



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DE UN SISTEMA DE CARBÓN ACTIVADO ASISTIDO
BIOLÓGICAMENTE PARA LA DEPURACIÓN DE AGUA AMARGAS
PRETRATADAS EN UN PROCESO DE DESORCIÓN**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

P R E S E N T A:

I.Q. GLORIA HERNÁNDEZ RAMÍREZ

TUTOR

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: DRA. ORTA LEDESMA MARÍA TERESA

SECRETARIO: MTRA. SILVA MARTÍNEZ ANA ELISA

VOCAL: DR. DURÁN MORENO ALFONSO

1er. SUPLENTE: MIJAYLOVA NACHEVA PETIA

2do. SUPLENTE: GONZÁLEZ BARCELÓ ÓSCAR

Lugar donde se realizó la tesis

Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (*PIQA y QA*), Laboratorio 301, Conjunto E, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM, México D.F.

TUTOR DE TESIS

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

DEDICATORIA

A mis padres por darme siempre un apoyo incondicional y enseñarme que en esta vida todo se logra a base de esfuerzo y dedicación.

A mis hermanos por estar ahí cuando más los he necesitado.

Y para todos aquellos que de alguna forma me han enseñado lo importante que es creer en uno mismo.

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Alfonso Durán Moreno** por darme la oportunidad de trabajar con él, por compartir un poquito de su gran sabiduría y sobre todo por su paciencia.

A la **Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma** y a la **Dra. Petia Mijaylova Nacheva** por sus acertados comentarios durante la realización de este trabajo.

Al **Dr. Oscar González Barceló** y a la **M.I. Ana Elisa Silva Martínez** por su valiosa contribución al presente trabajo.

Al **CONACyT** por el apoyo económico otorgado el cual permitió realizar mis estudios de maestría.

A la **M.I. Rafaela Gutiérrez Lara** por todo el apoyo que me brindó para realizar el trabajo experimental.

A mis compañeros de Laboratorio **Jorge, Aarón, Thalía y Karla** por ayudarme y darme algún consejo sabio.

A mis queridos amigos por el apoyo moral y por organizar eventos para quitar el estrés. Gracias **Juan, Rubí, Alma, Leonel, Víctor, Ady, Sergio A., Marce, Gonzalo, Isabel, Nora** y a todos aquellos que me han brindado su amistad.

Y a **Ángel** por ser un ángel para mí y darme todo su apoyo, paciencia, protección, comprensión y sobre todo Amor.

ÍNDICE GENERAL

Índice general.....	IV
Índice de tablas	IV
Índice de figuras	VI
Resumen	VIII
Introducción	1
Justificación	2
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos	3
Alcances	3
Hipótesis	4
CAPÍTULO 1. Antecedentes	5
1.1. Aguas desfleadas	5
1.1.1. Origen de las aguas desfleadas.....	5
1.1.2. Características del agua desfleada.....	7
1.1.3. Tratamiento del agua desfleada.....	10
1.2. Sistema de carbón activado asistido biológicamente	13
CAPÍTULO 2. Fundamentos teóricos.....	18
2.1. Adsorción	18
2.1.1. Factores que afectan la adsorción sobre carbón activado.....	20
2.1.1.1. Principales parámetros para evaluar el carbón activado.....	21
2.2. Proceso de biodegradación	25
2.2.1. Factores que intervienen en biodegradación.....	26
2.3. Transformaciones biológicas de los contaminantes presentes en el agua desfleada	28

2.3.1.	Oxidación biológica del azufre.....	28
2.3.2.	Transformaciones del nitrógeno.....	32
2.3.2.1.	Nitrificación.....	35
2.3.3.	Biodegradación de hidrocarburos.....	37
2.3.4.	Degradación biológica del fenol.....	40
CAPÍTULO 3. Metodología experimental		45
3.1.	Muestreo y caracterización	46
3.1.1.	Análisis fisicoquímico.....	46
3.1.2.	Análisis cromatográfico.....	47
3.2.	Pruebas de degradación biológica.....	49
3.2.1.	Adaptación de los microorganismos	49
3.2.2.	Selección de biomasa.....	52
3.2.2.1.	Cinéticas de degradación	52
3.3.	Pruebas de adsorción	53
3.3.1.	Selección de carbón activado	53
3.3.2.	Cinéticas de adsorción en condiciones abióticas.....	54
3.3.3.	Isotermas de adsorción.....	55
3.4.	Diseño y construcción del dispositivo experimental.....	56
3.5.	Pruebas preeliminares	60
3.5.1.	Inoculación del carbón activado.....	60
3.5.2.	Arranque y pruebas en la columna de bioadsorción.....	61
CAPÍTULO 4. Resultados y análisis		64
4.1.	Caracterización del agua desfleada.....	64
4.2.2.	Selección de biomasa.....	67
4.2.2.1.	Cinéticas de disminución de DQO.....	67
4.2.2.2.	Cinéticas de disminución de COD.....	69
4.2.2.3.	Cinéticas de disminución de nitrógeno amoniacal.....	71

4.2.2.4.	Cinéticas de disminución de sulfuros.....	73
4.2.2.5.	Porcentajes de remoción de contaminantes.....	74
4.2.2.6.	Incremento de biomasa durante las cinéticas de degradación.....	76
4.3.	Pruebas de adsorción con carbón activado granular	79
4.3.1.	Cinéticas de adsorción con diferente carbón activado	79
4.4.	Pruebas preliminares de bioadsorción en sistema en continuo.....	86
CAPÍTULO 5.	Conclusiones	91
CAPÍTULO 6.	Bibliografía	93
CAPÍTULO 7.	Anexos.....	103
7.1.	Anexo 1. Técnicas utilizadas para la caracterización del agua	103
7.1.1.	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) (NMX-AA-030-SCFI-2001)....	104
7.1.2.	Determinación de sulfuros (NMX-AA-084-1982)	106
7.1.3.	Prueba de carbono organico total (COT)	108
7.1.4.	Determinación de sulfatos (NMX-AA-074-1981).....	108
7.1.5.	Determinación de nitrógeno total Kjeldahl	111
7.1.6.	Determinación de nitrógeno amoniacal	114
7.1.7.	Determinación de nitratos	116
7.2.	Anexo 2. Microscopía electrónica de barrido.....	118
7.3.	Anexo 3. Resultado del análisis BET para el carbón activado	121
7.4.	Anexo 4. Hoja de seguridad del carbón activado CG-700.....	125
7.5.	Anexo 5. Hojas de seguridad de los consorcios comerciales.....	127

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Caracterización de aguas desfleadas para las diferentes refinerías mexicanas.	7
1.2. Análisis de contaminantes específicos en aguas desfleadas	8
1.3. Componentes identificados en aguas desfleadas (Prasad <i>et al</i> , 2004)	9
1.4. Diferentes tratamientos realizados a agua desfleada.	12
1.5. Utilización del sistema de carbón activado asistido biológicamente para el tratamiento de diferentes efluentes.	15
2.1. Oxidación biológica del Sulfuro bajo diferentes sistemas de tratamiento.	30
2.2. Eliminación biológica por diferentes sistemas de compuestos aromáticos.	39
2.3. Oxidación del fenol bajo diferentes sistemas de tratamiento.....	43
3.1. Parámetros fisicoquímicos utilizados en la caracterización del agua.	46
3.2. Condiciones experimentales para el análisis GC/MSD de hidrocarburos aromaticos.....	48
3.3. Nomenclatura utilizada para los diferentes grupos microbianos analizados.	49
3.4. Condiciones de operación de los biorreactores.....	51
3.5. Medio mineral para mantenimiento de bacterias (Lazcano, 2004).....	51
3.6. Carbones activados probados.....	54
3.7. Pruebas para elaboración de isotermas de adsorción	55
3.8. Modelos utilizados de isotermas de adsorción.	56
3.9. Parametros de diseño.....	57
3.10. Desarrollo de las ecuaciones utilizadas para el diseño de la columna de bioadsorción	57
4.1. Caracterización de agua desfleada.	64
4.2. Especies encontradas en el agua desfleada	66
4.3. Valor de las constantes cinéticas de disminución de DQO y ajuste de los datos experimentales al modelo.....	69

4.4. Valores de las constantes cinéticas de remoción de COD y ajuste de los datos experimentales al modelo.....	71
4.5. Valores de las constantes cinéticas de remoción de nitrógeno amoniacal y el ajuste de los datos experimentales al modelo.....	72
4.6. Valores de las constantes cinéticas de remoción de sulfuros y el ajuste de los datos experimentales al modelo.....	74
4.7. Porcentaje de remoción de contaminantes y constantes cinéticas obtenidas por el consocio (E).....	77
4.8. Valores reportados en la literatura de constantes de remoción de los contaminantes analizados.....	78
4.9. Cantidad de materia oxidable (DQO) adsorbida en el carbón y el porcentaje de remoción al equilibrio.....	79
4.10. Características físicas del carbón activado CG-700.....	80
4.11. Datos experimentales obtenidos a diferentes dosis de carbón activado.	83
4.12. Constantes de las isothermas de Freundlich y Langmuir.....	85
4.13. Comparación del agua desfleada con el agua tratada.....	90
7.1. Datos para la curva de calibración de DQO.	105
7.2. Datos utilizados para la curva de calibración de sulfatos.	110
7.3. Selección del volumen de muestra.....	113
7.4. Datos para la curva de calibración de nitratos.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Esquema general para el tratamiento de agua amarga.....	6
1.2. Gradientes de concentración en la superficie de carbón activado colonizado biológicamente. ...	14
2.1. Mecanismo de la adsorción propuesto por Weber y Smith (1987).....	19
2.2. Clasificación de BDDT para las isothermas de adsorción (q representa cantidad de materia adsorbida por unidad de adsorbente; C concentración del adsorbato).....	24
2.3. Ciclo del azufre (Martínez, 2008)	29
2.4. Ciclo de nitrógeno.	33
2.5. Posibles transformaciones de las especies de nitrógeno en un sistema de tratamiento biológico de aguas residuales (Sedlak, 1991).....	34
2.6. Rutas metabólicas para la oxidación de compuestos aromáticos (BTEX) (Estrada, 2006).	38
2.7. Ruta de oxidación biológica del fenol (Barrios <i>et al.</i> , 2006).....	42
3.1. (a) Micro extracción headspace, (b) desorción térmica en cromatógrafo de gases	47
3.2. Metodología para la adaptación de la biomasa establecida por Duran (2001).....	50
3.3. Linearización de datos experimentales para determinación de constantes cinéticas.....	53
3.4. Sistema utilizado para la experimentación para las isothermas.	55
3.5. Arreglo del sistema para fijación de microorganismos en el carbón activado	60
3.6. Diseño de columna de bioadsorción.....	62
3.7. Sistema de tratamiento de agua desflemada.....	63
4.1. Cromatograma del análisis del agua desflemada para identificar la presencia de BTEX.....	65
4.2. Cinéticas de disminución de DQO obtenida por los diferentes consorcios.	67
4.3. Linearización de las cinéticas de degradación.	68
4.4. Cinéticas de remoción de COD por los diferentes consorcios.	69
4.5. Cinéticas linearizadas de remoción de COD	70
4.6. Cinéticas de remoción de nitrógeno amoniacal.	71

4.7. Cinéticas linearizadas de remoción de nitrógeno amoniacal.....	72
4.8. Cinéticas de remoción de sulfuros.	73
4.9. Cinéticas linearizadas de remoción de sulfuros.....	74
4.10. Comparativo de remociones entre los diferentes consorcios.....	75
4.11. Generación de biomasa en SSV durante las cinéticas.	76
4.12. Cinética de adsorción con dosis de 2 g/L de diferentes carbones activados.....	80
4.13. Cinéticas de adsorción de DQO a diferentes dosis de carbón activado.	81
4.14. Porcentajes de remoción de contaminantes por adsorción después de 24 horas.....	82
4.15. Disminución de DQO en el agua desflemada por diferentes dosis de carbón activado.....	83
4.16. Isoterma de adsorción de agua desflemada sobre carbón CG-700 a 25°C.....	84
4.17. Isoterma de Freundlich para el carbón CG-700.....	84
4.18. Isoterma de Langmuir para el carbón CG-700.	85
4.19. Porcentajes de remoción de DQO, COD, nitrógeno amoniacal, sulfuros obtenidos en el sistema de bioadsorción.	86
4.20. Concentración de nitratos durante la operación del sistema.....	87
4.21. Generación de sulfatos durante la operación del sistema.....	88
4.22. Fotografías de la superficie del carbón activado con actividad biológica a los 33 días de la inoculación.	89
7.1. Curva de calibración para DQO.....	106
7.2. Curva de calibración para la determinación de sulfatos.....	111
7.3. Curva de calibración para Nitratos.....	117
7.4. Isoterma BET de adsorción.....	123
7.5. Histograma del volumen de poros en el carbón activado.....	124

RESUMEN

La industria petrolera, siendo la principal fuente de recursos económicos para México, es una industria que consume grandes cantidades de agua para utilizarla dentro de los diferentes procesos tanto de extracción como de refinación del petróleo, generando grandes cantidades de agua residual con altas concentraciones de contaminantes como hidrocarburos, fenoles, compuestos nitrogenados, azufrados, etc., los cuales al no ser tratados correctamente pueden causar daños al medio ambiente si son descargados. Por tal razón es necesario implementar sistemas de tratamiento eficientes para obtener agua con la suficiente calidad para reintegrarla a los procesos propios de esta industria.

En el presente trabajo se planteó la aplicación de un sistema de carbón activado asistido biológicamente (SCAAB) para el tratamiento del efluente de la desorción de las aguas amargas, el cual recibe el nombre de agua desflemada, con el objeto de eliminar el remanente de contaminantes como sulfuros, nitrógeno amoniacal e hidrocarburos. Los SCAAB han presentado buenas eficiencias en el tratamiento de efluentes industriales y para la producción de agua potable. Están basados en la adsorción sobre carbón activado y la degradación biológica, estos fenómenos se presentan simultáneamente debido al crecimiento de microorganismos en la superficie del carbón activado, logrando una biorregeneración de los sitios de adsorción y prolongando con ello el tiempo de servicio del carbón activado.

Para la implementación de este sistema se diseñó y construyó un dispositivo experimental basado en una columna de adsorción donde se promovió el crecimiento de microorganismos. El diseño se realizó con base en las recomendaciones en la literatura y las pruebas preliminares que se realizaron en reactores por lotes, en donde se probaron diferentes consorcios microbianos y diferentes carbonos activados.

La selección del consorcio de microorganismos se realizó mediante pruebas de degradación biológica con cuatro diferentes consorcios especializados (A, B, C, D) y un consorcio (E) el cual se creó con la combinación de los cuatro consorcios anteriormente mencionados. Los parámetros de respuesta fueron DQO, COD, Nitrógeno amoniacal y sulfuros. El consorcio (E) se seleccionó por presentar las mejores remociones, siendo del 91% en la disminución de DQO, 47% de remoción de COD, 78% de remoción de nitrógeno amoniacal y 93% de remoción de sulfuros.

El carbón activado se seleccionó en base a cinéticas de adsorción analizando la capacidad de adsorción de los contaminantes de tres diferentes carbones activados, dos de ellos producidos a partir de cáscara de coco y el otro producido a partir de material bituminoso. El carbón seleccionado tiene una capacidad máxima de adsorción de 204 mg de contaminante/g de carbón activado.

Durante un periodo de 30 días Se realizaron pruebas en régimen continuo en el dispositivo experimental, para determinar la eficiencia de éste, en el tratamiento de agua desfleada. Los parámetros analizados durante este periodo fueron DQO, COD, Nitrógeno amoniacal, sulfuros, nitratos y sulfatos.

El sistema presentó buenos porcentajes de remoción durante el periodo de análisis. Se obtuvo el 84% de la disminución de DQO, 67, 61% en COD y Nitrógeno amoniacal así como 100% de sulfuros.

