benceno a catecol y a ácido *cis,cis*-muconico (Hou, 1982).

El tolueno puede experimentar 2 tipos de reacciones (1) La hidroxilación inmediata en el núcleo aromático seguida por el rompimiento del anillo o (2) La oxidación del grupo metil seguida por la hidroxilación y el rompimiento del anillo (Fewson, 1981). *Pseudomonas aeruginosa* pueden oxidar al tolueno (Hou, 1982). El tolueno puede ser convertido a 3-metilcatecol por *Pseudomonas* sp. y *Achromobacter* sp. (Claus y Walter, 1964). El tolueno es también biotransformado por otras especies de *Pseudomonas* (ej. *P. mildenberger*) y *Achromobacter*. Bacterias como *P. putida* pueden utilizar al tolueno como una fuente de carbono.

Los tres isómeros del xileno pueden ser utilizados por las bacterias aerobias como fuentes de carbono y energía. *Pseudomonas putida* puede oxidar directamente el anillo aromático del *p-m* xileno (Hou, 1982). La oxidación del *o*-xileno a *o*-tolueno fue demostrada con *Nocardia* sp. solo con la técnica de co-oxidación. *Pseudomonas* sp. son capaces de crecer con *p*-xileno en presencia del tolueno (Chiang *et al.*, 1989).

El hongo *Phanerochaete chrysosporium* pueden degradar al benceno, tolueno, etilbenceno y a los tres isómeros del xileno.

Las etapas iniciales de la oxidación de los HAP's es similar a la de los compuestos monoaromáticos (Cerniglia, 1984). El naftaleno en presencia del oxígeno y la coenzima NADH es oxidado por la incorporación de ambos átomos de oxígeno molecular en los núcleos aromáticos para formar dihidrodiol 1,2 dihidroxinaftaleno. La oxidación del dihidrodiol 1,2 dihidroxinaftaleno permite la formación del catecol. Las bacterias comúnmente asociadas con la degradación del naftaleno son *Pseudomonas putidafluorescentes*, *Pseudomonas* sp. (Stainer *et al.*, 1986, y Jeffrey *et al.*, 1975) y *Aeromonas* sp.(Cerniglia, 1984). Las algas procariores y eucariotes también pueden hidroxilar compuestos aromáticos tales como el naftaleno.

Las reacciones biológicas para la degradación de compuestos aromáticos son reacciones de oxido-reducción (redox). El oxígeno es el aceptador final de electrones para el metabolismo

aerobio mientras que el nitrato, el sulfato y el dióxido de carbono sirven como aceptores finales de electrones en el metabolismo anaerobio.

El potencial redox permite, de manera indirecta, mostrar hacia donde se desplaza el equilibrio en las reacciones de óxido/reducción. Valores positivos de redox muestran una oxidación de materia orgánica a CO₂ en un medio aerobio y valores negativos son originados por su reducción en un ambiente anaerobio.

En la tabla 1.1 se muestran los aceptores finales de electrones, el tipo de metabolismo y los potenciales redox tanto para el benceno, tolueno, etlibenceno, xileno y naftaleno.

Tabla 1.1. Potenciales redox en la degradación anaerobia y aerobia de compuestos aromáticos

Aceptor final de electrones	Tipo de metabolismo	Potencial redox (mV)
Oxígeno	Aerobio	>30
Sulfato	Anaerobio	-220
Dióxido de carbono	Anaerobio	-240

1.2.2. Tecnologías aplicadas para la degradación de compuestos aromáticos

La investigación para la remoción de compuestos orgánicos tóxicos es la línea que se desarrolla tanto para el tratamiento del agua potable y residual así como también para la biorremediación de suelos, acuíferos y el aire. El objetivo es incrementar la eficiencia de remoción de estos compuestos, seleccionar sistemas de tratamiento más eficientes, descubrir nuevas rutas metabólicas, desarrollar microorganismos genéticamente modificados en el caso de utilizar procesos bioquímicos; y utilizar oxidantes químicos más efectivos para aquellos compuestos que resultan ser recalcitrantes por procesos biológicos.

En lo que respecta a la eliminación de los compuestos aromáticos principalmente BTEX, existen algunos procesos de tratamiento actualmente utilizados, dentro de los que podemos mencionar la adsorción con carbón activado, stripping, el bioventeo y la degradación por

microorganismos. Algunos estudios sobre el avance de los procesos biológicos para la remoción de estos compuestos se presentan a continuación.

Para degradar hidrocarburos aromáticos policíclicos, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno y fenoles presentes en las aguas residuales, los biorreactores de flujo por goteo son menos efectivos que los de flujo ascendente. Los de biodiscos, no suelen emplearse y, al ser comparados con los de flujo ascendente, mostraron una menor eficiencia para remover hidrocarburos aromáticos y fenoles (Van der Hoek *et al.*, 1989).

Cattony *et al.*, (2004) realizaron un estudio sobre la remoción del benceno y tolueno en presencia de sulfato utilizando un reactor anaerobio con biomasa inmovilizada y flujo horizontal (HAIBR) operando con un TRH de 12 h. Se montaron 2 reactores HAIBR que utilizaron al SO_4 como aceptor final de electrones a una concentración de 500 mg/L, las concentraciones iniciales del tolueno y benceno fueron de 5 mg/L. Los resultados obtenidos fueron una alta velocidad de eficiencia de remoción (>90%) para el tolueno, benceno, DQO y SO_4 .

En otro caso, Chinalia *et al.*, (2004), utilizaron un HAIBR empacado con hule espuma de poliuretano para el tratamiento de aguas residuales con presencia de BTEX. El reactor fue inoculado con lodos provenientes de un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB) previamente aclimatada trabajando con un TRH de 20 h. Estabilizado el reactor, el TRH operó con 12 h mostrando altas eficiencias de remoción de BTEX y de la materia orgánica. La composición de BTEX en el influente fue de 60.88 mg/L (benceno 21.67 mg/L, tolueno 28.33 mg/L, *m*-xileno de 10.89 mg/L) con una DQO de 4317 mg/L La eficiencia de remoción de los BTEX en el HAIBR fue del orden del 92% y de la DQO del 98.3%.

Ribeiro *et al.*, (2004) observaron la degradación del benceno en un reactor anaerobio en secuencia batch (SBR, por sus siglas en inglés), donde la biomasa fue soportada en hule espuma de poliuretano. El reactor fue alimentado con una mezcla de etanol (co-sustrato), benceno y una solución salina operado en ciclos de 24 h. El inóculo fue obtenido de un reactor AUSB provenientes del tratamiento de aguas residuales de mataderos. El sistema se operó durante 60 días (60 ciclos) considerando un periodo de aclimatación de 35 días. El

sistema presentó una eficiencia de remoción de la materia orgánica cerca del 95% y una remoción del benceno de 67%.

de Nardi *et al.*, (2002) utilizaron un reactor de lecho empacado (HAIBR) en condiciones anaerobias para la degradación de BTEX operado con un TRH de 13.5 h. El reactor fue empacado con hule espuma de poliuretano para la inmovilización de la biomasa. El sistema fue alimentado con una concentración de BTEX de 37 mg/L e inoculado con una mezcla de lodos tomadas de reactores UASB provenientes del tratamiento de aguas residuales de la industria papelera, domestica y de mataderos. Los resultados obtenidos en el experimento mostraron casi una completa mineralización de los BTEX.

Se estudió la biodegradación de MTBE (metil-terbutil-eter) y BTEX en un reactor aerobio de lecho fluidizado. El RLF fue empacado con CAG. La columna se inoculó con una mezcla de lodos aclimatada al MTBE. Se demostró que el MTBE y los BTEX fueron removidos del sistema en un 99% operados con tiempos de retención de 8.3 y 5.2 h empleando concentraciones de MTBE de 7.8 mg/L y de BTEX de 6.68 mg/L en el influente del reactor (Pruden *et al.*, 2003).

Acuna-Askar *et al.*, (2003), estudiaron la capacidad de la biomasa para remover altas concentraciones de gasolina y BTEX en condiciones aerobias usando reactores en secuencia batch con tiempos de retención de 48 y 72 h. Observaron que para concentraciones de 400 mg BTEX/L, los reactores fueron capaces de remover el 99% del etilbenceno, seguido por el tolueno con una remoción del 57-69% y *o*-xileno de 35-41%; el benceno fue el compuesto más recalcitrante con una remoción del 16-23%. En otros reactores la biomasa aclimatada a los BTEX con concentraciones de 1,200 mg/L fueron capaces de remover el tolueno y el etilbenceno con una eficiencia de remoción del 99%, el benceno con una remoción del 99% y el *o*-xileno fue el más lento en remover con una eficiencia de remoción del 92 al 94%. Concluyendo que a altas concentraciones de BTEX, existe una alta eficiencia de remoción de estos compuestos.

1.3. REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO (RLF)

Los reactores biológicos de lecho fluidizado se han usado para el tratamiento de aguas residuales desde los años 1970's. Estos reactores ofrecen ventajas sobre los procesos convencionales tales como lodos activados y biofiltros. Una importante característica de estos sistemas es su posibilidad de mantener una alta concentración de biomasa que resulta en volúmenes de los reactores más pequeños. De lo anterior posiblemente está relacionada a que la biomasa en el reactor de lecho fluidizado es adherida a la superficie del material de soporte. Desde que la biomasa forma una biopelícula en el soporte, los coeficientes de transferencia de masa llegan a ser mucho más importantes que un reactor de biomasa suspendida. Además, como una única consecuencia de la fluidización del lecho y el crecimiento de la biomasa afecta directamente y significativamente la hidrodinámica del reactor. La biopelícula desarrollada provoca cambios en el tamaño de la partícula, densidad y coeficiente de arrastre hidráulico (Hermanowicz y Ganczarczyk, 1983). Como resultado la porosidad y la altura del lecho fluidizado también cambia (Andrews, 1986). La altura del lecho fluidizado es uno de los pocos parámetros de operación que pueden ser controlados, relacionados al desarrollo de la biopelícula, mientras que el funcionamiento e hidrodinámica del reactor son muy importantes para el diseño y operación de los reactores de lecho fluidizado.

La tecnología de lecho fluidizado ofrece diversas ventajas comparadas con otros procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales.

- 1) Alta concentración de biomasa adherida a un soporte denso (CAG, arcillas, arenas, zeolitas)
- 2) Tiempos de retención hidráulico muy cortos
- 3) Área superficial grande para que la biomasa se adhiera al soporte
- 4) Dilución inicial del influente con el efluente, el cual produce alcalinidad en el reactor; se reduce la concentración de los sustratos y contribuye a reducir los picos de contaminantes

- 5) Altas propiedades de transferencia de masa, gradientes de concentración bajas alrededor de las partículas, lo cual hace posible el tratamiento de contaminantes en bajas concentraciones
- 6) Habilidad para el control y para obtener un espesor óptimo de la biopelícula
- 7) La biomasa en el soporte puede estar adaptada a una aplicación específica para aumentar su funcionamiento

La tecnología de lecho fluidizado, sin embargo, es aplicada con éxito en otros procesos biotecnológicos, tales como la nitrificación (Cooper y Williams, 1990), desnitrificación (MacDonald, 1989) y en el tratamiento aerobio de aguas residuales municipales (Sutton y Misra, 1994).

Cuando un aumento del flujo del líquido pasa a través de un soporte inerte, primero el lecho se expande y después las partículas son suspendidas moviéndose libremente con respecto a las otras; entonces se dice que el lecho está fluidizado.

Después de pasar el flujo por el lecho, lo cual provoca la fluidización, dos diferentes tipos de comportamientos ocurren:

- El lecho fluidizado aumenta la distancia entre partículas, y,
- El exceso de flujo pasa a través del lecho formando burbujas

Estos dos tipos de fluidización son conocidos como particulado y agregativo, respectivamente.

El lecho funciona como un fluido, obteniendo una nueva serie de propiedades físicas (densidad, viscosidad) y leyes hidrostáticas e hidrodinámicas de los fluidos y si agregamos la mejor característica de los reactores de lecho fluidizado que es la transferencia de masa, encontramos algunas de las razones para el uso de esta tecnología en el tratamiento biológico de aguas residuales municipales e industriales.

Para obtener un lecho fluidizado, un aumento del flujo del líquido se aplica a través de un lecho sedimentado de partículas, las cuales forman un lecho fijo. Durante el incremento del flujo, el lecho comienza a fluidizarse, en este momento, todas las ecuaciones que se aplican para un lecho fijo pueden describir el proceso. Si el flujo aumenta, ocurre una transición y las

partículas del fluido comienzan a suspenderse en el líquido ascendente separándose de las otras partículas, este momento, las leyes de lecho fijo son seguidas todavía. Si el flujo se sigue aumentando, las partículas están más separadas unas de otras su comportamiento hidrodinámico es parecido al comportamiento de las partículas floculentas (sedimentación tipo 2). El límite de este fenómeno es llamado transporte del fluido, donde las partículas forman parte del flujo del líquido.

1.3.1. Consideraciones de diseño en un reactor de lecho fluidizado

1.3.1.1. Grado de fluidización del lecho. Hidrodinámica de la fluidización

La variable característica de un sistema de lecho fluidizado sólido-líquido es la velocidad del flujo axial (velocidad superficial) necesaria para alcanzar un 30-300% de fluidización del lecho. Esta consideración tiene que estar dada por el hecho de que las partículas sólidas están cubiertas por una biopelícula, la cual, a una alta velocidad axial puede desprenderse la biopelícula adherida al soporte por desgaste, pero a muy bajas velocidades se pueden producir adherencia entre las mismas partículas provocando una menor transferencia de masa en el lecho.

1.3.1.2. Material de soporte

Uno de los aspectos importantes del diseño de los reactores de lecho fluidizado es el material de soporte. La arena y otros materiales de alta densidad tienen una capacidad de adsorción relativamente bajas, mientras que la arcilla, el tezontle y el CAG muestran un poder de adsorción muy alto. La selección de un material de soporte adecuado tiene que considerar varios aspectos, además de las relacionadas con la fluidización. Otras consideraciones deben hacerse con el costo del material, las propiedades físicas y químicas. Las características físicas del material de soporte que deben ser consideradas para el diseño de un reactor de lecho fluidizado son: el tamaño, forma, densidad de la partícula, resistencia, rugosidad y área superficial.

1.3.1.3. Recirculación

En los reactores de lecho fluidizado el efluente es usualmente recirculado para incrementar la velocidad axial necesaria para alcanzar la fluidización del lecho y la relación usada para alcanzar valores altos.

1.3.1.4. Producción de biomasa y lodo residual

Uno de los principales problemas encontrados en esta tecnología es el crecimiento de biomasa en el soporte y su control. Debido a la gran fuerza de arrastre generada entre el líquido y la partícula, es posible que una gran cantidad de biomasa adherida al soporte se pierda en el efluente del reactor. Esto disminuye la eficiencia del proceso e incluso algunas veces puede desestabilizar su operación a causa del lavado. Algunos reactores de lecho fluidizado incluyen un sedimentador secundario que separa la biomasa desprendida dentro del reactor, otros sistemas recirculan la biomasa como único medio para mantener el control total de las condiciones de fluidización.

1.3.1.5. Concentración de sólidos en el influente

Debido a la recirculación y a las excelentes condiciones de transferencia de masa de estos reactores, permiten una gran aplicación en el tratamiento de aguas residuales (Polanco y Diez, 1987). El ingreso de una cierta cantidad de sólidos dentro del reactor no afecta la eficiencia del proceso. Usualmente los sólidos no adheridos promueven la formación de lodo granular o incluso su degradación, pero cuando estos se incrementan afectan desfavorablemente la hidrodinámica de fluidización del lecho.

1.3.1.6. Carga orgánica

Las cargas orgánicas aplicadas en los reactores de lecho fluidizado a escala laboratorio se ha variado entre valores de 1 hasta 180 kg DQO/m³-d y a escala real son operados con cargas de 30 a 60 kg DQO/m³-d (Marín *et al.*, 1999). Es frecuente encontrar valores diferentes de carga orgánica ya que algunos autores usan como criterio de cálculo el

volumen total del reactor y otros el volumen del lecho fluidizado, por lo que los resultados no son comparables.

1.3.2. Estrategia de diseño en los reactores de lecho fluidizado

Según Marín *et al.*, (1999), los pasos recomendados para el diseño de un reactor de lecho fluidizado son:

- Seleccionar el material de soporte y su tamaño
- Seleccionar la fluidización del lecho y calcular la velocidad de flujo axial a través del lecho
- Calcular el tamaño del lecho (diámetro y altura)
- Evaluar los efectos del crecimiento de la biopelícula
- En el caso de un reactor anaerobio incorporar un dispositivo de liberación del biogás.

En los pasos del 1 al 3, los procedimientos standard de diseño de reactores biológicos convencionales se siguen. Para incorporar el efecto del crecimiento de la biopelícula tienen que realizarse a nivel laboratorio o planta piloto. Esto se tiene que complementar con la determinación del TRH necesario para la remoción de los contaminantes.

1.3.3. Aplicaciones de los reactores de lecho fluidizado para el tratamiento de compuestos tóxicos y recalcitrantes

Se ha reportado que la utilidad de esta tecnología para el tratamiento de agua residuales con presencia de sustancias toxicas puede ser una alternativa para el tratamiento de este tipo de aguas (Wen-Chin Yang, 1999).

Los reactores de lecho fluidizado son ampliamente utilizados para descontaminar agua subterránea (Ahmadvand *et al.*, 1995; Shim y Yang, 1999), incluso a bajas temperaturas (Järvinen *et al.*, 1994; Puhakka y Melin, 1998); siendo especialmente utilizados aquellos que contienen carbón activado como material de soporte. El carbón activado tiene la ventaja de permitir un rápido establecimiento y crecimiento microbiano por la adsorción del

contaminante en el carbón activado granular (Edwards *et al.*, 1994, Sutton y Mishra, 1994; Webster *et al.*, 1997).

Puhakka *et al.*, (1995) emplearon un RLF para la biorremediación de aguas subterráneas con presencia de clorofenol en condiciones aerobias. El agua residual utilizada contenía 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol con una concentración total de clorofenol de 45 a 55 mg/L. El reactor fue inoculado con biomasa de un proceso de lodos activados aclimatada previamente al clorofenol. El proceso utilizó carbón activado como soporte demostrando una mineralización del clorofenol del 99.9% con tiempos de retención menores de 1 h.

Edwards *et al.*, (1994) reportaron que los RLF puede presentarse como una tecnología prometedora para muchas industrias químicas en el tratamiento de las aguas residuales. Estos autores evaluaron la capacidad que tiene un RLF en condiciones aerobias para el tratamiento de aguas residuales de la industria química con presencia de *p*-nitrofenol (486-1860 mg/L), anilina (504-1920 mg/L) y metiletilcetona (385-1230 mg/L) con altas concentraciones de materia orgánica (DQO de 3624-17,086 mg/L) operando con TRH de 2.32 y 2.78 d. Los resultados obtenidos mostraron un eficiencia de remoción de la DQO de 95% y de 99.9 % de los compuestos presentes en el agua residual.

Un estudio realizado por Martínez *et al.*, (2004) utilizaron un RLF para la remoción del 1,2 dicloroetano (1,2 DCE). Después de 4 meses de aclimatación de la biomasa al 1,2 DCE esta fue inoculada al RLF el cual fue empacado con carbón activado granular. El agua residual utilizada en la alimentación del reactor provenía de una descarga con altas concentraciones de 1,2 DCE presentando un rango de concentración de 12,000 a 65,700 µg/L. Las eficiencias de remoción observadas una vez estabilizado el RLF fueron: DBO₅ = 93%, DQO = 87% y COT del 97%. Se observó una remoción del 1,2 DCE del 99% utilizando 3 TRH diferentes (10, 30 y 60 min). Los resultados obtenidos indicaron que el RLF en condiciones aerobias es capaz de remover altas concentraciones de 1,2 DCE.

Saravanane *et al.*, (2004) utilizaron un RLF en condiciones anaerobias empacado con carbón activado para el tratamiento de las aguas residuales de una industria farmacéutica con

concentraciones de DQO entre 12,000 y 15,000 mg/L. Los resultados obtenidos demostraron una eficiencia de remoción de la DQO del 70 al 80% operando con un TRH de 0.37 d.

En otro estudio realizado por Garibay *et al.*, (2004) concluyeron que el RLF puede ser una opción para el tratamiento de aguas residuales con presencia de compuestos xenobióticos. Utilizaron un RLF bajo condiciones metanogénicas y condiciones metanogénicas parcialmente aireados con un tiempo de retención de 24 h para la remoción de fenoles y del 2,4,6 triclorofenol (2,4,6 TCF) empacado con carbón activado granular. El agua residual contenía 80 mg/L de TCF y 20 mg/L de fenol. El RLF presentó una remoción del fenol y 2,4,6 TCF del 100%.

Moteleb *et al.*, (2001) evaluaron un RLF empacado con carbón activado granular para la degradación anaerobia del 2,4,6 trinitrotolueno (TNT). Los resultados demostraron que el TNT con una concentración 95 mg/L fue reducido en varios componentes principalmente 2,4,6 triaminotolueno (TAT), 2,4 diamino-nitrotolueno (DANT), 2,6 diamino-4-nitrotolueno, 2 amino-4,6 dinitrotolueno (ADT) y 4 amino-2,6 dinitrotolueno mostrando que el RLF puede ser un proceso efectivo para la transformación completa de TNT a TAT trabajando con un tiempo de retención de 1.5 d. La biodegradación del MTBE fue evaluada en un reactor de lecho fluidizado en condiciones aerobias a escala laboratorio por Vainberg *et al.*, (2002) empleando como medio de soporte CAG. El reactor fue capaz de remover este contaminante con un TRH de 75 min con una carga orgánica de 0.1 kg COT/m³-d. Las concentraciones encontradas de MTBE en el efluente del RAELF fueron de 25 µg/L.

Por otra parte Wilson *et al.*, (1997) desarrollaron un sistema secuencial anaerobio/aerobio de lecho fluidizado empacados con carbón activado granular para la biodegradación del pentaclorofenol (PCF) contenido en las descargas de aguas residuales industriales con concentraciones de 100 y 200 mg/L. Se demostró que en la etapa anaerobia el PCF fue reducido por arriba del 99% a monoclorofenol (MCF) con un tiempo de retención de 18.6 h. La adición de una etapa aerobia completó la mineralización de los productos biotransformados (MCF) de la etapa anaerobia operando con un TRH de 2.3 h. Además Khodadoust *et al.*, (1997) reportó eficiencias de remoción del pentaclorofenol del 99% operando un RLF con carbón activado granular en condiciones anaerobias.

1.4. MECANISMOS Y MODELOS PARA LA REMOCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS TÓXICOS

1.4.1. Mecanismos

La modelación de los procesos que se utilizan en la remoción de compuestos orgánicos tóxicos considera mecanismos tales como la desorción, la adsorción y la biodegradación. Cada mecanismo tiene sus propios parámetros específicos dentro del proceso.

Dentro de un proceso biológico además de la biodegradación, se dan en forma simultánea los mecanismos anteriormente mencionados. Los estudios e investigaciones han tratado de estimar la importancia de los diferentes mecanismos.

1.4.1.1. Sorción

La sorción no se considera un mecanismo primario para la remoción de compuestos orgánicos. Estudios realizados por Kincannon et al., (1983) mostraron que muchos compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles no se removieron por este mecanismo.

1.4.1.2. Desorción con aire o volatilización

Los compuestos orgánicos volátiles pueden perderse o escapar al aire en los procesos de tratamiento biológico. Dependiendo de los compuestos orgánicos volátiles que se consideren, los dos mecanismos pueden ocurrir. La biodegradación y la desorción con aire. La pérdida de los compuestos orgánicos volátiles en sistemas de aeración con difusión ha sido estudiada y se han desarrollado modelos que describen este fenómeno (By *et al.*, 1998).

El tipo de sistemas de aeración influye considerablemente en la pérdida o desorción con aire. En términos generales, la desorción con aire ocasionada por aeradores superficiales es mucho más elevada que la observada con aeración con difusores, en un sistema con las mismas condiciones de operación. En aeración con difusión menos del 10% de los

compuestos orgánicos se perdieron por desorción incluyendo compuestos aromáticos. Con aeración superficial la pérdida fue superior al 10%.

Otros factores que influyen en la pérdida por desorción son las constantes de la ley de Henry, la biodegradabilidad y la concentración inicial de las sustancias orgánicas.

Estudios sobre desorción de compuestos orgánicos en sistemas batch y continuo realizados por Kincannon *et al.*, (1983) mostraron que los compuestos aromáticos se removieron por una combinación de desorción-biodegradación.

1.4.1.3. Biodegradación

La mayoría de los compuestos orgánicos tóxicos son biodegradables, aunque algunos se degradan lentamente. La biodegradación se efectuará más fácilmente si la biomasa se aclimata a los compuestos tóxicos.

Estudios realizados sobre biodegradación de sustancias tóxicas muestran que la biodegradación fue el mecanismo principal durante su remoción. Por lo tanto la biodegradación disminuye el efecto de la desorción al ser asimilados los compuestos tóxicos por la biomasa presente (Ramírez- Camperos *et al.*, 2000)

Para estimar el destino de los compuestos orgánicos durante los sistemas de tratamiento tal como el de lodos activados, Namkung y Riltman (1987) desarrollaron un modelo considerando los fundamentos de convección, volatilización, adsorción sobre sólidos biológicos y biodegradación.

El modelo es útil por que permite evaluar la contribución de cada mecanismo a la remoción total del compuesto en interés. Los resultados de aplicar el modelo muestran que la emisión de compuestos orgánicos a la atmósfera disminuye si la biodegradación ocurre.

1.4.2. Modelos para estimar la remoción de compuestos orgánicos volátiles en el proceso biológico con adición de carbón activado

El modelo anterior considera los mecanismos de desorción al aire, sorción y biodegradación. Al adicionar al sistema de bio-oxidación el carbón activado se debe incluir el mecanismo de adsorción. La cinética de este proceso es bastante compleja y hay pocos modelos matemáticos que describen el proceso. Los modelos matemáticos formulados consideran separadamente la modelación de los mecanismos de adsorción y biodegradación.

Benedek *et al.*, (1986) formuló un modelo donde supone que el agua residual contiene 4 fracciones de orgánicos: la fracción soluble biodegradable, la fracción particulada biodegradable, la fracción soluble no biodegradable y la fracción particulada no biodegradable. Con esta clasificación se establecieron varias ecuaciones para describir el proceso: la utilización del sustrato biodegradable soluble se describe por la cinética de Monod. La fracción particulada biodegradable es removida por adsorción sobre los flóculos bacterianos y el proceso de adsorción se modela de acuerdo a la isoterma de Langmuir. Este modelo es útil para predecir el comportamiento del proceso cuando se tiene alta concentración de sólidos suspendidos como es el caso de los reactores de lecho fluidizado y una importante fracción particulada biodegradable.

Los modelos que específicamente se enfocan a este tipo de compuestos son los formulados por García-Orozco *et al.*, (1986) y más tarde el propuesto por O'Brien (1992).

El modelo de García-Orozco *et al.*, (1986), es un modelo complejo que requiere experimentos a diferentes edades de lodos para estimar los coeficientes cinéticos. Los experimentos deben realizarse en forma separada para la biodegradación aerobia con carbón activado y sin carbón. Y no considera la desorción al aire.

El modelo de O'Brien (1992), toma como base las ecuaciones formuladas anteriormente por Stover y Kincannon, 1983; Blackburn *et al.*, (1984) y el modelo de Namkung y Rittmann (1987). El modelo considera los diferentes mecanismos involucrados: desorción al aire, adsorción y biodegradación. Pero no considera las interacciones biomasa-carbón.

El modelo fue desarrollado asumiendo que todos los mecanismos siguen una cinética de primer orden y requiere de experimentos separados para estimar los diferentes coeficientes.

By Beth *et al.*, (1997) desarrollaron un modelo matemático en el equilibrio para observar la biodegradación y adsorción de compuestos tóxicos en una columna con CAG. Seis datos son requeridos: 1) La concentración en el influente, 2) las constantes cinéticas de Freundlich, 3) tiempo de reacción, 4) constantes cinéticas de biodegradación (Monod), 5) velocidad axial (si se trata de un lecho fijo o expandido) y 6) la concentración después de biodegradación química. Los valores de las constantes de Freundlich y las cinéticas de biodegradación son obtenidos experimentalmente de forma independiente.

En 1998, Costa y Márquez proponen un modelo para explicar el proceso de desorción, adsorción y biodegradación en la remoción de un colorante. El modelo desarrollado es también complejo y requiere de diferentes etapas o experimentos para estimar el aporte de los diferentes mecanismos y sugieren que un el proceso biológico con carbón activado es un proceso principalmente biológico y sus coeficientes cinéticos pueden estimarse mediante el modelo de Contois.

Un modelo matemático desarrollado por Song-Bae Kim (2005) describe el transporte, la adsorción y desorción y la biodegradación de un contaminante en un medio poroso. En el modelo desarrollado, la sorción fue contada como un proceso cinético lineal. Una función doble de Monod fue incorporada dentro del modelo para describir la biodegradación de los contaminantes y la utilización del oxígeno. Las ecuaciones del modelo fueron resueltas numéricamente con un método totalmente implícito de diferencias finitas con el método de Runge-Kutta. Para incorporar este modelo es necesario de experimentos separados para estimar los diferentes coeficientes cinéticos.

Los modelos matemáticos mostrados anteriormente consideran separadamente la modelación de los mecanismos de sorción y biodegradación para obtener la remoción total de los contaminantes tóxicos. Actualmente no sean desarrollados modelos que incluyan en un solo paso (ó experimentación) los mecanismos de desorción, adsorción y biodegradación.

A5

OBJETIVOS, METAS Y JUSTIFICACIÓN

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la tratabilidad y el funcionamiento de un sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción de compuestos aromáticos presentes en las descargas de aguas residuales de los procesos de producción de compuestos aromáticos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aclimatar una biomasa mixta de lodos activados provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales a los BTX y Naftaleno en condiciones anaerobias y aerobias
- Determinar el grado de fluidización y el mejor comportamiento hidrodinámico de los reactores que permita una mayor remoción de la materia orgánica, BTX y naftaleno.
- Investigar el comportamiento del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado tratando un efluente real de la industria petroquímica
- Estimar la máxima carga de agua residual de la industria petroquímica en el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado.
- Determinar la eficiencia de remoción de los compuestos aromáticos

2.3. META

Determinar la conveniencia de utilizar un sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción de compuestos aromáticos

2.4. JUSTIFICACIÓN

Los compuestos monoaromáticos y policíclicos son considerados como contaminantes prioritarios por la U.S.EPA (1990) debido a sus efectos teratogénicos, cancerígenos y mutagénicos. La NOM-052-SEMARNAT-1993, los considera como residuos peligrosos a una concentración ≥ 0.5 mg/L.

Dentro de la industria petroquímica un sector importante lo constituye la producción de compuestos aromáticos. En México la producción anual de compuestos aromáticos y sus derivados de 2,773,000 toneladas (Pemex petroquímica, 2000), entre los cuales están el benceno, tolueno, xilenos, naftaleno, estireno, entre otros. Ciertas cantidades de estos compuestos se escapan de los procesos de producción a los efluentes industriales y de allí pasa al medio ambiente acuático, en donde desaparece por volatilización. También pueden alcanzar por lixiviación las aguas subterráneas próximas a los vertederos de desechos industriales contaminando suelos y acuíferos.

Debido a la gran variedad de productos de la industria petroquímica, el agua residual presenta características variables como son: alta concentración de DQO, alto contenido de sólidos disueltos totales, alta relación DQO/DBO y de compuestos inhibidores del tratamiento biológico, además de la contaminación por metales pesados debido a los catalizadores utilizados en los procesos.

Los tratamientos convencionales comúnmente empleados en el tratamiento de aguas residuales como son, los lodos activados, lagunas aireadas, filtros biológicos para tratar descargas de aguas residuales con presencia de compuestos aromáticos pueden removerse parcialmente de las aguas residuales con altos tiempos de retención.

Con este motivo se desea adaptar un sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para remover estos compuestos presentes en las descargas de aguas residuales de la industria petroquímica operando con cortos TRH.

Los reactores de lecho fluidizado presentan mayores ventajas frente a los sistemas convencionales, ya que los reactores de lecho fluidizado son capaces de soportar altas cargas orgánicas, reducen los requerimientos de espacio trabajando a tiempos de retención muy cortos, proporcionan un mayor contacto entre el contaminante y la biomasa favoreciendo el crecimiento de esta sobre el material de soporte, logrando mayores eficiencias en la remoción de los compuestos aromáticos. Los reactores de lecho fluidizado pueden lograr grandes áreas de transferencia de masa generadas por las partículas fluidizadas mediante altas velocidades de flujo, proporcionando con esto condiciones adecuadas de alcalinidad y resistencia a altas cargas orgánicas.

Los beneficios que ofrece el carbón activado granular (CAG) utilizado como soporte de la biomasa en un reactor de lecho fluidizado es remover materia orgánica a través de una combinación de adsorción física y transformación biológica. El carbón activado granular sirve como un excelente medio para el crecimiento biológico, así como para amortiguar cargas de compuestos tóxicos. Los reactores de lecho fluidificado con carbón activado granular tienen la ventaja de generar pequeñas cantidades de lodos; además de no ser necesaria la regeneración del carbón activado debido a que estos reactores son capaces de llevar a cabo la biorregeneración. (Moteleb *et al*, 2002).

Además los procesos combinados anaerobio/aerobio son una alternativa viable para el tratamiento de compuestos aromáticos difíciles de tratar por procesos convencionales ya que muchos de estos compuestos son degradados parcialmente y la pérdida por desorción es mínima en la fase anaerobia generando subproductos intermediarios que pueden ser fácilmente mineralizados por los microorganismos aerobios.

En México, los compuestos aromáticos presentes en el agua residual de la industria petroquímica necesitan ser tratados mediante tecnologías más eficientes.

A6
METODOLOGÍA

En este apartado se encuentran detallados las características del sistema experimental y las condiciones de operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado soportados con carbón activado granular (CAG).

3.1. Características del material de soporte

Se determinaron las siguientes características físicas del carbón activado granular mineral marca CLARIMEX utilizado como material de soporte en el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado: Peso específico real y aparente, tamaño de la partícula y porosidad del reactor empacado.

3.2. Características del sistema experimental

El experimento se realizó en 2 reactores de lecho fluidizado (RLF) a escala laboratorio, empacados con carbón activado granular, uno en condiciones anaerobias (RANLF) y el otro en condiciones aerobias (RAELF) que fueron conectados en serie y operados en forma continua, los cuáles son alimentados con agua residual sintética en presencia de compuestos aromáticos y un agua residual de un efluente de la industria petroquímica

Los RLF utilizados son cilindros de acrílico de 4.2 L de volumen útil con una altura de 1.77 m y un diámetro interno de 5.6 cm. Ambos reactores cuentan con bridas superiores e inferiores para mantenerlos herméticamente cerrados. A lo largo de cada reactor se localizan 4 válvulas de paso. Dos de ellas de ¼ pulgadas colocadas en la parte superior del reactor sirvieron para la salida del efluente y la recirculación. Las otras 2 válvulas de 1 pulgada ubicadas en la parte baja del reactor se utilizaron para la toma de muestras del material de soporte. En las bridas inferiores se encuentran 2 válvulas de paso de ¼ pulgada, una de ellas se utilizó para alimentar al reactor y la otra se empleó para la recirculación del flujo (figura 3.1 y 3.2).

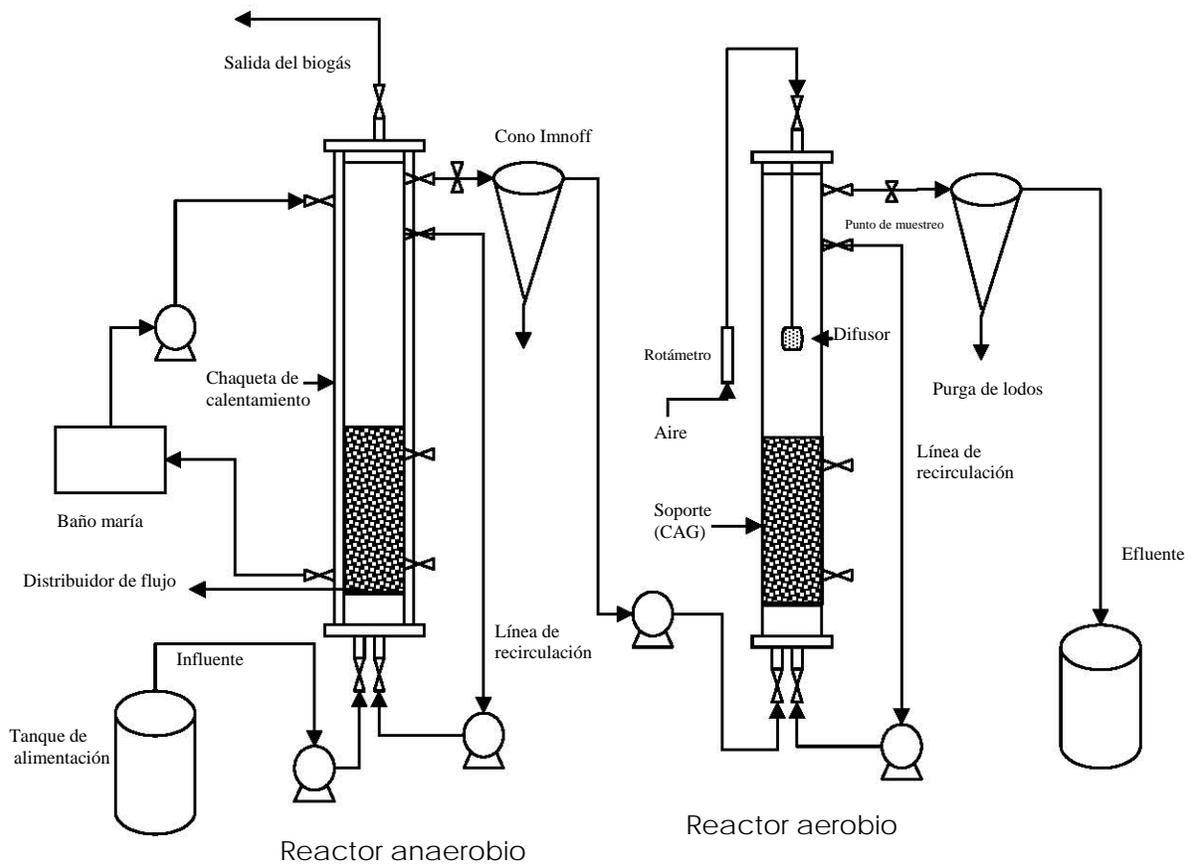


Figura 3.1. Diagrama del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado



Figura 3.2. Sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado

La brida superior del RANLF cuenta con una válvula de paso de ¼ pulgada por donde salió el biogás generado en el proceso, el cual se conectó a un dispositivo de medición de biogás. El reactor está provisto de una chaqueta de calentamiento por la cual se hizo circular agua caliente para mantener la temperatura en 35 ± 2 °C, la altura del lecho sedimentado fue de 34.5 cm.

El reactor utilizó dos bombas peristálticas Masterflex de 6-600 rpm. Una bomba contó con un doble cabezal que se empleó para alimentar al reactor del agua en estudio y para la alimentación del agua de calentamiento. La segunda bomba se utilizó para la recirculación del agua para mantener el lecho fluidizado. En la siguiente tabla 3.1 se presentan las características del RLFAN.

Tabla 3.1. Características del reactor anaerobio de lecho fluidizado

Volumen útil del reactor	4.2 L
Volumen del lecho	0.850 L
Peso del lecho del CAG	378.5 g
Altura del lecho sedimentado	34.5 cm

En la brida superior del RAELF se encuentra una válvula de paso de ¼ pulgada por donde fue introducido la línea de aeración. Para la distribución del aire se utilizó un difusor de piedra porosa colocado a 98 cm de la base del reactor controlado mediante un rotámetro marca GILMONT con un caudal de aeración de 100 mL/min manteniendo la etapa aerobia con una concentración de oxígeno disuelto > a 2 mg/L. La altura del lecho sedimentado fue de 28 cm. En la tabla 3.2 se presentan las características del RAELF.

El reactor aerobio utilizó 2 bombas peristálticas Masterflex de 6-600 rpm. Una bomba se utilizó para controlar el flujo de alimentación proveniente del efluente del RAELF y la otra se utilizó para llevar a cabo la fluidización del lecho.

Tabla 3.2. Características del reactor aerobio de lecho fluidizado

Volumen útil del reactor	4.2 L
Volumen del lecho	0.690 L
Peso del lecho del CAG	284.5 g
Altura del lecho sedimentado	28 cm

Cada reactor contó con un cono Imhoff de 1 L, los cuales separaron la biomasa presente en los efluentes de los reactores. Como distribuidor de flujo, ambos reactores tienen un plato perforado de acrílico con un diámetro de las perforaciones de 1 mm que se encuentra situado a 10 cm de la base del reactor el cual también tuvo la función de retener el soporte. En el efluente del RANLF y el RAELF se encuentran puntos de muestreo para realizar los análisis con los cuales se evaluó la eficiencia del sistema experimental.

3.3. Aclimatación de la biomasa

Antes de comenzar con el arranque del sistema combinado anaerobio/aerobio se llevó a cabo la inoculación de los microorganismos al soporte y un proceso de aclimatación de la biomasa al agua residual sintética.

3.3.1. Agua residual sintética

El agua sintética a utilizar estuvo constituida por 4 compuestos aromáticos: benceno, tolueno, *m-p* xilenos, naftaleno y metanol. El metanol se utilizó para disolver el naftaleno en el agua. Los cuatro compuestos seleccionados son encontrados en mayor presencia en las descargas de aguas residuales de los procesos de producción procedentes de la planta fraccionadora y extractora de aromáticos + estireno y la planta transformadora de aromáticos (Tomasini *et al.*, 2004).

3.3.2. Inóculo

Para la inoculación del soporte, en cada reactor se utilizaron 2 litros de licor mezclado provenientes de un proceso de lodos activados para el tratamiento de aguas residuales municipales ubicado en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), los cuales fueron previamente aclimatados en 2 vasos de precipitados de 2 L en condiciones anaerobias y aerobias con un 50 % de agua residual municipal y 50% de agua residual de una petroquímica con presencia de los compuestos mencionados anteriormente.

3.3.3. Arranque y operación

La aclimatación se realizó en los 2 reactores experimentales empacados e inoculados previamente, los cuales fueron operados por separado y en forma discontinua con el objetivo de aclimatar a los compuestos aromáticos y permitir a los microorganismos el desarrollo de la biopelícula sobre el CAG.

La estrategia consistió en llenar el reactor anaerobio con agua residual sintética con diferentes concentraciones de compuestos aromáticos, el cual operó a una temperatura de 35 ± 2 °C con una recirculación de 230 mL/min para promover la transferencia de masa y reducir el efecto tóxico. En la tabla 3.3 se muestra los tiempos de control utilizados en la aclimatación de la biomasa

Tabla 3.3. Tiempos de operación de los reactores en la aclimatación de la biomasa

Tiempo de llenado	5 min
Tiempo de reacción	23.2 h
Tiempo de sedimentación	10 min
Tiempo de drenado	3 min
Tiempo muerto	30 min
Volumen de intercambio	3.4 L
% de intercambio	81.0 %

La aclimatación de los microorganismos a los compuestos a remover fue dividida en 2 periodos como se muestra en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Periodos de aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos

Periodo	A	B
Benceno (mg/L)	7	15
Tolueno (mg/L)	8	15
<i>m-p</i> xilenos (mg/L)	7	13
Naftaleno (mg/L)	15	Concentración alta (hasta alcanzar la solubilidad en el agua)
*Metanol (mL)	0.4	1.2

- Para disolver 1 g de naftaleno se necesitan 13 mL de metanol (O'Neil, 2001)
- Solubilidad del naftaleno en el agua es de 31 mg/L (O'Neil, 2001)

Las concentraciones de cada compuesto se eligieron de acuerdo a las características encontradas en las descargas de agua residual procedentes de los procesos de producción descritos anteriormente.

Una vez terminado el ciclo de operación del reactor anaerobio la descarga del reactor se utilizó para aclimatar a la biomasa del reactor aerobio con los mismos tiempos de operación de la tabla 3.3. El reactor aerobio operó con un caudal de aeración de 100 mL/min con una concentración de oxígeno disuelto > 2 mg/L a temperatura ambiente (20-25°C) con una recirculación de 150 mL/min. Cabe señalar que en ambos reactores el lecho no fue fluidizado.

3.3.4. Adición de nutrientes

Con el fin de que los microorganismos contaran con los nutrientes necesarios para llevar a cabo sus funciones metabólicas en toda la experimentación y para la colonización del lecho, se adicionó cloruro de amonio (NH_4Cl) y fosfato de potasio monobásico (K_2HPO_4) como macronutrientes y como micronutrientes Fe, Ni, Co, Mo, Ca, K, Mg, Zn, Mn y Cu tomando en consideración la demanda química de oxígeno teórica ($\text{DQO}_{\text{teórica}}$) del agua residual sintética y la concentración de células secas en ambientes anaerobios (IMTA, 2002). En la tabla 3.5 se muestra la solución de nutrientes utilizada para la preparación del agua residual sintética.

Tabla 3.5. Solución nutritiva adicionada al agua residual sintética

Compuesto	Concentración (mg/L) $\text{DQO}_{\text{teórica}}$ 785.5 mg/L (periodo A)	Concentración (mg/L) $\text{DQO}_{\text{teórica}}$ 1,659.14 mg/L (periodo B)
NH_4Cl	7.2	15.2
K_2HPO_4	1.86	3.65
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.45	1.45
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.24	0.24
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.20	0.20
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.027	0.027
CaCl_2	0.17	0.22
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.47	0.62
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.004	0.0054
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.0009	0.0012
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.0006	0.00081

3.4. Arranque y operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción del benceno, tolueno, *m-p* xilenos y naftaleno empleando 3 grados de fluidización

Una vez aclimatada la biomasa del reactor anaerobio y aerobio a los compuestos aromáticos se procedió a operar el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en régimen continuo los cuales fueron conectados en serie. El sistema trabajó con concentraciones de benceno y tolueno de 15 mg/L, *m-p* xilenos de 13 mg/L y naftaleno aproximadamente a la solubilidad en el agua (31 mg/L), un caudal de alimentación de 10 L/d

durante toda la experimentación y en tres diferentes fases: En la primera se empleó un grado de fluidización del 30%; en la segunda un 40% y en la tercera un 50% en ambos reactores.

3.5. Operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para el tratamiento de un efluente de la industria petroquímica

Con los resultados obtenidos en los tres grados de fluidización del sistema combinado se determinó que fase operó mejor el sistema de acuerdo al comportamiento hidrodinámico y en cuanto a la remoción de la materia orgánica medida como COT. Una vez seleccionada la fase, el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado trató un efluente de la industria petroquímica con tres cargas orgánicas volumétricas.

3.5.1. Adsorción del efluente industrial en el soporte y pérdidas en el proceso por volatilización

La adsorción del efluente industrial de la petroquímica se determinó empacando un reactor con CAG sin biomasa con las mismas dimensiones y parámetros de operación que el reactor anaerobio de lecho fluidizado empleando una DQO inicial de 4,700 mg/L con una caudal de alimentación de 10 L/d. Se midió la DQO en el efluente cada 24 h hasta llegar a la saturación. Se determinó el punto de ruptura y la capacidad de saturación del carbón en la columna de adsorción.

Las pérdidas por volatilización fueron determinadas en un periodo de 24 h en la columna de adsorción el cual se encontró herméticamente cerrado. Se montó un matraz de 250 mL con una solución de NaOH 0.1N, el cual fue conectado por una manguera a una salida en la brida superior de la columna. Al final de las 24 h se determinó la presencia de compuestos orgánicos volátiles en la solución de NaOH por cromatografía de gases.

3.5.2. Medición del biogás

Se monitoreo la producción de biogás y a partir de los datos obtenidos se determinaron el volumen de metano por gramo de DQO removida y el volumen de CH₄ por litro de agua

residual empleando la ley de Henry. La cuantificación del volumen de gas producido en el RANLF se determinó por desplazamiento del líquido. Se utilizó un frasco de 1L con una solución de NaOH 10 N para burbujear el biogás.

3.6. Análisis

Para el monitoreo del reactor anaerobio se midió el pH, temperatura, conductividad (CND), potencial redox (P.O.R.), demanda química de oxígeno total y soluble (DQOt y DQOs), carbono orgánico total (COT), alcalinidad total, producción de biogás, biomasa adherida al carbón activado granular, y compuestos orgánicos volátiles (COV). En el reactor aerobio se midieron el pH, temperatura, conductividad, P.O.R., DQOt y DQOs, COT, oxígeno disuelto (OD), biomasa adherida al carbón activado granular y COV.

El programa de monitoreo y control de los reactores biológicos se muestran en la siguiente tabla 3.6.

Tabla 3.6. Programa de monitoreo y control

Parámetro	Punto de muestreo Reactor anaerobio	Punto de muestreo Reactor aerobio	Frecuencia
pH	Influente, Efluente	Efluente	Diario
Temperatura	Influente, Efluente	Efluente	Diario
CND	Influente, Efluente	Efluente	Diario
Potencial redox	Influente, Efluente	Efluente	Diario
DQOt y DQOs	Influente, Efluente	Efluente	5 veces
COT	Influente, Efluente	Efluente	5 veces por semana
COV	Influente, Efluente	Efluente	En estado estacionario
OD	Influente, Efluente	Efluente	Diario
Alcalinidad total	Influente, Efluente	-	5 veces por semana
Producción de biogás	Salida del gas	-	3 veces en toda la experimentación
Biomasa adherida	Interior	Interior	3 veces en toda la experimentación

3.6.1. Métodos de análisis

Los métodos mostrados en la tabla 3.7 están contenidos en el Standard Methods For Examination of Water and Wastewater (APHA, 1992) para los parámetros utilizados con el equipo requerido para dichos análisis.

Tabla 3.7. Técnicas utilizadas para el control de los reactores

Parámetro	Método de análisis	Equipo
pH	Potenciométrico	Potenciómetro HACH modelo 43800-00
Temperatura	Electrodo	Medidor de CND, T y SDT HACH modelo 44600
Conductividad	Electrodo	Medidor de CND, T y SDT HACH modelo 44600
Potencial redox	Potenciométrico	Medidor ORP ORION
DQO	Método colorimétrico de flujo cerrado	Reactor HACH modelo 45600, Espectrofotómetro HACH modelo DR/2400
COT	Combustión por oxidación catalítica y calentamiento	Analizador de COT Schimadzu modelo TOC-5050A con automuestreador
OD	Electrodo	Oxímetro YSI modelo 53B
Alcalinidad total	Potenciométrico	Potenciómetro HACH modelo 43800-00

3.6.2. Biomasa adherida al carbón activado granular

La determinación de la biomasa adherida al CAG se realizó de acuerdo a lo reportado por Vainberg *et al.*, (2002), el cual se basa en métodos gravimétricos adicionando una solución de NaOH.

Para determinar la biomasa adherida se tomaron muestras de CAG en dos puntos de muestreo localizados a los 13 y 30 cm de la base de cada reactor al final de cada grado de fluidización. Las muestras se colocaron en cápsulas de porcelana previamente pesada (peso

constante). Las cápsulas, más CAG fueron calentadas a 105-110 °C durante 48 h. Después las cápsulas se secaron a temperatura ambiente por un tiempo mínimo de 90 min hasta alcanzar un peso constante. Alcanzado el peso constante en las cápsulas, se añadió NaOH 4N 2 veces el volumen de la muestra como mínimo. La mezcla de CAG y NaOH se agitó levemente por 18 h, después la solución de NAOH fue decantada. Las partículas de CAG se lavaron completamente con agua desionizada para remover cualquier remanente de biomasa digerida. Terminada esta operación, las cápsulas fueron secadas nuevamente a 105-110 °C durante 48 h. El cálculo de la biomasa adherida al CAG se determinó con la siguiente ecuación 3.1

$$C = (W1 - W2)/(W2 - Wc) \quad (3.1)$$

Donde: C = concentración de biomasa adherida al CAG (g biomasa/g CAG); W1 = peso de la cápsula con la muestra después del primer secado (g); W2 = peso de la cápsula con la muestra después del tratamiento con NaOH (segundo secado (g)) y Wc = Peso constante de la cápsula.

3.6.2.1. Determinación de la concentración de la biomasa en lecho

El cálculo de la concentración de biomasa en el lecho se determinó con base a la densidad del lecho fluidizado y a la concentración de biomasa adherida al CAG mediante la siguiente ecuación 3.2.

$$SSV = C * \text{densidad del CAG fluidizado} \quad (3.2)$$

Donde:

SSV = Concentración de biomasa en el lecho (mg/L)

C = Concentración de biomasa adherida al CAG (g biomasa/g CAG)

$$\text{Densidad del CAG fluidizado (g CAG/L)} = \frac{\text{Densidad del CAG sedimentado (g/L)} * \text{Volumen del lecho sedimentado (L)}}{\text{Volumen del lecho fluidizado (L)}}$$

3.6.3. Cromatografía de gases

Para la detección de compuestos orgánicos volátiles presentes en el agua se utilizó el método 8260B de la US EPA el cual se lleva a cabo por cromatografía de gases en un cromatógrafo modelo VARIAN 3800 acoplado a un espectrómetro de masa SATURN modelo 2200 en un sistema de purga y trampa a una temperatura de 280 °C. Las condiciones de operación se describen en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases modelo VARIAN 3800

Parámetro	Condición
Temperatura del inyector	150 °C
Flujo de gas acarreador	1 mL/min
Presión	7.2 Psi
Flujo total	22 mL/min
Velocidad lineal	37 cm/s
Volumen de muestra	5 mL
Gradiente de temperatura	Inicio a 35 °C, después de 3 minutos incrementos de 5°C/min hasta 100 °C, posteriormente incrementos de 40 °C/min hasta 280 °C y en esta temperatura 6 minutos.

3.7. Cálculo de las variables del proceso

El cálculo del TRH, TRC, las tasas de remoción y las cargas orgánica en los reactores de lecho fluidizado dependen de la altura y volumen del lecho fluidizado y de la velocidad de flujo axial a través del lecho.

3.7.1. Tiempo de retención hidráulico (TRH)

Es el tiempo que permanece el agua residual dentro del reactor. El TRH fue calculado mediante la ecuación 3.3 basado en el volumen del lecho fluidizado y el caudal de alimentación. Vainberg *et al.*, (2002); Flanagan-P, (1998); Puhakka *et al.*, (1995) y Polanco *et al.*, (1994) reportaron que el TRH es calculado tomando como base el volumen del lecho fluidizado y no el volumen total del reactor.

$$TRH = V_{lf} / Q \quad (3.3)$$

Donde:

TRH = Tiempo de retención hidráulico (h)

V_{lf} = Volumen del lecho fluidizado (L)

Q = Caudal de alimentación (L/d)

3.7.2. Tiempo de retención celular (TRC)

Es el tiempo que permanece la biomasa dentro del reactor. El TRC se determinó con la ecuación 3.4.

$$TRC = H * X / u * X_{ef} \quad (3.4)$$

Donde:

TRC = Tiempo de retención celular (h)

H = Altura del lecho fluidizado (m)

X = Concentración de SSV en el reactor (mg/L)

u = Velocidad de flujo axial (m/h)

X_{ef} = Concentración de SSV en el efluente del reactor (mg/L)

3.7.3. Carga orgánica aplicada

La carga orgánica volumétrica (B_v) es la cantidad de materia orgánica oxidable por metro cúbico de alimentación por unidad de tiempo al día. La carga orgánica volumétrica aplicada se calculó con la siguiente ecuación 3.5.

$$B_v = S_o / TRH \quad (3.5)$$

Donde:

B_v = Carga orgánica volumétrica (kg DQO/m³-d)

S_o = Concentración de sustrato en el influente (mg DQO/L)

TRH = Tiempo de retención hidráulico (h)

3.7.4. Tasas específicas y volumétricas de remoción

La tasa volumétrica de remoción indica la eliminación del sustrato en el reactor es calculado por medio de la ecuación 3.6.

$$rv = u (S_o - S) / H \quad (3.6)$$

Donde:

rv = Tasa volumétrica de remoción (g DQO/L-d)

u = Velocidad del flujo axial (m/h)

S_o = Concentración de sustrato en el influente (mg DQO/L)

S = Concentración de sustrato en el efluente (mg DQO/L)

H = Altura del lecho fluidizado (m)

La tasa específica de remoción que evalúa la actividad de la biomasa para consumir el sustrato se calculó con la ecuación 3.7.

$$rx = rv / X \quad (3.7)$$

Donde:

rx = Tasa específica de remoción (g DQO/g SSV-d)

rv = Tasa volumétrica de remoción (g DQO/L-d)

X = Concentración de SSV en el reactor (mg/L)

A7
RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Características físicas del material de soporte

Se utilizó carbón activado granular mineral como material de soporte ya que se ha reportado su eficacia en la remoción de compuestos tóxicos y recalcitrantes por su alto poder de adsorción y que por sus propiedades físicas (granulometría, peso específico y porosidad) permiten a este la colonización y el desarrollo de microorganismos capaces de degradar dichos compuestos y de biorregenerar el CAG.

4.1.1. Peso específico real y aparente

El peso específico del material de soporte es una propiedad intensiva aplicada en el diseño de los procesos biológicos: el peso específico real que se obtuvo fue de 1.46 g/cm^3 y el aparente de 0.387 g/mL con un tamaño de partícula de $0.96\text{-}1.2 \text{ mm}$ (diámetro promedio 1 mm). Metcalf & Eddy (2003) reportan densidades relativas y aparentes del CAG de $1.0\text{-}1.5 \text{ g/cm}^3$ y $0.2\text{-}0.4 \text{ g/mL}$ respectivamente para un tamaño de partícula entre $0.1\text{-}2.36 \text{ mm}$.

4.1.2. Porosidad

La porosidad de la cama o la concentración de las partículas están en función de la fluidización y otros parámetros físicos (tamaño de la partícula, densidad etc.) (Marín *et al.*, (1999). En los reactores de lecho fluidizado la porosidad del lecho cambia con el crecimiento de la biopelícula y la velocidad axial. Ambos factores dependen de los parámetros de operación: carga orgánica, el tiempo de retención hidráulico y relación Q_r/Q . En este trabajo se determinó la porosidad del reactor empacado sin fluidizar el lecho del carbón. La porosidad del reactor empacado fue de 77% , es decir, que 23% del volumen es ocupado por el lecho en ambos reactores.

Los cálculos correspondientes se encuentran detallados en el ANEXO 1.

4.2. ACLIMATACIÓN DE LA BIOMASA

La aclimatación del inóculo tuvo por objeto la adaptación de una población mixta de microorganismos a los compuestos aromáticos utilizados en este estudio. Al poner en contacto a la biomasa y el contaminante en condiciones controladas ocurre que, por selección natural los microorganismos más fuertes logran sobrevivir y adaptarse al contaminante (Estrada y García, 2004).

4.2.1. Arranque y operación

La aclimatación de la biomasa anaerobia y aerobia tuvo una duración de 41 días. El arranque consistió en alimentar al reactor anaerobio a diferentes concentraciones de compuestos aromáticos, el cual operó a una temperatura de 35 ± 2 °C con una recirculación de 230 mL/min en régimen discontinuo. Una vez terminado el ciclo de operación del reactor anaerobio la descarga del reactor se utilizó para aclimatar la biomasa del reactor aerobio con los mismos tiempos de operación del reactor anaerobio. El reactor aerobio operó con un caudal de aeración de 100 mL/min a temperatura ambiente (20-25°C) con una recirculación de 150 mL/min. En la tabla 4.1 y 4.2 se muestran los parámetros de operación del reactor anaerobio y aerobio que se utilizaron para la aclimatación de ambas biomasas.

Tabla 4.1. Parámetros de operación del reactor anaerobio

Parámetro	Resultado
Volumen total del reactor	4.3 L
Volumen útil	4.2 L
Volumen del lecho	0.850 L
Peso del lecho del CAG	378.5 g
Altura del lecho sedimentado	34.5 cm
Volumen de licor mezclado	2 L (SSV = 2,070 mg/L)
Volumen de intercambio	3.4 L
Caudal de recirculación	230 mL/min
Temperatura dentro del reactor	35 ± 2 °C

Tabla 4.2. Parámetros de operación del reactor aerobio

Parámetro	Resultado
Volumen total del reactor	4.3 L
Volumen útil	4.2 L
Volumen del lecho	0.690 L
Peso del lecho del CAG	28.5 g
Altura del lecho sedimentado	28 cm
Volumen de licor mezclado	2 L (SSV = 1,255 mg/L)
Volumen de intercambio	3.4 L
Caudal de recirculación	150 mL/min
Caudal de aeración	100 mL/min

Con el fin de inducir la selección de la biomasa para una más rápida adaptación, el periodo de aclimatación se dividió en dos periodos A y B, en donde se utilizó agua residual sintética con concentraciones de benceno y tolueno entre 7 y 15 mg/L, *m-p* xilenos entre 7 y 13 mg/L y naftaleno entre la solubilidad en el agua (31 mg/L), 3 veces más que las concentraciones utilizadas por *de Nardi et al.*, (2002), *Pruden et al.*, (2003), *Vainberg et al.*, (2002) y *Ma y Love*, (2001).

4.2.2. Remoción de la materia orgánica

En la figura 4.1 se muestra el comportamiento de materia orgánica medida como DQOt. Como se puede observar la DQOt promedio en el influente fue 780 mg/L que corresponde al periodo A, mientras que en el periodo B existe un aumento de la DQOt debido al incremento en las concentraciones de los compuestos aromáticos pasando de 780 a 1,500 mg/L.

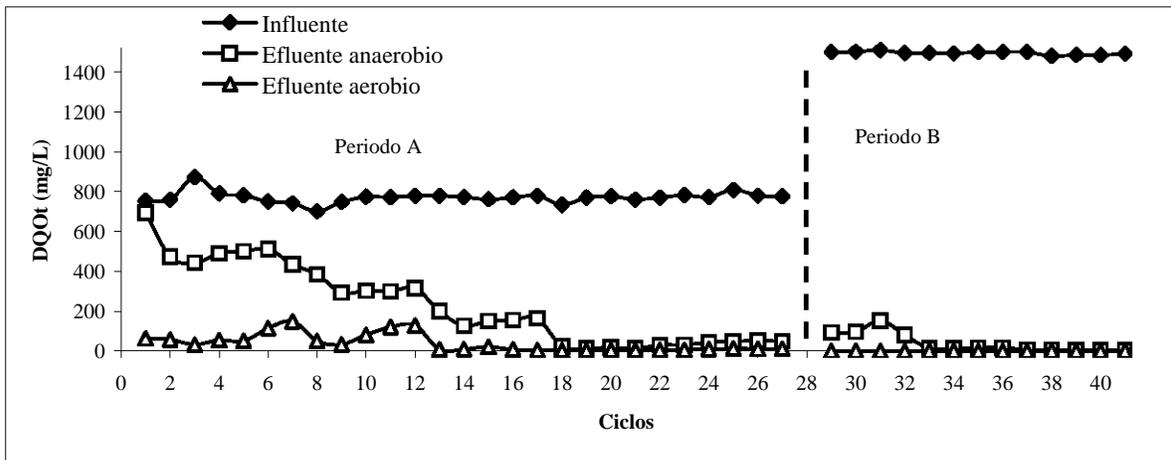


Figura 4.1. Comportamiento de la DQO en la aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos

Durante los primeros ciclos de operación prácticamente se observa una disminución de la DQOt en el reactor anaerobio presentándose remociones del 93% pasando de 780 a 50 mg/L en el primer periodo, al aumentar las concentraciones de los compuestos aromáticos que corresponde al ciclo 29 (periodo B) se presentó un pequeño aumento en la DQOt en el efluente del reactor anaerobio de 165 mg/L (ciclo 29 al 31), sin embargo, este comportamiento no tuvo un efecto inhibitorio en los microorganismos permitiendo un buen funcionamiento del reactor anaerobio ya que a partir del ciclo 32 hasta el 41 se observó una disminución de la DQOt de 1,500 a 5 mg/L que correspondió a una remoción del 99%. Mientras que en el reactor aerobio se observa variaciones de la DQOt en el efluente durante los ciclos 1 hasta 13 teniendo valores entre 30 y 130 mg/L. Pero a partir del ciclo 13 hasta el final de la aclimatación de la biomasa (ciclo 41) se muestran porcentajes de remoción del 100% (ver figura 4.2) esto debido ha que en el efluente del reactor anaerobio se presentaron valores bajos de DQOt lo que permitió una fácil remoción de la materia orgánica en el reactor aerobio.

La evolución de las eficiencias de remoción de la materia orgánica en ambos reactores se muestra en la figura 4.2.