INTRODUCCIÓN

En México, la industria petrolera es la fuente de recursos económicos más importante del país. Las funciones básicas de los procesos de refinación son la elaboración de productos petrolíferos y derivados del petróleo, tales como son: gasolinas, diesel, turbosina, queroseno entre otros. Dentro de los procesos de refinación y extracción de petróleo se consumen grandes cantidades de agua convirtiendo a esta industria en uno de los principales consumidores del recurso. Petróleos Mexicanos (PEMEX) en el 2006 reportó dentro del informe de desarrollo sustentable que el consumo de agua fue de 186 millones de metros cúbicos ($5.9 \text{ m}^3/\text{s}$), siendo las principales fuentes de suministro de agua:

1. Agua fresca de ríos y lagos;
2. Agua de mantos freáticos;
3. Agua tratada o de reúso (agua urbana que se envía a plantas de tratamiento);
4. Agua de mar que se somete a procesos de desalinización por ósmosis inversa

Debido a los altos consumos y al problema de escasez de agua que se ha acrecentado día a día, dentro del proceso de refinación, nace la necesidad de reducir el agua que se extrae de pozos concesionados, por lo que se requiere incrementar el uso eficiente de este recurso, así como el consumo de agua de reúso dentro de la Refinería. Por tal motivo hay un gran interés en el desarrollo y aplicación de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales generadas dentro de la industria con la finalidad de aumentar el consumo de agua tratada.

El petróleo crudo que se extrae es una mezcla de diferentes hidrocarburos (parafinas, naftenos, olefinas, compuestos aromáticos), compuestos nitrogenados, azufrados, oxigenados y que usualmente presentan trazas de vanadio, níquel, sodio y arsénico, todos estos compuestos pueden afectar las condiciones de los sistemas de proceso y la calidad de los productos refinados (Mohamed, 2006), los cuales deben ser eliminados para obtener combustibles de acuerdo a las especificaciones vigentes.

El agua extraída para la refinación del petróleo es utilizada en sistemas de enfriamiento y calentamiento, desalación de agua, arrastre de vapor, mantenimiento y lavado normal (Mohamed, 2006). En consecuencia, el agua residual de los procesos contiene diferentes contaminantes, las características del agua residual también depende del tipo de crudo, composición del mismo y procesos de tratamiento. La complejidad en la composición de este tipo de efluente es

precisamente lo que hace factible su tratamiento por una o más combinaciones de procesos (Coelho *et al.*, 2006).

Un ejemplo de los efluentes generados en refinería son las aguas amargas las cuales provienen de diferentes procesos de refinación como unidades de destilación atmosférica y destilación al vacío, hidrosulfuración, de *crackeo* térmico y catalítico de lecho fluidizado (Armstrong *et al.*, 1996). En los lavados de corrientes de hidrocarburos con agua desmineralizada para la remoción de compuestos de azufre y nitrógeno de las naftas o gasolinas, el agua arrastra altas concentraciones de fenoles, sulfuros nitrogenados, amoniacaes, ácidos orgánicos, amoniaco, sulfuros, cetonas, aldehídos, entre otros (Vaiopoulou, 2005).

El tratamiento de las aguas amargas se realiza mediante diferentes tecnologías entre las principales son: desorción con aire, oxidación aerobia y desorción en columnas de agotamiento en donde por incremento de temperatura se separan compuestos volátiles tales como amoniaco y ácido sulfhídrico. El agua a la salida de este proceso se denomina “agua desflemada” donde se tienen altas concentraciones de fenoles, sulfuros, nitrógeno amoniacal, ácidos orgánicos, cetonas, aldehídos y polifenoles, entre otros, cabe mencionar que muchas veces este proceso de desorción no es suficiente para disminuir la concentración de estos contaminantes (Gary *et al.*, 2001).

JUSTIFICACIÓN

Debido a la situación del uso del agua en la industria petrolera surge la necesidad de mejorar los tratamientos actuales para los efluentes producidos en el proceso de refinación del petróleo. En este caso particular se propone establecer un tratamiento al efluente de la planta de desorción de aguas amargas para eliminar el remanente de contaminantes como sulfuros y nitrógeno amoniacal para reintegrarlas al proceso. Por lo que en el presente estudio se propone una nueva aplicación de un sistema que hasta hoy ha dado buenos resultados en diversos efluentes, el cual está integrado por dos tecnologías; un sistema de biodegradación y otro sistema basado en la adsorción mediante carbón activado. Este tipo de sistemas son conocidos por sus siglas como SCAAB (Sistema de Carbón Activado Asistido Biológicamente), los cuales son integrados por unidades de carbón activado en los que se permite y promueve el desarrollo de actividad biológica en la superficie de los granos de carbón activado, ya sea en condiciones aerobias o anaerobias (Durán, 1997).

Una de las finalidades del tratamiento de este tipo de agua es la reutilización en los diferentes procesos de refinación que no requieran de agua de primer uso, por ejemplo; el agua de enfriamiento y agua para la desalación del crudo. Por lo que se pretende que con el empleo de esta tecnología reducir la cantidad de agua extraída especialmente para cubrir las necesidades de los procesos de refinación del petróleo, contribuyendo así en evitar la sobreexplotación de mantos freáticos.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la remoción de carbono orgánico, sulfuros y nitrógeno amoniacal presentes en las aguas amargas pretratadas en un proceso de desorción (agua desflemada) mediante un sistema de carbón activado asistido biológicamente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Acondicionar diferentes consorcios bacterianos para la remoción de los contaminantes presentes en el agua desflemada.
- Seleccionar el consorcio mejor adaptado y con mayor remoción de contaminantes del agua desflemada.
- Seleccionar el carbón activado con mayor capacidad de adsorción de los contaminantes presentes en el agua desflemada.
- Establecer las condiciones de operación adecuadas de flujo de alimentación, nutrientes y dosis de carbón activado en reactores por lotes para obtener una buena remoción de los contaminantes presentes en el agua desflemada.
- Diseñar y construir una columna de bioadsorción con carbón activado inoculado con microorganismos.
- Realizar pruebas en la columna de bioadsorción en un sistema en continuo para evaluar la eficiencia de remoción de los compuestos contaminantes presentes en el agua problema.

ALCANCES

- Establecer la caracterización de agua desflemada proveniente de una refinería.
- Adaptar diferentes grupos de microorganismos para la depuración del agua desflemada.
- Realizar pruebas preliminares de adsorción y degradación biológicas con el fin de establecer las condiciones adecuadas para la remoción de contaminantes presentes en el agua desflemada.
- Construir y operar un dispositivo experimental mediante la combinación de un tratamiento biológico y un fisicoquímico para depurar aguas desflemdas.

HIPÓTESIS

Si los contaminantes presentes en el agua desfleada, proveniente del proceso de refinación del petróleo, pueden ser removidos del efluente por medio de un proceso de adsorción sobre carbón activado y pueden ser oxidados por medio del metabolismo microbiano, entonces la combinación de estos sistemas de tratamiento representará un incremento en las eficiencias de remoción de los contaminantes.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. AGUAS DESFLEMADAS

1.1.1. ORIGEN DE LAS AGUAS DESFLEMADAS

Uno de los efluentes producidos en los procesos de refinación del petróleo, son las aguas amargas, las cuales se caracterizan por presentar altas concentraciones de sulfuro de hidrogeno (H_2S), amoniaco (NH_4), cianuro y fenoles, estas aguas al ser sometidas a un proceso de desorción, se elimina gran parte del H_2S y NH_4 y se obtiene como efluente agua desflemada.

Las fuentes de donde provienen las aguas amargas son muy diversas. Las columnas de destilación atmosférica y las torres de destilación al vacío producen agua amarga por el paso del vapor que extrae dichos componentes, que posteriormente son eliminados por los sistemas generales de condensación. Además, las torres de vacío producen agua amarga de su instrumentación, como los eyectores y los condensadores barométricos, diseñados para mantener la operación al vacío. Las unidades de crackeo térmico y catalítico producen aguas amargas provenientes del vapor que se condensa utilizado en la inyección, extracción y aireación

Otra fuente importante de agua amarga es el hidrot ratamiento, en donde la mayor cantidad de azufre es removido para la obtención de gasolinas y Diesel de bajo contenido de azufre, para con ello satisfacer los requerimientos ambientales actuales. En este proceso se aumenta la presión y temperatura, por lo que el nitrógeno es convertido en amoniaco, que se acumula en el agua de lavado. Los fenoles son producidos por las reacciones que se llevan a cabo entre el vapor y los hidrocarburos cíclicos.

La alimentación de crudo pesado, rico en sulfuros, produce altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno cuando se hidrogena. El amoniaco es producido de la hidrogenación de compuestos nitrogenados orgánicos, las unidades con mayor concentración de ácido sulfhídrico y amoniaco son las unidades de hidrosulfuración (HDS) y las unidades de crackeo catalítico de lecho fluidizado (FCC) (Armstrong *et al.*, 1996).

Existen diferentes tecnologías para tratar las aguas amargas que dan origen al agua desflemada, entre las que destacan:

- Desorción con aire;
- Oxidación aerobia;

- Desorción con vapor de baja presión.

De las tecnologías antes mencionadas la más empleada en México, es la que se conoce con el nombre de “Desorción de Aguas Amargas”; este método es utilizado cuando el afluente presenta una elevada carga de contaminantes (Armstrong *et al.*, 1996). Este proceso se muestra en la FIGURA 1. 1 y se describe a continuación: el agua amarga es alimentada a una columna (torre) ya sea empacada con algún tipo especial de anillos o de etapas (platos), el agua fluye a través de la altura de la columna, teniendo contacto permanente con vapor alimentado por el fondo. Este vapor puede provenir de una corriente adicional de alimentación (generalmente desde cabezales de distribución dentro de las mismas plantas de proceso) o como producto del calentamiento de agua desflemada alimentada en el rehervidor de la columna, utilizando como medio de calentamiento vapor de baja presión (3.5 kg/cm^2). La condensación a través de la torre agotadora, se lleva a cabo por medio de un sistema de reflujo circulante, extrayendo líquido en una etapa cerca del domo y retornándolo bajo previo enfriamiento. La cantidad de flujo que se extrae se controla, para que el vapor que se obtiene de la parte superior de la columna, se mantenga a una temperatura mayor de $83 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la formación de sólidos en las tuberías y equipo asociado. Asimismo, el rehervidor del fondo de la columna, debe mantenerse a una temperatura promedio de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para impedir que se formen sales de polisulfuro de amonio las cuales pueden causar taponamientos.

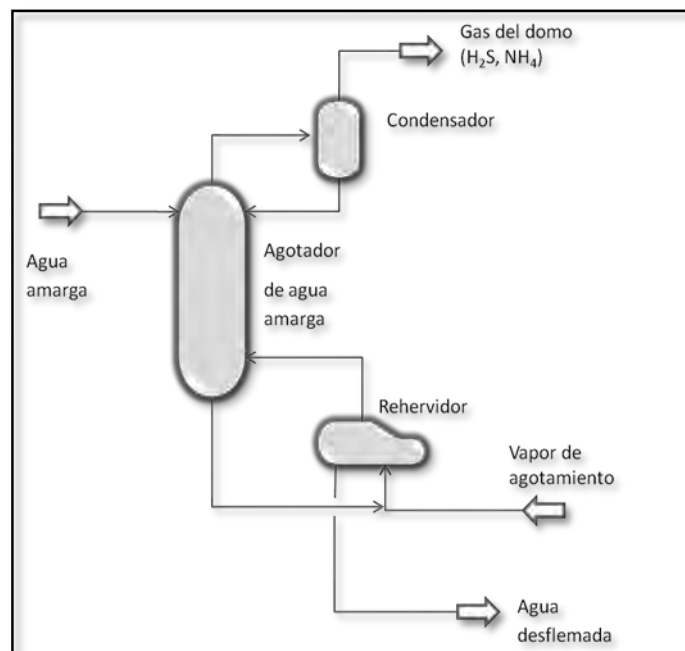
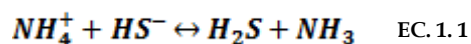


FIGURA 1. 1. Esquema general para el tratamiento de agua amarga.

Por principios químicos se asume que el NH_3 y el H_2S están presentes en la solución acuosa como hidrosulfuro de amonio (NH_4HS), que es la sal del ácido débil (H_2S) y la base débil (NH_4OH). La sal se hidroliza en el agua en la forma libre de NH_3 de H_2S , la cual ya puede ser agotada a través de la presión parcial de ambos. La fase de equilibrio acuosa está representada en la ecuación 1.1.



El incremento de temperatura dirige el equilibrio hacia la generación de sulfuro de hidrógeno y amoniaco, lo que hace más fácil la separación de H_2S y NH_3 . El H_2S es mucho más soluble, por lo que es más fácil de separar.

El objetivo del contacto de fases es llevar a cabo una transferencia de masa de los componentes más volátiles del agua hacia el vapor (H_2S y NH_3), que son recuperados en el domo de la columna y condensados para su posterior tratamiento, mientras que en el fondo, el agua se va empobreciendo de dichos componentes hasta que se recupera casi libre de éstos.

1.1.2. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DESFLEMADA

En los trabajos que se han realizado en México se han reportado las características del agua desflemada de diferentes refinerías mexicanas, entre la cuales es notable la diferencia que existe tanto en los contaminantes como en las concentraciones presentes en el agua (TABLA 1. 1). Las diferencias entre los datos obtenidos entre cada parámetro se deben a que las muestras provienen de distintas refinerías en donde no se procesa el mismo tipo de crudo, por lo que la materia prima, las condiciones de operación y en algunos casos, los equipos, no son los mismos, originando una variación significativa en las características de los efluentes (García, 2008).

TABLA 1. 1 Caracterización de aguas desflemadas para las diferentes refinerías mexicanas.

AUTOR		García (2008)					Torres (2009)	Domínguez (2010)	Lazcano (2010)
PARÁMETROS	UNIDADES	Refinería 1	Refinería 2	Refinería 3	Refinería 4	Refinería 5			
pH	pH	8.4	5.4	7.6	9.8	10.1	7	7	8.3
COD	(mg/L)	-	-	-	-	-	116.4	110	-
COT	(mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	126
DQO	(mg/L)	433	120	332	244	2593	278	256	718

AUTOR		García (2008)					Torres (2009)	Domínguez (2010)	Lazcano (2010)
PARÁMETROS	UNIDADES	Refinería 1	Refinería 2	Refinería 3	Refinería 4	Refinería 5			
Fenoles	(mg/L)	75.5	0.6	64.4	12.3	1.1	83	82	-
N _T	(mg/L)	60.0	12.7	29.4	307.0	122.0	-	140	60
Nitrógeno orgánico	(mg/L)	19.58	8.62	13.56	-	61.56	-	-	-
Nitrógeno amoniacal	(mg/L)	39.4	4.0	12.7	341.3	29.3	-	-	-
Nitratos	(mg/L)	1.00	0.07	3.13	0.07	31.13	-	-	40
Nitritos	(mg/L)	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-
Sílice	(mg SiO ₂ /L)	-	-	-	-	-	2.1	3.7	-
Sulfuros	(mg/L)	0.04	0.05	0.6	0.02	110.67	0.01	24	0.04

Además de los parámetros que se presentaron en la TABLA 1. 1 estos autores también analizaron la presencia de algunos contaminantes específicos, los cuales se enumeran en la TABLA 1. 2, como los compuestos fenólicos y la presencia de hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX).