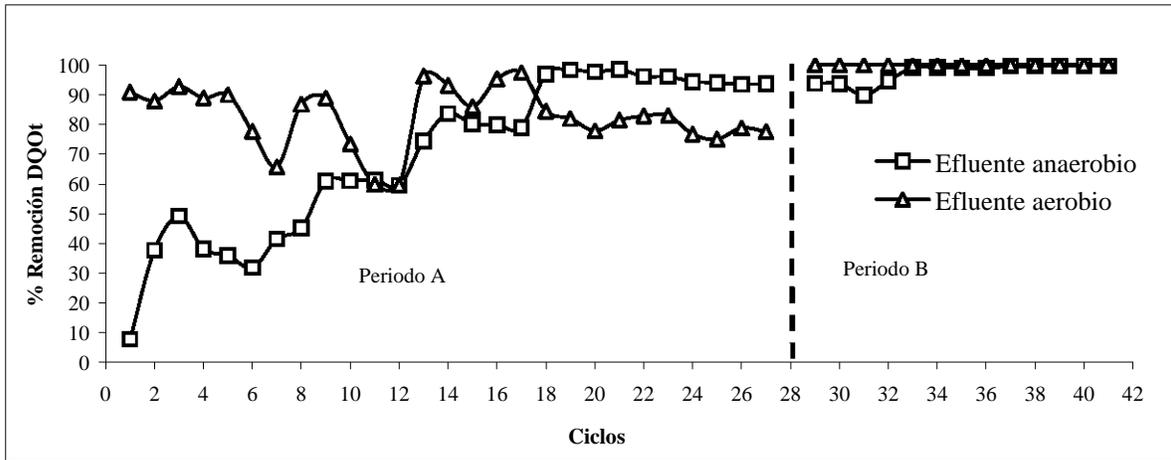


Figura 4.2. Evolución de las eficiencias de remoción de la DQO en la aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos

Por otro lado en la siguiente figura 4.3 el mismo comportamiento es observado en el carbono orgánico total (COT). En el periodo A, la concentración del COT en el influente es de 175 mg/L, mientras que en el periodo B la concentración del carbono orgánico total en el influente fue de 365 mg/L que corresponde al incremento en las concentraciones de los compuestos aromáticos. Asimismo, se puede observar que el COT en los efluentes de ambos reactores presentó un comportamiento parecido a la de la DQOt, pasando de 175 hasta 12 mg/L al final del periodo A, llegando a concentraciones de COT en el periodo B de 2 mg/L en el reactor anaerobio, mientras que en el reactor aerobio de 3 mg/L en el periodo A y de cero durante todo el periodo B.

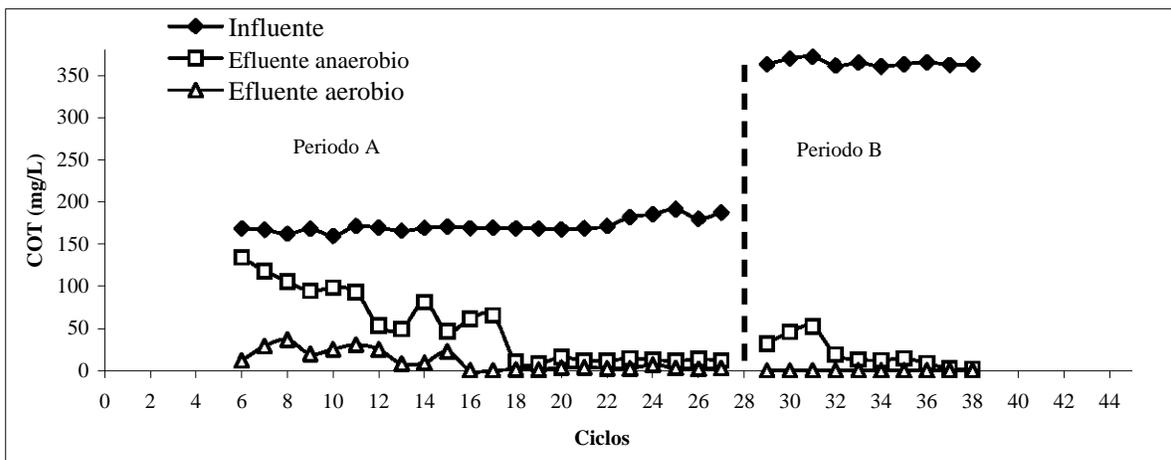


Figura 4.3. Comportamiento de la COT en la aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos

4.2.3. Cinética de remoción de la DQO y COT.

Se siguió el comportamiento de los reactores una vez que se encontraron en condiciones de estado estacionario el cual corresponde a los ciclos 27 y 41 en ambos reactores para determinar la cinética de remoción de DQOt y del COT global o neta. Se utilizaron los modelos de orden cero y de primer orden para determinar el orden de la reacción y la cinética de consumo de la DQOt y COT.

Para aplicar el modelo de orden cero se graficaron los datos experimentales de C vs t y para el modelo de primer orden los datos de $\ln(C/C_0)$ vs t . Los resultados que se ajustaron mejor a una línea recta son las que determinaron el orden de la reacción. La pendiente de cada reacción fue igual a la velocidad de consumo o remoción de la DQOt y del COT. De las figuras 4.4 a la 4.7 se muestran los resultados obtenidos de los modelos de orden cero y primer orden para el reactor anaerobio y aerobio correspondiente al periodo A.

Como se puede observar en las figuras 4.4 y 4.5, los datos experimentales del reactor anaerobio no se ajustaron al modelo de orden cero sino al modelo de primer orden en donde se puede apreciar un mejor ajuste de rectas tanto para la DQOt y el COT lo que nos indicó que la velocidad es proporcional a la concentración del sustrato, es decir, que al aumentar la remoción de la materia orgánica incrementa la velocidad de remoción de la DQO y del COT. Podemos ver que la mayor parte de la materia orgánica que se remueve durante el ciclo lo hace rápidamente durante los primeros 45 min cerca del 55%, este comportamiento es atribuido a que en primer lugar se presentan mecanismos de adsorción y absorción de los compuestos aromáticos al CAG seguida por una biodegradación de compuestos de más fácil degradación como el metanol, se puede considerar que no existe pérdidas por volatilización de estos compuestos en el reactor anaerobio ya que este se encontró herméticamente cerrado sin ningún contacto con el oxígeno. A partir de este tiempo hasta el final del ciclo se observa que la remoción de la materia orgánica es más lenta lo que indica una degradación de los compuestos por los microorganismos adheridos al soporte. La DQOt y del COT que se remueve durante el ciclo lo hace durante poco menos de 8 horas y posteriormente la curva de remoción tiende a hacerse asintótica. La velocidad de consumo de la materia orgánica en el reactor anaerobio fue de 0.005 mg/L-h tanto para la DQOt y el COT.

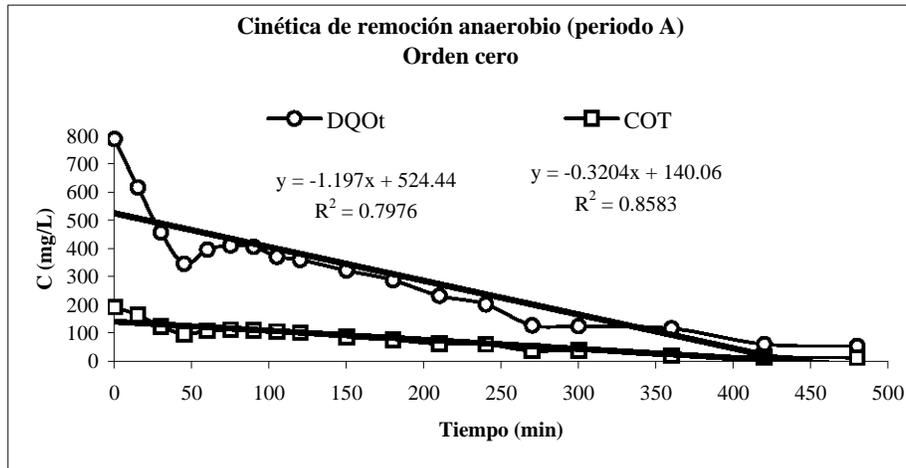


Figura 4.4. Cinética de remoción de orden cero en la aclimatación de la biomasa del reactor anaerobio (periodo A)

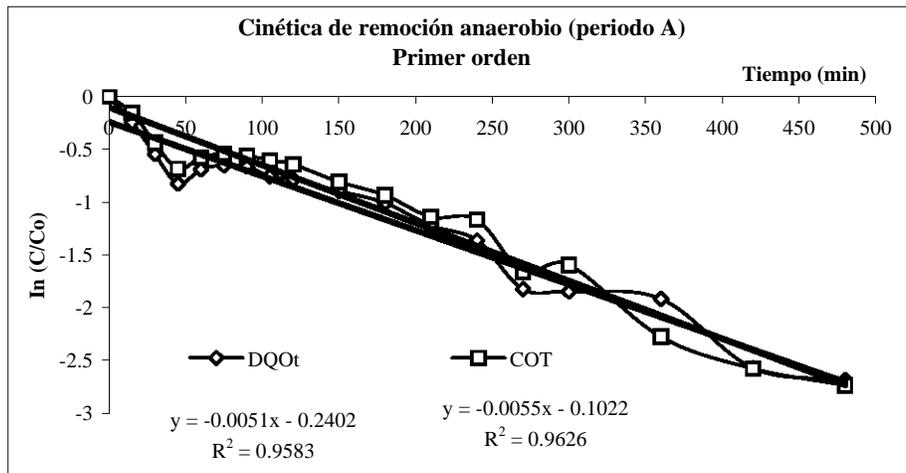


Figura 4.5. Cinética de remoción de primer orden en la aclimatación de la biomasa del reactor anaerobio (periodo A)

Por otro lado los datos experimentales del reactor aerobio se muestran en las figuras 4.6 y 4.7. Se puede observar que los datos experimentales en este reactor se ajustaron al modelo de primer orden en donde podemos apreciar que la mayor remoción de la materia orgánica es eliminada rápidamente durante los primeros 30 min cerca del 44.5% presentándose un comportamiento parecido al del reactor anaerobio. El consumo de la materia orgánica se llevó a cabo durante las primeras 4 h, posteriormente la curva de eliminación de la DQOt y COT se hace asintótica. Podemos observar que la velocidad de remoción en el reactor aerobio indicó una más rápida eliminación de la materia orgánica comparado con el reactor anaerobio, esto fue debido a que el influente de este reactor presentó una concentración baja

como consecuencia de la alta eficiencia de remoción de los compuestos aromáticos que presentó el reactor anaerobio, recordemos que la alimentación para el reactor aerobio proviene de la descarga del reactor anaerobio una vez terminado el ciclo de operación de éste.

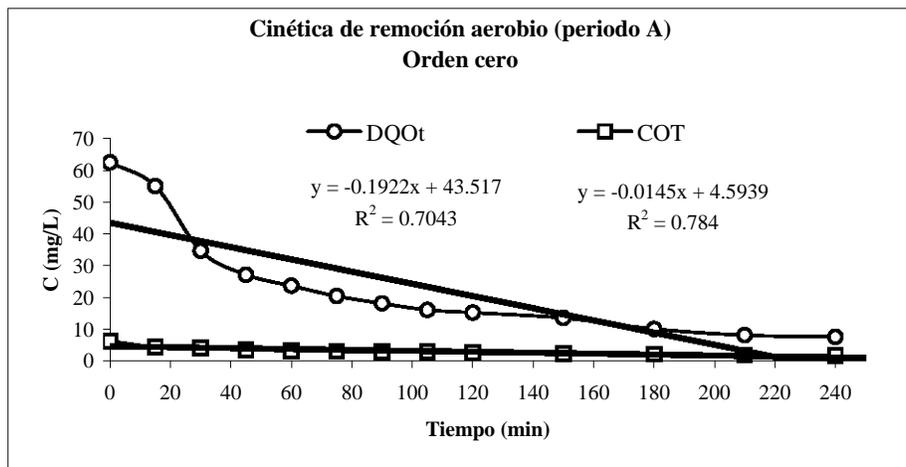


Figura 4.6. Cinética de remoción de orden cero en la aclimatación de la biomasa del reactor aerobio (periodo A)

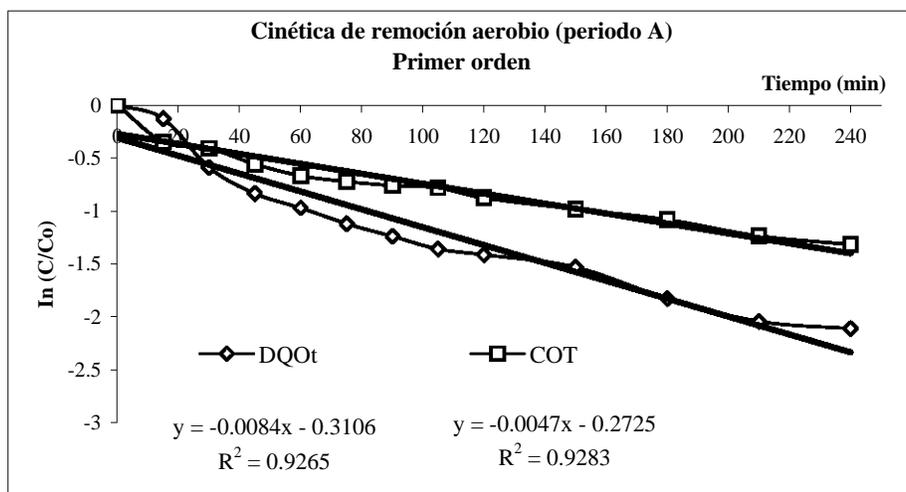


Figura 4.7. Cinética de remoción de primer orden en la aclimatación de la biomasa del reactor aerobio (periodo A)

En las figuras 4.8 y 4.9 se muestran los resultados obtenidos de los modelos de orden cero y primer orden para el reactor anaerobio en el periodo B.

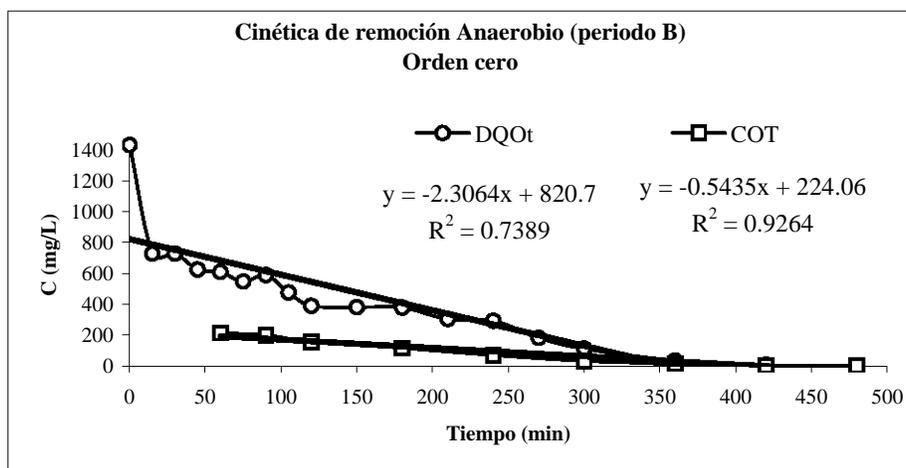


Figura 4.8. Cinética de remoción de orden cero en la aclimatación de la biomasa del reactor anaerobio (periodo B)

Se puede observar que los datos experimentales del reactor anaerobio no se ajustaron al modelo de orden cero sino al modelo de primer orden, igual a la del periodo A (figura 4.5). Podemos ver que al aumentarse la concentración de los compuestos aromáticos se presentó una remoción de la materia orgánica del 50% durante los primeros 15 min del ciclo, este comportamiento es atribuido a los fenómenos de adsorción y absorción de los compuestos aromáticos al CAG seguida lo que nos indicó que al incrementarse la concentración de los compuestos aromáticos existe una mayor velocidad adsorción y absorción en el CAG seguida por la degradación de los compuestos adsorbidos en la superficie y en los microporos del CAG. La DQOt y el COT que se remueve durante el ciclo lo hace durante poco menos de 6 horas. Aún con el incremento en las concentraciones de los compuestos aromáticos se mostró que existe un mayor consumo de la materia orgánica con un menor tiempo de reacción indicando una buena adaptación de la biomasa a los compuestos aromáticos. La velocidad de consumo de la materia orgánica medidas como DQOt y COT en el reactor anaerobio para este periodo fueron de 0.009 mg/L-h, siendo más rápida la eliminación de la materia orgánica en este periodo con respecto a la del periodo A que fue de 0.005 mg/L-h. Cabe señalar que no se realizó el modelo cinético para el reactor aerobio ya que como se puede observar en las figuras 4.8 y 4.9, la mayor remoción de materia orgánica se presentó en el reactor anaerobio quedando con una concentración baja de materia orgánica para la alimentación al reactor aerobio (cerca de 3 mg/L).

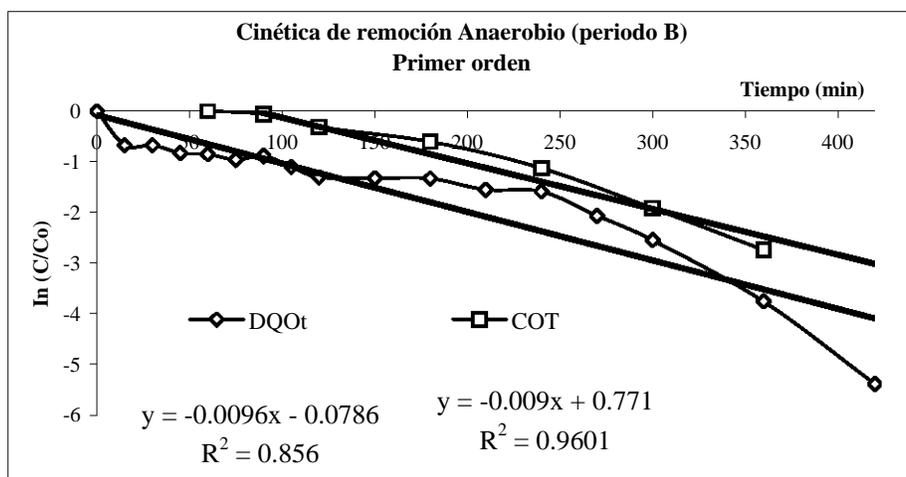


Figura 4.9. Cinética de remoción de primer orden en la aclimatación de la biomasa del reactor anaerobio (periodo B)

El carbón activado tiene la ventaja de permitir un rápido establecimiento y crecimiento microbiano por la adsorción del contaminante en el carbón activado granular (Edwards *et al.*, 1994, Sutton y Mishra, 1994; Webster *et al.*, 1997), además las propiedades de sorción que presenta el CAG ayudó a aclimatar a la biomasa y a la remoción de los compuestos aromáticos ya que proporcionó más tiempo de exposición de los compuestos con los microorganismos. Un proceso que combina la adsorción por el carbón activado y el crecimiento microbiano en su superficie puede remover efectivamente los compuestos aromáticos presentes en el agua residual. El mecanismo de este proceso es que primero los compuestos son adsorbidos y luego metabolizados por los microorganismos adheridos en la superficie y microporos del carbón, lo que implica una ventaja, ya que ambos mecanismos son integrados para la remoción de contaminantes presentes en el agua residual.

Aunque existen modelos matemáticos para representar el comportamiento en un proceso biológico con adición de CAG que incluyen los mecanismos como son la adsorción, desorción y biodegradación de compuestos orgánicos volátiles para determinar su remoción total en el proceso, estos no se emplearon debido a su complejidad, ya que estos modelos matemáticos formulados consideran separadamente la modelación de los mecanismos de adsorción, desorción y biodegradación para determinar los coeficientes cinéticos para cada mecanismo, es decir, los experimentos deben realizarse en forma separada para la adsorción, desorción y biodegradación con carbón activado y sin carbón.

Por esta razón se eligieron modelos simples para representar de forma global la remoción de los compuestos orgánicos y para poder observar de forma indirecta la aclimatación de la biomasa a los compuestos tóxicos y una formación y desarrollo de la biopelícula sobre el CAG.

4.2.4. Remoción de compuestos aromáticos en la aclimatación de la biomasa

En la tabla 4.3 y 4.4 se muestran los resultados de la remoción de los compuestos aromáticos en el reactor anaerobio y aerobio en cada periodo durante la aclimatación de la biomasa. El análisis de detección de compuestos aromáticos se realizó una vez que los ambos reactores se encontraron en estado estacionario (ciclos 27 y 41).

Tabla 4.3. Compuestos aromáticos presentes en el agua (periodo A)

Compuesto	Influyente ug/L	Efluente Anaerobio ug/L	Efluente Aerobio ug/L
Benceno	4,967.4	11.154	0.883
Tolueno	4,191.4	8.025	<0.23
<i>m,p</i> Xilenos	1,396.28	0.6908	< 0.23
Naftaleno	12,606.8	1,185.496	59.04

Tabla 4.4. Compuestos aromáticos presentes en el agua (periodo B)

Compuesto	Influyente ug/L	Efluente Anaerobio ug/L	Efluente Aerobio ug/L
Benceno	23,963.94	510.947	98.927
Tolueno	20,304.16	109.2097	44.818
<i>m,p</i> xilenos	4,414.56	13.32	0.6908
Naftaleno	26,708	2,902.07	386.971

En la tabla 4.3 se muestra que existió una disminución de los compuestos aromáticos en ambos reactores durante el periodo A, presentándose la mayor remoción de estos compuestos en el reactor anaerobio: 99.8% para el benceno, tolueno y *m-p* xilenos, mientras que para el naftaleno de 90.6%. En el reactor aerobio la remoción de los compuestos

aromáticos fueron mayores al 99%. Como puede observar en la tabla 4.4 la mayor remoción de los BTX y del naftaleno se llevó a cabo en el reactor anaerobio teniendo remociones de los BTX mayores al 97% y para el naftaleno del 89%, mientras que para el reactor aerobio la remoción de los BTX y el naftaleno fueron del 99%. Ambos resultados presentados en las tablas anteriores nos indican una buena adaptación de las biomasas para la remoción de los compuestos aromáticos.

En cuanto a las concentraciones del benceno y tolueno en el influente de ambos periodos, estos mantuvieron con las concentraciones seleccionadas teóricamente para este trabajo, mientras que para el *m-p* xilenos y el naftaleno se detectaron concentraciones más bajas a las seleccionadas, esto debido a la volatilización que presentan los xilenos y a la baja solubilidad que tiene el naftaleno el agua.

Las altas remociones de los compuestos aromáticos presentadas en el reactor anaerobio fueron llevadas a cabo por diferentes mecanismos como son la adsorción (en el anexo 1 se encuentran detallados los cálculos teóricos que determinaron la capacidad de adsorción del CAG para la remoción de BTX y del naftaleno), absorción y biodegradación; las pérdidas por volatilización se asumieron que fueron cero ya que en una fase anaerobia las pérdidas por volatilización de compuestos volátiles, tóxicos y recalcitrantes son mínimas. En cuanto a la eliminación de los compuestos aromáticos en el reactor aerobio estas fueron adsorbidas rápidamente en el lecho ya que se presentaron bajas concentraciones de los compuestos en la alimentación del reactor debido a las altas remociones presentadas en el reactor anaerobio.

4.2.5. Perfiles del potencial redox, oxígeno disuelto, pH y alcalinidad

Los perfiles típicos de las mediciones del potencial óxido-reducción (P.O.R.) y del oxígeno disuelto durante los ciclos experimentales durante la aclimatación de la biomasa se muestran en la figura 4.10. Se puede observar que el reactor anaerobio hubo una reducción del potencial redox de +110 a -244 mV indicando que en el reactor anaerobio prevalecieron las condiciones reductoras de anaerobiosis al final del periodo B. Por otra parte en el reactor aerobio, se observaron valores del potencial redox entre +40 y +115 mV en ambos periodos presentándose condiciones oxidativas en toda la aclimatación de la biomasa. Los perfiles del P.O.R. sugiere que la biomasa anaerobia estaba aclimatada a los ambientes reductivos y que la biomasa aerobia estaba aclimatada al ambiente oxidativo necesarios para la reducción y mineralización de los compuestos aromáticos. Durante el experimento la concentración del oxígeno disuelto (O.D.) en el reactor anaerobio pasaron de 2.5 a 0 mg/L y en el reactor aerobio se mantuvieron por arriba de los 2 mg/L.

Las reacciones biológicas para la degradación de compuestos aromáticos son reacciones de óxido-reducción. El oxígeno es el aceptador final de electrones para el metabolismo aerobio mientras que el nitrato, el sulfato y el dióxido de carbono sirven como aceptores finales de electrones en el metabolismo anaerobio.

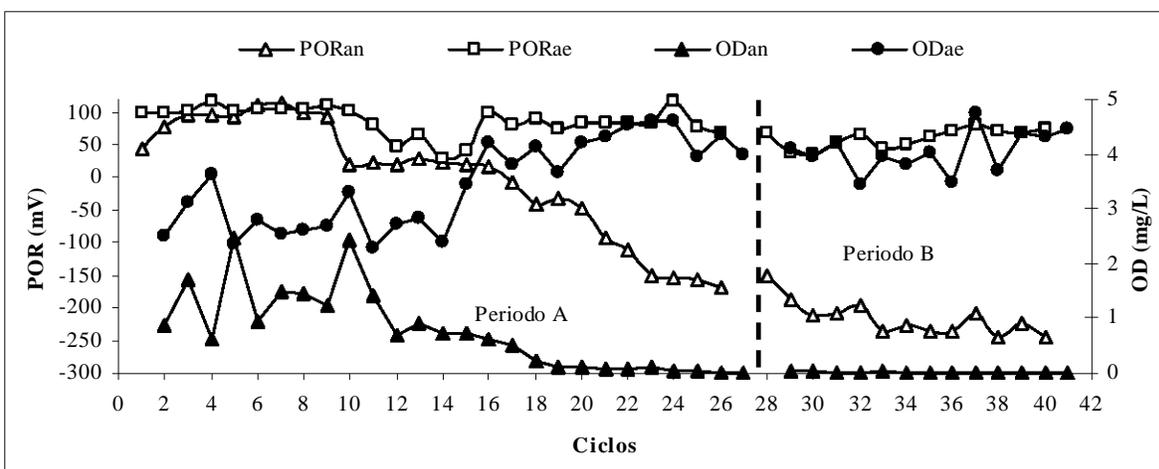


Figura 4.10. Perfil del potencial redox y el oxígeno disuelto en la aclimatación de la biomasa

En la figura 4.11 se muestran las variaciones típicas de pH durante los ciclos experimentales del periodo A y B. Se puede observar que el pH en el influente se mantuvo en 7.5 en ambos

periodos. En el reactor anaerobio se observa que el pH tiende acidificarse en los primeros 14 ciclos correspondiente al periodo A pasando de 6.9 a 5.7. La disminución de pH en el medio es un parámetro indicativo del desarrollo de biomasa en el sistema, producto de un aumento de protones en el medio (etapa acidogénesis). Sin embargo, del ciclo 14 al 27 este tiende a aumentar ligeramente teniendo valores de 6.4. Se muestra que al incrementar la concentración de los compuestos aromáticos (periodo B) el pH del reactor anaerobio volvió a disminuir ligeramente con valores entre 5.9 y 6.3 durante todo este periodo. El hecho del que el pH presentó valores bajos en el reactor anaerobio fue debido a que durante la degradación anaerobia de los compuestos aromáticos se lleva a cabo una carboxilación del anillo aromático generando productos secundarios como el benzoato de propiedades ácidas, disminuyendo así el pH, sin embargo, este comportamiento no tuvo un efecto inhibitorio en los microorganismos permitiendo altas remociones de la DQOt y del COT. Mientras que en el reactor aerobio el pH tiende a incrementarse durante el primer periodo pasando de 7.2 a 8.5. Al aumentarse la concentración de los compuestos a remover se observó que a partir del ciclo 34 al 41 el pH tiende a disminuir mostrando valores entre 7.5 lo cual nos indicó el buen funcionamiento del sistema aerobio.

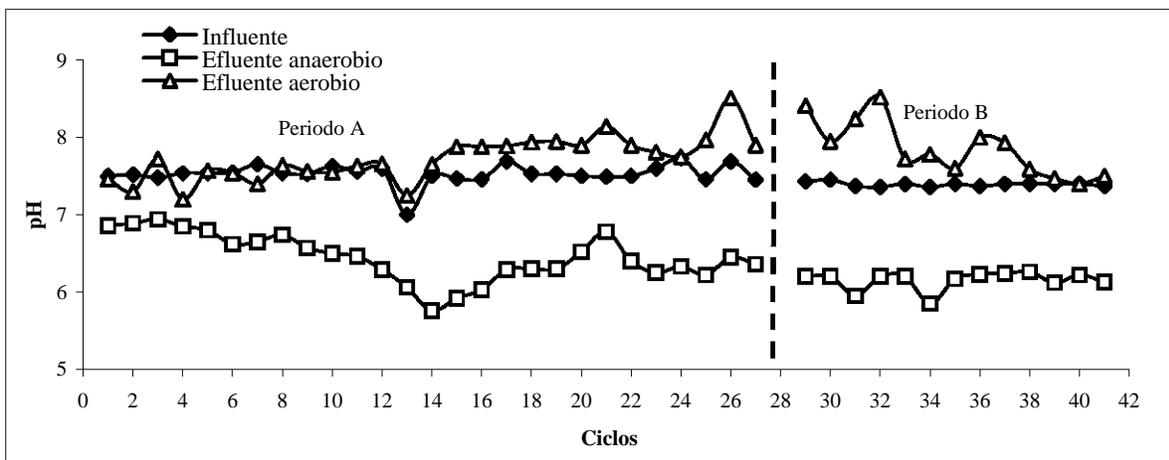


Figura 4.11. Variaciones del pH en la aclimatación de la biomasa

En los reactores anaerobios, en cuanto a las bacterias acidogénicas el pH óptimo está entre 5 y 6.5 y, para las metanogénicas debe estar por arriba de 6.5. El pH óptimo de un reactor anaerobio debe mantenerse en un intervalo de 6.5 a 7.5. El pH en el que los microorganismos en los sistemas aerobios se pueden desarrollar está en un intervalo entre 6 y 9 unidades (Kemmer, 1994).

En la figura 4.12 se muestra el comportamiento de la alcalinidad en el reactor anaerobio. La alcalinidad ayuda a regular los cambios del pH, es decir, proporciona un amortiguamiento para resistirlos. En los reactores anaerobios este es un parámetro importante ya que nos indica de forma indirecta la actividad de la etapa de acidogénica y nos ayuda a prevenir un fallo general del proceso por acidificación. Se observó que en los periodos A y B la alcalinidad en el influente presentó valores de 73.1 y 67 mg CaCO₃/L respectivamente. Se mostró que la alcalinidad disminuyó en los primeros 14 ciclo de 97 a 47 mg CaCO₃ /L que correspondió con la disminución del pH en estos ciclos (ver figura 4.11), sin embargo a partir del ciclo 14 hasta el ciclo 41 la alcalinidad incrementó hasta llegar a valores de 183 mg CaCO₃/L. Como se puede observar, la alcalinidad en el efluente fue mayor que en el influente en casi toda la experimentación, lo que nos indicó un buen funcionamiento del sistema, ya que una caída drástica en el pH indica un proceso de acidificación que afectaría a la etapa metanogénica. Dicha acidificación puede provocar desequilibrios entre la producción y el consumo de ácidos grasos volátiles, produciendo la acumulación de éstos y en consiguiente un descenso del pH y una inhibición del funcionamiento de los microorganismos metanogénicos.

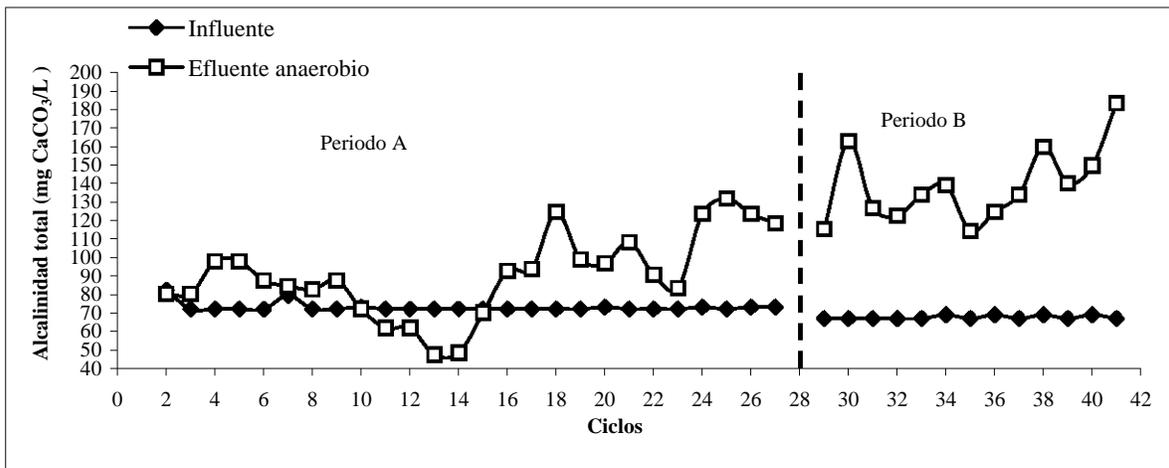


Figura 4.12. Comportamiento de la alcalinidad en el reactor anaerobio

4.3. OPERACIÓN DEL SISTEMA COMBINADO ANAEROBIO/AEROBIO DE LECHO FLUIDIZADO PARA LA REMOCIÓN DEL BENCENO, TOLUENO, *m-p* XILENOS Y NAFTALENO EMPLEANDO TRES GRADOS DE FLUIDIZACIÓN

Una vez terminada la etapa de aclimatación de la biomasa se procedió con el arranque del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en régimen continuo. En este apartado se presentan los resultados de los tres grados de fluidización divididos en las tres fases con las cuales fue operado el sistema combinado para la remoción de los compuestos aromáticos.

4.3.1. Operación del sistema

En la tabla 4.5 se muestran los parámetros de operación con los cuales trabajó el reactor anaerobio y aerobio de lecho fluidizado en cada una de las fases para la remoción de los compuestos aromáticos. El sistema operó en serie y en régimen continuo durante 76 días con un caudal de alimentación de 10 L/d, trabajando con concentraciones de benceno y tolueno de 15 mg/L, *m-p* xilenos de 13 mg/L y naftaleno aproximadamente a la solubilidad en el agua (31 mg/L), mayor a las concentraciones utilizadas por *de Nardi et al.*, (2002), *Pruden et al.*, (2003), *Vainberg et al.*, (2002) y *Ma y Love*, (2001).

El flujo combinado $Q_{\text{alimentación}}/Q_{\text{recirculación}}$ fue bombeado a través de la columna con una velocidad del flujo axial de 17.22 a 27.4 m/h correspondiente a una tasa de flujo de 287 a 456.73 L/m²-área sección transversal del lecho por minuto en el RANLF y para el RAELF se obtuvo una velocidad de flujo axial de 20.24 a 25.99 m/h que corresponde a una tasa de flujo de 337.29 a 432.8 L/m²-área sección transversal del lecho por minuto. Bajo estas condiciones el lecho fue fluidizado del 30 al 50% en ambos reactores. Se ha determinado que los reactores de lecho fluidizado utilizando partículas CAG promedio de 0.6 a 1.0 mm generan velocidades de flujo axial de 20 a 24 m/h (*Metcaf & Eddy*, 2003). Por lo que en este estudio las velocidades axiales aplicadas al lecho se encontraron entre los valores recomendados utilizando CAG como soporte con un diámetro promedio de 1.0 mm

Tabla 4.5. Parámetros de operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado

Parámetros de operación	Fase 1	Fase 2	Fase 3
RANLF			
Altura del lecho sedimentado	34.5 cm	34.5 cm	34.5 cm
Volumen del lecho sedimentado	0.850 L	0.850 L	0.850 L
Volumen total del sistema	4.3 L	4.3 L	4.3 L
Altura del lecho fluidizado	45 cm	48.5 cm	52 cm
Volumen del lecho fluidizado	1.108 L	1.194 L	1.28 L
Grado Fluidización	30%	40%	50%
Densidad del lecho fluidizado	1.119 kg/L	1.038 kg/L	0.968 kg/L
Caudal de recirculación	0.7 L/min	0.980 L/min	1.118 L/min
Relación Qr/Q	100.8	141.12	161.06
Velocidad del flujo axial en el lecho fluidizado	17.22 m/h	24.04 m/h	27.40 m/h
Flujo a través de la columna	0.7069 L/min	0.986 L/min	1.125 L/min
TRH	2.66 h	2.86 h	3.07 h
Temperatura	35±2 °C	35±2 °C	35±2 °C
RAELF			
Altura del lecho sedimentado	28 cm	28 cm	28 cm
Volumen del lecho sedimentado	0.690 L	0.690 L	0.690 L
Volumen total del sistema	4.3 L	4.3 L	4.3 L
Altura del lecho fluidizado	36.5 cm	39 cm	42 cm
Volumen del lecho fluidizado	0.899 L	0.960 L	1.03 L
Grado Fluidización	30%	40%	50%
Densidad del lecho fluidizado	1.120 kg/L	1.048 kg/L	0.973 kg/L
Caudal de recirculación	0.825 L/min	0.955 L/min	1.060 L/min
Relación Qr/Q	118.8	137.52	152.64
Velocidad del flujo axial en el lecho fluidizado	20.24 m/h	23.41 m/h	25.99 m/h
Flujo a través de la columna	0.831 L/min	0.961 L/min	1.066 L/min
TRH	1.130 h	1.77 h	2.29 h
Caudal de aeración	100 mL/min	100 mL/min	100 mL/min

Como se muestran en la tabla anterior existe una diferencia entre la altura de lecho sedimentado de cada reactor: 34.5 cm para el reactor anaerobio y 28 cm para el reactor aerobio, lo cual implicó diferencias en los parámetros de operación de los reactores como son: el caudal de recirculación, THR, velocidad del flujo axial en el lecho, densidad del lecho

fluidizado, etc. Al aumentar el caudal de recirculación se incrementa el grado o el porcentaje de fluidización (aumento de la altura del lecho) dando como resultados un incremento en el TRH y otros parámetros.

En el caso del reactor anaerobio los caudales de recirculación que se necesitaron para fluidizar el lecho a un 30, 40 y 50% fueron de 0.7 hasta 1.118 L/min, mientras que para el reactor aerobio fueron de 0.825 hasta 1.060 L/min, generando tiempos de retención hidráulico de 2.66 a 3.07 h y de 1.13 a 2.29 h respectivamente.

4.3.2. Remoción de la materia orgánica

La evolución de las concentraciones de la materia orgánica medidas con DQO y COT en el influente y efluente del reactor anaerobio y aerobio se muestran en la figura 4.13 y 4.14, así como la carga orgánica volumétrica aplicada en los tres grados de fluidización. Se observa que en la figura 4.13 la concentración de la DQOt durante las tres fases en el reactor anaerobio se mantuvo en un rango entre 1,560 y 2,980 mg/L observándose que la máxima carga orgánica volumétrica que soportó fue de 26.8 kg DQOt/m³-d que correspondió a la fase 2 con TRH de 2.86 h. La remoción de la DQO en la primera fase fue del 93% operando con TRH de 2.66 h. Se puede apreciar que al aumentar el porcentaje de fluidización en la fase 2 que corresponde a un grado de fluidización del 40% con TRH de 2.86 h, aumentó la remoción de la DQO cerca del 99%. En la fase 3 se puede esperar que al incrementarse el grado de fluidización o el TRH se observaría un ligero aumento en la remoción de la DQO, sin embargo, la remoción de la DQO no siguió aumentado manteniéndose con remociones del 98%, esto pudo ser debido a que las altas velocidades aplicadas al reactor tienen un efecto ligeramente negativo sobre la remoción de la materia orgánica, ya que al aumentar la velocidad de flujo axial hubo desprendimiento de la biopelícula sobre el soporte, provocando que el tiempo de retención celular (TRC) disminuyera, lo cual no permitió que se siguiera aumentando la remoción de la DQO.

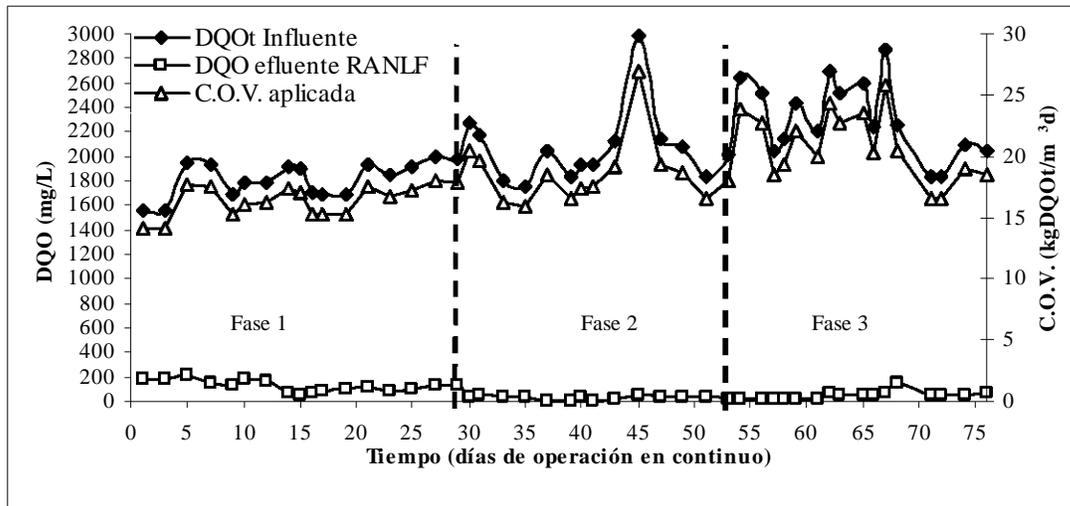


Figura 4.13. Comportamiento de la DQO y carga orgánica aplicada en el RANLF durante los tres grados de fluidización

Por otro lado en la figura 4.14 se muestra la evolución de las concentraciones de la DQO en el influente y en el efluente del reactor aerobio así como la carga orgánica volumétrica aplicada. Se observa que la concentración de la DQOt en el influente presentó concentraciones bajas pasando de 206 mg/L hasta valores por debajo de 20 mg DQO/L, estas concentraciones bajas es debido al buen funcionamiento del reactor anaerobio en las tres fases obteniéndose altas remociones de la materia orgánica. La máxima carga orgánica volumétrica aplicada fue 3.7 kg DQOt/m³-d que correspondió a la fase 1. En las fases 2 y 3 se muestra que las cargas orgánicas son menores debido a que se presentaron concentraciones menores de DQO en el influente en ambas fases. Las concentraciones de DQO en el efluente pasaron de 110 mg/L hasta valores menores a 5 mg/L. En las tres fases, las remociones de la DQO fueron variadas observándose remociones entre 30 y 100%, estas variaciones pueden ser debidas a que la mayor parte de materia orgánica es consumida en el reactor anaerobio por lo que no llegó suficiente sustrato al reactor aerobio, provocando fluctuaciones en la DQO del efluente además del desprendimiento de biomasa del soporte lo que generó TRC bajos. Sin embargo, la máxima remoción de DQO que se presentó fue del 100% en la fase 2 con un TRH de 1.77 h. En la fase 1 fue del 86% con un TRH de 1.13 y por último la fase 3, presentó un máxima remoción del 82% con un TRH de 2.29 h. Se observó que en la fase 3 la remoción de la DQO bajó debido a que también el TRC disminuyó provocado por el aumento en el caudal de recirculación. En la figura 4.15 se muestra la

evolución de las eficiencias de remoción de la DQO en el reactor anaerobio y aerobio. Cabe señalar que durante la fase 1, la DQO fue medida como DQOt ya que en esta fase no se presentó desprendimiento de la biopelícula. En la fase 2 y 3 la DQO fue determinada como DQOs debido al desprendimiento de la biomasa del soporte.

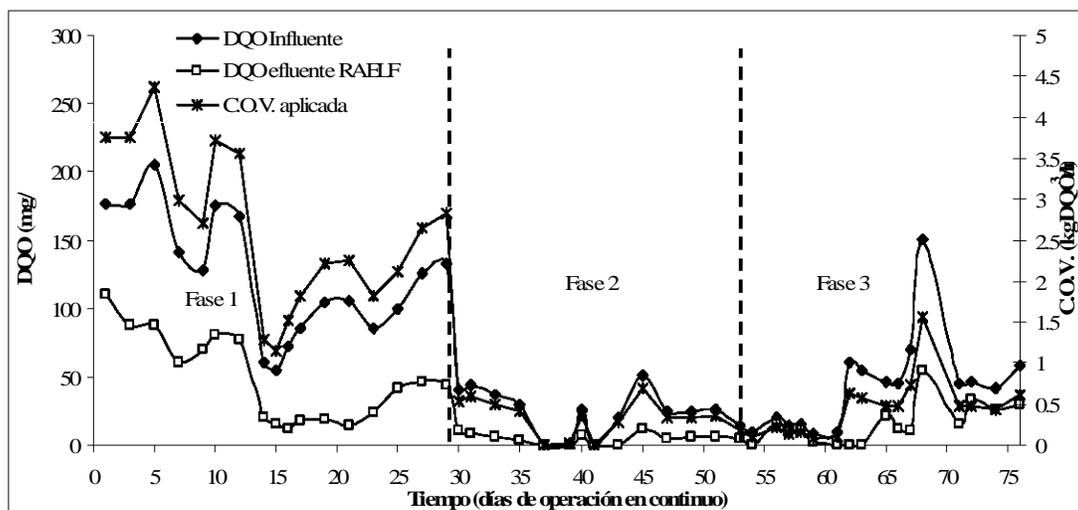


Figura 4.14. Comportamiento de la DQO y carga orgánica aplicada en el RAELF durante los tres grados de fluidización

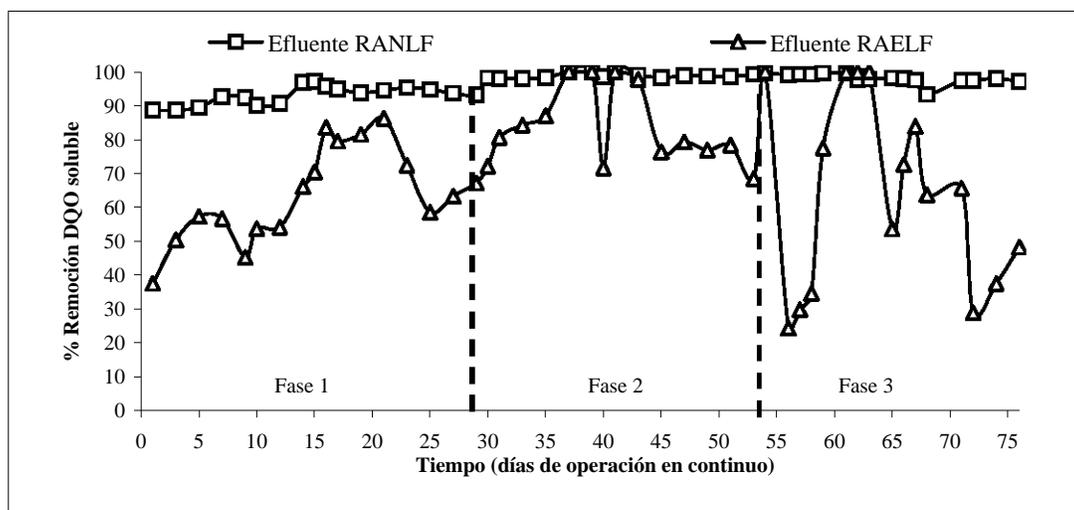


Figura 4.15. Evolución de las eficiencias de remoción de la DQO durante los tres grados de fluidización

El comportamiento del carbono orgánico total se muestra en la figura 4.16. Se observa que el COT aplicado al reactor anaerobio durante las tres fases se mantuvo entre 315 y 370 mg/L.

Asimismo se puede observar que el COT en los efluentes de ambos reactores presentó un comportamiento parecido al de la DQO, pasando en la primera fase de 350 a 10 mg/L en el reactor anaerobio y a 0 mg/L en el reactor aerobio con remociones del 97% y 100% respectivamente. Cabe mencionar que durante los días de operación en esta fase, la remoción del COT en el RAEFL fue del 100% operando con un TRH de 1.13 h. Mientras que en la fase 2 y 3, no se observó un cambio significativo en la remoción del COT, sin embargo, el mismo efecto no es observado en el reactor aerobio con respecto a la primer fase ya que en la fase 2 y 3 se presentaron variaciones en la remoción del COT entre 17 y 100% disminuyendo al 69.8% en la fase 2 y del 80.3% en la fase 3.

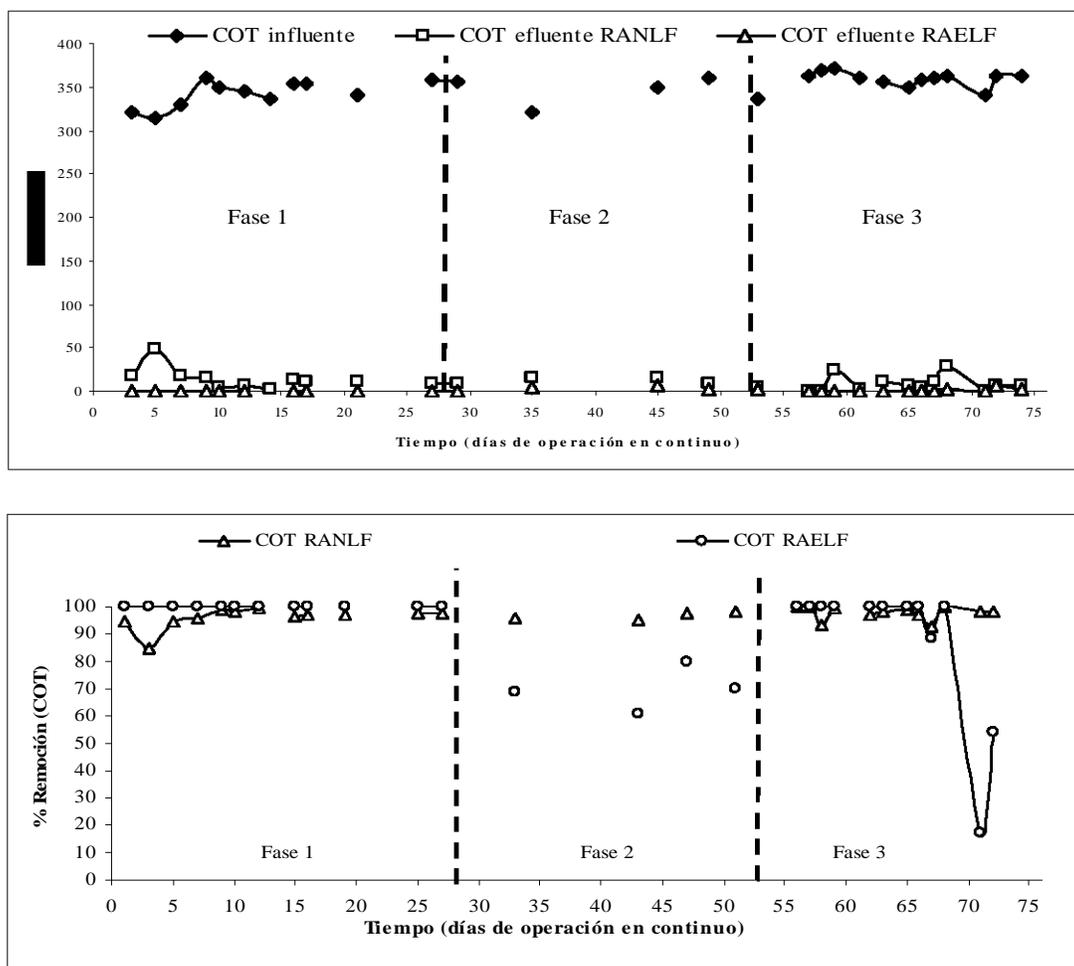


Figura 4.16. Comportamiento del COT durante los tres grados de fluidización

4.3.3. Tasas de remoción

En las figuras 4.17a y 4.17b se muestra el comportamiento de la tasa de remoción volumétrica anaerobia y la relación que existe entre la concentración de la DQO. Se puede ver en la figura 17a que la máxima tasa de remoción de la materia orgánica en el RANLF fue de 2,690 g DQO/L-d para una carga de 26.8 kg DQO/m³-d con TRH de 2.86 h correspondiente a la fase 2 y la máxima tasa específica de remoción que se obtuvo fue de 85.13 g DQO/g SSV-d con TRH de 3.07 h para una carga de 20.84 kg DQO/m³-d. Asimismo en la figura 17b se observa que al incrementar la concentración de DQO en el influente, aumenta la tasa de remoción, lo que indica una mayor velocidad de consumo de la DQO al aplicar concentraciones elevadas de materia orgánica. Este comportamiento indica que la velocidad de remoción de la materia orgánica en el RANLF no depende del aumento de la velocidad axial en el lecho.

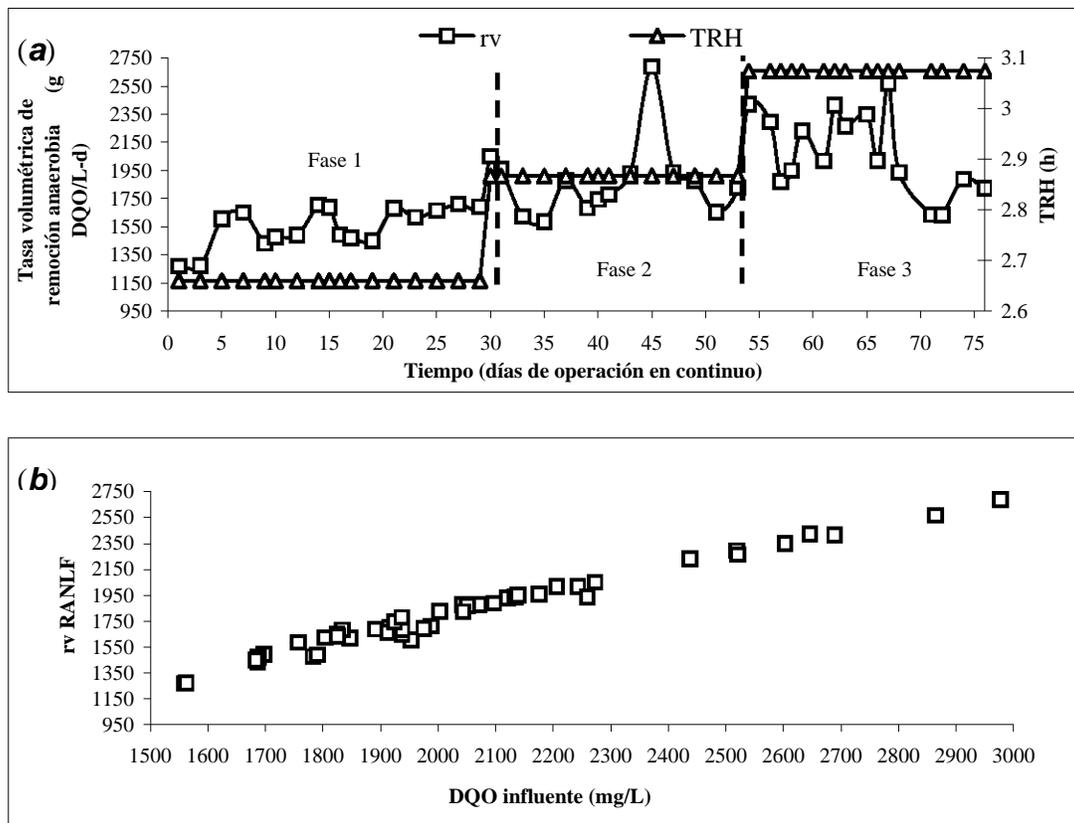


Figura 4.17. Tasa de remoción volumétricas. a) Tasas volumétricas obtenidas en el RANLF durante los tres grados de fluidización. b) Tasas volumétricas respecto a la concentración de DQO en el influente

En la figura 4.18a y 4.18b se muestran las tasas de remoción en el RAELF. Se observa que la tasa máxima de remoción de la DQO fue de 157 g DQO/L-d para una carga de 3.7 kg DQO/m³-d con un TRH de 1.13 h en la fase 1. Se observa que las tasas volumétricas fueron disminuyendo a medida que se presentaban altas remociones de materia orgánica en el reactor anaerobio y aerobio. Se muestra que estas tasas tienen las mismas variaciones que se presentaron en las concentraciones de la DQO (figura 4.18b), por lo que indicó que la remoción de la materia orgánica no dependió del aumento de la velocidad axial en el lecho. Por otro lado la máxima velocidad de remoción específica para la DQO fue de 1.57 g DQO/g SSV-d para una carga de 2.61 kg DQO/m³-d que correspondió a un grado de fluidización del 30%.

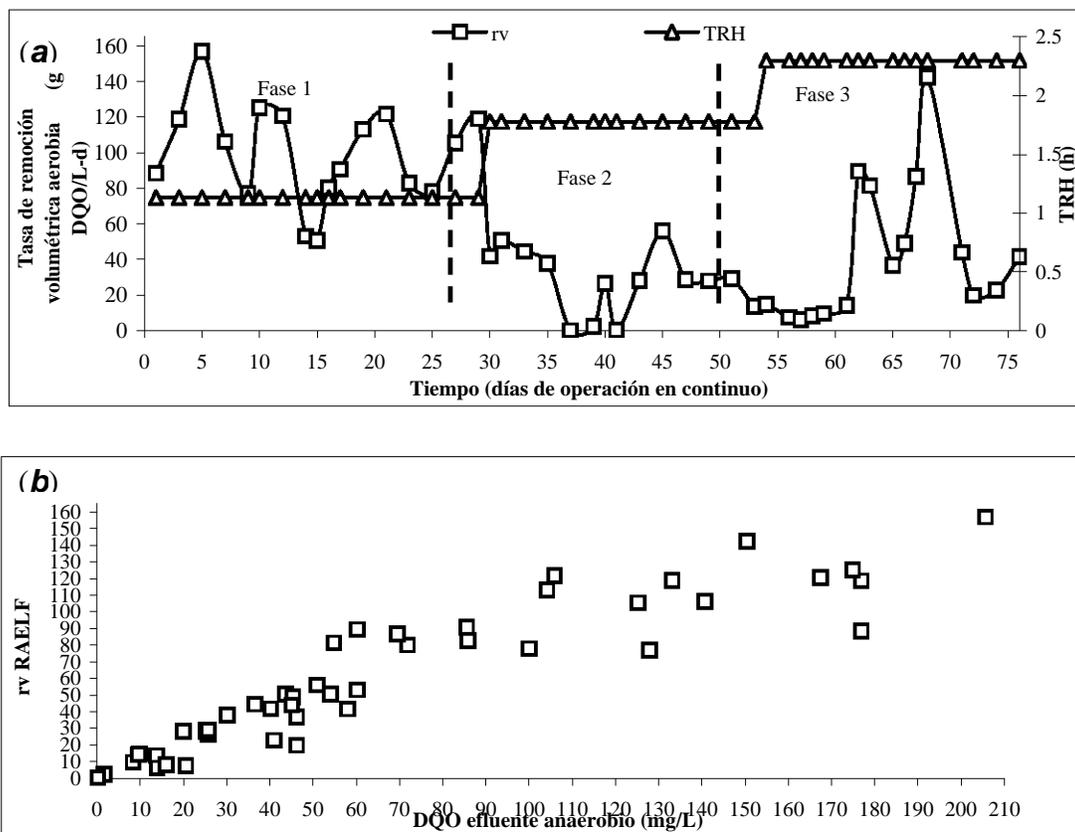


Figura 4.18. Tasa de remoción volumétricas. a) Tasa volumétricas obtenidas en el RAELF durante los tres grados de fluidización. b) Tasas volumétricas respecto a la concentración de DQO en el influente

Al tener altas tasas de remoción el volumen de los reactores disminuye, lo que permite tratar caudales mayores en tiempos de retención hidráulico menores. Esto es la ventaja que

presentan los reactores de lecho fluidizado, ya que los TRH que se manejan son menores comparados con otros procesos convencionales (UASB, SBR, lodos activado, filtros percoladores etc.).

4.3.4. Influencia de la altura del lecho en la remoción de la materia orgánica

Como se muestra en la figura 4.19 para generar un grado de fluidización del 30, 40 y 50% en el reactor anaerobio y aerobio fue necesario manejar caudales de recirculación de 0.7, 0.98, 1.125 L/min y 0.825, 0.961 y 1.066 L/min respectivamente. Estos datos fueron obtenidos experimentalmente utilizando diferentes caudales de recirculación hasta obtener el grado de fluidización deseado. La altura de lecho sedimentado, es decir, la altura del carbón sin aplicar recirculación fue de 34.5 cm en el reactor anaerobio y 28 cm en el reactor aerobio. Al aplicar el 30% de fluidización, en ambos reactores se obtiene una altura del lecho de 45 cm en el RANLF y 36.5 cm en el RAELF obteniéndose una remoción del 97 y 100% del COT respectivamente. Al aumentar la altura del lecho en el RANLF se observó una ligera disminución en la remoción del COT. Sin embargo en el reactor aerobio la remoción del COT disminuyó al 71 y 88% aplicando un 40 y 50% de fluidización del lecho correspondiente a la altura del carbón de 39 y 42 cm.

En general, las mayores remociones de COT en el RANLF se obtuvieron con una altura del lecho de 45 cm y en el RAELF con una altura de 36.5 cm operando con TRH de 2.66 y 1.13 h respectivamente. Este comportamiento indicó que un 30% de fluidización del lecho en ambos reactores es suficiente para que existan altas remociones de materia orgánica, ya que existe una alta transferencia de masa entre el sustrato y el CAG.

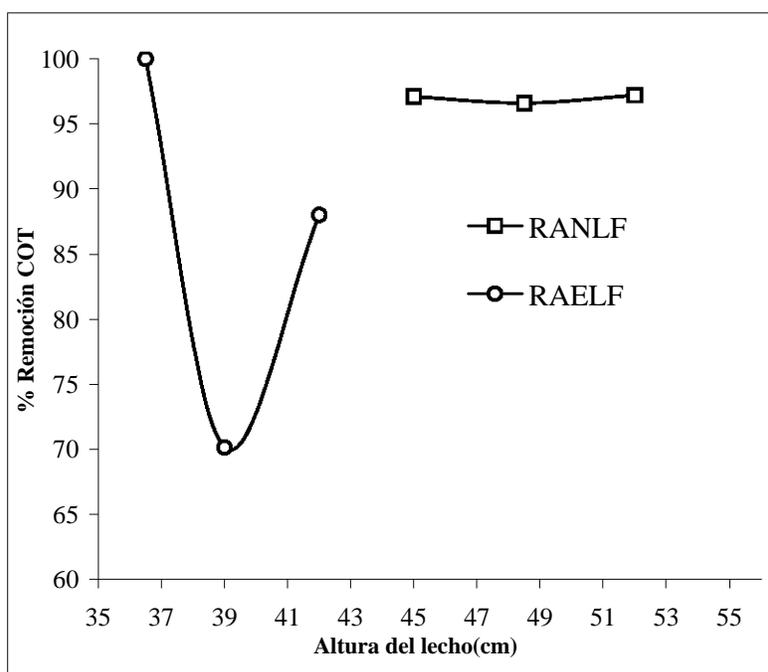


Figura 4.19. Influencia de la altura del lecho en la remoción del COT

La eficiencia de eliminación de la materia orgánica se encuentra directamente relacionada con la concentración de biomasa adherida al CAG, encontrándose la mayor eficiencia de eliminación cuando la biomasa alcanzó su máxima concentración en la fase 1 para ambos reactores. De lo anterior se puede explicar que debido a una mayor concentración de biomasa existe una mayor actividad microbiana y, por lo tanto, una mayor remoción de los contaminantes.

4.3.5. Determinación de la biomasa adherida al CAG y el efecto de la velocidad axial en la concentración de la biomasa en los reactores de lecho fluidizado

Durante la operación de los reactores se determinó la cantidad de biopelícula en el soporte. En la tabla 4.6 se muestra el promedio de biomasa adherida al CAG como g biomasa/g CAG, así como la concentración de biomasa dentro de los reactores medidos como mg SSV/L. Los resultados mostraron una mayor concentración de biomasa en el reactor aerobio que en el reactor anaerobio. Los sistemas anaerobios se caracterizan por tener un bajo rendimiento de crecimiento indicando que solo una pequeña porción de producto orgánico es sintetizado a nuevas células (Melgoza, 2003). Se puede observar que las máximas concentraciones de

SSV encontradas en los reactores correspondieron a la fase 1 trabajando con un grado de fluidización del 30%.

Tabla 4.6. Biomasa adherida al CAG en los tres grados de fluidización

Fase	Día	RANLF		RAELF	
		g de biomasa/g CAG	Concentración de biomasa (mg/L)	g de biomasa/g CAG	Concentración de biomasa (mg/L)
1	29	0.0348	39,001.846	0.672	75,332
2	53	0.0296	30,792,763	0.0473	49,609
3	76	0.022	21,422.18	0.035	34,661

Las muestras para la determinación de la biomasa adherida al CAG fueron recolectadas en dos puntos de muestreo localizadas a los 13 y 30 cm de la base de cada reactor, con el objetivo de determinar una cantidad uniforme de biomasa dentro de los reactores. Martínez *et al.*, (2004) determinó la biomasa adherida al CAG en un reactor aerobio de lecho fluidizado para la remoción del 1,2 dicloroetano reportando valores entre 0.021 y 0.031 g biomasa/g CAG. William (1998) calculó la concentración de biomasa en un RAELF para la biodegradación de diclorometano obteniendo valores de 12,1138-15,252 mg SST/L con alturas de lecho de 21.1 y 35 cm. Mientras de Vainberg *et al.*, (2002) reportó concentraciones de biomasa entre 8,080 y 14, 740 mg SST/L en un RAELF para el tratamiento BTEX y MTBE. Además Saravanane *et al.*, (2004) estimó la concentración de biomasa en un RANLF en el tratamiento de compuestos recalcitrantes obteniendo valores de 12,500 a 13,332 mg/L. Además otro estudio realizado por Gülsen y Turan (2004) tratando lixiviados de rellenos sanitarios con un RANLF aplicando una carga orgánica de 37 kg DQO/m³-d determinaron que la concentración de SSV fue de 70,000 mg/L. Una de las principales ventajas de los reactores de lecho fluidizado es que acumulan una gran cantidad de biomasa en el soporte, por arriba de 30,000 mg/L (Iza, 1991; Turan y Ozturk, 1996; Buffière *et al.*, 1998; Ozturk, 1999; Turan, 2000).