TABLA 1. 2. Análisis de contaminantes específicos en aguas desfleadas

ANALITO	UNIDADES	Prasad <i>et al.</i> (2004) ¹	Domínguez (2010) ²	Lazcano (2010) ¹
Fenol	mg/L	350	50.73	201.3
o-Cresol	mg/L	110	3.72	64.6
m-Cresol	mg/L	120	16.89	8.2
p-Cresol	mg/L			2.8
2,4 dimetil fenol	mg/L	57	-	2.4

ANALITO	UNIDADES	Prasad <i>et al.</i> (2004) ¹	Domínguez (2010) ²	Lazcano (2010) ¹
3,5 dimetil fenol	mg/L		-	13.7
3,4 dimetil fenol	mg/L		-	4.8
Tolueno	mg/L	-	-	3.0
Etilbenceno	mg/L	-	-	0.2
o,p-Xileno	mg/L	-	-	2.2
m-Xileno	mg/L	-	-	3.6

¹ análisis realizado por cromatografía de gases

² análisis realizado por cromatografía de líquidos (HPLC)

La existencia de distintos compuestos fenólicos también fue reportada por Prasad *et al.* (2004) durante la realización del proyecto “Oxidación catalítica por vía húmeda de agua desflema de procesos de refinación de queroseno de roca sedimentaria (*oil shale*)” presentándose en mayores concentraciones en todas las especies que en el caso de las refinerías mexicanas.

El mismo autor también reportó la existencia de otros contaminantes los cuales se enlistan en la TABLA 1. 3, entre los que se puede encontrar diferentes ácidos orgánicos, hidrocarburos de cadenas lineales (alcanos) y heterocíclicas entre otros, cabe señalar que esta caracterización pertenece al agua desflema proveniente de una refinería Australiana, por lo tal no es representativo para el caso de México.

TABLA 1. 3 Componentes identificados en aguas desflema (Prasad *et al.*, 2004)

Analito	Concentración mg/L	Analito	Concentración mg/L
piridina	87	Anilina	47
1-H-pirrol	130	Propanonitrilo	140
2-picolina	87	Metil etil cetona	53

Analito	Concentración mg/L	Analito	Concentración mg/L
3- y 4-picolina	99	Butano nitrilo	34
2,6-dimetil piridina	120	Isómeros de pentanona	36
otros isómeros de C2-alquil piridina	200	Ácido acético	60
C3-alquil piridina	390	Ácido n-propanoico	220
Ciclopentano	55	Ácido n-butanoico	100
Ciclohexano	40	Ácido n-pentanoico	160
3-metil-2-ciclopentanona	160	Ácido n-hexanoico	150
Otros isómeros de metil ciclopentano	100	Ácido n-heptanoico	110
Isómeros de C2-alquil ciclopentano	190	Ácido n-octanoico	47

1.1.3. TRATAMIENTO DEL AGUA DESFLEMADA

El tratamiento del agua desflemada va a depender de las características que presente. Como se pudo observar, no existe una caracterización que ajuste a todos los casos de agua desflemada en el país, por lo que las concentraciones de los contaminantes presentes van a variar dependiendo de la procedencia del petróleo crudo, condiciones de operación, eficiencia en la columna de adsorción, por mencionar las variables principales. Al agua desflemada se le han aplicado diversos tratamientos desde físicos, químicos, biológicos y combinaciones entre ellos, dependiendo de las características del agua a tratar.

En el 2000, Dyke patentó un sistema de tratamiento de este efluente por medio de ósmosis inversa. El cual se basa en la eliminación de contaminantes inorgánicos como el selenio que se ha encontrado en concentraciones de hasta 200 mg/L. El sistema consiste en diferentes etapas;

primero el agua desflemada es enfriada y sujeta a flotación con aireación, posteriormente se remueven contaminantes insolubles por medio de un sistema de filtros de arena, después pasa por un ablandamiento para remover contaminantes catiónicos metálicos divalentes y trivalentes, en el cual se lleva a cabo un ajuste de pH a 9.5-11 antes y después del ablandamiento para estabilizar la solubilidad de contaminantes orgánicos solubles, la última etapa consiste en un filtrado por ósmosis inversa. Al final del proceso se obtiene agua de alta calidad con una concentración de selenio menor a 0.1 mg/L.

Se realizó un estudio empleando oxidación catalítica por vía húmeda para el tratamiento de agua desflemada. Prasad *et al.* (2004) probó el efecto de diversos catalizadores en distintas proporciones a diferentes pH. Posterior al proceso de oxidación catalítica, al efluente se le dio un tratamiento con carbón activado para la remoción de olor, catalizador y compuestos orgánicos residuales. En el 2007 este mismo autor realizó la comparación entre las remociones de carbono orgánico total (COT) obtenidas por oxidación catalítica por vía húmeda y la oxidación con peróxido por vía húmeda, siendo la oxidación con peróxido la que presentó mejores remociones a temperaturas bajas y tiempos cortos logrando remociones por encima del 80% contra el 70% logrado por oxidación catalítica en el doble de tiempo y temperaturas superiores, aunado a que el peróxido remueve el olor al contrario que en la oxidación catalítica en el cual el olor permanece, por lo que este tratamiento disminuye los costos de operación con respecto al de oxidación catalítica por vía húmeda.

García en el 2008, desarrolló una investigación con efluentes generados en diversas refinerías mexicanas, el estudio está basado en oxidación avanzada con ozono, teniendo como objetivo principal la remoción de compuestos fenólicos, color y material oxidable medido como DQO. Las variables consideradas fueron el pH y la dosis de ozono. Los valores de pH manejados fueron básicos (8 y 10) debido a que según lo reportado en bibliografía en este pH se favorece la oxidación de compuestos fenólicos, las dosis de ozono analizadas fueron 311 mg/h y 622 mg/h, con un tiempo de reacción de una hora, se obtuvo que el mejor tratamiento es a un pH de 10 y una dosis de 622 mg/h. Se concluyó que la oxidación con ozono es eficiente para la remoción de color y de compuestos fenólicos, pero la remoción de material oxidable es menor debido a las afinidades que presenta el ozono, ya que este reacciona primero con los compuestos que tiene mayor afinidad. El autor propone este sistema como un pre tratamiento.

En 2009, Torres aplicó la oxidación biológica con microorganismos soportados en medio poroso inerte para el tratamiento de aguas desflemadas, en un reactor de lecho fluidizado. Para la depuración de este efluente se requirió una previa adaptación de los microorganismos al consumo de fenol como fuente de carbono, los cuales posteriormente fueron inoculados en piedra pomex como soporte poroso. Uno de los inconvenientes encontrados en esta investigación fue el desprendimiento de la biomasa del soporte. En la TABLA 1. 4, se enlistan las condiciones de

operación y porcentajes de remoción de los contaminantes estudiados en los trabajos descritos anteriormente.

TABLA 1. 4. Diferentes tratamientos realizados a agua desfleada.

Sistema empleado	Comentarios	Referencias
Tratamiento por ósmosis inversa	El sistema es empleado principalmente para la remoción del selenio, el uso de ósmosis inversa acompañada de un apropiado ajuste de pH de acuerdo con la procedencia del agua desfleada garantiza una eficiente remoción del selenio, hasta obtener concentraciones menores de 0.1 mg/L.	Dyke, 2000
Oxidación catalítica por vía húmeda	La mejores eficiencias de remoción se obtuvieron con catalizadores mono metálicos, utilizando Cu^{2+} con una dosis de 33.3 mmol/L, a 200°C a un pH inicial de 3.5, logrando una remoción de COT del 65% En la etapa de adsorción y combinándolo con precipitación/filtración se logra una remoción de 99.8% de Cu (II) logrando un efluente dentro de los límites para la descarga al ambiente.	Prasad <i>et al.</i> , 2004
Oxidación catalítica por vía húmeda y oxidación con peróxido por vía húmeda	En oxidación catalítica por vía húmeda utilizó $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como catalizador a condiciones de 200°C, un tiempo de reacción de 3 h y una dosis de catalizador de 67 mmol/L, se obtuvo el 70% de remoción de COT y el 80% de remoción se logró con oxidación húmeda con peróxido bajo las siguientes condiciones 150°C, tiempo de reacción de 1.5 h y una dosis de peróxido de 64 g/L, por tanto es posible remover mayor cantidad de COT añadiendo peróxido en menores proporciones que añadiendo catalizador	Prasad <i>et al.</i> , 2007
Oxidación por ozono	Las máximas eficiencias de remoción de fenol de 99.8% y de DQO del 63 % se obtuvieron con una dosis de 622 mg/L de ozono y un pH de 10, con TRH de 1 h.	García, 2008
Degradación biológica mediante un reactor de lecho fluidizado.	Se realizó adaptación de microorganismos para degradar fenol, y se soportaron en piedra pómez, obtuvieron remociones máximas de DQO, COD y fenoles de 83, 76 y 86%, respectivamente, en un tiempo de tratamiento de 8 h, con un TRH de 24 horas.	Torres, 2009

1.2. SISTEMA DE CARBÓN ACTIVADO ASISTIDO BIOLÓGICAMENTE

Este trabajo se enfoca en el tratamiento de agua desfleada por medio de un sistema de carbón activado asistido biológicamente (SCAAB) el cual se aplica para designar las unidades de carbón que presentan actividad biológica en la superficie ya sea promovida deliberadamente o no, pudiendo presentarse en condiciones aerobias o anaerobias.

El carbón activado posee propiedades de reducción química debido a la deslocalización electrónica en su estructura, por lo cual permite la eliminación de los contaminantes que se encuentren presentes en el agua por medio de la adsorción. La adsorción y la biodegradación como procesos independientes de la eliminación de compuestos orgánicos, tienen limitaciones particulares, las cuales son superadas cuando estos dos procesos se presentan simultáneamente sobre el carbón activado (Hutchinson y Robison, 1990).

El crecimiento biológico en la superficie del carbón activado es debido a que las partículas finas de carbón presentan una área superficial alta y una afinidad por los microorganismos lo que proporciona un soporte para el desarrollo de los mismos (Stewart, 1990).

En los sistemas SCAAB, la remoción de los contaminantes ocurre por los procesos de adsorción y biodegradación. El carbón activado granular representa un almacén del sustrato y oxígeno necesario para el desarrollo de los microorganismos presentes en el adsorbente, propiciando la remoción de los contaminantes por medio de la adsorción sobre la biopelícula y la oxidación microbiológica (Xiaojian *et al*, 1991). Además de que la presencia controlada de los microorganismos, en la superficie del carbón activado, promueve la regeneración de la misma incrementando el tiempo de servicio del carbón activado, este fenómeno es conocido como biorregeneración (Craviero *et al.*, 1992).

La estructura porosa que presenta el carbón activado ofrece una extensa área para la fijación de compuestos orgánicos en sitios específicos, además la rugosidad de la superficie representa un ambiente muy favorable para la fijación y desarrollo de microorganismos (Jonge, 1997). Por tanto las bacterias que se encuentren unidas a la superficie del carbón activado están expuestas a una mayor cantidad de sustrato que las bacterias que se encuentran en solución. Esto se traduce en una mayor bioactividad dado que ésta es directamente proporcional al incremento de la concentración de sustrato, de igual manera el hecho de que las bacterias estén unidas al carbón activado aumenta el tiempo de contacto entre la biomasa y los compuestos adsorbidos.

Por otra parte, aún no aclara si el carbón activado puede suministrar directamente el sustrato adsorbido a la biopelícula o si el sustrato primero es liberado del carbón activado hacia la solución, y entonces suministrado a la biopelícula. Si una parte de la superficie del carbón activado es cubierta con bacterias, el sustrato adsorbido puede ser utilizado no únicamente del medio líquido sino también directamente de la fracción adsorbida. Por lo tanto, se presenta un gradiente de concentración del sustrato entre la solución, la biopelícula y el carbón activado, este puede ser clasificado en cuatro casos como se ilustra en la FIGURA 1. 2.

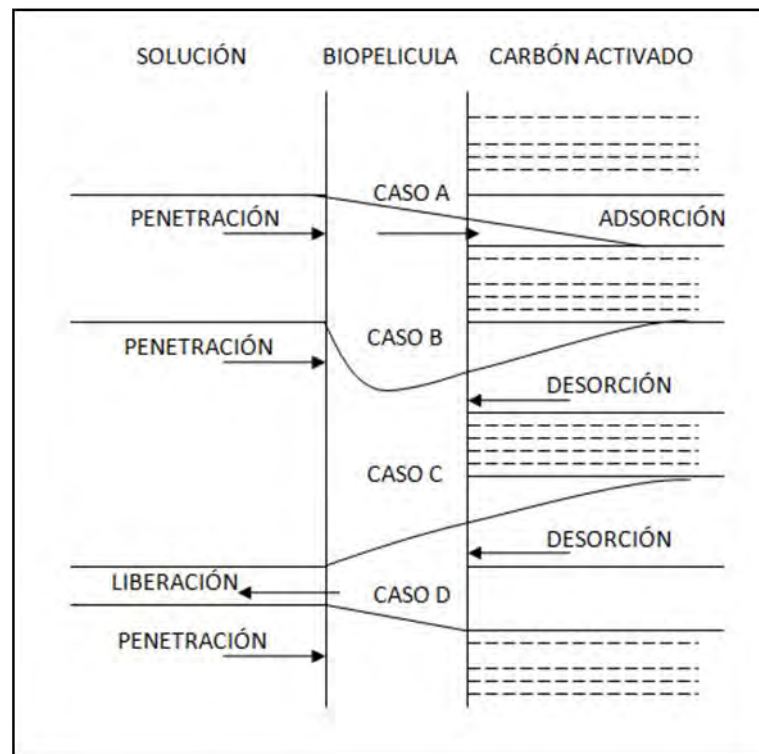


FIGURA 1. 2. Gradientes de concentración en la superficie de carbón activado colonizado biológicamente.

En el caso A, ocurre el proceso de adsorción. En los B y C, ocurre la desorción y en el D, el carbón activado no tiene sustrato disponible para las bacterias y la cantidad de sustrato penetrado es igual que la cantidad de sustrato descompuesto. En los casos B y C, el gradiente de sustrato en la biopelícula incrementa hacia la superficie del carbón activado. En contraste, en A y D, el gradiente de sustrato en la biopelícula disminuye constantemente hacia la superficie del carbón. Por lo tanto, la actividad específica en el caso B y C se espera que sea visiblemente más alta que en el caso A y D. El sustrato adsorbido es gradualmente descompuesto por la biopelícula por causa de la desorción del sustrato (Hanaki *et al.*, 1997).

Los SCAAB han sido ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas, tanto de agua para consumo humano, como para aguas residuales. El desarrollo de estos sistemas a nivel experimental se dio en los inicios de los años 70 en Europa y en menor medida en Estados Unidos. La aplicación a nivel industrial de los SCAAB se inició en los 80 (Muñoz *et al.*, 2004).

Estos sistemas también han sido aplicados en los procesos de desnitrificación, en los cuales se observó que el incremento de la concentración de sustancias orgánicas en la superficie del carbón activado aumenta la actividad microbiológica en el proceso de desnitrificación (Sison *et al.*, 1996). En efecto, la actividad de desnitrificación se mejora debido a la alta relación C/N en el ambiente que se da en la proximidad de la superficie del carbón activado (Hanaki *et al.*, 1997). La capacidad de almacenamiento del carbón orgánico en el carbón activado hace más flexible el proceso de desnitrificación.

En la TABLA 1. 5 se muestran algunos de los estudios realizados utilizando los SCAAB como sistema de tratamiento de diferentes efluentes.

TABLA 1. 5. Utilización del sistema de carbón activado asistido biológicamente para el tratamiento de diferentes efluentes.