Por otro lado el crecimiento de la biopelícula o su desprendimiento está en relación con la velocidad axial del flujo. Este efecto puede ser estudiado siguiendo el comportamiento de los SSV (Diez *et al.*, 1995).

El efecto de la velocidad de flujo axial sobre la concentración de la biomasa esta representado en la figura 4.20. Se muestra que al aumentar la velocidad axial en el lecho existe desprendimiento de la biopelícula en ambos reactores. Al aplicar velocidades de 17.22 hasta 27.40 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ en el reactor anaerobio que corresponde a una fluidización del lecho entre el 30 y 50%, la concentración de biomasa disminuye de 39,001 a 21,422 mg/L , incrementándose la concentración de SSV en el efluente de 75 hasta 2,040 mg/L , provocando que el TRC disminuya de 13.58 a 0.19 h. De igual forma, en el reactor aerobio la concentración de biomasa disminuyó de 75,332 a 34,661 mg/L al aplicar velocidades entre 20.24 y 25.99 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ (30 al 50% fluidización). La concentración de biomasa en el efluente se incrementó de 69 a 720 mg/L , asimismo el TRC disminuyó de 19.76 a 0.77 h.

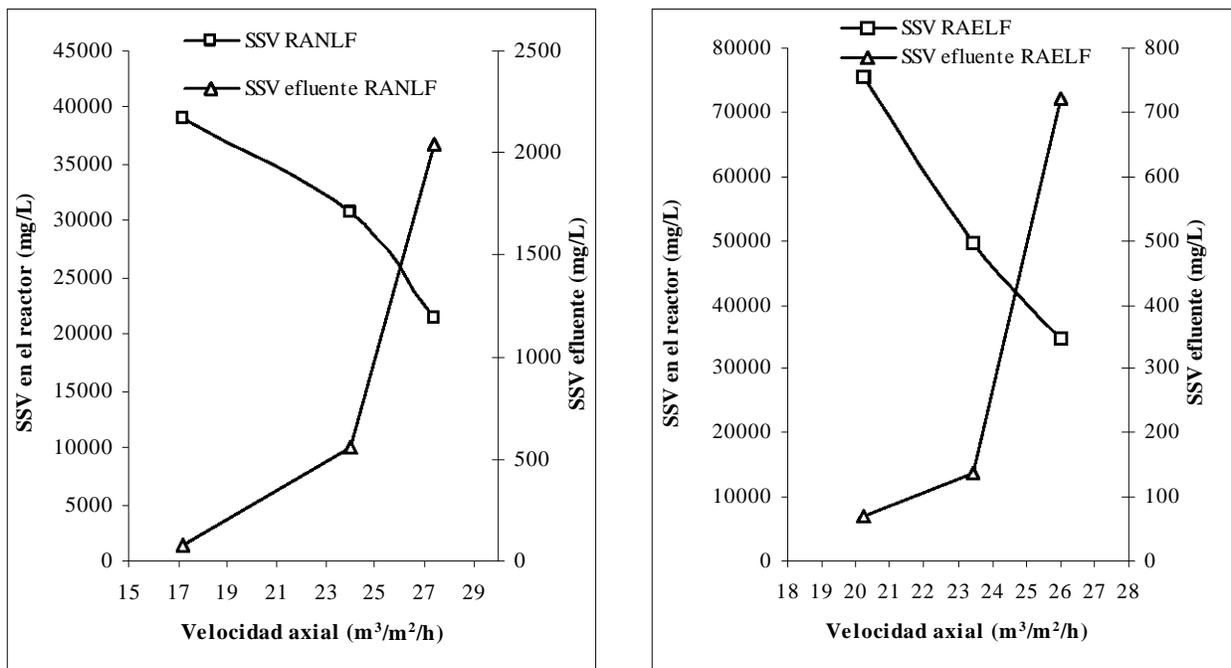


Figura 4.20. Efecto de la velocidad del flujo axial en la concentración de los SSV dentro de los reactores de lecho fluidizado

El cambio en la concentración de la biomasa en un reactor de lecho fluidizado con respecto a la velocidad axial depende del incremento y/o disminución de la velocidad, así como también del diámetro de la partícula. Shieh *et al.*, (1981) describe que al aumentar el tamaño de la partícula incrementa la concentración de biomasa y son dependientes de la velocidad axial y del espesor de la biopelícula.

4.3.6. Remoción de compuestos aromáticos en los tres grados de fluidización

En la tabla 4.7 se muestran los resultados de las concentraciones de los compuestos aromáticos en los influentes y efluentes de los reactores de lecho fluidizados. Los datos fueron tomados una vez que ambos reactores se encontraron en estado estacionario.

Tabla 4.7. Compuestos aromáticos presentes en el agua en los tres grados de fluidización

Grado de fluidización (%)	Reactor	Benceno (mg/L)		Tolueno (mg/L)		<i>m,p</i> xilenos (mg/L)		Naftaleno (mg/L)	
		Influente	Efluente	Influente	Efluente	Influente	Efluente	Influente	Efluente
30	Anaerobio	14.15	0.082	11.54	0.021	12.53	<0.006	27.12	0.045
40		11.14	0.162	13.8	0.015	11.91	<0.006	23.84	0.015
50		13.10	0.348	10.10	0.025	11.07	<0.006	24.02	0.040
30	Aerobio	0.082	<0.006	0.021	<0.006	<0.006	<0.006	0.045	<0.006
40		0.162	<0.006	0.015	<0.006	<0.006	<0.006	0.015	<0.006
50		0.348	<0.006	0.025	<0.006	<0.006	<0.006	0.040	<0.006

Se observa que las concentraciones de BTX en el influente no concuerdan con las concentraciones máximas, lo cual se debe a que estos compuestos están expuestos al medio ambiente y una cantidad de estos se volatiliza rápidamente a la atmósfera, mientras que el naftaleno presentó una concentración aproximada a la solubilidad en el agua (31 mg/L).

Se muestra en la figura 4.21a que al aumentar el grado de fluidización en el reactor anaerobio la remoción del benceno disminuye pasando de 99.4 a 97.3%, mientras que el tolueno y el naftaleno la remoción aumenta ligeramente con grado de fluidización del 40%, al aumentar la fluidización disminuye la remoción de estos dos compuestos pasando de 99.9 a 99.8%. En los xilenos se presentó una remoción del 99.95% en los tres grados de fluidización. En la figura 4.21b se muestra las remociones de los compuestos aromáticos en el reactor aerobio. Al incrementarse la fluidización aumentó la remoción del benceno de 92.7 a 98.3%, mientras que para el tolueno y naftaleno se observa que con un grado de fluidización del 40% las remociones disminuyen pasando de 71.5 a 60% para el tolueno y de 86.7 a 60% para el naftaleno, mientras que el *m,p* xileno el mismo comportamiento es

observado en los tres grados de fluidización obteniéndose remociones del 83.4%. Las variaciones del benceno, tolueno y naftaleno pueden ser debidas al comportamiento hidrodinámico del lecho y al desprendimiento de la biopelícula del soporte.

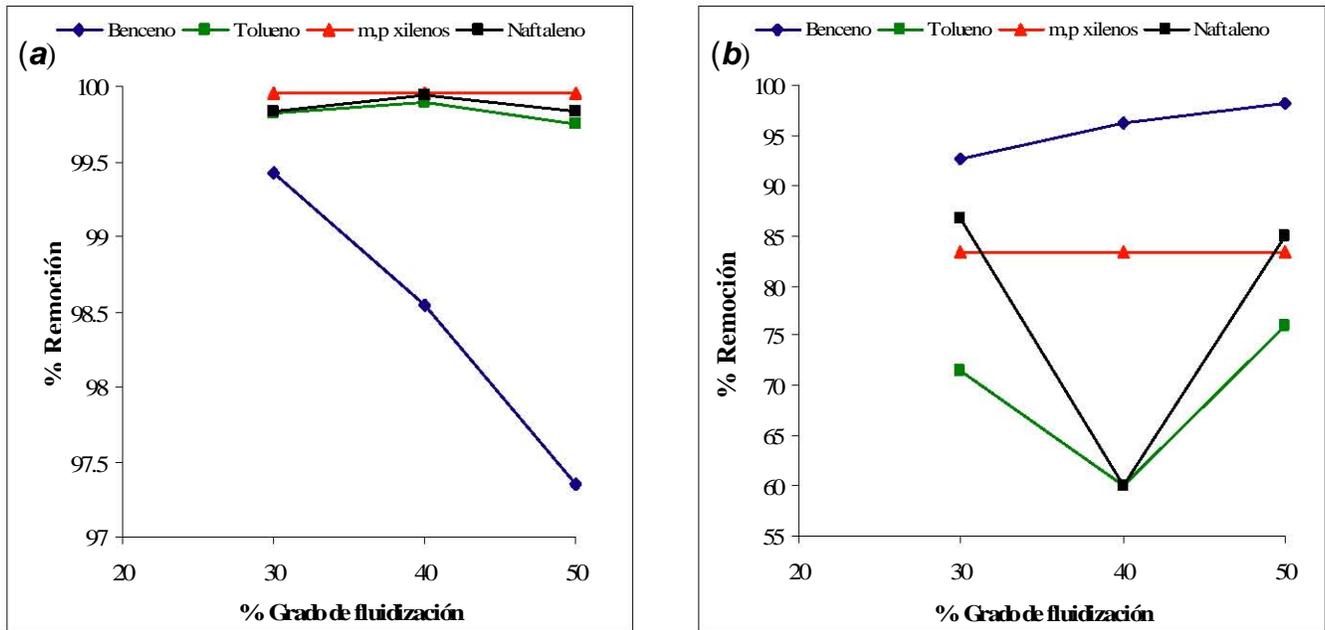


Figura 4.21. Remoción de compuestos aromáticos aplicando diferentes grados de fluidización. a) RANLF y b) RAELF

En general, la mayor remoción de los compuestos aromáticos en el sistema combinado fue del 99.96% operando con un grado de fluidización del lecho del 30%.

En la tabla 4.8 se muestra una comparación entre la remoción de los compuestos aromáticos obtenidos en este trabajo y otros procesos de tratamiento biológicos que se utilizaron para la remoción de BTEX. Se observa la ventaja que tiene el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado sobre los procesos citados ya que se obtuvieron altas remociones de contaminantes con menores TRH.

Tabla 4.8. Remoción de compuestos aromáticos obtenidos en diferentes reactores

Tipo de reactor	Compuesto	Concentración (mg/L)	TRH (h)	Remoción (%)	Referencia
Reactor anaerobio de flujo horizontal con biomasa inmovilizada (HAIB)	Benceno y Tolueno	5 Benceno 5 Tolueno	12	> 90%	Cattony <i>et al.</i> , 2004
Reactor aerobio de lecho fluidizado	MTBE y BTEX	7.78 MTBE 6.68 BTEX	8.3-5.2	99% de MTBE y BTEX	Pruden <i>et al.</i> , 2003
Reactor aerobio en secuencia batch	BTEX	400 -1200 BTEX	48-72	99% Etilbenceno, 23% Benceno, 40% <i>o</i> -Xileno, 69% Tolueno (400 mg/L) 99% Tolueno y Etilbenceno, 99% Benceno, 92% <i>o</i> -Xileno (1200 mg/L)	Acuna <i>et al.</i> , 2003
HAIB	BTEX	37 BTEX	13.5	Mineralización	<i>de Nardi et al.</i> , 2002
Reactor anóxico/microaerobio en secuencia batch	BTX	5 Benceno 5 Tolueno 5 <i>m</i> -xileno 5 <i>p</i> -xileno 5 <i>o</i> -xileno	21.5 anóxico 12.5 microaerobio	>98	G. Ma y N.G. Love (2001)
Sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado	BTX y Naftaleno	15 Benceno 15 Tolueno 13 <i>m-p</i> xileno 27 Naftaleno	2.66 anaerobio 1.13 aerobio	>99.96	En este estudio

4.3.7. Perfiles del potencial redox, oxígeno disuelto, pH y alcalinidad

Se puede observar en la figura 4.22 que el potencial redox aumenta en el reactor anaerobio al momento de fluidizar el lecho pasando -245 a -164 mV (día 1-3). Durante las dos fases (día 3-53), los valores del potencial redox se mantuvieron por debajo de los -180 mV encontrándose en condiciones anóxicas y no completamente reductivas. Sin embargo a partir del día 54 hasta el día 76 (fase 3) se observa que el potencial oxido-reducción nuevamente se desplazó hacia condiciones completamente reductivas pasando de -180 a -310 mV. Por otra parte en el reactor aerobio, se observaron valores del potencial redox entre +40 y +160 mV presentándose condiciones oxidativas en las tres fases de fluidización. Los perfiles del P.O.R. muestran que la biomasa anaerobia y aerobia se encontraron en un ambiente

reductivo y oxidativo necesarios para la reducción y mineralización de los compuestos aromáticos y de la materia orgánica. Durante los tres grados de fluidización el oxígeno disuelto (O.D.) en el reactor anaerobio se mantuvo en 0 mg/L aún con potenciales de -40 mV y en el reactor aerobio la concentración varió entre 3.5 y 4.2 mg/L, indicando un buen funcionamiento del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado.

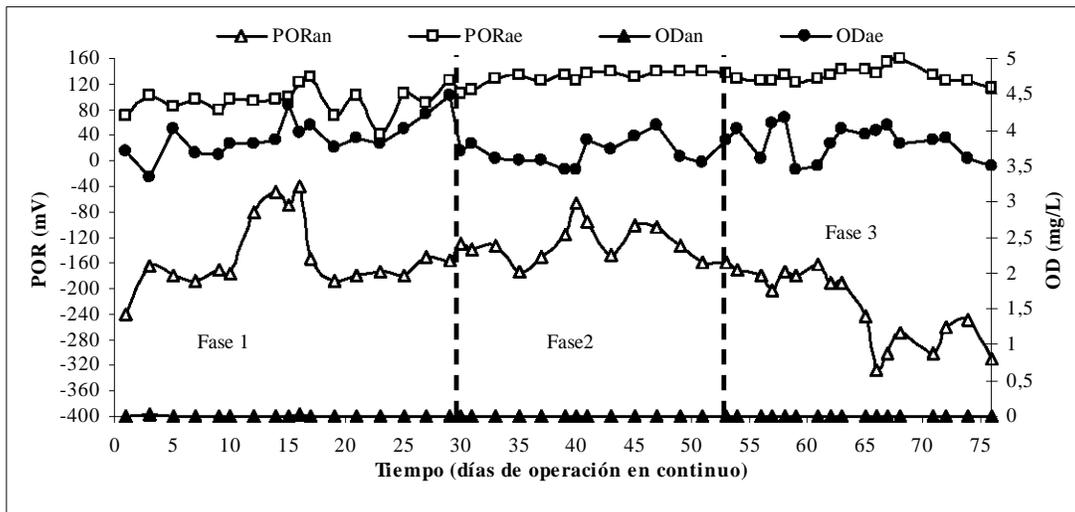


Figura 4.22. Perfil del potencial redox y el oxígeno disuelto durante los tres grados de fluidización

En la figura 4.23 se muestran las variaciones típicas de pH durante días de operación en continuo del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado. Se puede observar que el pH en el influente se mantuvo en 7.3 y 7.7 el cual se ajustó en las tres fases con una solución de NaOH 4 N y 50 mg/L de CaCO_3 . En el reactor anaerobio se observa que el pH en la primera fase se encontró en un intervalo de 6.2 y 6.5. En la segunda fase se mantuvo aproximadamente entre 6.5. En la fase 3 se observa que en los días 61, 62 y 63 hubo una caída en el pH presentándose una acidificación con valores de 5.9. Durante la degradación de los compuestos aromáticos se generan productos secundarios de propiedades ácidas, disminuyendo el pH. Sin embargo esta caída en el pH no afectó la actividad de los microorganismos ya que en estos días se presentaron remociones de DQO de 100%. A partir del día 64 hasta el final de la experimentación los valores del pH volvieron a estabilizarse. Se muestra que el pH ácido que presentó el reactor anaerobio no influyó en las remociones de la materia orgánica debido a que los altos caudales de recirculación que se manejaron

adicionaron alcalinidad al sistema. Mientras que en el reactor aerobio se muestra que el pH se incrementó desde los primeros días de operación presentándose valores ligeramente alcalinos y manteniéndose con valores entre 7.9 y 8.2.

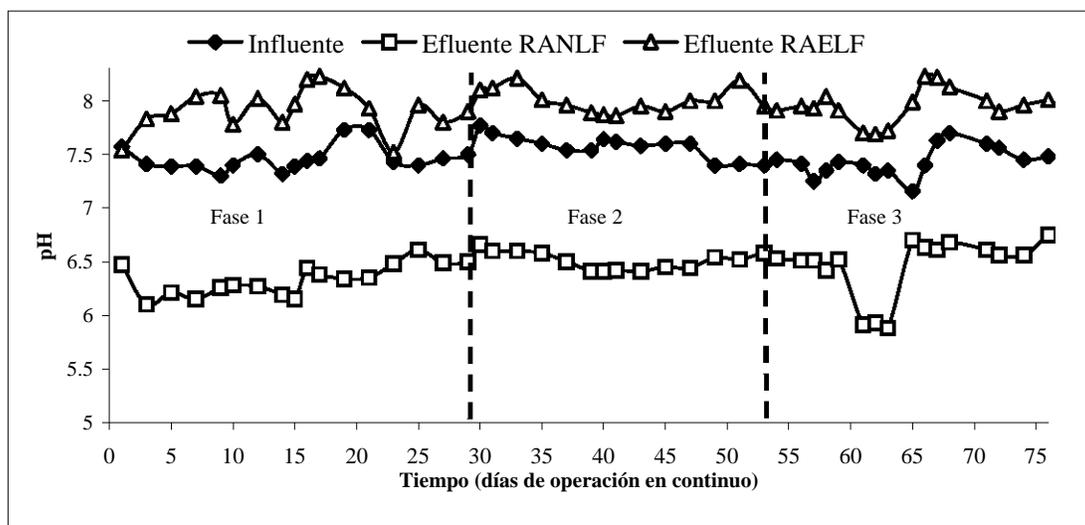


Figura 4.23. Variaciones del pH durante los tres grados de fluidización

En la figura 4.24 se muestra el comportamiento de la alcalinidad en el reactor anaerobio. Se observó que durante las tres fases de fluidización la alcalinidad en el influente se mantuvo constantemente con valores entre 67 y 73 mg CaCO_3/L . Se muestra que la alcalinidad en el efluente aumentó de 133 a 145 mg CaCO_3/L durante los primeros 12 días de operación, sin embargo a partir del día 13 la alcalinidad disminuyó manteniéndose con valores de 106 mg CaCO_3/L hasta el día 61. El día 65 y 65 hubo incremento drástico en la alcalinidad del efluente pasando de valores de 106 hasta 240 mg CaCO_3/L lo cual no concuerda con el pH de estos días. Estos valores fueron debido a que se adicionó CaCO_3 dentro del reactor, con la finalidad de ajustar el pH y no provocar un fallo del proceso por acidificación. Sin embargo a partir del día 67 al 76 disminuye la alcalinidad pasando a valores de 130 mg CaCO_3/L al final de la experimentación.

Como se puede observar, la alcalinidad en el efluente fue mayor que en el influente en toda la experimentación, lo que nos indicó un buen funcionamiento del sistema. Esta alcalinidad fue proporcionada por el influente y por las altas tasas de recirculación del efluente neutralizado por el propio sistema, lo que nos indicó indirectamente una cantidad considerable de CO_2 producto de degradación anaerobia de los compuestos aromáticos.

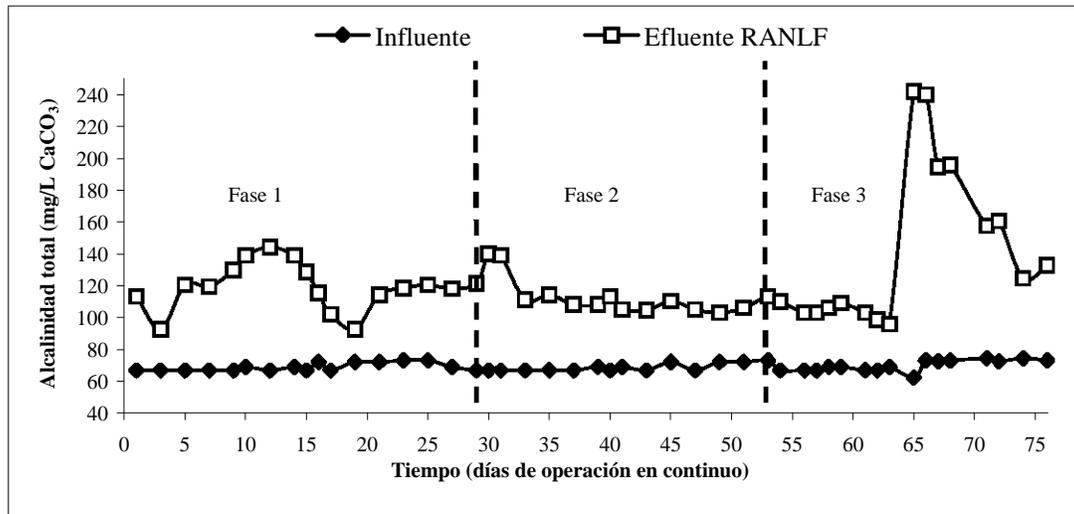


Figura 4.24. Comportamiento de la alcalinidad en el RANLF durante los tres grados de fluidización

4.3.8. Resumen de operación del sistema anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en estado estacionario

En la tabla 4.9 se muestran los parámetros en estado estacionario del RANLF y del RAELF. La estabilidad de los parámetros se observaron a partir del día 21 al 29 en la primera fase, 47 al 53 en la fase 2 y del día 71 al 76 en la fase 3.

Los datos muestran que la mayor remoción de la materia orgánica y de los compuestos aromáticos fueron llevados en la fase 1 ya sea por biodegradación o adsorción dentro del CAG con una altura del lecho fluidizado de 45 cm en el RANLF y de 36.5 cm y operando con menores TRH y mayores TRC. Asimismo en esta misma fase fue donde se presentó la mayor concentración de biomasa, lo cual no se desprendió del medio de soporte con las velocidades de flujo axial aplicadas en los reactores.

Tabla 4.9. Parámetros de operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en estado estacionario

Parámetro de operación	Fase 1	Fase 2	Fase 3
RANLF			
Altura del lecho fluidizado	45 cm	48.5 cm	52 cm
Volumen del lecho fluidizado	1.108 L	1.194 L	1.28 L
Grado de fluidización	30%	40%	50%
Velocidad del flujo axial en el lecho fluidizado	17.22 m/h	24.04 m/h	27.40 m/h
Flujo a través de la columna	0.7069 L/min	0.986 L/min	1.125 L/min
DQO influente	1,931.96 mg/L	2,008.06 mg/L	2,010.2 mg/L
DQO efluente	110 mg/L	22.47 mg/L	47.56 mg/L
COT influente	350.1 mg/L	352.6 mg/L	362.87 mg/L
COT efluente	10.18 mg/L	10.22 mg/L	10.31 mg/L
Carga orgánica volumétrica aplicada	17.43 kg DQO/m ³ -d	18.11 kg DQO/m ³ -d	17.57 kg DQO/m ³ -d
Tasa de remoción volumétrica	1673.3 g DQO/L-d	1823.56 g DQO/L-d	1745.33 g DQO/L-d
Tasa de remoción específica	43.37 g DQO/g SSV-d	59.32 g DQO/g SSV-d	85.13 g DQO/g SSV-d
Tiempo de retención hidráulico	2.66 h	2.86 h	3.07 h
g biomasa/g CAG	0.0348 g biomasa/g CAG	0.0296 g biomasa/g CAG	0.022 g biomasa/g CAG
Concentración de biomasa en el lecho fluidizado	39,001.846 mg SSV/L	30,792.763 mg SSV/L	21,422,18 mg SSV/L
Biomasa en el efluente	75 mg SSV/L	552.38 mg SSV/L	2,040 mg SSV/L
Tiempo de retención celular	13.58 h	1.12 h	0.19 h
RAELF			
Altura del lecho fluidizado	36.5 cm	39 cm	42 cm
Volumen del lecho fluidizado	0.899 L	0.960 L	1.03 L
Grado Fluidización	30%	40%	50%
Velocidad del flujo axial en el lecho fluidizado	20.24 m/h	23.41 m/h	25.99 m/h
Flujo a través de la columna	0.831 L/min	0.961 L/min	1.066 L/min
DQO influente	119.44 mg/L	22.47 mg/L	47.56 mg/L
DQO efluente	33.8mg/L	5.23 mg/L	26 mg/L
COT influente	10.31 mg/L	10.22 mg/L	10.31 mg/L
COT efluente	0 mg/L	3.27 mg/L	2.98 mg/L
Carga orgánica volumétrica	2.61 kg DQO/m ³ -d	0.32 kg DQO/m ³ -d	0.45 kg DQO/m ³ -d
Tasa de remoción volumétrica	96.23 g DQO/L-d	24.82 g DQO/L-d	32.01 g DQO/L-d
Tasa de remoción específica	1.57 g DQO/g SSV-d	0.27 g DQO/g SSV-d	1.19 g DQO/g SSV-d
Tiempo de retención hidráulico	1.130 h	1.77 h	2.29 h
g biomasa/g CAG	0.0672 g biomasa/g CAG	0.0473 g biomasa/g CAG	0.035 g biomasa/g CAG
Concentración de biomasa en el lecho fluidizado	75,332.98 mg SSV/L	49,609.34 mg SSV/L	34,661.84 mg SSV/L
Biomasa en el efluente	68.75 mg SSV/L	138.09 mg SSV/L	720 mg SSV/L
Tiempo de retención celular	19.76 h	5.98 h	0.77 h

4.4. OPERACIÓN DEL SISTEMA COMBINADO ANAEROBIO/AEROBIO DE LECHO FLUIDIZADO PARA EL TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE DE LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA

De acuerdo a las mejores condiciones de operación obtenidas de los resultados anteriores se realizó la aplicación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para el tratamiento de un efluente industrial de la industria petroquímica que en su caracterización presentó altas concentraciones de compuestos aromáticos. La eficiencia del sistema fue controlada por la DQOs y el COT, analizando la presencia de compuestos aromáticos en los efluentes de los reactores una vez estabilizada la DQOs y el COT.

4.4.1. Agua residual industrial

El agua residual industrial fue obtenida de una industria petroquímica, se seleccionaron los puntos de muestreo y se tomaron 200 L de las descargas más representativas de la producción de aromáticos proveniente de la planta fraccionadora y extractora de aromáticos y estireno (FEA + estireno) y de la planta transformadora de aromáticos (TA). Se seleccionaron estos puntos ya que sus descargas presentan alta concentración de DQO y de compuestos aromáticos. Estas descargas junto con otras generadas en la industria, se tratan en una planta de tratamiento que cuenta con unidades de pretratamiento que consisten en la remoción de sulfuros, lagunas o fosas de neutralización y separadores de aceite. Después del pretratamiento las aguas residuales llegan a las fosas de igualación u homogeneización y posteriormente al sistema de tratamiento secundario consistente en una laguna de oxidación y dos lagunas de estabilización de lodos que operan en serie (Ramírez *et al.*, 2002).

4.4.1.1. Caracterización del agua residual industrial

Se tomaron muestras de las descargas FEA + estireno y TA, se llevaron al laboratorio donde se conservaron en refrigeración a 4°C para realizar la caracterización fisicoquímica y un barrido de compuestos orgánicos volátiles. Los resultados de la caracterización fisicoquímica del agua residual se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Características fisicoquímicas de las descargas de los procesos petroquímicos

Parámetro	FEA + estireno	TA
DQOt (mg/L)	44,631	180
pH	5.06	5.55
Potencial redox (mV)	0	-10
Conductividad (mS/cm)	0.203	0.510
Temperatura °C	22.6	21.5
Alcalinidad total (mg/L CaCO ₃)	20	33
Nitrógeno total(mg/L)	5	21
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	1.91	3.91
Fósforo total (mg/L)	5.9	12.7
Benceno (mg/L)	1,007.8	19.22
Tolueno (mg/L)	239.9	23.72
Etilbenceno (mg/L)	22.8	0.15
Xilenos totales (mg/L)	ND	1.2
Estireno (mg/L)	70.75	ND
1,2,4-trimetilbenceno (mg/L)	0.138	ND
1,2,5-trimetilbenceno (mg/L)	0.035	0.323
Naftaleno (mg/L)	3.2	ND

ND. No detectable

Como se observa la descarga compuesta por las aguas residuales procedente de la planta FEA + estireno presentó un pH ácido y una concentración alta de DQOt de 44,630.6 mg/L, mientras que la de transformadora de aromáticos se obtuvo un pH ácido y una concentración de DQOt de 180.5 mg/L. Como se muestra en la tabla 4.10, los compuestos orgánicos volátiles que se cuantificaron en la descarga de FEA + estireno fueron 7: el benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,5-trimetilbenceno y naftaleno. Mientras que en la descarga de TA se detectaron 5 compuestos: benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos totales y 1,2,5-trimetilbenceno encontrándose los tres últimos en bajas concentraciones La mayor concentración de estos compuestos aromáticos se encontró en la descarga correspondiente a la planta FEA + estireno. Estas diferencias de concentraciones de los compuestos aromáticos en las descargas es debido a los distintos procesos de obtención de aromáticos y las reacciones que se efectúan en cada proceso.

4.4.2. Operación del sistema

El sistema operó durante 51 días en régimen continuo con los parámetros de operación mostrados en la tabla 4.11 con un caudal de alimentación de 10 L/d. Los parámetros se seleccionaron de acuerdo a la mejor eficiencia en la remoción del COT observada en los tres grados de fluidización de la etapa anterior. Además otros de los criterios que se tomaron para seleccionar los parámetros fue la velocidad de flujo axial en el lecho fluidizado, ya que en estas velocidades se presentó un menor desprendimiento de la biopelícula lo que permitió un mayor TRC en ambos reactores (ver tabla 4.9). La fase con la que operó mejor el sistema de acuerdo al comportamiento hidrodinámico y en cuanto a la remoción de la materia orgánica y compuestos aromáticos fue la fase 1 con un grado de fluidización del 30%.

Tabla 4.11. Parámetros de operación del sistema combinado para el tratamiento de un efluente industrial

Parámetros de operación	RANLF	RAELF
Altura del lecho sedimentado	34.5 cm	28 cm
Volumen del lecho sedimentado	0.850 L	0.690 L
Volumen total del sistema	4.3 L	4.3 L
Altura del lecho fluidizado	45 cm	36.5 cm
Volumen del lecho fluidizado	1.108 L	0.899 L
Grado Fluidización	30%	30%
Densidad del lecho fluidizado	1.119 kg/L	1.120 kg/L
Caudal de recirculación	0.7 L/min	0.825 L/min
Relación Q_r/Q	100.8	118.8
Velocidad del flujo axial en el lecho fluidizado	17.22 m/h	20.24 m/h
Flujo a través de la columna	0.7069 L/min	0.831 L/min
Tiempo de retención hidráulico	2.66 h	1.130 h
Temperatura	35±2 °C	ambiente
Caudal de aeración	-	100-200 mL/min

4.4.3. Alimentación del agua residual industrial al sistema

Para la alimentación del agua residual al sistema, se establecieron diferentes cargas orgánicas volumétricas a partir de la máxima carga que soportó el sistema en la etapa anterior con diferentes mezclas de agua residual de las descargas de FEA + estireno y TA. El propósito de esta etapa de la experimentación fue obtener la máxima carga que pudo soportar el sistema para el tratamiento de las aguas residuales provenientes de la FEA + estireno y TA. En la tabla 4.12 se muestran las cargas promedios y concentraciones de DQO obtenidas con las diferentes mezclas de agua residual y su periodo de alimentación al sistema.

Tabla 4.12. Cargas orgánicas obtenidas con diferentes mezclas del agua residual industrial

DQOt (mg/L)	2,231	4,810	4,980
Bv (kg DQO/m³-d)	20.1	43.4	45
% FEA + estireno	50	70	70
% TA	50	30	30

Para minimizar pérdidas por volatilización de los compuestos aromáticos contenidos en el agua residual de la petroquímica, el tanque de alimentación fue cubierto por hielo manteniendo una temperatura del agua residual entre 10 y 12°C. Además, las mezclas de agua residual fueron agitadas lentamente por medio de un agitador de propela. El objetivo de esta agitación fue tener una mezcla homogénea del agua residual ya que esta presentaba una capa de solventes en la superficie del agua.