TIPO DE AGUA	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Solución sintética de fenoles	Reactor anaerobio de lecho fluidizado con carbón activado inoculado con microorganismos	Se estudió la respuesta del reactor variando la concentración de fenol 400 a 4000 mg/L durante 4 días, en el cual se observó que la calidad del efluente no fue afectada, ni la producción de metano ya que se mantuvo estable. Este autor concluyó que el carbón activado granular (CAG) actuó como un amortiguador de las variaciones de carga de fenol (mg/d).	Hanaki <i>et al.</i> , 1997

TIPO DE AGUA	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Solución sintética de mezcla de fenoles	Carbón activado inoculado con una mezcla de microorganismos en un reactor discontinuo	Se estudió la capacidad de regeneración del carbón activado granular por medio de la degradación realizada por una mezcla de microorganismos utilizando fenol y 2,4 diclorofenol. El inóculo se adaptó por 80 días a consumir fenol y 2,4 diclorofenol como fuente de carbón a concentración de 300 y 140 mg/L, respectivamente, se inoculó y después de 14 días de incubación se observó un incremento en la adsorción de ambos compuestos 75 y 60% para fenol y 2, 4 diclorofenol, incrementando el tiempo de retención celular de 3 días a 8 días.	Sung, <i>et al.</i> , 2000
Lixiviados viejos clarificados	Adsorción y bioadsorción en carbón activado	En dicho estudio se demostró el aumento en la eficiencia en la remoción de contaminantes utilizando la bioadsorción demostrando el efecto combinado del proceso de adsorción por el carbón activado y de biodegradación por la biomasa presente en la superficie de las partículas del carbón activado, de igual manera se reportó que a pH básicos se obtiene mayor eficiencia en el sistema.	Durán, 2001
Agua residual proveniente de la industria fotográfica	Reactor aerobio con bacterias sulfooxidantes/carbón activado granular.	En este trabajo se estudiaron los efectos producidos por la alta salinidad y los distintos compuestos orgánicos constituyentes del efluente sobre la eficiencia del sistema, concluyendo que el carbón activado puede disminuir los efectos tóxicos de algunos compuestos orgánicos. En cierto tipo de compuestos como son 2,4-diaminofenol dihidrocloruro, 5- ácido sulfosalicílico dihidratado y ácido pirogálico no se disminuye notablemente el efecto tóxico de estos compuestos. Y se determinó que la salinidad del agua no afecta en la eficiencia del sistema.	Bin Le <i>et al.</i> , 2002
Efluente primario y efluente de un tratamiento biológico de un sistema de tratamiento Agua Residual	Bioadsorción en carbón activado granular	Se observó el rendimiento de ambos procesos adsorción (CAG) y bioadsorción (BCAG) evaluando la remoción de carbón orgánico disuelto (COD) en efluentes con cargas orgánicas distintas. Se observó que el carbón activado se saturó después de 90 min de operación, y que solamente con 2.5 g/L de BCAG se obtuvo la misma remoción de COD (84%) que con una dosis de 50 g/L de GAC.	Xing <i>et al.</i> , 2008

TIPO DE AGUA	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Agua residual con contenido de cianida	Adsorción y bioadsorción en carbón activado	Se comparó la eficiencia de remoción de cianida en los procesos de adsorción, degradación y adsorción-degradación. El inóculo utilizado fue <i>Pseudomona Putida</i> para inmovilizarla en carbón activado. Cianuro de hierro fue administrado como fuente única de carbono y de nitrógeno a un pH de 7 y una temperatura de 30°C. A una concentración inicial de 100 mg/L de cianuro de hierro se tuvieron las siguientes eficiencias adsorción 81.5%, degradación 78.2%, adsorción-degradación de 96.7%, obteniendo mayores remociones con carbón activado inoculado biológicamente.	Rajesh <i>et al.</i> , 2009
Efluente secundario de planta de tratamiento de aguas residuales domésticas y agrícolas	Fibra de carbón activado inoculado con microorganismos	Se utilizó fibra de carbón activado (Biological Activated Carbon Fiber, BACF) como soporte para crecimiento de microorganismos y se comparó su eficiencia con respecto a la utilización de carbón activado granular (Biological Activated Carbon, BAC) para la remoción de nitrógeno amoniacal, nitritos y compuestos orgánicos absorbidos a UV ₂₅₄ , el inóculo fue adaptado por 7 días. Las eficiencias promedio de remoción de contaminantes fue del 73% para el BACF y del 62% del BAC.	Yin <i>et al.</i> , 2009

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En esta sección se describen los principios básicos de los procesos que intervienen en el sistema propuesto para el tratamiento del agua desflemada, como son la adsorción y la biodegradación de los contaminantes que comúnmente se encuentran en el agua de estudio.

2.1. ADSORCIÓN

La adsorción es el proceso mediante el cual se extrae la materia presente en un fluido y se concentra sobre la superficie de un sólido, considerándolo por ello un fenómeno subsuperficial. A la sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se le llama "adsorbato" y el sólido sobre el que se produce la adsorción se le denomina "adsorbente". Este proceso se basa en la capacidad de ciertos sólidos para fijar en su superficie solutos específicos (Muñoz *et al.*, 2004).

La adsorción de una molécula en la superficie de un sólido puede ser física y reversible (fisorción) o química e irreversible (quimisorción). En la fisorción intervienen esencialmente fuerzas de van der Waals y en la adsorción química o quimisorción se produce un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente, es decir, se produce un intercambio de electrones entre ambas fases, siendo este enlace mucho más fuerte que el de fisorción. La quimisorción por lo general altera la naturaleza del adsorbato y el adsorbente siendo de carácter irreversible. Es importante destacar que la adsorción de moléculas orgánicas es generalmente de tipo físico (Puri, 1980).

Weber y Smith (1987) postularon que el mecanismo de adsorción consiste de cuatro etapas:

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase líquida situada en proximidad de la superficie del material.
2. Transferencia del adsorbato a través de la capa líquida hacia la superficie externa del adsorbente.
3. Difusión del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente bajo el efecto del gradiente de concentraciones. La molécula puede difundirse de un sitio de adsorción hacia otro (difusión superficial) o difundirse de la fase líquida al interior del grano hacia un sitio de adsorción (difusión porosa).
4. Adsorción.

Como se puede observar en la FIGURA 2. 1 , el proceso de adsorción comprende tres etapas de transferencia y una etapa de fijación sobre el material, la cual es la adsorción propiamente dicha.

Puesto que estas tres etapas se efectúan en serie, la velocidad de adsorción está determinada por la etapa más lenta. La última etapa (adsorción) es extremadamente rápida con respecto a las otras tres etapas por lo que su contribución a la cinética de adsorción es despreciable (Silvera, 2001).

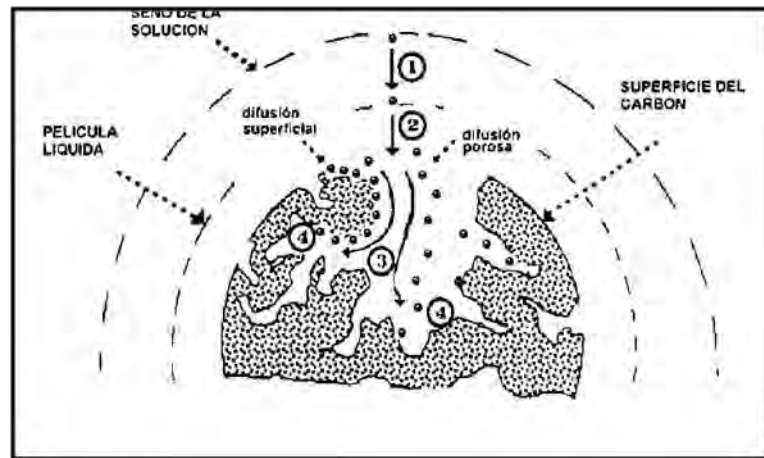


FIGURA 2. 1. Mecanismo de la adsorción propuesto por Weber y Smith (1987).

Entre los adsorbentes más utilizados se encuentra el carbón activado, ya que este se caracteriza por su estructura altamente porosa de tipo pseudo-gráfica conformada por capas poliaromáticas dispuestas en forma irregular. Este material es utilizado para el tratamiento de aire o de agua potable o residual.

En el tratamiento de aguas el carbón activado puede desempeñar una triple función: este material puede funcionar como material adsorbente, como soporte biológico y como reductor químico (Tien, 1994; Durán, 1997). El carbón activado puede ser empleado para la remoción de sustancias tóxicas, compuestos orgánicos solubles como pigmentos, plaguicidas, compuestos orgánicos heterocíclicos y aromáticos (Chiang *et al.*, 1997).

Entre las moléculas orgánicas e inorgánicas que pueden estar presentes en el agua desfleada y pueden ser removidas por el carbón activado, se enlistan las siguientes:

- Aceites disueltos;
- Fenoles;
- Benceno, tolueno y sus derivados clorados o nitrados;
- Compuestos orgánicos no biodegradables;
- Compuestos nitrogenados;
- Sulfuro de hidrógeno.

El carbón activado también es capaz de remover contaminantes que generan olor y sabor, los cuales son ocasionados por compuestos orgánicos como los que se producen en la descomposición de algas y otros vegetales. Además de color el cual normalmente se encuentra en aguas residuales industriales.

2.1.1. FACTORES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN SOBRE CARBÓN ACTIVADO

Los factores importantes que afectan la adsorción sobre el carbón activado son las características del adsorbato, adsorbente y la temperatura a la cual se lleve a cabo el proceso, estos fenómenos se describen detalladamente en los siguientes puntos.

Otros factores que también influyen en la adsorción pueden ser: Competencia de los compuestos orgánicos por los lugares de adsorción disponibles y el pH del agua, por ejemplo, los compuestos ácidos se eliminan más fácilmente a valores de pH bajos.

- **NATURALEZA DEL ADSORBATO**

Uno de los factores que más influye es la naturaleza del adsorbato, la cual se refiere a la solubilidad del soluto, ésta influye en gran parte en el control del equilibrio de la adsorción. En general se puede predecir una dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual ocurre la adsorción; ésta es la regla de Lindelius (Weber, 1979). Como por ejemplo, la adsorción de una serie alifática de ácidos orgánicos en agua sobre carbón activado aumenta en el orden siguiente: fórmico, acético, propiónico, butírico, mientras que en tolueno como disolvente el orden de adsorción es el inverso.

En general, la solubilidad de cualquier compuesto orgánico disminuye al aumentar la longitud de la cadena, debido a que el compuesto es más parecido a un hidrocarburo, por así decirlo, a medida que aumenta el número de átomos de carbono. Esto constituye la segunda regla principal concerniente a la relación entre adsorción y naturaleza del soluto, la regla de Traube. Según esta regla, la adsorción en disolución acuosa aumenta a medida que se avanza en la serie; esto se debe a que conforme más largas son las cadenas mas aumentan las repulsiones entre las moléculas de soluto y las moléculas de agua. La regla de Traube es un caso especial de la regla de Lindelius (Weber, 1979).

- NATURALEZA DEL ADSORBENTE

La naturaleza fisicoquímica del adsorbente es uno de los factores más importantes en los estudios de adsorción. La estructura porosa, la distribución de los poros y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado, determinarán la velocidad y la capacidad de adsorción de un soluto o de un grupo de solutos. Además dichas propiedades del carbón activado serán determinados en cuanto a la selectividad de adsorción de uno u otro soluto en el caso de mezclas.

En general, la adsorción de los contaminantes típicos del agua aumenta al disminuir el pH. En muchos casos esto obedece a la neutralización de las cargas negativas en la superficie del carbón debido al aumento de la concentración de los iones hidronio; por lo tanto se reduce el impedimento a la difusión y se hace disponible más superficie activa del carbón, este efecto varía dependiendo del tipo de carbón activado, de la composición de las materias primas y de la técnica de activación, aunque la mayoría presenta una carga parcial negativa en la superficie (Muñoz, 2004).

- TEMPERATURA

Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por lo tanto el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura. Las variaciones de entalpía en la adsorción suelen ser del orden de las correspondientes a reacciones de condensación o cristalización. Así pequeñas variaciones de temperatura no alteran de manera significativa el proceso de adsorción (Weber, 1979).

2.1.1.1. PRINCIPALES PARÁMETROS PARA EVALUAR EL CARBÓN ACTIVADO

Al seleccionar un carbón activado hay que considerar algunos parámetros importantes, de los cuales dependerá la calidad del carbón activado.

- NUMERO DE YODO

Este parámetro indica los miligramos de yodo que puede adsorber un gramo de carbono activado y es directamente proporcional al área superficial del carbón. Se expresa en miligramos de yodo por gramo de carbón. El número de yodo, en mg de I₂/g, equivale aproximadamente al área superficial del carbón activado, en metros cuadrados de superficie por gramo de carbón (Degrémont, 1999)

- DIÁMETRO DE PORO

El diámetro de los poros del carbón activado se expresa en Angstrom (\AA). Es importante que el diámetro de la mayoría de los poros del carbón sea ligeramente mayor al diámetro de la molécula que se desea retener. Si el diámetro es muy pequeño, la molécula no entrará en el poro y el carbón no será útil. Si el diámetro es demasiado grande, la molécula únicamente será retenida por una cara del poro y la retención será ineficiente (Durán, 1997).

- CONTENIDO DE CENIZAS

Este parámetro se expresa como un porcentaje de la masa total del carbón activado. Las cenizas son silicatos, óxidos metálicos y otras sales, diferentes al carbón, y que por lo tanto, no colaboran con la adsorción. En algunos casos pueden incluso afectar negativamente la adsorción, en aplicaciones de recuperación de solventes volátiles, las cenizas pueden causar ignición del carbón, por lo que deben eliminarse antes de usar el carbón, mediante lavados con ácido clorhídrico

- DUREZA

La dureza de un carbón activado se expresa en valores que van de 0 al 100, siendo más duro un carbón cuando tiene un número de dureza mayor. Esta propiedad es fundamental, cuando el rompimiento del mismo afecta la operación del sistema en que se aplica. Dos casos especiales en los que se requiere carbones de alta dureza, cuando se somete el carbón a retrolavados constantes y cuando se desea reactivar el carbón en varias ocasiones para maximizar el tiempo de servicio de este material (Durán, 1997).

- TAMAÑO DE PARTÍCULA

De esta propiedad depende la caída de presión que tendrá el líquido en el sistema utilizado. Sin embargo, normalmente se elige el tamaño más pequeño posible (que no provoque una caída de presión muy alta) pues a menor tamaño un carbón tiene mayor velocidad de adsorción. La eficiencia de adsorción aumenta conforme el tamaño de partícula disminuye (Degrémont, 1999).

- RESISTENCIA A LA ABRASIÓN

Los carbones activados granulares utilizados para el tratamiento de agua municipal están expuestos a fuerzas externas durante el transporte, el cargado de las unidades de adsorción y los

retrolavados. Estas fuerzas pueden causar que los granos de carbón se rompan y generen finos. Dos métodos para determinar la dureza y por lo tanto la durabilidad del carbón activado son la prueba de abrasión por agitación y la prueba de abrasión Ro-Tap. La primera es utilizada para carbones poco duros y de baja densidad como los de lignito o los de madera. La segunda para carbones duros como los de origen bituminoso o de cáscara de coco.

- CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

El método óptimo para determinar la efectividad del carbón activado es haciendo pruebas con el agua a tratar. Por otro lado, se han desarrollado métodos para estimar la capacidad del carbón. Estas pruebas utilizan soluciones con altas concentraciones de adsorbatos para reducir el tiempo requerido para obtener resultados. Entre las pruebas más utilizadas para la determinación de la capacidad máxima de adsorción proporcionada por el carbón activado sobre un soluto o combinación de ellos, es la modelación del equilibrio de adsorción, la cual en teoría permite definir la cantidad máxima de adsorbato susceptible de fijarse sobre un adsorbente a una temperatura determinada y para una concentración dada en el solvente.

Las pruebas consisten en poner un adsorbente en contacto con una solución, y a medida que la cantidad de soluto adsorbido aumenta en la superficie del adsorbente, disminuye en el solvente. Después de algún tiempo se alcanza un equilibrio dinámico de adsorción, esto sucede cuando el número de moléculas que dejan la superficie del adsorbente es igual al número de moléculas que la superficie adsorbe. El fenómeno de equilibrio es descrito por medio de una isoterma de adsorción, la cual relaciona la concentración al equilibrio del soluto en las dos fases a temperatura constante (Martin, 1990).