4.4.4. Remoción de la materia orgánica

La evolución de las concentraciones de la materia orgánica medidas con DQO y COT en el influente y efluente del reactor anaerobio y aerobio se muestran en la figura 4.25 y 4.26.

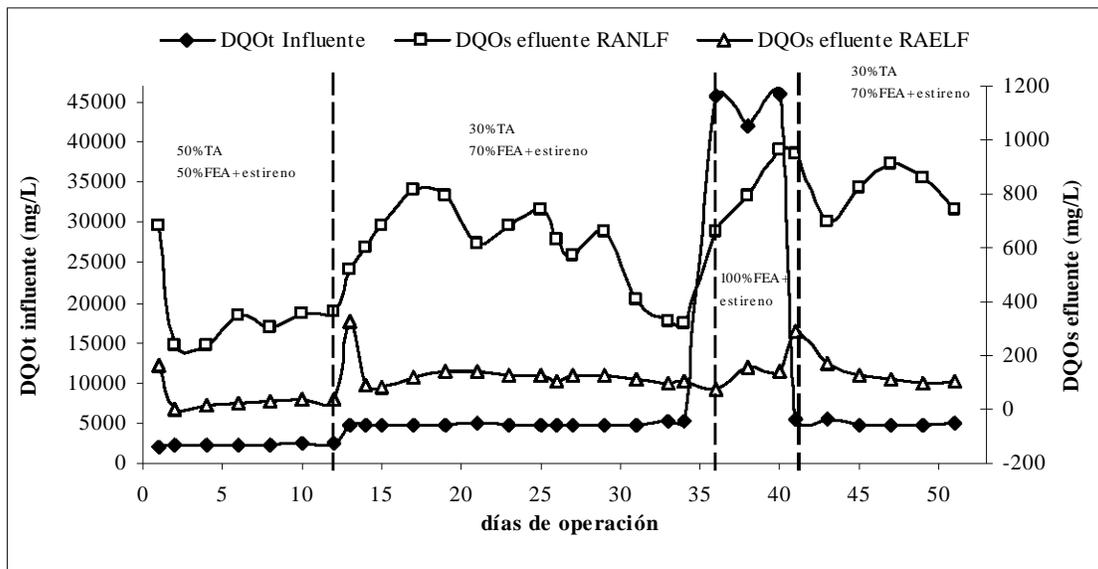


Figura 4.25. Comportamiento de la DQO en el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del efluente industrial

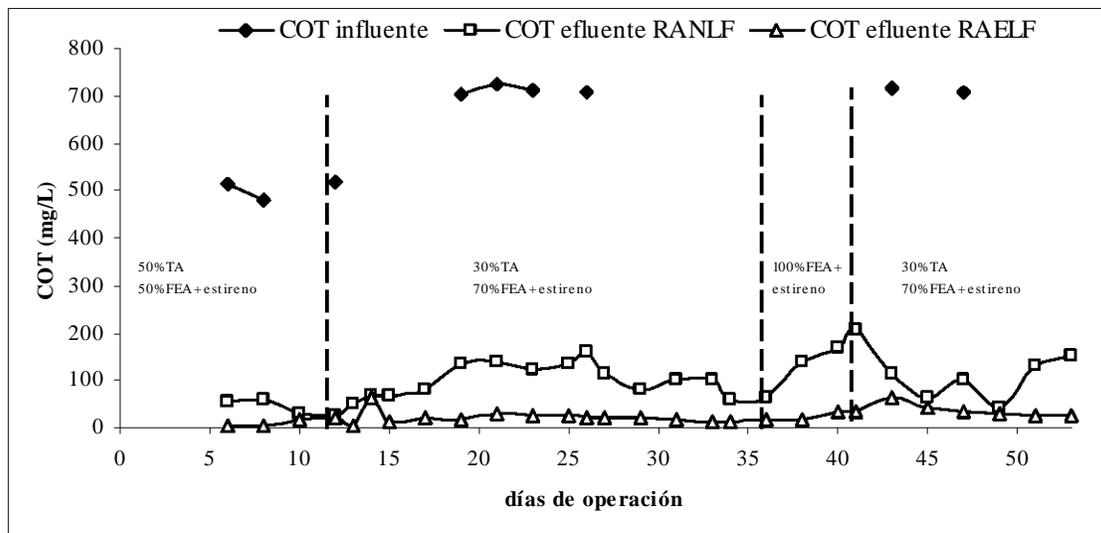


Figura 4.26. Comportamiento del COT en el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del efluente industrial

En la tabla 4.13 se presentan un resumen de la operación del sistema en base a la carga orgánica y a la concentración de DQOt que trató el sistema.

Tabla 4.13. Resumen de operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para el tratamiento del efluente de la industria petroquímica

Días de operación	TRH RANLF (h)	TRH RAELF (h)	DQOi (mg/L)	DQOe RANLF (mg/L)	DQOe RAELF (mg/L)	Carga orgánica kg DQOt/m ³ -d	Remoción RANLF (%)	Remoción RAELF (%)	Remoción global (%)
1-12	2.66	1.13	2,231	307	22	20.1	86.5	93.3	99
13-35	2.66	1.13	4,810	597	130	43.4	87.5	80	97.3
41-51	2.66	1.13	4,978	828	121	45	83.3	87	97

DQOi = DQOt influente

DQOe= DQOs efluente

TRH= tiempo de retención hidráulico

RANLF= reactor anaerobio de lecho fluidizado

RAELF= reactor aerobio de lecho fluidizado

Del día 1 al 12 de operación el sistema trató una carga orgánica de 20.1 kg DQOt/m³-d que corresponde a una mezcla del 50% de agua residual de la FEA + estireno y 50% de agua residual de la TA con una concentración de DQOt y COT de 2,300 y 520 mg/L. Se observa que desde el primer día el reactor anaerobio y aerobio presentó una remoción del 67 y 76% de la DQOs respectivamente. A partir del día 2 al 12 comenzó a aumentar la remoción para ambos reactores presentándose una remoción global del 99% con una concentración de DQOs en el efluente final de 30 mg/L y del COT de 8.7 mg/L.

La concentración de DQOt y COT se aumentó a 4,700 y 720 mg/L respectivamente a partir del día 12 disminuyendo la remoción de la DQOs del 86.5 al 82% en el RANLF los días 13 al 17 y aumentando el COT de 8.7 a 150 mg/L, mientras que el RAELF la eficiencia bajo pasando del 90 al 38% el día 13. Este comportamiento fue debido a que se aplicó una carga de 43.4 kg DQOt/m³-d y a las características tóxicas del agua residual lo que ocasionó un desequilibrio en la actividad de las biomasas. Sin embargo, las eficiencias de DQOs en el efluente del RANLF comenzaron a aumentar a partir del día 18 al 35 mostrando remociones de hasta el 93% y en el RAELF a partir del día 14 se observaron remociones del 85 y 67%. La remoción global que mostró el sistema fue de 97% con una concentración en el efluente final de 100±10 mg DQOs/L y de 20±7 mg COT/L aplicando una carga orgánica al sistema de 43 kg DQOt/m³-d. Se observó que el aumento en las proporciones del agua residual no provocaron una inestabilidad en el sistema y que la actividad de los microorganismos

anaerobios y aerobios no se vio afectada por las características tóxicas del agua residual industrial, por lo cual se decidió alimentar al sistema con el 100% de la descarga de agua residual de la FEA + estireno. Cabe mencionar que durante este periodo y en adelante (días 13-51) el caudal de aeración en el reactor aerobio fue aumentado de 100 a 200 mL/min, debido a que la concentración de DQO en el influente del reactor aerobio se incrementó a partir de estos días, al incrementarse la materia orgánica la actividad de los microorganismos aerobios aumenta por lo que requiere un suministro de oxígeno más elevado para poder llevar a cabo sus funciones metabólicas de manera adecuada.

Entre los días 36 y 40 de operación, el sistema fue alimentado con el 100% de agua residual proveniente de la FEA + estireno con una concentración de DQOt y COT de 45,000 y 18,600 mg/L respectivamente (en la figuras 4.24 y 4.25 no se aprecian estas concentraciones ya que se encuentran fuera del rango de visualización). Se observó que a pesar de este aumento drástico de la DQOt y COT, las remociones aumentaron en ambos reactores para una remoción global mayor al 99%, la DQOs y el COT del efluente final fueron de 147 y 29 mg/L respectivamente. Sin embargo, el periodo de operación con esta carga fue de solo 4 días debido ha que el agua residual contenía una alta concentración de solventes el cual disolvió el acrílico del reactor anaerobio dañándolo por completo. Además, se observó que con esta agua se presentaban problemas en la fluidización del lecho en los reactores (más en el RANLF), debido a que las partículas de CAG quedaban adheridas fuertemente en las paredes de los reactores lo que ocasionaba que el lecho no fluidizara de forma correcta. Asimismo, este problema ocasionó un tamponamiento en el reactor anaerobio provocando un aumento en la presión en la columna y en las mangueras por donde se llevaba a cabo la recirculación.

Debido a este problema que se presento utilizando el 100% del agua residual de la FEA + estireno, el reactor dañado fue reemplazado por otra columna de las mismas dimensiones, la única diferencia que presentaba la nueva columna a comparación de la dañada es que esta no contaba con una chaqueta de calentamiento, por lo cual el nuevo reactor anaerobio operó a temperatura ambiente durante los últimos días de experimentación. El CAG de la columna dañada fue extraído y puesto en el nuevo reactor.

Una vez reparado el reactor anaerobio se decidió a trabajar nuevamente con una concentración de DQOt y COT de 4,900 y 715 mg/L correspondiente al 70% de agua residual de la FEA + estireno y el 30% de agua residual de la TA. Se observa que la eficiencia del reactor anaerobio bajo a un 82% de remoción de la DQOs, esta pudo ser debida al cambio de temperatura, ya que antes de que se presentara el problema con el agua, el RANLF operaba a una temperatura de 35 ± 2 °C y no a temperatura ambiente (24.5 °C), lo cual nos indicó que el factor temperatura en el RANLF es un parámetro importante para el tratamiento de las aguas residuales de efluentes industriales. Por otro lado el RAELF las remociones aumentaron a un 87%. La remoción global que mostró el sistema fue del 97% con una concentración en el efluente final de 102 ± 10 mg DQOs/L y de 27 ± 3 mg COT/L. En la figura 4.27 se muestra la evolución de las eficiencias de remoción de la DQO en el reactor anaerobio y aerobio de lecho fluidizado.

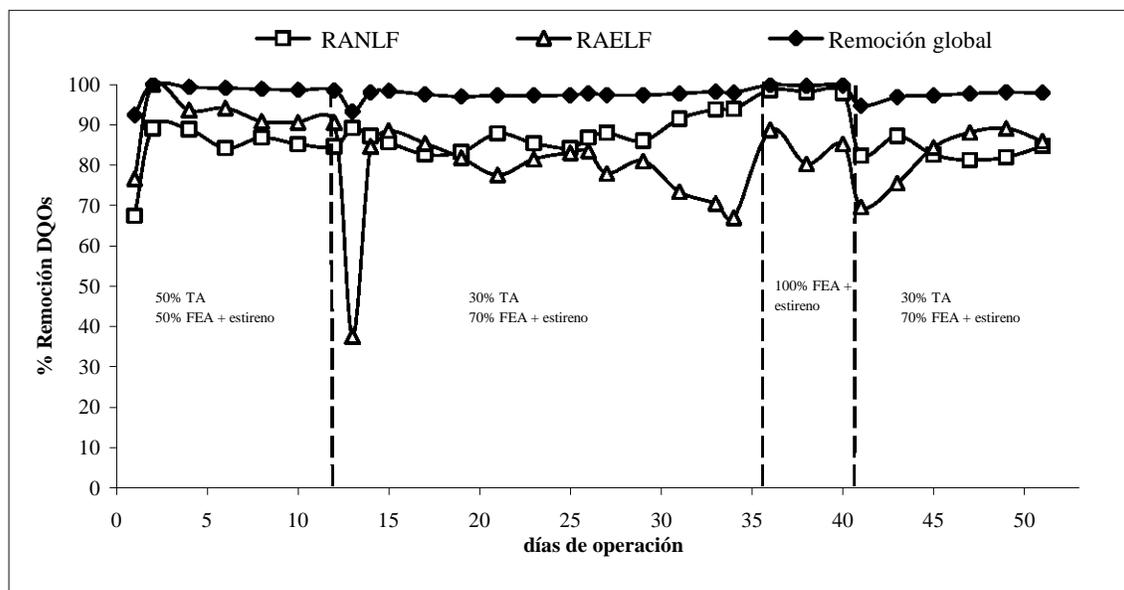


Figura 4.27. Evolución de las eficiencias de remoción de la DQOs en el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del efluente industrial

Las cargas orgánicas aplicadas en los reactores de lecho fluidizado a escala laboratorio se encuentran entre valores de 1 hasta $180 \text{ kg DQO/m}^3\text{-d}$ y a escala real son operados con cargas de 30 a $60 \text{ kg DQO/m}^3\text{-d}$ (Marín *et al.*, 1999).

En trabajos realizados con este tipo de agua residual, Estrada y García (2004) utilizaron dos biofiltros empacados con turba en condiciones aerobias y anaerobias para el tratamiento de un efluente petroquímico con presencia de 1,2 dicloroetano y BTEX, los cuales fueron operados con un TRH de 18.5 y 20 h respectivamente reportando una remoción de DQO y de los compuestos orgánicos por arriba del 88% en ambos reactores. También esta agua residual industrial fue estudiada por Stergar *et al.*, (2003) en un reactor UASB alcanzando eficiencias de remoción de DQO de 85% con TRH de 1.5 d aplicando una carga orgánica máxima de 12.5 kg DQO/m³-d con una concentración de DQO máxima de 20,000 mg/L. Tomasini *et al.*, (2004) emplearon cuatro reactores en secuencia batch, dos con biomasa inmovilizada en condiciones anaerobias y dos con biomasa suspendida en condiciones aerobias operados con un TRH de 48 h cada uno, para tratar el agua residual de una industria petroquímica con presencia de compuestos aromáticos. Reportaron que el reactor aerobio de biomasa suspendida presentó inhibición en el crecimiento de la biomasa obteniéndose remociones de DQO entre 40-50%. Mientras que en los reactores con biomasa inmovilizada se obtuvieron remociones del 66- 88%.

En este trabajo el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado empacado con CAG trató cargas orgánicas de 20.1 a 45 kg DQO/m³-d con eficiencias de remoción de la DQO mayor al 97% operando con un TRH global de 3.8 h (2.66 h en el RANLF y 1.13 h en el RAELF).

El RANLF es donde se llevó a cabo la mayor remoción de la materia orgánica por lo que el RAELF sirvió como un tratamiento de pulimento. En la siguiente tabla 4.14 se muestra una comparación de reactores anaerobios de lecho fluidizado soportados con CAG empleados para el tratamiento de aguas residuales industriales.

Tabla 4.14. Condiciones de operación en reactores anaerobios de lecho fluidizado

Agua residual	Temperatura °C	Carga orgánica kg DQO/m³-d	TRH (h)	Remoción DQO (%)	Referencia
Lecherías	37	3-5	18-12	71-85	Denac y Dunn (1988)
Malazas	36	12-30	3-8	50-95	
Ácido cítrico	35	42	24	70	

Glucosa	35	10	12	95	
Petroquímica	33-35	20.1-45	2.66	83-88	En este estudio

4.4.5. Tasas de remoción

La evolución de las tasas de remoción volumétricas de ambos reactores se muestra en la figura 4.28. Las tasas de remoción fueron mayores en el RANLF en toda la experimentación, incrementándose a medida que se aumentaba la concentración de DQOt. En las concentraciones de 2,300 mg DQOt/L se alcanzaron tasas de 1,778 y 367 g DQOs/L-d en el reactor anaerobio y aerobio respectivamente para una carga de 20.1 kg DQOt/m³-d.

En las concentraciones de 4,700 mg DQOt/L, las tasas volumétricas en el RANLF aumentaron de 1,778 a 4,534 g DQOs/L-d lo que indicó un aumento en la velocidad de eliminación de la materia orgánica en el reactor, mientras que en el RAELF las tasas volumétricas de remoción aumentaron a partir del día 14 al 18 observándose una tasa máxima volumétrica de 785 g DQOs/L-d. A partir del día 19 al 34 la tasa disminuyó de 785 a 240 g DQOs/L-d indicando una disminución en la eficiencia de remoción de la DQOs aproximadamente del 68%.

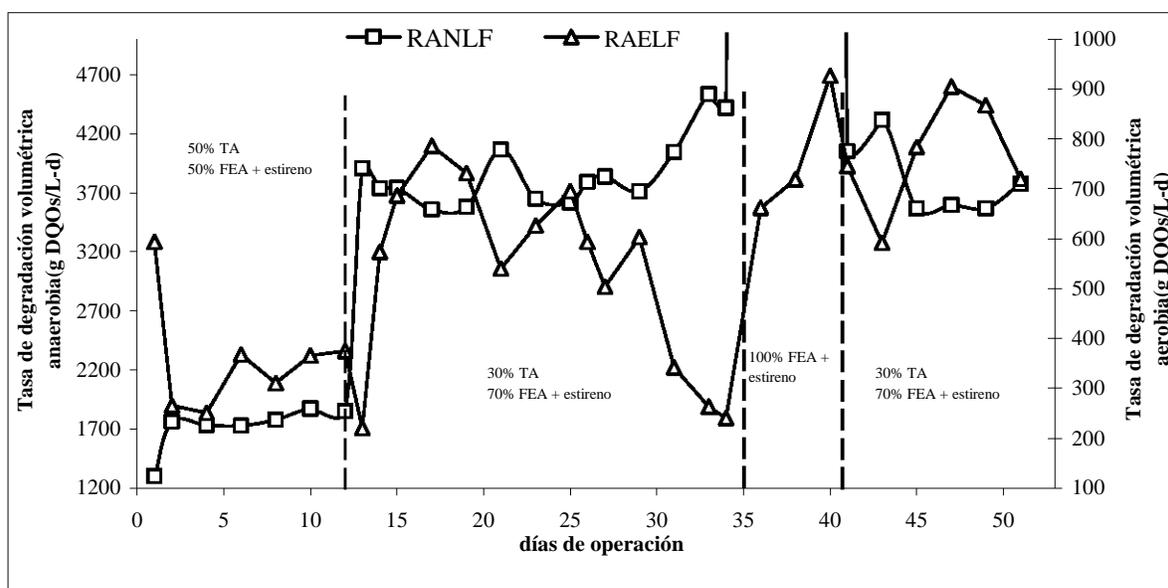


Figura 4.28. Tasas de remoción volumétricas obtenidas en el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del efluente industrial.

En la concentración de 44,631 mg DQOt/L, las tasa máxima de reducción de la materia orgánica fue de 41,400 g DQOs/L-d (en la figura 4.27 no se aprecian esta tasas ya que se encuentran fuera del rango de visualización). Mientras que el RAELF aumentaron de 240 a 926 g DQOs/L-d, indicando gran actividad de los microorganismos anaerobios y aerobios para este tipo de agua residual de la petroquímica debido al aumento en la velocidad de remoción de la materia orgánica.

A partir del día 41 al 51 se observa que la tasa de remoción volumétrica en el reactor anaerobio bajó de 41,300 a 3568 g DQOs/L-d por el cambio de concentración de 45,000 a 4,900 mg DQOt/L. Asimismo se observó que la tasa de remoción en este periodo fue menor a la del periodo en donde se utilizó la misma mezcla de agua residual (70% de la FEA + estireno y 30% de la TA). Esta diferencia fue debida por la disminución de la temperatura en el reactor, lo que generó una menor actividad de los microorganismos anaerobios en el tratamiento del agua residual de la petroquímica. El RAELF se mantuvo con una tasa volumétrica de remoción 850 ± 100 g DQOs/L-d.

En la tabla 4.15 se presenta un resumen de las tasas de remoción volumétricas obtenidas durante la operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del agua residual de la petroquímica.

Tabla 4.15. Tasas de remoción volumétricas obtenidas en el tratamiento del agua residual de la petroquímica

Días de operación	TRH RANLF (h)	TRH RAELF (h)	Carga orgánica aplicada (kg DQOt/m ³ -d)	Tasa de remoción volumétrica RANLF (g DQOs/L-d)	Tasa de remoción volumétrica RAELF (g DQOs/L-d)
1-12	2.66	1.13	20.1	1785	322
13-35	2.66	1.13	43.4	3870	528
41-51	2.66	1.13	45	3,626	818

4.4.6. Remoción de compuestos aromáticos en el sistema combinado anaerobio/aerobio en el tratamiento del agua residual de la industria petroquímica

En la tabla 4.16 se presentan las concentraciones de los compuestos aromáticos presentes en el influente aplicando diferentes cargas, así como las concentraciones en los efluentes de ambos reactores y la eficiencia global de remoción de los compuestos aromáticos.

Se observa que al aumentar la carga orgánica hay un incremento en la concentración de los compuestos aromáticos, debido al aumento en el porcentaje de agua residual de la descarga FEA + estireno. Se muestra que con diferentes cargas orgánicas el reactor anaerobio fue capaz de remover altas concentraciones de compuestos aromáticos, presentándose remociones por arriba de 99.6% aplicando una carga de 20.1 kg DQO/m³-d y de 98.5% con una carga de 45 kg DQO/m³-d. En el reactor aerobio se presentaron remociones mayores a 99.9%, debido a las altas remociones presentadas en el reactor anaerobio.

El sistema anaerobio/aerobio de lecho fluidizado operando con un grado de fluidización del 30%, generó una remoción global de los compuestos aromáticos por arriba del 99.9% a diferentes cargas orgánicas con concentraciones en el efluente menores a 0.007 mg/L. La alta eficiencia de remoción de estos compuestos, está relacionada a las altas propiedades de transferencia de masa que presenta este tipo de reactores, a las altas concentraciones de biomasa adheridas al medio de soporte utilizado y al alto poder de adsorción del CAG utilizado como medio de soporte para los microorganismos. Se mostró que la carga orgánica no es un factor limitante para el tratamiento de este tipo de agua.

Tabla 4.16. Remoción de compuestos aromáticos en el sistema combinado anaerobio/aerobio en el tratamiento del agua residual de la industria petroquímica

Carga orgánica (kg DQO/m ³ -d)	Parámetro	Influyente Concentración (mg/L)	Efluente RANLF Concentración (mg/L)	Efluente RAELF Concentración (mg/L)	Remoción global (%)
20.1	Benceno	1,090.5	0.009	0	100%
	Tolueno	511	.012	0	100%
	Etilbenceno	0.510	<0.007	0	100%
	Xilenos totales	0.035	<0.007	0	100%
	Estireno	3.8	<0.007	0	100%
	1,2,4-trimetilbenceno	0.4	<0.007	0	100%
	1,3,5-trimetilbenceno	N.D	N.D	N.D	N.D
	Naftaleno	N.D	N.D	N.D	N.D
43.4	Benceno	1,508.9	44	<0.007	99.98
	Tolueno	1,015.05	4.8	<0.007	99.85
	Etilbenceno	0.389	<2.5	<0.007	99.99
	Xilenos totales	<0.420	<2.5	<0.007	99.99
	Estireno	3.92	<2.5	<0.007	99.8
	1,2,4-trimetilbenceno	<0.420	<0.007	<0.007	99.99
	1,3,5-trimetilbenceno	<0.420	<0.007	<0.007	99.99
	Naftaleno	<0.42	<0.007	0	100%
45	Benceno	1,602.3	50	<0.007	99.99
	Tolueno	1,200	15	<0.007	99.99
	Etilbenceno	0.890	<4.5	<0.007	99.99
	Xilenos totales	<0.34	<4.5	<0.007	99.99
	Estireno	20.67	<4.5	<0.007	99.99
	1,2,4-trimetilbenceno	<0.7	<0.007	<0.007	99.99
	1,3,5-trimetilbenceno	<0.9	<0.007	<0.007	99.99
	Naftaleno	5.1	<0.007	<0.007	99.99

4.4.7. Adsorción del efluente industrial en el soporte y pérdidas en el proceso por volatilización

El tiempo de ruptura (figura 4.28) fue de 64 h por lo que indicó que el CAG se saturó a las 46 h del arranque de la columna. La masa de carbón por unidad de área de la sección transversal del lecho fue obtenida a partir de la altura de fluidización y la densidad del lecho el cual fue de 50.35 g/cm^2 , la velocidad de alimentación del soluto por centímetro cuadrado de la sección transversal del lecho fue de $0.222 \text{ g/cm}^2\text{-h}$, por lo tanto, la cantidad adsorbida hasta el punto de ruptura fue de $0.282 \text{ g soluto/g carbón}$. El tiempo de ruptura fue calculado al integrar gráficamente $1 - C/C_0 \, dt$ y es obtenida cuando $\ln(C/(C_0-C))$ es cero, ya que por definición, el punto de ruptura es el tiempo de adsorción cuando C es la mitad de C_0 (By y Cheng, 2000). Los cálculos se encuentran detallados en el ANEXO 1.

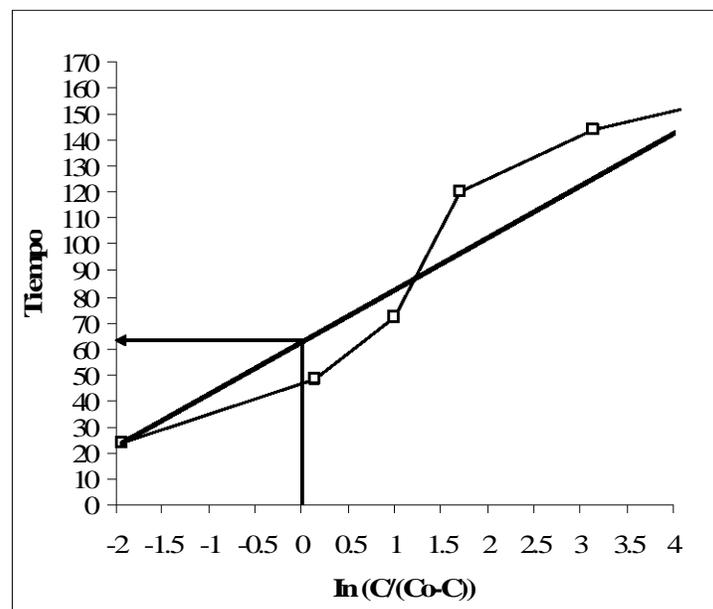


Figura 4.29. Determinación del punto de ruptura por el método de integración

Con las pruebas realizadas en la columna de adsorción no existieron pérdidas de los compuestos aromáticos por volatilización ($<0.007 \text{ mg/L}$ de los compuestos aromáticos presentes en el agua residual), por lo tanto, estos compuestos fueron adsorbidos en el CAG y pudieron presentarse fenómenos de sorción en varios componentes del reactor. Esta prueba nos indicó que los compuestos aromáticos presente en el agua residual de la

petroquímica medidos indirectamente como DQO fueron removidos por el sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado.

4.4.8. Producción de biogás

Durante los 51 días de operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado que trató aguas residuales provenientes de las plantas FEA + estireno y de la TA, el RANLF se comportó como un reactor metanogénico ya que este presentó producción de biogás y potenciales de óxido-reducción entre -250 y -400 mV. En la tabla 4.17 se muestra el promedio de producción de biogás y los mL CH₄/g DQO removida en el RANLF con las cargas orgánicas volumétricas aplicadas al sistema.

Considerando que el biogás obtenido en el RANLF tiene una concentración de CH₄ del 60% (Metcalf & Eddy, 2003) y por un balance estequiométrico de la DQO, la producción de metano por g de DQO removida pudo ser determinada.

Tabla 4.17. Producción de metano en el RANLF

Día de operación	Carga orgánica volumétrica aplicada (kg DQOt/m ³ -d)	DQO influente (mg/L)	Remoción (%)	Producción de biogás (mL/h)	mL CH ₄ / g DQO
12	21.3	2,369	84.6	46	0.43
34	43.4	5,126	94	135	1.26
49	42.8	4,724	81	89	0.83

Se observó que al aumentar la concentración de la DQOt aumentó la producción de biogás en el reactor, debido a la actividad de los microorganismos metanogénicos, lo cual nos indicó que parte de la materia orgánica y de los compuestos aromáticos presentes en el agua residual son transformados en biogás. Podemos observar que el día 49 la producción de biogás disminuyó ya que en este periodo se operó con una temperatura entre 21 y 25 °C, lo que provocó una disminución en la actividad de los microorganismos metanogénicos.

La cantidad de CH₄ producido por unidad de DQO removida bajo condiciones anaerobias con una temperatura de 35°C y 1 atm es igual a 0.4 L CH₄/g DQO_{removida} (Metcalf & Eddy, 2003), por lo que la producción de metano fue baja en el RANLF ya que se encontró por debajo de los valores reportados en la literatura para el tratamiento de aguas residuales municipales.

Yoda *et al.*, (1985) y Lettinga *et al.*, (1983) han reportado que los procesos anaerobios en el tratamiento de aguas residuales municipales que requieren operar con cargas relativamente altas, los niveles de metano en el reactor se encuentran en una fase disuelta. De acuerdo a Yoda *et al.*, (1985) la cantidad de metano disuelto en el efluente del RANLF puede ser calculado usando la ley de Henry.

Tabla 4.18. Producción total de metano en el RANLF usando la ley de Henry

Día de operación	CH₄ observado mL CH₄/L agua residual	CH₄ disuelto mL CH₄/L agua residual <i>usando la ley de Henry (25°C y 1 atm)</i>	CH₄ total mL CH₄/L agua residual
12	64.3	17.04	81.3
34	188	17.04	205.13
49	129	20.58	149.6

En la tabla 4.18 se muestra la producción de metano observado y una estimación de la producción total de acuerdo a la ley de Henry. Los cálculos se encuentran detallados en el ANEXO 1.

4.4.9. Perfiles de potencial redox, oxígeno disuelto y pH

Se puede observar en la figura 4.30 que durante los primeros 12 días de operación el potencial redox en el reactor anaerobio fue de -300 mV. En la concentración de 4,700 mg DQOt/L (día 13-34) los potenciales se mantuvieron entre -220 y -400 mV presentándose condiciones reductoras. Al aumentar la concentración de 45,000 mg DQOt/L, se observó que en los primeros dos días el potencial aumentó de -330 a -30 mV. Sin embargo, a pesar de este incremento, los valores del P.O.R. regresaron a sus valores normales de -250 mV. Al

final de la experimentación se presentaron P.O.R. de -260 mV. La concentración de OD fue de cero en toda la experimentación. Por otro lado el P.O.R. en el RAELF se mantuvieron entre 40 y 120 mV prevaleciendo condiciones oxidativas en toda la operación del reactor. Mientras que las concentraciones de OD disminuyeron de 4 a 2 mg/L conforme se aumentaba la DQOt, esta disminución fue causada porque los microorganismos aerobios al tener concentraciones altas de materia orgánica necesitan un consumo mayor de oxígeno para poder mineralizarla.

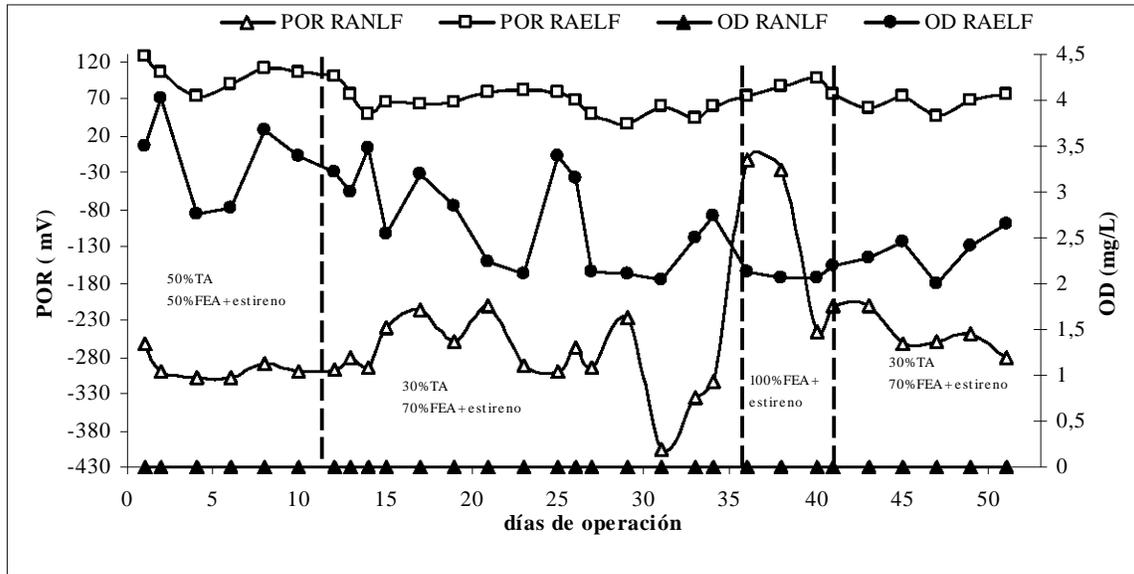


Figura 4.30. Perfil del potencial redox y el oxígeno disuelto durante el tratamiento del efluente industrial

En la figura 4.31 se muestran las variaciones típicas de pH durante días de operación del sistema. Durante los 51 días de operación del sistema el pH del influente se mantuvo entre 7.2 y 7.4 adicionado NaOH 4N. Durante los primeros 34 días de operación, el pH en el RANLF presentó valores entre 6 y 7 unidades disminuyendo los primeros días después del aumento de la carga orgánica (20 a 43.4 kg DQOt/m³-d). Al aumentar la concentración hasta 45,000 mg DQOt/L se observó un aumento del pH de 6.9 a 8.9 el primer día, sin embargo, comenzó a disminuir los días posteriores al incremento de la DQOt. En los últimos días, el pH osciló entre 6.4 y 8.2. En general se observó que el pH en el RANLF presentó pH ácidos lo indicó de forma indirecta la formación de metabolitos intermediarios generados en la degradación anaerobia de los compuestos aromáticos. El RAELF presentó valores de pH entre 7 y 8 durante toda la experimentación. En general, ambos reactores se mantuvieron entre los valores de pH recomendados en la literatura.

La alcalinidad se mantuvo entre 150 y 500 mg CaCO₃/L, que fue suficiente para neutralizar la producción de ácidos grasos y amortiguar los cambios de pH que pudiera acidificar al reactor anaerobio.

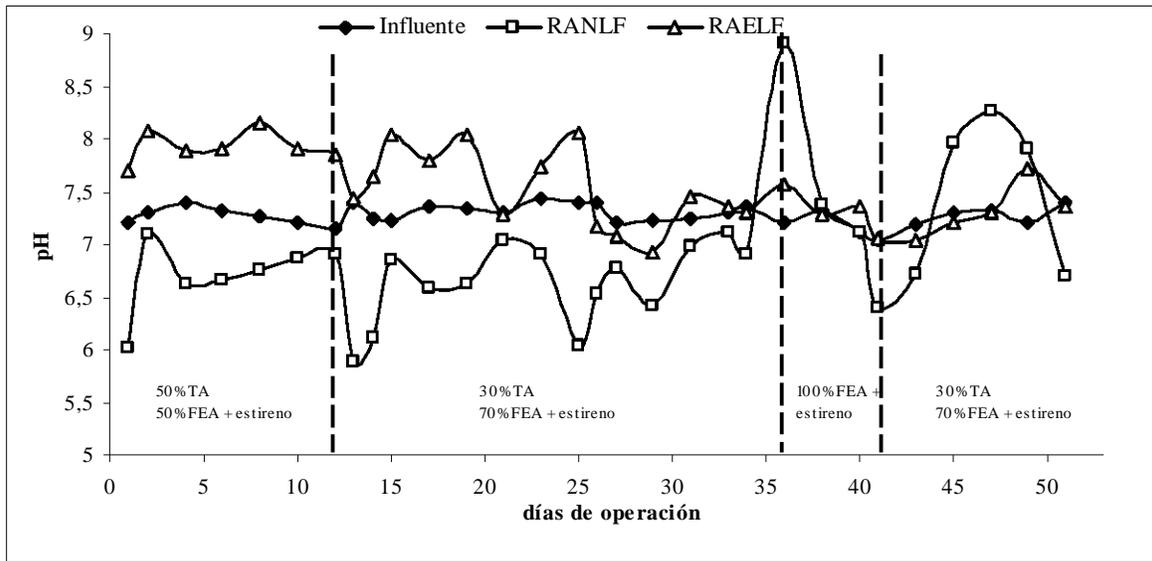


Figura 4.31. Variaciones del pH durante el tratamiento del efluente industrial

A4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los reactores de lecho fluidizado puede ser una opción viable en el tratamiento de efluentes industriales con alto contenido de materia orgánica y compuestos tóxicos y recalcitrantes. Una combinación de las dos fases (anaerobio/aerobio) puede permitir una mejor remoción de compuestos específicos tales como los compuestos aromáticos.

El sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado a escala laboratorio usando CAG como medio de soporte para los microorganismos fue exitosamente usado para remover por arriba del 99.9% los compuestos aromáticos con cortos tiempos de retención hidráulico presentándose la mayor remoción de estos compuestos en el reactor anaerobio.

El CAG provee una gran superficie para la formación de biopelículas utilizando este tipo de sistemas y su alto poder de adsorción, permite un aumento de la concentración de materia orgánica soluble en la interfase, estimulando así el crecimiento de microorganismos en su superficie y una asimilación de los contaminantes a degradar.

Las cinéticas de consumo de la materia orgánica en la aclimatación de la biomasa indicó que los compuestos aromáticos (medidos como DQO y COT) es directamente proporcional a la concentración del sustrato y que son adsorbidos rápidamente en el medio de soporte durante los primeros 40 min presentándose un eficiencia de eliminación del 50%, seguida por una degradación lenta de los compuestos aromáticos por parte de los microorganismos. El modelo cinético incluye dos fases: una rápida, resultado de la difusión del contaminante en la superficie externa del soporte y en los poros grandes; y otra lenta, que resulta de la difusión hacia el interior del los microporos del CAG, seguida por la degradación de los contaminantes por parte de los microorganismos,

Se determinó que el mejor comportamiento hidrodinámico de los reactores de lecho fluidizados y en donde se presentó una mejor transferencia de masa fue empleando un grado de fluidización del 30%, generando altas eficiencia de remoción de los compuestos aromáticos y de la materia orgánica relacionadas con las máximas concentraciones de biomasa adheridas al medio de soporte utilizado.

Las concentraciones de biomasa estimadas en este estudio fueron determinadas en diferentes grados de fluidización del lecho, encontrándose la máxima concentración con un

grado de fluidización del 30%; 39,000 mg SSV/L en el RANLF y 75,000 mg SSV/L, los cuales fueron asociados a las máximas remociones de la materia orgánica y compuestos aromáticos. Se demostró que existe desprendimiento de biomasa del medio de soporte generado por las fuerzas de arrastre del fluido cuando se aplicaron caudales de recirculación más elevados.

El tratamiento del efluente de la industria petroquímica con alto contenido de materia orgánica y compuestos aromáticos pudo ser tratada con un sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado con un TRH global de 3.8 h (2.66 h de fase anaerobia y 1.13 h de fase aerobia). La remoción global de la materia orgánica fue mantenida por arriba del 97% con una DQO y COT en el efluente por debajo de 130 y 30 mg/L aplicando cargas orgánicas entre 20.1 y 45 kg DQO/m³-d, por lo que se logró remover una concentración de <5,000 mg DQO/L. En el RANLF se removió hasta el 87.5% de la materia orgánica y en el RAELF de 93.3%.

La carga aplicada al sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado con la que se observó un mejor comportamiento hidrodinámico y mayores remociones de materia orgánica y de compuestos aromáticos para el tratamiento del efluente industrial fue de 20.1 kg DQO/m³-d operando con un TRH de 3.8 h con una producción de metano en el reactor anaerobio de 0.43 mL CH₄ / g DQO_{removida}.

El sistema anaerobio/aerobio de lecho fluidizado operando con un grado de fluidización del 30%, generó una remoción global de los compuestos aromáticos por arriba del 99.99% a diferentes cargas orgánicas con concentraciones en el efluente menores a 0.007 mg/L. Con este tipo de aguas se mostró que los compuestos aromáticos fueron removidos exitosamente utilizando un sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado

La eficiencia de remoción los compuestos aromáticos y de la materia orgánica es inversamente proporcional a la velocidad de flujo axial aplicada al lecho y directamente proporcional a la concentración de biomasa.

Una de las principales ventajas de los reactores de lecho fluidizado es que acumulan una gran cantidad de biomasa en el soporte y generan TRH cortos lo que implica volúmenes de reactores más pequeños comparados con otros sistemas convencionales tales como el de lodos activados, biodiscos, SBR.

Una de las variables más importantes a fin de tomar decisiones acerca del escalamiento del reactor de lecho fluidizado es el grado de fluidización porque esto determina el TRH y la concentración de la biomasa para llevar a cabo la remoción de la materia orgánica y de compuestos tóxicos y/o recalcitrantes.

La biomasa adherida al CAG modifica la densidad del lecho fluidizado, así como la hidrodinámica del reactor. Por lo que se recomienda realizar estudios más profundos sobre el comportamiento hidrodinámico del reactor en cuanto a la remoción de compuestos tóxicos y recalcitrantes con el objetivo de determinar la tasa de recirculación adecuada para la cantidad de biomasa necesaria para la remoción de los contaminantes y mantener un lecho fluidizado constante.

El pH presentó valores bajos en el reactor anaerobio debido a que durante la degradación anaerobia de los compuestos aromáticos se lleva a cabo una carboxilación del anillo aromático generando productos secundarios de propiedades ácidas. Se recomienda para futuros estudios tener el seguimiento del pH y P.O.R en línea en este tipo de sistemas para la remoción de compuestos aromáticos y establecer el mejor TRH para la biotransformación de compuestos aromáticos.

Se recomienda realizar estudios de trazado para determinar el TRH en este tipo de reactores, debido a que es frecuente encontrar valores diferentes de TRH ya que algunos autores usan como criterio de cálculo el volumen total del reactor y otros el volumen del lecho fluidizado, por lo que los resultados no son comparables.

A10. BIBLIOGRAFÍA

1. Acuna-Askar K., A.J. Englande, Jr., A. Ramirez-Medrano, J.E. Coronado-Guardiola and B. Chavez-Gomez. (2003). Evaluation of biomass production in unleaded gasolina and BTEX-fed batch reactors. *Water Sci. Tech*, 48. pp. 27-133.
2. Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de América US EPA 1991. Método EPA 8260 B.
3. Alvarez, P.J.J. and Vogel, T.M. (1995). Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing conditions. *Wat. Sci. Tech.* 31, pp.15-28.
4. Andrews G.F. (1986). Selecting particles for fluidized bed bioreactors with flocculent biomass. *Biotechnol. Prog.* 2. pp. 16-22.
5. APHA, AWWA, WEF, Standard methods for examination of water and wastewater, Washington, American Public Health Association, 1999.
6. Ahmadvand, H., G. German, J.P. Gandee and V.T. Buehler (1995). Utilizing the Fluidized bed to initiate water treatment on site. En: Hinchee, R.E., G.-D.
7. Atlas, R.M., and R. Bartha. (1992). Hydrocarbon Biodegradation and Oil Spill. Bioremediation. *Advances in Microbial Ecology*, 12. pp. 287-338.
8. Baker J.F. and Patrick G.C. (1985). Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. In *Conf. Petrol. Hidro. And Organ. Chem in Grounwater*. pp. 160-177.
9. Ball H.A., Johnson H.A., Reinhard M. and Spormann A.M. (1996). Initial reactions in anaerobic ethylbenzene oxidation by a denitrifying bacterium, strain EB1. *J Bacteriol*, 178. pp. 5755–5761.
10. Bedessem, M.E., N.G. Swoboda-Colberg, and P. J. S. Colberg. (1997). Naphthalene Mineralization Coupled to Sulfate Reduction in Aquifer-Derived Enrichments. *FEMS Microbiology Letters*, 152(2). pp. 213-218.
11. Benedek P., I. Takacs and I. Vallai (1986). Upgrading of a wastewater treatment plant in a chemical factory. *Wat. Sci and Tech.* Vol. 18, pp. 75-82.
12. Bossert I.D. and R. Bartha. (1986). Structure-Biodegradability Relationships of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 37. pp. 490-495.
13. Bryniocck D., B. Eichler, A. Kohler, W. Clemens, K. MacKenbrock, D. Freier-Schroder, and H. J. Knackmuss (1990). Development of a Biological Process for the Decontamination of Coking Plant Sites: Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *In Contaminated Soil*, K. Wolf, J. Van de Brink, and F. J. Colon (Editors). Kluwer Academic Publishers, 1037-1038.
14. Buffière P., Fonade C. and Moletta R. (1998). Mixing and Phase Hold-Ups Variations Due to Gas Production in Anaerobic Fluidized-Bed Digesters: Influence on Reactor Performance. *Biotechnol. and Bioengng*, 60. pp. 36-43.
15. By John P. Bell, Hugh D. Monteith, Wayne J. Parker, Henry Melcer, Richard L. Corsi and Richard G. Zyther (1998). Modeling the stripping and volatilization of VOC in wastewater collection and treatment systems. Water Environmental Foundation.
16. By Beth C. Erlanson, Bruce I. Dvorak, Gerald E. Speitel Jr. and Desmond F. Lawler (1997). Equilibrium model for biodegradation and adsorption of mixtures in GAC columns. *Journal Environmental Engineering*. May 1997, pp. 469-478.

17. By Sheng H. Lin and Cheng Y. Huang (2000). Modeling of aqueous BTEX adsorption in column and multistage Adsorbers. *Journal or Environmental Engineering*, 126 (9). pp. 802-806.
18. Carmichael, L.M., and F.K. Pfaender, 1993. Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Metabolism in Soils: Relationship to Soil Characteristics and Pre-Exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16. pp. 666-675.
19. Cattony E.B.M., F.A. Chinalia, M.A.T. Adorno, E.M. Moraes, M. Zaiat, E. Foresti and M.B.A. Varesche (2004). Removal of benzene and toluene in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor (HAIBR) in the presence of sulfate. Proceedings of 10th Congress on Anaerobic Digestion. IWA. 29 Aug – 2 Sep. Montreal, Canada. pp. 1992-1995.
20. Cerniglia C.E. (1984). Microbial Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Advances in Applied Microbiology*, 30. pp. 31-76.
21. Cervantes FJ, Dijkstra W., Duong-Dac T, Ivanova A., Lettinga G. and Field J.A. (2001). Anaerobic mineralization of toluene by enriched sediments with quinones and humus as terminal electron acceptors. *Appl Environ Microbiol*, 67. pp. 4471–4478.
22. Chiang C.Y., J.P. Salanitro, E.Y. Chain, J.D. Colthart and C.L. Klein (1989). Aerobic biodegradation of benzene, toluene and xylene in a sandy aquifer- Data analysis and computer model. *Ground Water*. 27 (6). pp. 823-834.
23. Chinalia F.A., R. Ribeiro, M.R. Domínguez, M.B.A. Varesche, E. Foresti and M. Zaiat, (2004). Estimation of potential biodegradation kinetics of BTX and microbial diversity in anaerobic fixed-bed reactor treating contaminated groundwater. Proceedings of 10th Congress on Anaerobic Digestion. IWA. 29 Aug – 2 Sep. Montreal, Canada. pp. 1979-1980.
24. Claus D. and Walker N. (1964). The decomposition of toluene by soil bacterial. *J. Gen. Microbiol*, 36. pp. 107-122.
25. Coates J.D., J. Woodward, J. Allen, P. Philip, and D.R. Lovley (1997). Anaerobic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Alkanes in Petroleum-Contaminated Marine Harbor Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(9). pp. 3589-3593.
26. Costa C. and M.C. Márquez (1998). Kinetics of the PACT process. *Wat. Res.* Vol. 32, No. 1, pp. 107-114.
27. Daniel E. Edwards, William J. Adams and Michael A. Heitkamp. (1994). Laboratory-scale evaluation of aerobic fluidized bed reactors for the biotreatment of a synthetic, high-strength chemical industry waste stream. *Water Environment Research*, 66. pp. 70-83.
28. de Nardi I.R, M.B.A. Varesche, M. Zaiat, E. Foresti (2002). Anaerobic degradation of BTEX in a packed-bed reactor. *Water Sci. Tech*, 45. pp. 175-180.
29. Dean, B.J. 1985. Recent Findings on the Genetic Toxicology of Benzene, Toluene, Xylenes and Phenols. *Mutat. Res.*, 145. pp. 153-181.
30. Denac M. and I.J. Dunn (1988). Packed- and fluidized-bed biofilm reactors performance for anaerobic wastewater treatment. *Biotechnol. and Bioengng.*, 32. pp. 159-173.
31. Dietz D.M. (1980). The intrusion of polluted water into a groundwater body and the biodegradation of pollutant. In. *Proc. 1980 Conf. Control of Haz. Mater. Spills*. Sponsored by U.S. EPA et al. pp. 236-244.
32. Diez-Blanco V., García Encina P.A. and Polanco-Fdez. F. (1995). Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR). *Water Sci. Tech*, 29(7). pp. 1649-1654.
33. Edwards D.E., W.J. Adams and M.A. Heitkamp (1994). Laboratory scale evaluation of aerobic Fluidized bed reactors for the biotreatment of a synthetic, highstrength chemical industry waste stream. *Water Environ. Res.*, 66 (1). pp. 70-83.

34. Edwards, E.A. and Grbic-Galic, D. (1994). Anaerobic degradation of toluene and *o*-xylene by a methanogenic consortium. *Appl. Environ. Microbiol*, 57. pp. 1139-1145.
35. Estrada Arriaga E.B y García Sánchez L. (2004) Biodegradación del 1,2 dicloroetano de aguas residuales de la industria petroquímica por biofiltración sobre medio orgánico. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma Del Estado de Morelos. (UAEM).
36. Eu Namkung and Bruce E. Rittmann (1987). Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works. *Journal WPCF*, volumen 59, No. 7.
37. Fahmy M., Heinzle and Kut M.O. (1991). Treatment of bleaching effluents in aerobic/anaerobic fluidized biofilm systems. *Water Sci. Tech*, 24 (3-4).pp. 179-187.
38. Fewson C.A. (1981). Biodegradation of aromatic with industrial relevance. In *FEMS Symposium No. 12. Microbial. Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*. Leisinger T., Hutter R., Cook A.M. and Neusch J. Eds. Academic Press, New York, 12. pp. 141-179.
39. Flanagan William P. (1998). Biodegradation of dichloromethane in a granular activated carbon fluidized-bed reactor. *Water Environmental Research*, 70(1). pp. 60-66.
40. García-Orozco Jorge H., Hector R. Fuentes and W. Wesley Eckenfelder Jr. ((1986). Modeling and performance of the activated sludge-powdered activated carbon process in the of 4, 6 dinitro-*o*-cresol. *Journal WPCF*, Vol. 58, No. 4.
41. Garibay-Orijel C., C. Estrada-Vázquez, E. Ríos-Leal and H. M. Poggi-Varaldo (2004). Phenol and trichlorophenol removal in a fluidized bed biorreactor under methanogenic and partially-aerated methanogenic conditions. *Proceedings of 10th Congress on Anaerobic Digestion*. IWA. 29 Aug – 2 Sep. Montreal, Canada..
42. Gujer W. and Zehnder A.J. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech*. pp. 127-167.
43. Gülsen Hakk and Turan Mustafa (2004). Anaerobic Treatability of Sanitary Landfill Leachate in a Fluidized Bed Reactor. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 28. pp. 297-305.
44. Harwood C.S. and Gibson J. (1997). Shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes? *J Bacteriol*, 179. pp. 301-9.
45. Hazardous Waste Land Treatment. Municipal Environmental Research Laboratory. (1983). Office of Research and Development. U.S.A. Cincinnati, Ohio.
46. Heider J, Fuchs G. (1997). Anaerobic metabolism of aromatic compounds. *Eur. J. Biochem.*, 243. pp. 577-596.
47. Hermanowicz S.W. and Ganczarzyk J.J (1983). Some fluidization characteristics of biological beds. *Biotechnol. Bioengng*, 25. pp. 1321-1330.
48. Hou C.T. (1982). Microbial transformation of important industrial hydrocarbons. In *CRC Microbial Transformations of Bioactive Compounds*. Vol. 1. Rosazza J.P., Ed CRC Press, Boca Raton, FL. Pp. 81-107.
49. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA (2002). Curso teórico-práctico de tratamiento de agua residual municipal e industrial.
50. Instituto Nacional de Ecología, INE (1999). Crecimiento industrial. Sistema nacional de información ambiental. pp-14.
51. Iza J. (1991). Fluidized Bed Reactors for Anaerobic Wastewater Treatment. *Water Sci. Technol.*, 24. pp. 109-132.
52. Järvinen K.T., E.S. Melin and J.A. Puhakka (1994). High-rate bioremediation of chlorophenol-contaminated groundwater at low temperatures. *Environ. Sci. Tech*. 28 (13). pp. 2387 - 2392.
53. Jeffrey A.M., *et al.* (1975). Initial reactors in the oxidation of naphthalene by *Pseudomonas putida*. *Biochemistry*. 14 (3).
54. Jones R.E., R.E. Beeman, J.M. Sulflita (1989). Aerobic metabolic processes in the deep terrestrial subsurface. *Geomicrobiol. J*. 7. pp. 117-130.

55. Karthikeyan R. and Bhandari A. (2002). Anaerobic biotransformation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil microcosms. *Journal of Hazardous Substance Research*, 3. pp. 1-19.
56. Kemmer F. N. (1994). Manual del Agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Mc Graw-Hill, México, pp. 23:1-23.6.
57. Kincannon F., Enos L. Stover, Virgil Nichols and David Medley (1983). Removal Mechanisms for toxic priority pollutants. *Journal WPCF*, Volumen 55, No.2.
58. Khodadoust A.P., Wagner J.A., Suidan M.T. and Brenner R.C. (1997). Anaerobic treatment of PCP in fluidized-bed GAC bioreactors. *Water Environment Research*, 31. pp. 1776.
59. Krieger C.J. (1999). Initial reactions in anaerobic oxidation of m-xylene by the denitrifying bacterium *Azoarcus* sp. strain T. *J. Bacteriol*, 181. pp. 6403–6410.
60. Lacalle M. L., Villaverde S., Fdz-Polanco F. and García-Encina (2001). Combined anaerobic/aerobic (UASB+UBAF) system for organic matter and nitrogen removal from a high strength industrial wastewater. *Water Sci. Tech*, 44 (4). pp. 255-262.
61. Langwaldt J.H., T. Gueorgieva and J.A. Puhakka (2000). Effects of ferrous iron and humic substances on aerobic in situ bioremediation of contaminated groundwater. In: Hartmans, S and Lens P (Eds), ISEB 4. Proceedings of the 4th International Symposium on Environmental Biotechnology. Noordwijkerhout, The Netherlands, April 10-12, pp. 166-169.
62. Lettinga G., Roersma R. and Grin P. (1983). Anaerobic Treatment Of Domestic Sewage At Ambient Temperatures Using A Granular Bed UASB Reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 24(7). pp. 1701-1723.
63. Ma G. and N.G. Love (2001). Creating anoxic microaerobic conditions in sequencing batch reactors treating volatile BTX compounds. *Wat. Sci. Tech*, 43(3). pp. 275-282.
64. MacDonald D.V. (1990). Denitrification by fluidized biofilm reactor. *Water Sci. Tech*, 22 (1-2). pp. 451-461.
65. Marín P. Alkalay, D. Guerrero, L. Chamy, R. (1999). Desing and Startup of an Anaerobic Fluidized Bed Reactor. *Wat. Sci. Tech*, 40(8). pp 63-70.
66. Martínez Reyes Teofilo, Ramírez Camperos Mercedes Esperanza, Gómez Navarrete Armando, Bandala González Erick y Garzón Zúñiga Marco (2004). Remoción de 1,2 Dicloroetano en un reactor biológico aerobio de lecho fluidificado. Memorias del XIV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Mazatlán, Méx.
67. Meckenstock R.U., E. Annweiler, W. Michaelis, H.H. Richnow, and B. Schink (2000). Anaerobic Naphthalene Degradation by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(7). pp. 2743-2747.
68. Melgoza R.M. and G. Buitrón (2001). Degradation of p-nitrophenol in a batch biofilter under sequential anaerobic/aerobic environments. *Water Sci. Tech*, 44. pp. 151-157.
69. Melgoza-Alemán R. M. (2003). Biodegradación de compuestos nitroaromáticos y un colorante azo por medio de un biofiltro discontinuo anaerobio/aerobio. Tesis de doctorado. Universidad Nacional autónoma de México (UNAM).
70. Metcalf and Eddy (2003). Wastewater Engineering Treatment and reuse. Mc. Graw-Hill. New York. Fourth Edition.
71. Moteleb M.A., M.T. Suidan, J. Kim, J.L. Davel and R. Adrian. (2001). Anaerobic degradation of 2,4,6-trinitrotoluene in granular activated carbon fluidized bed and batch reactors. *Water Sci. Tech*, 43. pp. 67-75.
72. Moteleb A.M. Suidan M.T. Kim, J. Maloney, W.S. (2002). Pertubated loading of formaldehyde waste in an anaerobic granular activated carbon fluidized bed reactor. *Wat. Sci. Tech*, 36. pp. 3775-3785.

73. O'Brien Gerald J. (1992). Estimation of the removal of organic priority pollutants by the powdered activated carbon treatment process. *Water Environmental Research*, Vol. 64, No. 7.
74. Oh Y., Z. Shareefdeen, B.C. Baltzis and R. Bartha (1994). Interactions Between Benzene, Toluene, and *p*-Xylene during their Biodegradation. *Biotechnol. Bioeng*, 44(4). pp. 533-538.
75. O'Neil M.J. (2001). The Merck Index – An Enciclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 13th Edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co. pp. 1142.
76. Ozturk I. (1999). Anaerobic Biotechnology and Its Applications in Wastewater Treatment. Water Foundation Publication, Seher Offset, Istanbul.
77. Pemex Petroquímica, Plan de Negocios 2001-2010, México, 2000. Secretaría de Energía, Programa de Desarrollo de la Industria Petroquímica Mexicana, 1997-2000,1996.
78. Pemex, Memoria de Labores, 1995-1999.
79. PEMEX. 1999. Informe 1999: Seguridad, Salud y Medio Ambiente. Dirección Corporativa de Seguridad Industrial y Protección Ambiental. México. PEMEX. 2000. Boletines de Prensa. Pemex. Boletín No. 75/2000. México.
80. Peña-Calva A., A. Olmos, F.M. Cuervo López and J. Gómez (2000). Evaluation of the denitrification of a mixture of benzene, toluene and m-xylene. Proceedings of 10th Congress on Anaerobic Digestion. IWA. 29 Aug – 2 Sep. Montreal, Canada. pp.1957-1960.
81. Polanco-Fdez F. and Diez V. (1987). Reactores anaerobios de lecho fluidizado, diseño y operación. In: 4^o Seminario de depuración anaerobia de aguas residuales. Valladolid, España. pp. 170-189.
82. Polanco-Fdez F., Real F.J. and García P.A. (1994). Behaviour of an anaerobic/aerobic pilot scale fluidized bed for the simultaneous removal of carbon and nitrogen. *Water Sci. Tech*, 29 (10-11). pp. 339-346.
83. Pruden A., M. Sedran, M. Suidan and A. Venosa (2003). Biodegradation of MTBE and BTEX in an aerobic fluidized bed reactor. *Water Sci. Tech*, 47. pp. 123-128.
84. Puhakka J.A. and J.H. Langwaldt (2000). Biotechnology for Today's Environmental Problems. (in Finnish), *Kemia-Kemi*, 27. pp. 224-229.
85. Puhakka J.A. and E.S. Melin (1998). Chlorophenol-contaminated groundwater bioremediation at low temperatures. En: Meyers, R.E. (ED.), Encyclopedia of environmental analysis and remediation. John Wiley, pp. 1111–1120.
86. Puhakka J.A., E.S. Melin, K.T. Järvinen, P.M. Koro, J.A. Rintala, P. Hartikainen, W.K. Shieh and J.F. Ferguson (1995). Fluidized-Bed biofilms chlorophenol mineralization. *Water Sci. Tech*, 341. pp. 227-235.
87. Rabus R. and Heider J. (1998). Initial reactions of anaerobic metabolism of alkylbenzenes in denitrifying and sulfate-reducing bacteria. *Arch Microbiol* 170. pp. 377–384.
88. Rabus R. and Widdel F. (1995). Anaerobic degradation of ethylbenzene and other aromatic hydrocarbons by new denitrifying bacteria. *Arch Microbiol* 163. pp. 96–103.
89. Ramírez-Camperos E., Moeller-Chavez G. y Mijaylova-Nacheva P. (2000). Remoción de compuestos orgánicos xenobióticos de aguas residuales y lodos por medio de oxidación biológica aerobia: Cinética y modelación. IMTA.
90. Ramírez C.E., Sandoval Y.L., Garzón Z.M., Moeller C., Mijaylova N., Gómez N., Cardozo V., Escalante E., García R., Martínez R., Pérez S., Bandala G. y Granados P. (2002). Estudio de pretratabilidad de las aguas residuales del complejo Pajaritos en los complejos Petroquímicos de Cangrejera y Morelos. México.
91. Reinhard M., Shang S., Kitanidis P.K., Orwin E., Hopkins G.D. and LeBron C.A. (1997). In Situ biotransformation under Enhanced nitrate- and sulfate-reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.* p. 31:28.

92. Ribeiro R., S.C. Pinho, D.A. Souza, E. Foresti and M. Zalut (2004). Feasibility of benzene degradation in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). Proceedings of 10th Congress on Anaerobic Digestion. IWA. 29 Aug – 2 Sep. Montreal, Canada. 1981-1984.
93. Ro K.S., Babcock R.W. and Stenstrom M.K. (1997). Demonstration of Bioaugmentation in a Fluidized-Bed Process Treating 1-Naphthylamine. *Water Environment Research*, 31. pp. 1687.
94. Saravanane R., V. Murugaiyan, M.A. Sivasankaran and R. Sivacoumar (2004). Anaerobic treatment and co-digester for recalcitrant compounds recovery and reuse of secondary pharmaceutical sludge in a fluidized bed reactor. Proceedings of 10th Congress on Anaerobic Digestion. IWA. 29 Aug – 2 Sep. Montreal, Canada.
95. Shieh W.K., Sutton P.M. and Kos P. (1981). Predicting reactor biomass concentration in a fluidized system. *Journal WPCF*, 53 (11). pp. 1574-1584.
96. Schnitzer M. and S. U. Khan (1978). Soil Organic Matter Developments in Soil Science 8. Elsevier.
97. Shim H. and S.T. Yang (1999). Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by a culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor. *J. Biotech*, 67. pp. 99– 112.
98. Song-Bae Kim (2005). Contaminant transport and biodegradation in saturated porous media: model development and simulation. Hydrological processes. 19, pp. 4069-4079.
99. Spormann A.M. and Beller, H. R. (1997). Anaerobic activation of toluene and o-xylene by addition to fumarate in denitrifying strain T. *J. Bacteriol.* 179. pp. 670-676.
100. Stainer R.Y., et al. (1989). Microbial World. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 292.
101. Stergar V., Zagorc-Koncan J. and Zgajnar-Gotvanj A. (2003). Laboratory scale and pilot plant study on treatment of toxic wastewater from the petrochemical industry by UASB reactors. *Water Sci. Tech*, 48(8). pp. 97-102.
102. Stover Enos L. and Don F. Kincannon (1983). Biological treatability of specific organic compounds found in chemical industry wastewaters. *Journal WPCF*, Vol. 55, No.5.
103. Sutton, P.M. and P.N. Mishra (1994). Activated carbon based biological Fluidized beds for contaminated water and wastewater treatment: a state of the art review. *Water Sci. Tech*, 29 (10 -11). pp. 309-317.
104. Tomasini-Ortiz A., Ramírez-Camperos E., Garzón-Zúñiga M., Mijaylova- Nacheva P., Gómez-Navarrete A. y Figueroa-Brito R. (2004). Evaluación de microorganismos efectivos (1^a etapa). PROYECTO TC - 0401.5. IMTA.
105. Turan M. (2000). Mechanisms of Biofilm Detachment in an Anaerobic Fluidized Bed Reactor. *Environ. Technol*, 21. pp. 177-183.
106. Turan M. and Ozturk I. (1996). Longitudinal Dispersion and Biomass Hold-Up of Anaerobic Fluidized Bed Reactors. *Water Sci. Technol*, 34. pp 461-468.
107. Vainberg S., Togna P.A., Sutton M.P. (2002). Treatment of MTBE-contaminated water in fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Engineering*, 128(9). pp. 842-851
108. Van der Hoek, J.P. Urlings, L.G.C.M. and Grobber, C.M. (1989). Biological removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and phenolic compounds from heavily contaminated ground water and soil. *Environ. Technol. Lett*, 10. pp. 185-194.
109. Villatoro-Monzón W.R., A.M Mesta-Howard and E. Razo-Flores (2003). Anaerobic biodegradation of BTEX using Mn(IV) and Fe(III) as alternative electron acceptors. *Water Sci. Tech*, 48. pp. 125-131.