La modelación del equilibrio de adsorción consiste en representar, por ecuaciones matemáticas, el estado de equilibrio obtenido entre la solución y el material adsorbente, y de esta manera obtener la capacidad máxima de adsorción, la cual permite calcular la dosis de carbón activado requerido para eliminar una cantidad de contaminante de algún tipo de agua residual (Hernández, 2002).

Existen varios modelos para representar el estado de equilibrio de adsorción, los que destacan principalmente son las isotermas de Freundlich y de Langmuir, y son comúnmente utilizadas para el estudio de la adsorción de solutos en fase líquida o gaseosa sobre carbón activado y sobre diversos adsorbentes.

La ecuación de Freundlich fue originalmente desarrollada de manera empírica. Las hipótesis de esta ecuación indican que la adsorción es de naturaleza física y que la superficie del

adsorbente es heterogénea. Según la ecuación de Freundlich la cantidad de soluto adsorbido aumentaría infinitamente con la concentración en la fase líquida o de la presión en el caso de los gases. De hecho, estas son unas de las limitantes de la aplicación de este modelo.

La ecuación de Langmuir se basa en la hipótesis de la existencia de sitios definidos de adsorción, de una energía de adsorción constante, de la homogeneidad de la superficie y de una interacción nula entre moléculas adsorbidas. De acuerdo a esta última hipótesis, la superficie del adsorbente se encuentra saturada por una monocapa de adsorbato, para concentraciones elevadas de soluto (Noll *et al.*, 1992).

Existen diferentes formas de isothermas dependiendo del sistema que se trate, Brunauer, Deming, Deming y Teller han realizado una sistematización basada en datos empíricos obtenidos con diferentes tipos de sólidos porosos o no porosos. La clasificación propuesta por estos autores es conocida como clasificación **BDDT** (FIGURA 2. 2) consiste en 5 tipos de isothermas bajo las cuales es posible clasificar la gran mayoría de los sólidos, de acuerdo a sus propiedades de adsorción, (Martín, 1990).

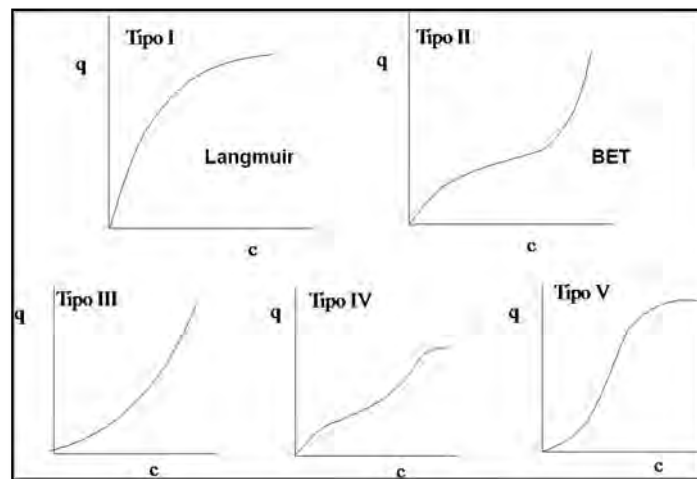


FIGURA 2. 2. Clasificación de BDDT para las isothermas de adsorción (q representa cantidad de materia adsorbida por unidad de adsorbente; C concentración del adsorbato)

En la clasificación de BDDT, cada tipo de isoterma se asocia a un determinado tipo de proceso de adsorción y tipo de sólido, a continuación describe la interpretación de las isothermas, indicando los procesos fundamentales diferenciadores que se presentan en cada caso.

- Tipo I o tipo Langmuir.- Es característico de procesos en los que se produce el llenado de los microporos, la cantidad adsorbida es constante. Este tipo de isoterma la presentan aquellos materiales que son principalmente microporosos, como las zeolitas y los carbones activados.
- Tipo II.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T. Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos.
- Tipo III.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isotermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos.
- Tipo IV.- Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isotermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.
- Tipo V.- Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la ambiente.

2.2. PROCESO DE BIODEGRADACIÓN

La biodegradación es un proceso que se basa en la capacidad metabólica de los microorganismos para mineralizar o transformar contaminantes orgánicos en compuestos químicamente más sencillos. Los microorganismos son seleccionados de manera natural en presencia de los contaminantes y su actividad degradadora puede ser estimulada por adición de nutrimentos básicos.

Un compuesto es biodegradable cuando puede ser convertido por la acción de los microorganismos a otro compuesto. No siempre la biodegradación de un compuesto en los procesos de tratamiento biológico es completa estos pueden ser simplemente transformados a otros, llamados metabolitos intermedios. En ocasiones, parte de la remoción de algunas sustancias se debe a su bioadsorción en la biomasa, la cual posteriormente es separada del sistema.

Los compuestos orgánicos que no pueden ser oxidados o reducidos bajo ninguna circunstancia ambiental se clasifican como refractarios o recalcitrantes. Sin embargo existen grupos de microorganismos capaces de transformar un gran número de estos compuestos recalcitrantes como es el caso de algunos plaguicidas e hidrocarburos. Un punto crítico en los procesos de biodegradación de los compuestos orgánicos es la selección adecuada de los microorganismos biodegradadores, ya que el microorganismo ideal es el que degrade grandes cantidades de los contaminantes orgánicos y no resulte patógeno para el hombre (Hernández, 2002).

2.2.1. FACTORES QUE INTERVIENEN EN BIODEGRADACIÓN

Los factores principales que hay que tener en cuenta para que se produzcan las reacciones biológicas, y por tanto, la depuración del agua residual son (Segura, 2007):

- ❖ **Las características del sustrato:** Las características físico-químicas del agua residual, determinan el mejor o peor desarrollo de los microorganismos en este sistema, existiendo compuestos contaminantes que son degradables biológicamente y otros que no lo son. Algunas veces, si las concentraciones de los contaminantes son muy elevadas pueden incluso inhibir o retardar el desarrollo de los microorganismos.
- ❖ **Los nutrientes:** El interior celular, aparte de C, H y O, elementos característicos de la materia orgánica, contiene otros elementos como son el N, P, S, Ca, Mg, por mencionar los principales, denominados nutrientes y que a pesar de que muchos de ellos se encuentran en el organismo sólo en pequeñas cantidades, son fundamentales para el desarrollo de la síntesis biológica. Se ha determinado a nivel medio que los microorganismos para sobrevivir necesitan por cada 1000 g de C, 43 de N y 6 de P, y que en las aguas residuales urbanas existen por cada 1000 g de C, 200 g de N y 16 g de P. Es interesante comentar que en el caso de determinadas aguas con vertidos industriales muchas veces las proporciones de dichos elementos no están equilibradas, por lo que a veces resulta necesario dosificar N y P en el agua, para que pueda darse el desarrollo microbiológico y exista la biodegradación.
- ❖ **Aportación de Oxígeno:** Como se ha visto, para el desarrollo de las reacciones biológicas aerobias, es necesario que el medio cuente con oxígeno suficiente, que permita el desarrollo y la respiración de los microorganismos que se encargarán de la depuración del agua.
- ❖ **Temperatura:** Las temperaturas ente los 30 y 35°C favorecen el desarrollo de los microorganismos, aunque a temperaturas extremas, como 37°C, los microorganismos no

sobreviven. La temperatura también se relaciona con la velocidad con que los microorganismos degradan la materia orgánica, generalmente a medida que aumenta la temperatura aumenta la velocidad con que los microorganismos degradan la materia orgánica.

- ❖ **Salinidad:** El contenido en sales disueltas no suele ser problemático para el desarrollo bacteriano. En el proceso de lodos activados se pueden encontrar hasta concentraciones de 3 a 4 g/L. En los procesos de biomasa fija (biopelícula), la influencia de sales es aún menor, pudiendo soportar valores de hasta 15 g/L. Incluso, existen diversos grupos bacterianos capaces de vivir en aguas saladas.
- ❖ **Tóxicos o inhibidores:** Existen una serie de sustancias orgánicas e inorgánicas que, a ciertas concentraciones, inhiben o impiden los procesos biológicos. Este tipo de sustancias, entre las que se encuentran los metales pesados, ejercen un efecto perjudicial sobre los microorganismos encargados de depurar el agua.

Todos estos factores mencionados son de gran importancia, y deben de ser controlados para obtener un rendimiento eficaz de depuración por parte de los microorganismos encargados de degradar la materia orgánica y otros contaminantes del agua residual.

La relación DBO_5/DQO proporciona una idea rápida de qué tan biodegradable es un efluente a tratar de acuerdo a los siguientes valores (Metcalf y Eddy, 2003):

$DBO_5/DQO > 0.7$	Fácilmente biodegradable
$0.5 < DBO_5/DQO < 0.7$	Medianamente biodegradable
$DBO_5/DQO < 0.5$	Difícilmente biodegradable

2.3. TRANSFORMACIONES BIOLÓGICAS DE LOS CONTAMINANTES PRESENTES EN EL AGUA DESFLEMADA

El agua desflemada contiene diversos contaminantes los cuales pueden ser utilizados por los microorganismos. Dependiendo del contaminante, éste puede ser llevado a su mineralización o bien solo puede ser transformado en compuestos menos dañinos para el medio ambiente. En esta sección se describirá cuales son las posibles transformaciones que sufren los contaminantes más comunes en el agua desflemada como son el azufre, el nitrógeno, el fenol y los hidrocarburos.

2.3.1. OXIDACIÓN BIOLÓGICA DEL AZUFRE

Los compuestos azufrados generalmente contienen al elemento en tres estados de oxidación: sulfuros (S^{2-}), estado de oxidación 2-; sulfato (SO_4^{2-}), en 4+ y azufre en estado elemental (S^0). El azufre en estado 2- es un componente integral de las proteínas. Muchos microorganismos son capaces de reducir los sulfatos a sulfuros bajo condiciones aerobias (reducción asimilatoria de sulfatos) y anaerobias (reducción disimilatoria de sulfatos). El azufre contenido en las biomoléculas regresa al ciclo mediante su liberación en forma de H_2S . Este sulfuro de hidrógeno formado por ambos procesos reacciona, en parte, con algunos metales del medio para formar minerales azufrados. Otra parte del azufre, regresa a sulfato bajo condiciones aerobias mediante la oxidación de H_2S mediada por microorganismos capaces de utilizar tal compuesto como fuente de energía durante el crecimiento y reproducción (Chapelle, 1993), este ciclo se puede observar en la FIGURA 2.3.

En aguas residuales con alto contenido de bacterias desulfurantes, se ha observado que la producción de H_2S generalmente se incrementa a causa de la reducción bacteriana de los sulfatos (Rheineimer, 1994), representado un riesgo a su entorno por la toxicidad de dicho compuesto. Debe considerarse también, que la oxidación y reducción de los compuestos azufrados para mantener el equilibrio de los ecosistemas es mediado por distintos microorganismos, por lo que la acumulación excesiva de alguna forma de azufre es suficiente para producir un desequilibrio en todo el sistema.

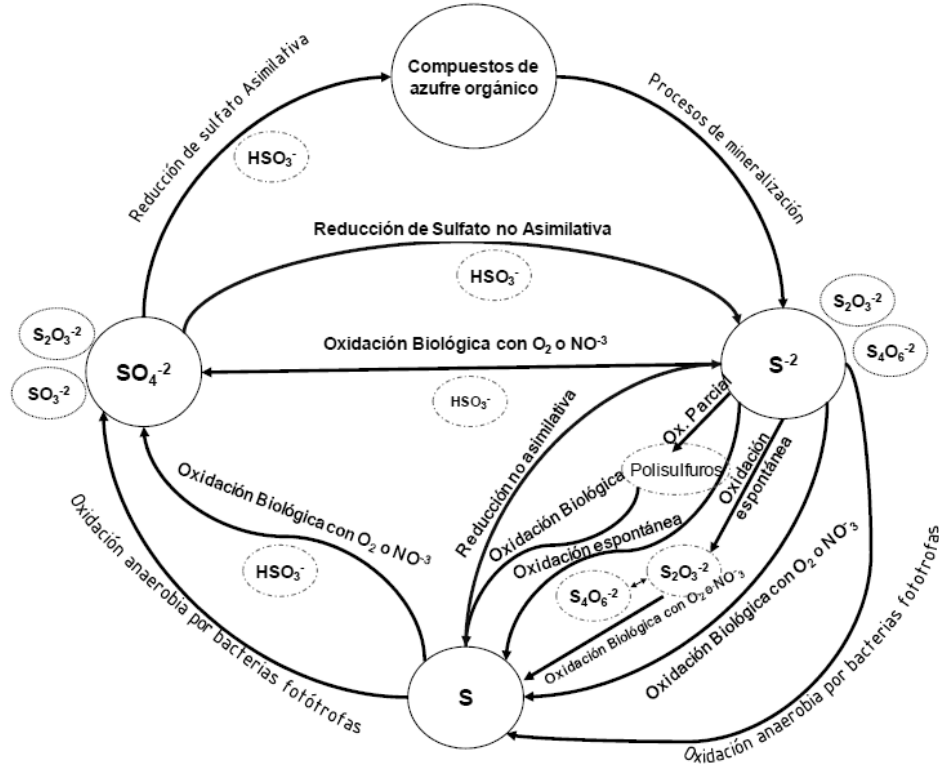
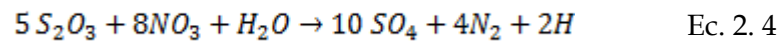
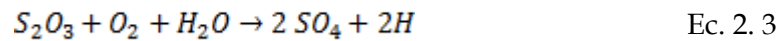


FIGURA 2. 3 Ciclo del azufre (Martínez, 2008)

Los principales microorganismos que oxidan el sulfuro son los *Thiobacillus* y son autótrofos aerobios estrictos, como pueden ser *T. thiooxidans*, *T. thioparus*, *T. ferrooxidans* y *T. denitrificans* que es anaerobio y *T. novellus*, autótrofo facultativo. Estas bacterias son Gram negativos, no esporulados, algunos son móviles por flagelo polar, depositan el S⁰ fuera de su célula y soportan pH bajos (2-3.5). Las siguientes ecuaciones representan las reacciones de las rutas de oxidación por *Thiobacillus*.



La oxidación del azufre se refiere a la oxidación de compuestos de azufre reducidos tales como sulfuro de hidrógeno (H_2S), azufre inorgánico (S_0) y tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4). Un ejemplo clásico de bacteria que oxida el azufre es *Beggiatoa*, un microbio descrito originalmente por Sergei Winogradsky, uno de los fundadores de la microbiología.

El azufre inorgánico es almacenado interior o exteriormente a la célula hasta que es necesitado. El proceso es posible porque el azufre es energéticamente mejor donante de electrones que el sulfuro inorgánico o el tiosulfato, permitiendo a un número neto de protones atravesar la membrana. Los organismos que oxidan el azufre generan el potencial reductor para la fijación del dióxido de carbono vía el ciclo de Calvin usando el flujo inverso de electrones, un proceso que requiere energía que mueva a los electrones en contra del gradiente termodinámico para producir NADH.

La oxidación del azufre se realiza generalmente en dos etapas. Bioquímicamente, los compuestos de azufre reducidos se convierten en sulfito (SO_3^{2-}) que a su vez son transformados posteriormente, a sulfato por la enzima sulfito oxidasa. Algunos organismos, sin embargo, realizan la misma oxidación usando un sistema inverso de APS reductasa, por ejemplo, las bacterias reductoras del sulfato. En todos los casos, la energía liberada se transfiere a la cadena de transporte de electrones para la producción de ATP y NADH. Además de la oxidación aerobia del azufre, algunos organismos (por ejemplo, *Thiobacillus denitrificans*) utilizan nitrato (NO_3^{2-}) como receptor terminal de electrones y por lo tanto crecen en ausencia de oxígeno molecular.

En la TABLA 2. 1 se muestran algunos estudios realizados para la remoción de sulfuro de efluentes industriales.