110. Vogel T.M., and D. Grbic-Galic (1986). Incorporation of Oxygen from Water into Toluene and Benzene During Anaerobic Fermentative Transformation. *Applied and Environmental Microbiology*, 52. pp. 200-202.
111. Webster T.S., J.S. Devinny, E.M. Torres and S.S. Basrai (1997). Microbial ecosystems in compost and granular activated carbon biofilters. *Biotech. Bioeng*, 53. pp. 296-303.
112. Wen Chin Yang. Editor (1999). Fluidization, solids handling and processing. Notes Publications. New Jersey.
113. Wilson S. and K. Jones (1993). Bioremediation of Soil Contaminated with Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Environmental Pollution*, 81. pp. 229-249.
114. Wilson G.J., Khodadoust A.P. and Suidan M.T. (1997). Anaerobic/aerobic biodegradation of pentachlorophenol using GAC fluidized-bed reactors: Optimization of the empty bed contact time. *Water Environment Research*. 36. pp. 107.
115. Xiaoming Zhang and L. Y. Young (1997). Carboxylation as an Initial Reaction in the Anaerobic Metabolism of Naphthalene and Phenanthrene by Sulfidogenic Consortia. *Appl Environ Microbiol*, 63. pp. 4759-4764.
116. Yoda M., Hattori M. and Miyaji. Y. (1985). Treatment Of Municipal Wastewater By Anaerobic Fluidized Bed: Behaviour Of Organic Suspended Solids In Anaerobic Reactor. *Proceedings of the Seminary/Workshop: Anaerobic Treatment of Sewage*, Univ. of Massachusetts. pp. 161-196.
117. Zhang X. and L.Y. Young (1997). Carboxylation as an Initial Reaction in the Anaerobic Metabolism of Naphthalene and Phenanthrene by Sulfidogenic Consortia. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(12). pp. 4759-4764.
118. Zengler K., Heider J., Rossello'-Mora R. and Widdel F. (1999) Phototrophic utilization of toluene under anoxic conditions by a new strain of *Blastochloris sulfoviridis*. *Arch Microbiol*, 172 .pp. 204–212.
119. Zitomer D. H. and Speece R. E. (1993). Sequential environments for enhanced biotransformation of aqueous contaminants. *Environmental Science and Technology*, 27(2). pp. 227-244.

A9
ANEXO 1

CÁLCULO PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE

1. Técnica para determinar el peso específico real del CAG

1. Secar la muestra del medio filtrante que se quiere analizar durante 24 h a $103\pm 3^{\circ}\text{C}$
2. Pesar cuidadosamente una muestra de 39 g y colocarla en un vaso de precipitados de 500 mL (P1)
3. Añadir agua destilada hasta cubrir la muestra y hervir de 5 a 10 min, a fin de expulsar el aire
4. Pesar un matraz desecado de 250 mL (P2)
5. Enfriar y llevar la muestra a ese matraz. Completar con agua destilada hasta la marca
6. Pesar el agua más el matraz más la muestra del CAG (P3)

Cálculo

Peso del material seco = P1 (39 g)

Peso muestra + agua = P4 = P3-P2 (477.5-215.1), g

Volumen del agua = $V_a = P4 - P1$ (262.4-39)

Volumen de la muestra = $V_m = 250 - V_a$ (250-223.4)

Peso específico real = $P1/V_m$ (g/cm^3)

$$\text{Peso específico real} = 39/26.6 = 1.46 \text{ g}/\text{cm}^3$$

2. Técnica para determinar el peso específico aparente del CAG

La muestra se lava y se seca a $103\pm 3^{\circ}\text{C}$. Se enfría la muestra y se pesa (P1). La muestra se introduce en una probeta graduada, se agita y se deja la muestra asentar en su forma natural. Si es necesario se dan dos pequeños golpes en el fondo para que el material se asiente. Se lee el volumen de la muestra en la probeta (V_{m1}).

El peso específico aparente = $P1/ Vm1$

El peso específico aparente = $39/101 = 0.386$ g

3. Técnica para determinar la porosidad del reactor empacado

1. La muestra se lava y se seca a $103\pm 3^\circ\text{C}$. Se enfría la muestra y se pesa (P1).
2. Colocar 39 g de CAG en una probeta de 250 mL y llenarlo hasta la mitad con agua destilada
3. Agitar a fin de extraer el aire
4. Si el agua esta turbia, decantar repetidamente hasta que se clarifique
5. Llenar la probeta completamente con agua destilada y colocarle un tapón de goma de modo que no quede burbujas de aire adentro
6. Rotar el tubo rápidamente 180°
7. Cuando el CAG se sedimente en el fondo de la probeta, rotarlo de nuevo rápidamente 180° y colocarlo en un soporte a fin de que permanezca verticalmente y sin perturbaciones
8. Marcar en la probeta con un plumón, el borde superior del CAG ($Vm2$)
9. Quitar el CAG y el agua de la probeta
10. Añadir agua destilada hasta la marca que se hizo en la probeta y medir este volumen en la probeta

La porosidad en porcentaje será igual a:

$$P = (\text{Volumen de vacíos}/\text{Volumen de la muestra}) * 100$$

1. Volumen seco = $Vs = P1/\text{Peso específico real} = 39/1.46 = 26.71$
2. Volumen de vacíos = $Vv1 = Vm2 - Vs = 116 - 26.71 = 89.3$
3. Porosidad = $(Vv1/Vm2) * 100 = (89.3/116) * 100$

Porosidad = 77 %

Los resultados presentados en la caracterización del soporte es un promedio de 3 de mediciones realizadas.

ADSORCIÓN EN EL SOPORTE

1. Capacidad de adsorción del CAG a los BTX y naftaleno

Se determinó la cantidad de compuesto adsorbido, X, con la siguiente ecuación

$$X = C_o \cdot V - C \cdot V$$

Donde:

X = Cantidad de compuesto adsorbido, en mg

C_o = Concentración del compuesto antes de estar en contacto con el CAG, en mg/L

C = Concentración del compuesto después de un tiempo de contacto con el CAG (23.2 h), en mg/L

V = Volumen de la muestra, en este caso es el volumen útil del reactor (4.2 L), en L

Para determinar la cantidad del compuesto adsorbido por unidad de peso del CAG en la columna (X/M, en mg/g), la cantidad del compuesto adsorbido fue dividida entre el peso del CAG en la columna (M = 378.5 g)

Compuesto	C_o	C	X	M	X/M
Benceno	15	0.2	62.16	378.5	0.16422721
Tolueno	15	0.02	62.916	378.5	0.16622457
m,p xileno	13	0.006	54.5748	378.5	0.14418705
Naftaleno	27	0.035	113.253	378.5	0.29921532

2. Cálculo de la capacidad de adsorción del efluente industrial en el soporte

Tiempo (h)	Influente (Co)	Efluente (C)	$\ln(C/(Co-C))$
0		0	-
24	4720	523,63	-
48	4720	600	-1,92667879
72	4720	2540,2	0,15300969
120	4720	3453,9	1,00356272
144	4720	4000	1,71479843
168	4720	4523,5	3,13637888

La velocidad de alimentación de soluto por centímetro cuadrado de la sección transversal del lecho es

$$F_A = \frac{Q_{\text{alimentación}} * DQO_{\text{inicial}}}{(\pi * r^2)}$$

Donde:

$$\pi = 3.1416$$

$$r = \text{radio del lecho} = 2.8 \text{ cm}$$

$$Q_{\text{alimentación}} = 10 \text{ L/d} = 416.66 \text{ cm}^3$$

$$DQO_{\text{inicial}} = 4,700 \text{ mg/L} = 0.0047 \text{ g/cm}^3$$

$$F_A = (416.66 * 0.0047) / 8.8$$

$$F_A = 0.222 \text{ g/cm}^2\text{-h}$$

La masa de carbón por unidad de área de la sección transversal es

$$M = \text{Altura del lecho fluidizado} * \text{Densidad del lecho fluidizado}$$

Donde:

$$\text{Altura del lecho fluidizado} = 45 \text{ cm}$$

$$\text{Densidad del CAG fluidizado} = 1.119 \text{ g/cm}^3$$

$$M = 45 * 1.119$$

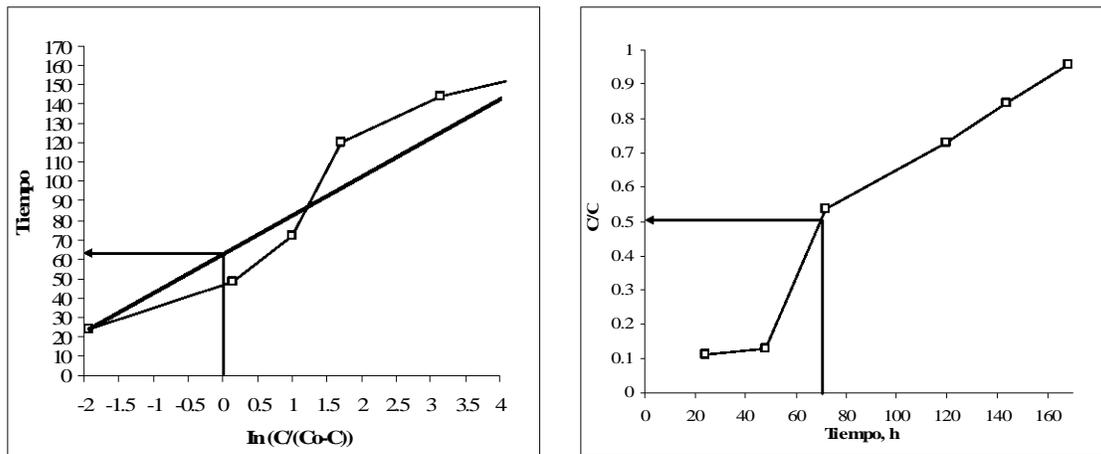
$$M = 50.35 \text{ g/cm}^2$$

La cantidad adsorbida hasta el punto de ruptura es

$$W = \frac{F_A * \text{Tiempo del punto de ruptura}}{M}$$

$$W = \frac{0.222 * 64 \text{ h}}{50.35}$$

$$W = 0.282 \text{ g DQO/g carbon}$$



El tiempo de ruptura fue calculado al integrar gráficamente $1 - C/Co \, dt$ y es obtenida cuando $\ln(C/(Co-C))$ es cero, ya que por definición, el punto de ruptura es el tiempo de adsorción cuando C es la mitad de Co (By y Cheng, 2000). Con la condición anterior $C/Co=0.5$ se obtiene que el punto de ruptura es de 70 h. Por lo que el modelo propuesto por By y Cheng (2000) es aceptado, ya que con el modelo se obtuvo un tiempo de ruptura de 64 h.

PRODUCCIÓN DE METANO

1. Cantidad de metano por DQO removida

La DQO del metano es la cantidad de oxígeno necesario para oxidar el metano a dióxido de carbono y agua.



La DQO por mol de metano es $2(32 \text{ g O}_2/\text{mol}) = 64 \text{ g O}_2/\text{mol CH}_4$

$\text{Vol.}_{\text{metano}} = \text{Volumen biogás} \times \text{Concentración de metano } (Y_{\text{CH}_4})$

$\text{Vol.}_{\text{metano}} = 46 \text{ mL} \times 0.6 = 27.6 \text{ mL CH}_4$

$\text{mL CH}_4/\text{g DQO removida} = (\text{Vol. de CH}_4)/ (64 \text{ g DQO/mol CH}_4)$

$\text{mL CH}_4/\text{g DQO removida} = 27.6/ 64 = 0.43 \text{ mL CH}_4/\text{g DQO removida}$

2. Cálculo usado para estimar la producción total de metano de acuerdo a la Ley de Henry.

La producción de biogás en un periodo de un día fue de 1104 mL con un promedio de 46 mL/h. Durante un periodo de 24 h el reactor fue alimentado con 10 L/d de agua residual de la petroquímica

El primer volumen del gas a 34°C fue convertido a 25°C utilizando la ley del gas ideal

$$P \times V = n \times R \times T \quad \Rightarrow \quad n = \frac{P \times V}{R \times T}$$

$$n_1 = n_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{P_1 \times V_1}{R \times T_1} = \frac{P_2 \times V_2}{R \times T_2} \quad \Rightarrow \quad V_2 = \frac{V_1 \times T_2}{T_1}$$

$$V_2 = 1104 \text{ mL} \times (25 + 273.15 \text{ °K}) / (34 + 273.15 \text{ °K}) = 1071.6 \text{ mL}$$

Considerando que el biogás obtenido en el RANLF tiene una concentración de CH₄ del 60% (Metcalf & Eddy 2003).

Por lo tanto el volumen de metano producido es

$$\text{Vol.}_{\text{metano}} = V_2 * \text{Concentración de metano } (Y_{\text{CH}_4})$$

$$\text{Vol.}_{\text{metano}} = 1071.6 \text{ mL} * 0.6 = 643 \text{ mL}$$

El volumen de agua residual de alimentación para el RANLF en un periodo de 1 d.

$$\text{Volumen de agua} = Q_{\text{agua}} \times t = 10 \text{ L/d} \times 1 \text{ d} = 10 \text{ L}$$

$$\text{Por lo tanto la producción de metano observado es} = \text{Vol.}_{\text{metano}} / Q_{\text{agua}}$$

$$= 64.3 \text{ mL CH}_4/\text{L de agua residual}$$

Para estimar la cantidad de metano disuelto en el efluente del RANLF, este fue asumido que el líquido fue saturado con CH₄. La concentración de metano fue calculado con la ley de Henry.

Metcalf & Eddy (2003) propusieron la siguiente ecuación para estimar la constante de Henry

$$\text{Log}_{10}(H) = \left(\frac{-A}{T} + B \right)$$

Donde:

H = constante de Henry a T°K

A= Constante empírica para el metano tomada de la cantidad de cambio de entalpía (A= 675.749)

B= Constante empírica. Para el metano B = 6.88

$$T = 34 + 273.15 = 307.15 \text{ °K}$$

Despejando el Log₁₀ nos queda

$$H = 10^{\left(\frac{-A}{T} + B \right)} \quad \Rightarrow \quad H = 10^{\left(\frac{-675.74}{307.15} + 6.88 \right)}$$

Por lo tanto la constante de Henry (H)= 47,863 atm

La fracción molar del metano en la fase líquida es

$$X_{CH_4} = Y_{CH_4}/H = 0.6 / 47,863 = 1.25 \cdot 10^{-5}$$

La fracción molar del metano en la fase líquida esta definida por

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + n_{H_2O}}$$

Un litro de agua contiene 55.6 moles. Por lo tanto el número de moles del gas disuelto en un litro de agua es mucho menor que el numero de moles en el agua

$$n_{CH_4} = X_{CH_4} (n_{H_2O}) = 1.25 \cdot 10^{-5} * 55.6 = 6.96 \cdot 10^{-4} \text{ mol CH}_4/\text{L}$$

El volumen ocupado por el metano disuelto en la fase líquida puede ser calculado por la ley de gas ideal

$$V = nRT/P = \frac{(6.96 \cdot 10^{-4} \text{ mol CH}_4/\text{L})(0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K})(25+273.15\text{K})}{1 \text{ atm}} * 1000 \text{ mL/L}$$

Por lo tanto el volumen de metano disuelto en el agua a una temperatura de 25 °C a 1 atmósfera fue de 17.04 mL CH₄/L

Finalmente el volumen total de metano producido por un litro de agua residual en el RANLF fue

$$V_{\text{total}} = V_{\text{observado}} + V_{\text{disuelto}}$$

$$V_{\text{total}} = 64.3 \text{ mL} + 17.04 \text{ mL} = 81.34 \text{ mL CH}_4/\text{L} \text{ a } 25^\circ\text{C y } 1 \text{ atm}$$

ANEXO 2

1. Resultados analíticos de la operación del reactor anaerobio y aerobio en régimen batch en la aclimatación de la biomasa a los compuestos aromáticos

Ciclos	DQO (mg/L)			COT (mg/L)			Potencial redox (mV)		Oxígeno disuelto (mg/L)		pH			Alcalinidad total (mg CaCO ₃ /L)	
	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF
1	753,03	694,25	63,11	-	-	-					7,5	6,86	7,46		
2	760,06	473,28	57,22	-	-	-	45	100	0,87	2,5	7,52	6,89	7,3	82,4	80,34
3	871,52	442,47	32,34	-	-	-	76	100	1,69	3,13	7,48	6,94	7,72	72,1	80,34
4	791	489,46	54,19	-	-	-	96	102	0,6	3,61	7,54	6,85	7,2	72,1	97,85
5	780,5	500,1	50,16	-	-	-	95	116	2,45	2,34	7,54	6,8	7,57	72,1	97,85
6	750,2	511	114,3	168,5	134,1	11,93	94	103	0,96	2,8	7,55	6,62	7,54	72	87,55
7	742,25	433,99	148,6	167	118,1	28,87	110	104	1,5	2,55	7,65	6,65	7,4	79,31	84,46
8	700,43	384,4	50,91	162	105,7	36,53	114	105	1,46	2,62	7,54	6,74	7,64	72,1	82,7
9	746,87	292,29	32,58	168,02	94,3	19,5	98	104	1,24	2,68	7,53	6,57	7,56	72,1	87,55
10	773,96	301,76	80,21	160	98,2	25,2	92	110	2,42	3,28	7,63	6,5	7,55	73,1	72,1
11	771,4	298,62	119,91	171	93,1	30,56	20,5	103	1,42	2,3	7,56	6,46	7,63	72,1	61,8
12	779,03	315,38	127,42	169,3	53,07	24,96	21,8	80	0,68	2,73	7,6	6,29	7,66	72,2	61,8
13	778,5	198,96	7,49	165,6	49,16	8,08	20,4	47	0,9	2,82	7	6,06	7,25	72,1	47,38
14	772,71	126,68	8,68	168,75	81,02	9,12	30	64	0,71	2,4	7,5	5,76	7,65	72,3	48,41
15	760,2	150,7	21,2	170,62	46,26	22,42	22	30	0,73	3,46	7,47	5,92	7,88	72,1	70,04
16	770,08	154,87	7,2	169,04	61,01	0	21	40	0,6	4,2	7,46	6,03	7,88	72,1	92,7
17	778,2	163,55	4,2	169,14	65,42	0	15,2	100	0,5	3,8	7,69	6,29	7,89	72,1	93,73
18	733,7	22,43	3,48	168,7	10,89	1,26	-7	80	0,2	4,13	7,53	6,3	7,94	72,1	124,63
19	769,02	13,02	2,35	168,45	8,24	1	-42	90	0,1	3,66	7,53	6,3	7,95	72,1	98,88
20	775,49	18,1	4,01	167,58	15,7	3,37	-33	75	0,1	4,2	7,5	6,52	7,9	73,1	96,82
21	760,9	11,84	2,2	168,6	11,38	3,84	-46	83	0,08	4,32	7,49	6,78	8,14	72,1	108,15
22	770,4	29,89	5,12	171	11,58	2,54	-92	82	0,09	4,53	7,5	6,4	7,9	72,1	90,64
23	781,01	30,65	5,22	182,01	14,31	2,26	-111	85	0,1	4,59	7,6	6,25	7,81	72,1	83,43
24	772,3	43,48	10,1	185,3	12,88	6,864	-150	85	0,05	4,59	7,73	6,33	7,75	73,1	123,6
25	808,6	48,18	12,01	191,2	11,2	3,01	-154	116	0,02	3,94	7,46	6,22	7,97	72,1	131,84
26	780	50,91	10,79	179,9	13,63	1,97	-158	77	0	4,34	7,69	6,45	8,51	73,1	123,6

Ciclos	DQO (mg/L)			COT (mg/L)			Potencial redox (mV)		Oxígeno disuelto (mg/L)		pH			Alcalinidad total (mg CaCO ₃ /L)	
	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF
27	775,6	49,05	11	187,4	11,9	2,82	-168	69	0,01	3,98	7,45	6,36	7,9	73,1	118,45
28	Cinética de remoción (periodo A)														
29	1499,1	93	0	363,1	31,92	0	-152	67	0,05	4,08	7,43	6,2	8,41	66,95	115,36
30	1502,2	96	0	370	45,66	0	-187	37	0,02	3,96	7,45	6,2	7,95	66,95	162,74
31	1510	153,03	0	372,2	52,09	0	-211	36	0,01	4,2	7,37	5,95	8,24	66,95	126,69
32	1495,5	80,39	0	361,45	18,93	0	-209	52	0	3,46	7,36	6,2	8,52	66,95	122,57
33	1496,2	13,5	0	365,01	13	0	-195	66	0,03	3,94	7,4	6,2	7,72	66,95	133,9
34	1494	13,76	0	360,73	12,1	0	-236	44	0	3,79	7,36	5,85	7,78	69,01	139,05
35	1500	16,11	0	363,56	14,31	0	-227	50	0	4,02	7,4	6,17	7,6	66,95	114,33
36	1501	16,42	0	365,61	8,7	0	-236	62	0	3,47	7,37	6,23	8	69,01	124,63
37	1500,12	6,71	0	362,87	2,13	0	-236	70	0	4,75	7,4	6,24	7,93	66,95	133,9
38	1480	6,5	0	363,1	1,89	0	-210	80	0	3,7	7,4	6,26	7,59	69,01	159,65
39	1485	5,1	0	-	-	-	-245	72	0	4,4	7,4	6,12	7,47	66,95	140,08
40	1483,9	3,07	0	-	-	-	-225	67	0	4,32	7,4	6,22	7,4	69,01	149,55
41	1492,1	3,36	0	-	-	-	-244	75	0	4,44	7,37	6,13	7,5	66,95	183,34
42	Cinética de remoción (Periodo B)														

Periodo A

Periodo B

2. Resultados analíticos de la operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado para la remoción del benceno, tolueno, *m-p* xilenos y naftaleno en los tres grados de fluidización

Días	DQO (mg/L)			COT (mg/L)			Potencial redox (mV)		Oxígeno disuelto (mg/L)		pH			Alcalinidad total (mg CaCO ₃ /L)	
	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF
1	1559,5	176,88	110,52	-	-	-	-150	70	0,01	3,71	7,57	6,47	7,54	66,95	113,3
3	1562,5	176,89	87,74	320,3	16,74	0	-164	102	0,02	3,33	7,41	6,1	7,83	66,95	92,7
5	1952,6875	205,61	87,74	315,1	49,29	0	-179	86	0	4,02	7,39	6,21	7,88	66,95	120,51
7	1937,5	140,73	60,99	330,56	18,38	0	-189	95	0	3,67	7,39	6,15	8,04	66,95	119,48
9	1686,4375	127,86	70,05	360,12	16,08	0	-171	80	0	3,65	7,3	6,26	8,05	66,95	129,78
10	1782,625	174,91	80,92	350,12	3,73	0	-176	96	0	3,8	7,4	6,28	7,78	69,01	139,05
12	1790,25	167,5	76,85	345,6	6,7	0	-80	94	0,01	3,82	7,5	6,27	8,02	66,95	144,2
14	1915,5	60,23	20,4	336,7	2,55	-	-50	95	0	3,87	7,32	6,19	7,8	69,01	139,05
15	1891	54,06	15,97	-	-	-	-70	99	0	4,35	7,39	6,15	7,97	66,95	128,75
16	1697	71,88	11,78	354,02	13,46	0	-40	123	0,02	3,97	7,44	6,44	8,2	72,1	115,36
17	1687,5	85,59	17,48	353,02	10,7	0	-154	131	0	4,08	7,46	6,38	8,23	66,95	101,97
19	1683,35	104,15	19,21	-	-	-	-188	69	0	3,75	7,73	6,34	8,12	72,1	92,7
21	1937,5	105,88	14,51	340,1	11,05	0	-180	103	0	3,88	7,73	6,35	7,93	72,1	114,33
23	1846,8	85,82	23,7	-	-	-	-175	41	0	3,8	7,43	6,48	7,52	73,1	118,45
25	1912,5	100	41,5	-	-	-	-180	106	0	4,02	7,4	6,61	7,96	73,1	120,51
27	1988	125,2	45,96	359,1	9,76	0	-150	90	0	4,21	7,46	6,49	7,8	69,01	118,14
29	1975,0375	133,12	43,73	355,1	9,75	0	-157	125	0	4,49	7,5	6,5	7,9	66,95	121,54
30	2272,725	40,2	11,2	-	-	-	-130	104	0	3,71	7,77	6,66	8,1	66,95	140,08
31	2175,25	43,6	8,45	-	-	-	-140	110	0	3,8	7,7	6,6	8,12	66,95	139,05
33	1803,5	36,56	5,73	-	-	-	-133	129	0	3,6	7,65	6,6	8,21	66,95	111,24
35	1757,375	30,12	3,89	320,12	14,56	4,52	-173	135	0	3,58	7,6	6,58	8,01	66,95	114,33
37	2042,4375	0	0	-	-	-	-150	124	0	3,58	7,54	6,5	7,96	66,95	108,15
39	1833,75	1,63	0	-	-	-	-117	133	0	3,45	7,54	6,41	7,89	69,01	108,15
40	1924,1875	25,77	7,32	-	-	-	-67	124	0	3,45	7,64	6,41	7,87	66,95	113,3
41	1937,125	0,19	0	-	-	-	-96	136	0	3,87	7,62	6,42	7,86	69,01	105,06
43	2120,375	19,94	0,44	-	-	-	-149	139	0	3,72	7,58	6,41	7,95	66,95	104,55
45	2976,5625	50,91	12,02	348,92	16,35	6,37	-100	130	0	3,9	7,6	6,45	7,9	72,1	110,3

Días	DQO (mg/L)			COT (mg/L)			Potencial redox (mV)		Oxígeno disuelto (mg/L)		pH			Alcalinidad total (mg CaCO ₃ /L)	
	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF
47	2134	25,15	5,2	-	-	-	-105	139	0	4,06	7,6	6,44	8	66,95	105,06
49	2070,875	25,15	5,8	360,14	8,85	1,8	-132	139	0	3,63	7,4	6,54	8	72,1	103
51	1824,5	25,77	5,59	-	-	-	-160	141	0	3,56	7,41	6,52	8,19	72,1	106,09
53	2002,875	13,81	4,35	336,7	5,48	1,66	-160	137	0	3,86	7,4	6,58	7,95	73,1	113,3
54	2646	9,8	0	-	-	-	-170	128	0	4,01	7,45	6,53	7,91	66,95	110,03
56	2519,125	20,56	15,56	-	-	-	-180	126	0	3,6	7,41	6,51	7,95	66,95	103,01
57	2051,125	13,95	9,8	363,1	0	0	-204	125	0	4,1	7,25	6,51	7,93	66,95	103
58	2138,725	15,99	10,46	370	0	0	-175	134	0	4,17	7,35	6,42	8,04	69,01	106,09
59	2437,375	8,32	1,87	372,2	25,21	0	-180	121	0	3,44	7,43	6,52	7,91	69,01	109,18
61	2206	9,55	0	361,45	2,06	0	-162	128	0	3,5	7,4	5,91	7,7	66,95	103
62	2688,75	60,2	0	-	-	-	-190	135	0	3,8	7,32	5,93	7,69	66,95	98,56
63	2520,7	54,79	0	355,4	10,49	0	-191	143	0	4,02	7,35	5,88	7,72	69,01	95,79
65	2602,6875	46,2	21,44	350,23	6,93	0	-244	144	0	3,95	7,16	6,7	7,99	62,31	242,05
66	2243	45,33	12,39	358,06	4,33	0	-327	136	0	4	7,87	6,63	8,23	73,1	240
67	2864,5	69,48	11,18	360,73	10,43	0	-301	154	0	4,08	7,63	6,61	8,22	72,56	194,67
68	2259,125	150,45	54,62	363,56	27,56	3,24	-268	159	0	3,81	7,7	6,68	8,13	73,01	195,7
71	1825,625	45,07	15,49	340,54	0	0	-300	134	0	3,85	7,89	6,61	8	74,46	157,59
72	1825,75	46,2	32,89	362,87	6,68	5,53	-132	124	0	3,88	7,79	6,56	7,9	72,56	160,68
74	2096,875	41	25,63	363,1	6,89	3,17	-250	126	0	3,61	7,79	6,56	7,96	74,46	124,63
76	2043,625	57,97	30	-	-	-	-226	115	0	3,5	7,88	6,75	8,01	73,1	132,87

30% de fluidización
40% de fluidización
50% de fluidización

3. Resultados analíticos de la operación del sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado en el tratamiento del efluente petroquímico

Días	DQO (mg/L)			COT (mg/L)			Potencial redox (mV)		Oxígeno disuelto (mg/L)		pH			Temperatura (°C)		Carga orgánica aplicada al sistema (KgDQO/m ³ -d)
	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	
1	2100	684,9	160,56				-261	126	0	3,5	7,2	6,01	7,7	14,2	34,5	18,94697273
2	2150,23	234,4	0	-	-	-	-301	107	0	4,03	7,3	7,1	8,07	15	34,4	19,40016627
4	2120,47	236,63	15,26	512,6	53,33	2,17	-309	73	0	2,77	7,4	6,63	7,89	12	33,9	19,1316606
6	2181,1	344,59	20,23	480,1	56,89	2,9	-308	90	0	2,82	7,33	6,66	7,9	13	30	19,67868677
8	2291,25	301,76	27,67	-	28,62	16,39	-288	112	0	3,67	7,27	6,75	8,15	15	33,3	20,6725006
10	2400,2	356,4	33,57	520	23,71	18,97	-300	106	0	3,4	7,2	6,87	7,9	12,1	33,2	21,65548759
12	2369,5	365	34,6	-	49,42	3,12	-298	101	0	3,21	7,15	6,9	7,85	14,3	34	21,3785009
13	4768,25	516,45	322,93	-	67,13	65,13	-280	75	0	3	7,4	5,88	7,43	12,6	34,2	43,02090605
14	4668,5	598,54	92,26	-	69,08	13,75	-294	50	0	3,48	7,25	6,12	7,65	13,9	34,6	42,12092485
15	4756,2	684,84	78,76	-	78,44	19,08	-240	65	0	2,54	7,23	6,84	8,04	14,6	31,5	42,91218652
17	4687,7	812,98	119	702,3	133	18,58	-217	63	0	3,19	7,36	6,58	7,8	15,7	31,8	42,29415431
19	4687,7	789,95	143,89	723,1	140,8	29	-260	65	0	2,84	7,34	6,63	8,03	16,5	33,8	42,29415431
21	5039,95	614,88	138,44	710	120,2	23,56	-210	79	0	2,24	7,3	7,04	7,28	11,01	32,6	45,47228343
23	4652,4	678,89	126,19	-	135,2	23,97	-292	80	0	2,1	7,44	6,91	7,74	12,3	34,8	41,97566472
25	4678,45	739,935	125,815	706,78	158,8	19,15	-300	79	0	3,4	7,4	6,03	8,05	14,8	31,8	42,21069741
26	4754,01	627,51	103,53	-	114,1	22,99	-269	67	0	3,15	7,4	6,52	7,17	13,2	32,5	42,89242753
27	4746,55	570,58	126,26	-	80,3	22,35	-295	50	0	2,14	7,21	6,78	7,07	11,2	33,5	42,82512067
29	4695,7	657,39	125,16	-	102,8	17,87	-227	34	0	2,11	7,23	6,42	6,93	13,36	33,2	42,36633326
31	4812,36	410,71	109,35	-	99,53	14,5	-407	60	0	2,05	7,25	6,99	7,45	12	34,2	43,4188827
33	5266,5	328,99	97,21	-	60,52	13,39	-334	43	0	2,5	7,3	7,12	7,35	15,1	36,9	47,51630089
34	5126,23	316,24	104,76	-	64,13	16,07	-314	61	0	2,74	7,35	6,9	7,3	11,3	35	46,25073334
36	45675	658,47	74,31	-	137,2	16,64	-13	72	0	2,12	7,2	8,91	7,57	12	35,8	412,0966568
38	42146,25	790,58	156,03	-	167,7	34,98	-28	88	0	2,06	7,32	7,37	7,29	11	33,8	380,2589759
40	46070,5	960,2	142,04	-	205,2	32,84	-245	98	0	2,06	7,11	7,12	7,35	12,6	33	415,6650034
41	5356	945,96	287,76	715,4	114,4	63,97	-10	76	0	2,19	7,03	6,4	7,05	13	26,9	48,32380283
43	5392,72	692,88	170,14	-	61,79	40,03	-212	58	0	2,28	7,19	6,72	7,03	13,5	26,7	48,65510418

Días	DQO (mg/L)			COT (mg/L)			Potencial redox (mV)		Oxígeno disuelto (mg/L)		pH			Temperatura (°C)		Carga orgánica aplicada al sistema (KgDQO/m ³ -d)
	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	RAELF	Influyente	RANLF	
45	4703,2	820,41	128,54	707,9	99,47	32,04	-263	74	0	2,46	7,3	7,97	7,2	13,6	25,1	42,43400102
47	4821,32	907,47	108,36	-	43,02	28,15	-260	45	0	2	7,32	8,26	7,31	14,5	24,4	43,49972312
49	4744,7	859,54	93,75	-	130,2	24,79	-250	68	0	2,42	7,2	7,91	7,71	13,5	22,8	42,80842929
51	4850,55	739,93	103,9	-	151	24,52	-215	75	0	2,66	7,4	6,7	7,36	14	22	43,76344694

50% FEA + 50% TA

70% FEA + 30% TA

100% FEA