TABLA 2. 1. Oxidación biológica del Sulfuro bajo diferentes sistemas de tratamiento.

TIPO DE EFLUENTE	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Agua residual de refinería	Reactor continuo anaerobio	Se llevó a cabo la degradación de acetato, sulfuros y nitrógeno amoniacal bajo un sistema de desnitrificación, con un TRH de 2 días, alimentando nitrato como co-substratos, logrando obtener azufre elemental cerrando su ciclo, bajo sistema continuo se obtuvieron remociones de nitrato, acetato y sulfuro de 100%, 69% y 100%, respectivamente.	Reyes <i>et al.</i> , 2004

TIPO DE EFLUENTE	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Gas con alto contenido de H ₂ S	Biofiltro de Carbón activado	Un filtro de carbón activado horizontal se inoculó con biomasa proveniente de un sistema de lodos activados, para obtener las condiciones ideales de operación, se comprobó que el carbón activado realiza una función buffer ya que al cambiar las condiciones de operación no hubo grandes fluctuaciones en las eficiencias. Se obtuvieron remociones de 96% partiendo de una concentración de 20 ppm con un tiempo de retención del gas (TRG) de 4 s.	Huiqi <i>et al.</i> , 2005
Agua residual de refinería	Planta piloto con reactores biológicos en multietapas	La planta piloto consistió en 5 etapas biológicas operando a 30 °C con el objetivo de remover sulfuro por medio de desnitrificación, la primera etapa es anóxica, la segunda y tercera etapa son aerobias para una nitrificación completa, la cuarta etapa es anóxica para la conversión total de nitratos con adición de metanol como fuente de carbono y por último una etapa de lodos activados para la remoción de algún remanente de DBO ₅ . Se logró una completa desnitrificación y la concentración de sulfuro en el efluente fue menor a 0.1 mg/L.	Vaiopoulou <i>et al.</i> , 2005

TIPO DE EFLUENTE	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Agua residual sintética con alto contenido de sulfuros e hidrocarburos	Biorreactor de flujo ascendente de lecho fluidizado (UFB)	El reactor se empacó con hule espuma de poliuretano como soporte de la biomasa, se analizó la remoción de sulfuro y COT por medio de un sistema en batch y en continuo con diferentes relaciones de sulfuros e hidrocarburos teniendo remociones del 100% y 30%, respectivamente en alimentación continua con una alimentación alta de Hidrocarburos (50 mg/L) y bajos de sulfuros (120 mg/L). Los microorganismos encontrados en la biomasa son bacterias heterótrofas (<i>Acinetobacter</i>) y autótrofas (<i>Thiobacillus</i> y <i>Thiomonas</i>)	Guodong <i>et al.</i> , 2009

2.3.2. TRANSFORMACIONES DEL NITRÓGENO

Las formas más comunes de nitrógeno en el agua residual son: la orgánica, la amoniacal y la oxidada (principalmente como nitratos). Cualquiera de estas formas requiere ser eliminada del agua debido a sus diversos efectos adversos: el amoniaco resulta tóxico para los peces y otros microorganismos, el ión amonio consume mucho oxígeno en su oxidación, por lo que disminuye enormemente la cantidad de oxígeno disuelto en el agua y en cualquiera de sus formas, es un nutriente para las plantas que contribuye a la eutrofización de los cuerpos receptores (Sedlak, 1991; Garzón y González, 1996). El ciclo del nitrógeno se puede observar de forma simplificada en la FIGURA 2. 4.

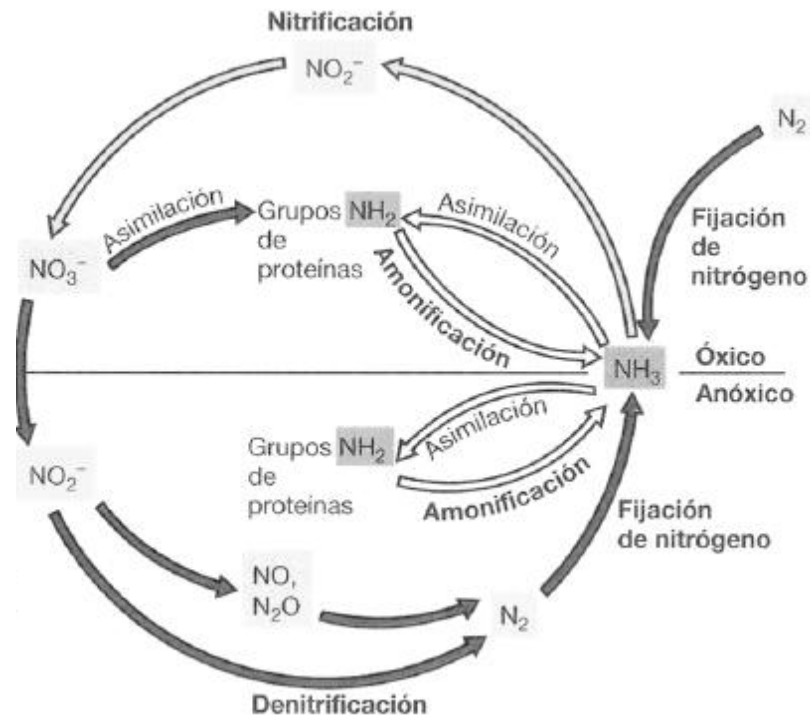


FIGURA 2. 4 Ciclo de nitrógeno.

En los sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales se procura integrar a las sustancias nitrogenadas en alguna de las etapas del ciclo del nitrógeno, por lo que pueden ser transformadas en varios procesos (FIGURA 2. 5) que dependen de la temperatura, la cantidad de materia orgánica y del oxígeno disuelto presentes. Esto resulta en que los efluentes tengan, por lo general, concentraciones del orden de 1 mg/L de nitrógeno orgánico soluble (Sedlak, 1991).

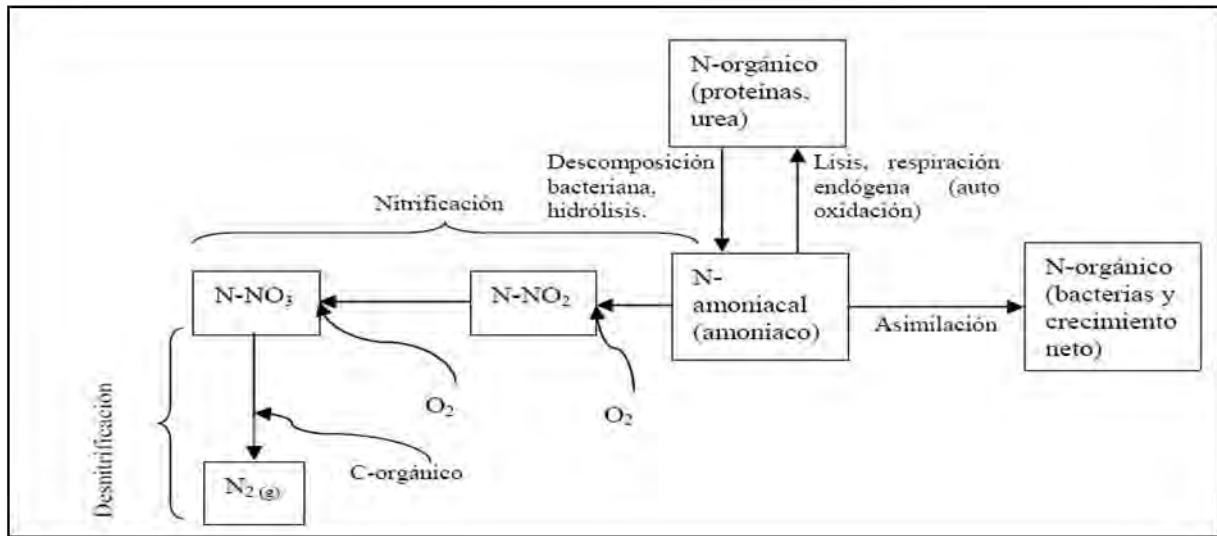


FIGURA 2. 5. Posibles transformaciones de las especies de nitrógeno en un sistema de tratamiento biológico de aguas residuales (Sedlak, 1991).

Una parte del nitrógeno de las aguas residuales es removido por el crecimiento neto bacteriano, proceso denominado asimilación. Si se considera que el nitrógeno constituye cerca del 12.5 % de la masa de las células microbianas, se tiene que la eliminación de nitrógeno es principalmente por asimilación. La rapidez de transformación del nitrógeno amoniaco en un sistema biológico se puede modelar con la ecuación 2.6:

$$\frac{d(N_{NH_4})}{dt} = 0.125 \frac{d(X_v)}{dt} = 0.125 * \left(Y - \frac{X_d * K_d}{F/M} \right) \quad \text{Ec. 2. 6}$$

Donde $N-NH_4$ es la concentración de nitrógeno amoniaco, t es el tiempo, X_v es la cantidad de biomasa en el reactor (como SSVLM), Y es el coeficiente de rendimiento, X_d es la fracción biodegradable de los SSVLM, K_d es la constante de decaimiento endógeno y F/M es la relación de alimento a microorganismos.

Dado que el coeficiente de rendimiento Y no suele ser mayor que 0.6 g SSV/g DQO, la relación teórica máxima de amoniaco removido por asimilación a la DBO eliminada es $0.125(0.6-0) = 0.075$ Kg/m³*d. En la práctica, no se logra más de un 5-6% de eliminación de nitrógeno por asimilación respecto a la eliminación de DBO del agua residual cruda (Sedlak, 1991).

Otra parte del nitrógeno puede ser removido mediante los procesos de nitrificación y desnitrificación, siendo estos los de mayor interés en el tratamiento de aguas residuales debido a que la remoción alcanzada es mucho mayor que aquella debida al crecimiento, ya que es posible separarla fácilmente del agua tratada dado que el N_2 o el N_2O , principales productos posibles de la desnitrificación, son gases (Zeng *et al.*, 2004b), la proporción del N_2O , va a depender del grado de desnitrificación que se logre.

2.3.2.1. NITRIFICACIÓN

La nitrificación es la oxidación biológica del nitrógeno en forma de amonio hasta nitratos, la cual es efectuada en dos etapas. Esta oxidación se debe a la acción de bacterias autótrofas, primordialmente aerobias (ó también pueden ser facultativas), quimiolitótrofas. Las más importantes son de los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*, que son aerobias pero pueden sobrevivir en condiciones anóxicas por periodos prolongados. Las primeras oxidan el amonio a nitrito y las segundas, el nitrito a nitrato (Orantes *et al.*, 2001; Sedlak, 1991). Además de *Nitrosomonas*, especies como *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus* y *Nitrosorobrio* son capaces de obtener energía de la oxidación de amonio a nitritos, y *Nitrococcus*, *Nitrospira* y *Nitroeystis* pueden oxidar el nitrito a nitrato (Metcalf & Eddy, 2003).

Algunos autores (Sedlak, 1991; Metcalf & Eddy, 2003) establecen que las bacterias nitrificantes son muy sensibles a sustancias tóxicas orgánicas e inorgánicas y que toleran a concentraciones menores de las que afectan a los organismos heterótrofos aerobios, mientras que Henze *et al.* (2002) afirman que esto es sólo un mito.

En algunos casos, la nitrificación y el crecimiento pueden darse a tasas reducidas, en tanto que en otros, la toxicidad puede ser suficientemente alta para matar a las bacterias nitrificantes (Metcalf & Eddy, 2003). Algunas sustancias que inhiben la nitrificación son solventes orgánicos, aminas, proteínas, taninos, compuestos fenólicos, alcoholes, cianatos, éteres, carbamatos, benceno, níquel, cromo y cobre (Metcalf & Eddy, 2003; Sedlak, 1991). Cuando existe la presencia de compuestos que resultan tóxicos para los microorganismos se requieren mayores tiempos de retención celular para lograr la nitrificación a un nivel adecuado (Sedlak, 1991).

De acuerdo con Orantes *et al.* (2001), la temperatura óptima para efectuar la nitrificación oscila entre 30 y 36°C, la nitrificación es inversamente proporcional a la relación C/N (pero el

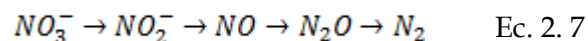
reducir esta relación no es viable para las plantas de tratamiento de agua residual doméstica) y se requiere de mínimo un año de operación para estabilizar las tasas de nitrificación.

El oxígeno disuelto mínimo requerido para efectuar la nitrificación es de 0.3 mg/L (González y Garzón, 1995) y varios autores reportan que el oxígeno en solución deja de ser limitante a concentraciones de 1 a 3 mg/L (Metcalf & Eddy, 2003; González y Garzón, 1995; González, 2004).

La materia orgánica, expresada como DBO o DQO, afecta la nitrificación. En un principio se consideraba que cantidades elevadas de materia orgánica inhibían la nitrificación, pero desde mediados de la década de 1980 se encontró que concentraciones de glucosa de hasta 600 mg/L no afectaron los perfiles de nitratos ni de amonio cuando se aireó con oxígeno puro y el oxígeno no fue un factor limitante (Zhang *et al.*, 1994). Zhang *et al.* (1994) reportan que una alta concentración de materia orgánica no inhibe la nitrificación, pero la competencia por el oxígeno entre los microorganismos heterótrofos y los autótrofos resulta en una depresión en este proceso, especialmente cuando el oxígeno es el reactivo limitante en la reacción.

2.3.2.2. DESNITRIFICACIÓN

Cuando se tienen condiciones anóxicas (ausencia de oxígeno molecular disuelto), ciertas bacterias pueden utilizar el oxígeno de los nitratos y nitritos como receptor de electrones y crecer en cantidad suficiente. En este caso se efectúa el proceso de la desnitrificación, donde el nitrógeno en forma de nitratos y nitritos es reducido a óxido nítrico, óxido nitroso y, finalmente, a nitrógeno molecular (Metcalf & Eddy, 2003):



La desnitrificación se efectúa por bacterias aerobias y facultativas quimiorganótrofas como; *Bacillus licheniformis*, *Achromobacter* y *Paracoccus desnitificans*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Chromobacterium*, *Halobacterium* y *Pseudomonas*, siendo las últimas las más comunes (Metcalf & Eddy, 2003).

La desnitrificación requiere de la oxidación biológica de sustratos orgánicos, los cuales pueden provenir del agua residual, del decaimiento endógeno o de sustancias suministradas como

metanol o acetato. La oxidación de compuestos orgánicos en la desnitrificación ocurre de la misma manera que en los procesos aerobios, pues estos procesos sólo difieren en las etapas finales de la transferencia de electrones; en la desnitrificación, el oxígeno de los nitritos o nitratos es el receptor electrónico en tanto que en los procesos aerobios lo es el oxígeno molecular (Sedlak, 1991; Orantes *et al.*, 2001; Metcalf & Eddy, 2004).

La estequiometría de la desnitrificación es establecida de acuerdo con la fuente del sustrato utilizado como donador de electrones, siendo las principales el agua residual misma, metanol o acetato (Metcalf & Eddy, 2003).

El oxígeno disuelto puede inhibir la desnitrificación. En sistemas de lodos activados y películas biológicas la desnitrificación puede darse con concentraciones bajas de oxígeno disuelto en la solución principal, aunque con más de 0.2 mgOD/L se presenta inhibición. Así, con 0.5 mg/L de oxígeno disuelto, la rapidez de consumo de sustrato es el 17% de la máxima (Metcalf & Eddy, 2003). Sin embargo, Orantes *et al.* (2001) establecen que es con más de 1 mg/L de oxígeno disuelto se presenta la inhibición. Aunque debe tenerse en cuenta que estas concentraciones están referidas al seno de la solución y que en el interior de los flóculos o de la película biológica las concentraciones pueden ser diferentes (González y Garzón, 1995; Metcalf & Eddy, 2003). La desnitrificación se da entre 10 y 30 °C y a un pH entre 6.5 y 8 (Orantes *et al.*, 2001).

2.3.3. BIODEGRADACIÓN DE HIDROCARBUROS

Los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y los tres isómeros del xileno, orto, para, meta) son productos petroquímicos secundarios y son compuestos que afectan al medio ambiente, son altamente solubles en el agua, son tóxicos, cancerígenos, cuya característica común son sus anillos de seis átomos de carbono.

En la naturaleza hay una gran cantidad de microorganismos capaces de biodegradar una amplia variedad de hidrocarburos aromáticos, desde los más simples como el benceno, hasta los más complejos como los alquilbencenos y aromáticos polinucleares tales como el naftaleno, fenantreno y antraceno (Hernández, 2002). Las bacterias son los microorganismos degradadores dominantes de hidrocarburos en los diversos sistemas acuáticos, las especies más comunes que degradan hidrocarburos son *Pseudomonas* y *Micrococcus*. La función de los hongos y de las levaduras como degradadores de hidrocarburos es menos significativa.

La ruta metabólica que sigue la degradación aerobia de los BTEX, el benceno es degradado a 3-metilcatecol, el cual es un producto intermediario, lo mismo pasa con el etilbenceno, el naftaleno y el xileno. En la FIGURA 2. 6 se muestra que los anillos aromáticos son sustituidos a catecol por una dioxigenasa generando como productos intermediarios el piruvato y acetaldehído, los cuales son incorporados rápidamente al ciclo de los ácidos tricarbónicos, la disponibilidad de tener oxígeno disuelto es un factor importante en la degradación de los compuestos aromáticos (Estrada,2006).

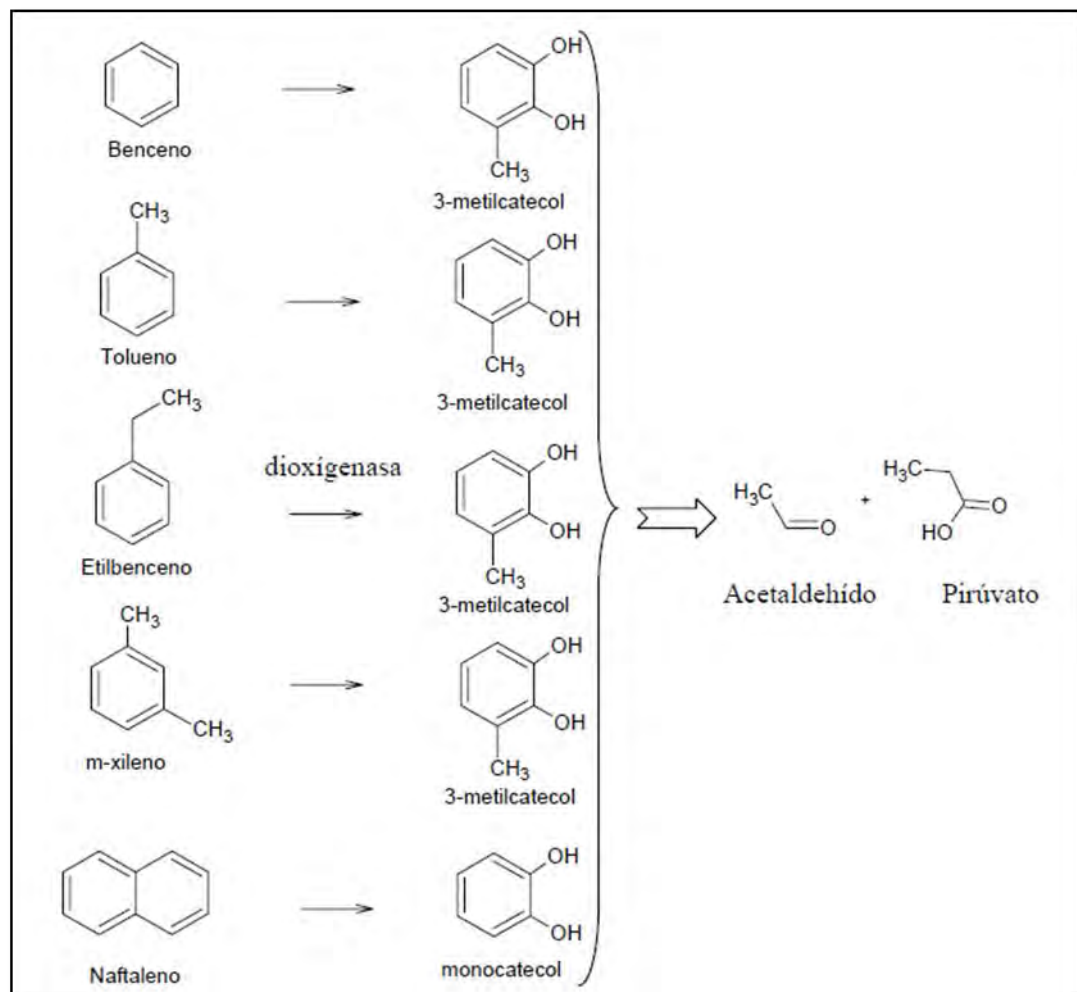


FIGURA 2. 6 Rutas metabólicas para la oxidación de compuestos aromáticos (BTEX) (Estrada, 2006).

En la eliminación de los compuestos aromáticos, principalmente BTEX, existen algunos procesos de tratamiento actualmente utilizados dentro de los que se puede mencionar la adsorción con carbón activado, aireación (stripping), el bioventeo y la degradación por microorganismos. Algunos estudios sobre el avance de los procesos biológicos para la remoción de estos compuestos se resumen en la TABLA 2. 2.

TABLA 2. 2. Eliminación biológica por diferentes sistemas de compuestos aromáticos.

TIPO DE AGUA	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Agua sintética (BTEX)	Reactor anaerobio con biomasa inmovilizada y flujo horizontal (HAIBR) empacado con hule espuma de poliuretano.	El inóculo fue tomado de reactores UASB provenientes del tratamiento de AR de la industria papelera, doméstica y mataderos. El sistema logró una mineralización casi completa de los BTEX, de una concentración inicial 37 mg/L con un TRH de 13.5 h.	De Nardi <i>et al.</i> , 2002
Agua con altas concentraciones de gasolina y BTEX	Reactor aerobio en secuencia batch.	Los reactores a partir de una concentración de 1200 mg/L fueron capaces de remover el benceno, tolueno y el etilbenceno con una eficiencia del 99% y el o-xileno fue el más lento en remover con una remoción de 92%, también observaron que a mayor concentración de BTEX hay mayor remoción de estos compuestos.	Acuna-Askar <i>et al.</i> , 2003
Agua sintética (BTEX y MTBE)	Reactor aerobio de lecho fluidizado.	El reactor fue empacado con carbón activado granular, se utilizaron lodos adaptados a MTBE, las remociones logradas fueron del 99% con TRH de 8.3 y 5.2 h, con una concentración inicial de 7.8 mg/L de MTBE Y BTEX de 6.68 mg/L.	Pruden <i>et al.</i> , 2003

TIPO DE AGUA	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Agua sintética	HAIBR	En este sistema se utilizó SO_4^{2-} como aceptor final de electrones, las concentraciones iniciales de benceno y tolueno fueron de 5 mg/L y la eficiencia de remoción fue de mayor del 90%. El TRH fue de 12 h.	Cattony <i>et al.</i> , 2004
Agua subterránea con presencia de BTEX	HAIBR empacado con hule espuma de poliuretano.	El reactor HAIBR fue inoculado con biomasa aclimatada en un reactor UASB. La eficiencia de remoción en el HAIBR fue del 92% en BTEX y 98% en DQO. Partiendo de 61 mg/L y 4317 mg/L respectivamente.	Chinalia <i>et al.</i> , 2004
Agua sintética (benceno)	Reactor anaerobio en secuencia batch (SBR).	La biomasa fue soportada en hule espuma de poliuretano. Se utilizó etanol como co-sustrato, la eficiencia de remoción de materia orgánica fue del 95% y benceno del 67%.	Ribeiro <i>et al.</i> , 2004

2.3.4. DEGRADACIÓN BIOLÓGICA DEL FENOL

La importancia de los efluentes fenólicos industriales, reside en su toxicidad potencial y en las altas cantidades en las que son eventualmente descargados. El fenol, junto con los clorofenoles, el o-cresol y p-nitrofenol son sustancias tóxicas reconocidas por la OECD desde 2004 (Rubalcaba *et al.*, 2007), debido a los efectos tóxicos de los mismos, principalmente por originar la ruptura de la membrana celular e inactivación de enzimas por desnaturalización y precipitación de proteínas.

En general, la biodegradabilidad de los compuestos fenólicos está estrechamente relacionada con el número y el tipo de sustituyentes en su estructura; en los clorofenoles, por ejemplo, usualmente la biodegradabilidad disminuye y la toxicidad aumenta conforme aumenta el número de cloros en la molécula (Eker, 2007). Sin embargo, se ha encontrado que los tratamientos biológicos, utilizando bacterias e incluso algunos hongos, resultan en una alta eficiencia de remoción cuando los niveles de dichos compuestos son lo suficientemente bajos para no interferir con el crecimiento de los microorganismos (Kargi, 2007).

La degradación de los compuestos fenólicos puede ser llevada a cabo por microorganismos procariotas y eucariotas, tanto en condiciones aerobias (oxígeno como aceptor final de electrones) anóxicas (nitrato, sulfato, iones metálicos) como anaerobias (dióxido de carbono como aceptores finales de electrones). En este sentido, algunos investigadores han demostrado que cultivos de *Pseudomonas sp.* y *Spirillum sp.*, degradan fenol en ausencia de oxígeno libre, cultivos puros de *Pseudomonas* han mostrado crecimiento sobre fenol, durante la reducción de nitratos (desnitrificación). Existe también la transformación de fenol bajo condiciones de reducción de sulfatos. *Desulfobacterium phenolicum*, por ejemplo, oxida el fenol a CO₂ usando SO₄²⁻ como aceptor final de electrones. También ha sido reportada la fermentación metanogénica de fenol bajo estas condiciones de oxigenación (Altamira, 2005).

Jiang y col. (2004, 2006, 2007) aislaron 10 bacterias para la degradación aerobia del fenol e identificaron su potencial para la degradación, determinaron que la cepa más común pertenece a α -*proteobacteria*, otras bacterias encontradas con la capacidad de degradar altos niveles de fenol son *Rodotorula*, *Trichosporon* y *Candida*.

En el caso de la oxidación por el metabolismo microbiano existen dos diferentes mecanismos dependiendo de la posición del grupo fenilo ya sea por la ruta orto o meta, los productos generados siguiendo la ruta orto son succinato y acetyl coenzima A (CoA), los cuales entran al ciclo de los ácidos tricarboxílicos, y por la ruta meta son acetaldehído y el piruvato el cual es el precursor en el ciclo de los ácidos tricarboxílicos. El intermediario más frecuente en la degradación del fenol es el catecol, el cual sufre reacciones de dihidroxilación generando la apertura del anillo aromático, permitiendo de esta manera que sea degradado por alguno de los mecanismos ya mencionados (Barrios *et al.*, 2006), el mecanismo de degradación biológica del fenol se observa detalladamente en la FIGURA 2. 7.

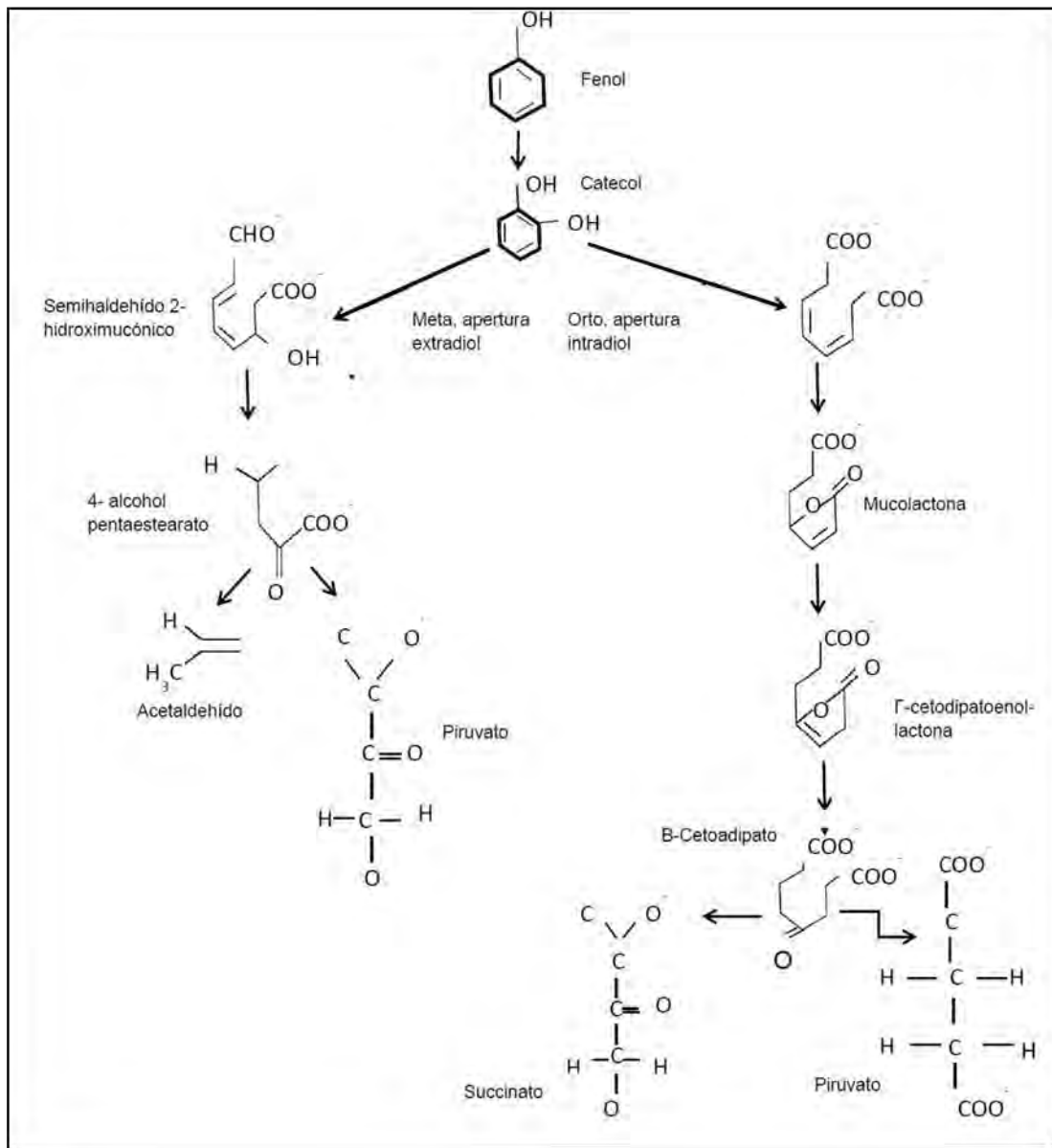


FIGURA 2. 7 Ruta de oxidación biológica del fenol (Barrios *et al.*, 2006).

Diferentes técnicas han sido aplicadas para remover compuestos fenólicos de aguas contaminadas como son: adsorción, coagulación química, extracción por solventes, membranas, oxidación química (Carmona *et al.*, 2006) y oxidación biológica en diferentes reactores aerobios y anaerobios, en la TABLA 2. 3 se enumeran diferentes investigaciones realizadas en la remoción del fenol.

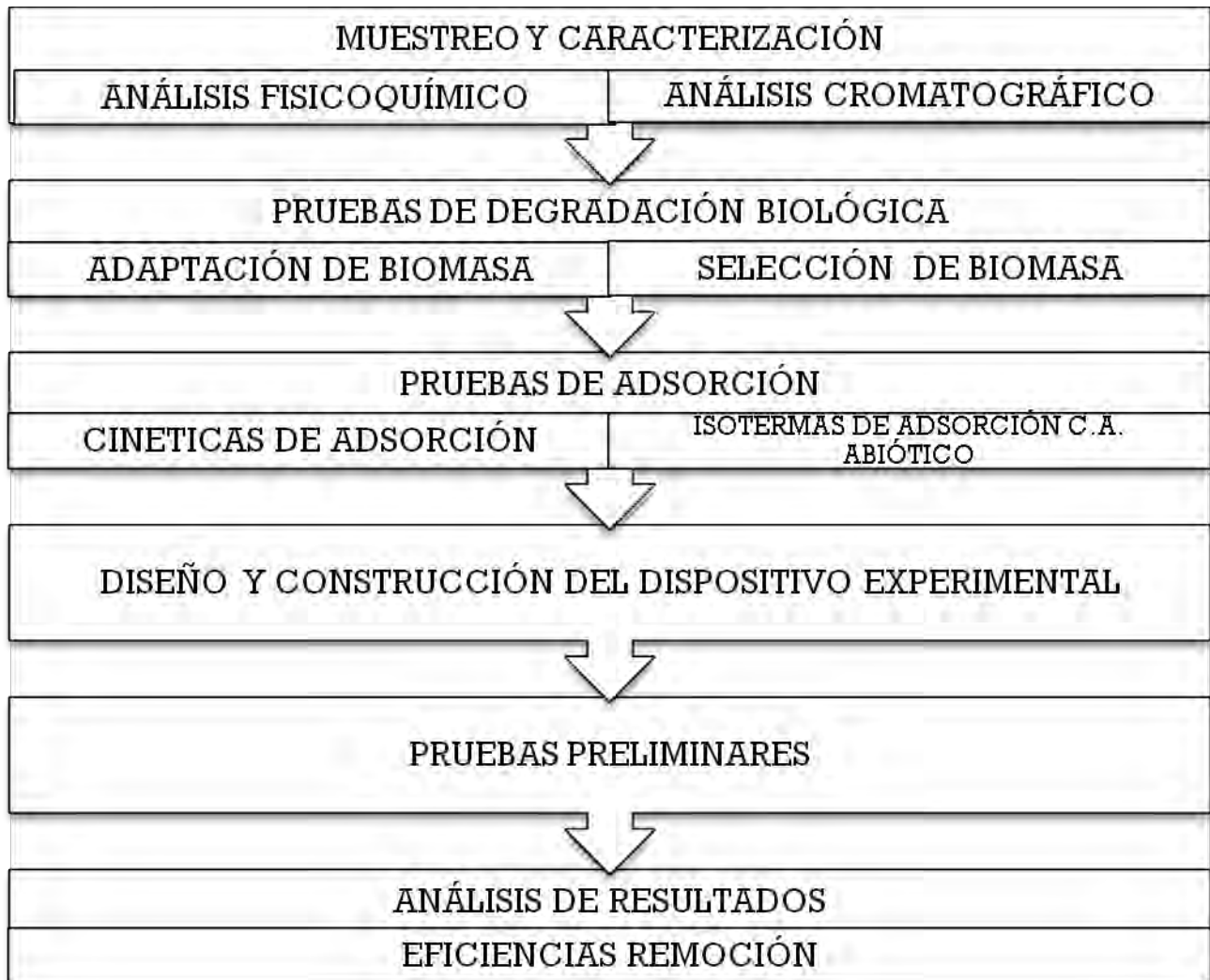
TABLA 2. 3. Oxidación del fenol bajo diferentes sistemas de tratamiento.

TIPO DE AGUA	SISTEMA EMPLEADO	COMENTARIOS	REFERENCIAS
Efluentes fenólicos	Ozonación	El proceso mostró ser favorable para remover fenol, en pH básicos. La degradación ocurrió predominantemente de modo directo, es decir, a través de la molécula de O ₃ .	Wu <i>et al.</i> , 2000
Solución sintética de fenol	Degradación biológica en un reactor aerobio de lodos activados.	El reactor fue inoculado con lodo activado y utilizando fenol como fuente de carbono, a una tasa de 1.5 g fenol L/d. Partiendo de una concentración de efluente de 500 mg fenol/L al día 32 de operación la concentración disminuyó hasta 0.2 mg fenol/L.	Jiang <i>et al.</i> , 2002
Solución sintética de fenol	Oxidación electroquímica	El tratamiento se llevó a cabo en un reactor tubular continuo de acero inoxidable con un ánodo cilíndrico de carbono insertado en el centro. Lograron una remoción de 56% y 78 % con TRH de 10 y 20 min respectivamente, con una concentración inicial de 450 mg/L.	Korbahti <i>et al.</i> , 2003
Solución sintética de fenol.	Degradación biológica con gránulos microbianos.	Demostó que los gránulos degradan fenol a una velocidad específica de 1 g de fenol g ⁻¹ SSV d ⁻¹ a 500 mg/L de fenol y es reducida cuando la concentración de fenol incrementa a 1900 mg/L con una rapidez de 0.53 g de fenol g ⁻¹ SSV d ⁻¹ .	Tay <i>et al.</i> , 2004

Efluentes fenólicos de la industria petroquímica	Degradación biológica en un reactor de lecho fijo	El soporte utilizado de la biomasa fue esponja de poliuretano, el reactor fue alimentado con un flujo de 3.56 L/d. La eficiencia de remoción del fenol alcanzó 94% durante el lapso de 13-14 días de operación.	Hsien y Lin, 2005
Solución sintética de fenol y agua residual	Degradación biológica en un reactor UASB	Se promovió la degradación de fenol utilizando agua residual como co-sustrato, la biomasa fue adaptada para la remoción de altas concentraciones de fenol disminuyendo la dosis de agua residual con una DQO de 4000 mg/L. Las mejores eficiencias se lograron bajo una relación de 70:30, fenol:agua residual, teniendo una eficiencia 88- 99.9 %	Veeresh <i>et al.</i> , 2006
Solución sintética de fenol y metales pesados	Degradación biológica en un bioelectro-reactor, empacado con poliuretano para la formación de la biomasa	En este estudio se comprobó el incremento en un 33% en la eficiencia de remoción de compuestos fenólicos bajo la presencia de metales pesados utilizando corriente eléctrica ideal de 3 V. La remoción de los metales Cr ⁶⁺ y Pb ²⁺ se basó en la bioadsorción de estos en la biopelícula beneficiada por la corriente eléctrica llegando a tener menos de 1 mg/L a partir de una concentración de 50 mg/L y 30 mg/L respectivamente.	Li Xing <i>et al.</i> , 2006

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proyecto de investigación consistió en cinco etapas, las cuales se desarrollaron progresivamente para obtener los resultados con base a los objetivos planteados en el presente proyecto.



3.1. MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN

3.1.1. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO

Se colectó una muestra puntual de agua desflemada a la salida de una torre agotadora ubicada en la planta de tratamiento de aguas amargas de una refinería, posteriormente se llevó a refrigeración a una temperatura de 4°C en un cuarto frío. En la TABLA 3. 1 se enuncian los parámetros fisicoquímicos analizados con base en la normatividad descrita en la misma tabla y equipos utilizados para las determinaciones.

TABLA 3. 1 Parámetros fisicoquímicos utilizados en la caracterización del agua.

Parámetros	Método	Normatividad	Equipo
pH	Potenciométrico	NMX-AA-008-SCFI-2001	Potenciómetro Corning
COT	Oxidación térmica	-----	Analizador TOC-V CSN Shimadzu
DQO	Oxidación ácido cromo-sulfúrico	NMX-AA-30-SCFI-2001	Digestor de flujo cerrado Espectrofotómetro: Thermo Spectronic Genesys 20
Fenoles	Espectrofotocolorimétrico	NMX-AA-50-SCFI-2001	Espectrofotómetro Varian 50 Scan UV-Visible
N _{tk}	Titulométrico Kjeldahl	NMX-AA-026-SCFI-2001	BÜCHI
Nitrógeno orgánico	Titulométrico Kjeldahl		Büchi Digestion Unit K-435 Büchi Scrubber B-414
Nitrógeno amoniacal	Titulométrico Kjeldahl		Büchi Distillation Unit K-350
Nitratos	Espectrofotocolorimétrico	NMX-AA-079-SCFI-2001	Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20
Sulfuros	Iodométrico	NMX-AA-084-SCFI-1982	-----
Sulfatos	Espectrofotocolorimétrico	NMX-AA-075-SCFI-1981	Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20
Sílice	Espectrofotocolorimétrico	NMX-AA-085-SCFI-1982	Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20

3.1.2. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

El agua desfleada se analizó para identificar la presencia de hidrocarburos aromáticos monocíclicos como BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y los tres isómeros del xileno, orto, para, meta), debido a que en estudios anteriores realizados por Lazcano (2010) se reportó la presencia de estos compuestos en aguas desfleadas provenientes de la misma refinería en concentraciones que no sobrepasan los 15 $\mu\text{g/L}$

La identificación de estos compuestos se realizó mediante un análisis de cromatografía de gases, con base en el método USEPA 8260B, estandarizado por Lazcano (2010). Utilizando un cromatógrafo de gases de la marca Agilent modelo 7890A acoplado a un espectrómetro de masas Agilent modelo 5975 C (GC/MSD). Para este estudio fue necesaria una microextracción en fase sólida (MEFS) de los hidrocarburos volátiles en una fibra de sílice fundida de polimetilsiloxano de 100 μm , la cual se realizó con la técnica establecida por Lazcano (2010). A continuación se describe el procedimiento para la extracción de BTEX.

En un vial de vidrio para cromatografía se colocaron 20 mL de muestra y 10 g de cloruro de sodio (NaCl); el vial fue sellado con una septa PTFE/silicona y un tapón de aluminio, después se introdujo en un baño maría con agua 25°C por 30 minutos con velocidad de agitación de 800 rpm, posteriormente se coloca la fibra 100 μm PDMS en el headspace del vial, como se muestra en la FIGURA 3. 1(A) y se insertó al inyector por 2 minutos para su desorción y análisis en el cromatógrafo de gases-masas (parte B de la FIGURA 3. 1), esto fue hecho cuando el cromatógrafo se encontró en sus condiciones de operación estables, las cuales se describen en la TABLA 3.2.

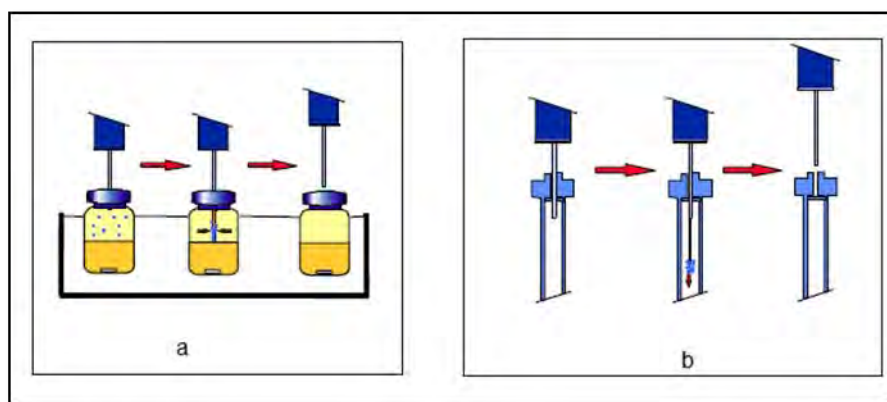


FIGURA 3. 1. (a) Micro extracción headspace, (b) desorción térmica en cromatógrafo de gases

TABLA 3.2. Condiciones experimentales para el análisis GC/MSD de hidrocarburos BTEX, (Lazcano, 2010).

Contaminantes	Benceno, Tolueno, Etilbenceno, <i>o</i> , <i>p</i> y <i>m</i> -Xileno
Método de extracción	MEFS-Headspace
Técnica analítica	Cromatografía de gases
Detector	Detector de Selectivo de Masas
HIDROCARBUROS	
MEFS	
Muestra	20 mL (vial de 50 mL)
Fibra	100 CAR-PDMS
Extracción	Headspace, 60 min., baño maría a 25°C, agitación a 800 rpm, 10g de NaCl
Desorción	2 min. a 260°C
Matriz	Agua desflemada
CG 7890^a	
Temperatura de inyección	250°C
Detector de temperatura	260°C
Gas portador	He 99.999% (ultra alta pureza)
Columna	HP-INNOWAX 30 m x 0.25mm ID x 0.25µm film
Inyección	Desorción SPME
Puerto de inyección	Splitless por SPME
Flujo en columna	0.8 mL/min.
<i>Gas saver</i>	20 mL/min.
Tiempo de retardo (solvent delay)	1 min.
Programa de temperatura del horno	40°C (5min.), 120°C a 15°C/min (0min.). Tiempo: 10.33 min.
MSD 5975	
<i>Tune</i>	Autone
Voltaje del multiplicador	70 Ev
Modo de lectura	SCAN
Rango del Scanner	35 m/z-300 m/z

3.2. PRUEBAS DE DEGRADACIÓN BIOLÓGICA

3.2.1. ADAPTACIÓN DE LOS MICROORGANISMOS

Para llevar a cabo el proceso de bioadsorción mediante la inoculación del carbón activado, se adaptaron y analizaron diferentes consorcios bacterianos con la finalidad de tener un sistema microbiológico adecuado para la degradación del agua desfleada. Los consorcios bacterianos utilizados fueron clasificados según la procedencia de los mismos, en la TABLA 3. 3 se enlista la manera en que se clasificaron y la manera en la cual se denominarán a lo largo del presente documento.

TABLA 3. 3. Nomenclatura utilizada para los diferentes grupos microbianos analizados.

Nomenclatura	Procedencia	Comentario
CONSORCIO (A)	Planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria, UNAM (PTARCU)	Bacterias adaptadas para la remoción de 100mg/L de fenoles.
CONSORCIO (B) ¹	Consortio Comerciales	Bacterias especializadas en la degradación de contaminantes xenobióticos. Ácidos grasos, surfactantes, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos fenólicos, solventes, compuestos amoniacales, cetonas y orgánicos recalcitrantes.
CONSORCIO (C) ²	Consortio Comerciales	Bacterias especializadas en la degradación de benceno, tolueno, xileno, grasas y aceites provenientes del petróleo, hidrocarburos refinados.
CONSORCIO (D) ³	Consortio Comerciales	Bacterias especializadas en el consumo de compuestos azufrados.
CONSORCIO (E)	Consortios Combinados	Combinación en proporciones iguales de SSV de todas las bacterias anteriormente mencionadas.

^{1,2,3} Proveedor Novozymes (ver anexo 5)

La adaptación de los consorcios se realizó en reactores por lotes a los cuales se les adicionó los nutrientes necesarios para garantizar la reproducción de la biomasa, se mantuvieron bajo aireación constante y con la alimentación de agua contaminada diluida. Con la finalidad de que las bacterias se adaptasen a este tipo de agua, se fue incrementando la concentración gradualmente a razón del 10%, tomando como criterio la reducción de la DQO en un 60% con respecto a la concentración inicial.

El procedimiento de adaptación en cada uno de los reactores se realizó de la siguiente manera:

A un litro de microorganismos en suspensión (lodos activados) se adicionaron 2 L de una solución diluida de agua contaminada (1:100) y una solución con nutrientes. Cada día se tomaron muestras hasta tener la remoción de DQO establecida, posteriormente se procedía a suspender la aireación, dejando sedimentar los lodos para después remover el sobrenadante y nuevamente adicionar una nueva solución. Después de haber realizado dos ciclos con diferente concentración de agua contaminada, los lodos se regresaron al reactor.

Cabe mencionar que se realizaron pruebas de DQO al tiempo cero para tener un comparativo. En la FIGURA 3. 2 se presenta un diagrama del procedimiento realizado para la adaptación de los microorganismos utilizados. Los reactores se mantuvieron bajo las condiciones descritas en la TABLA 3. 4.

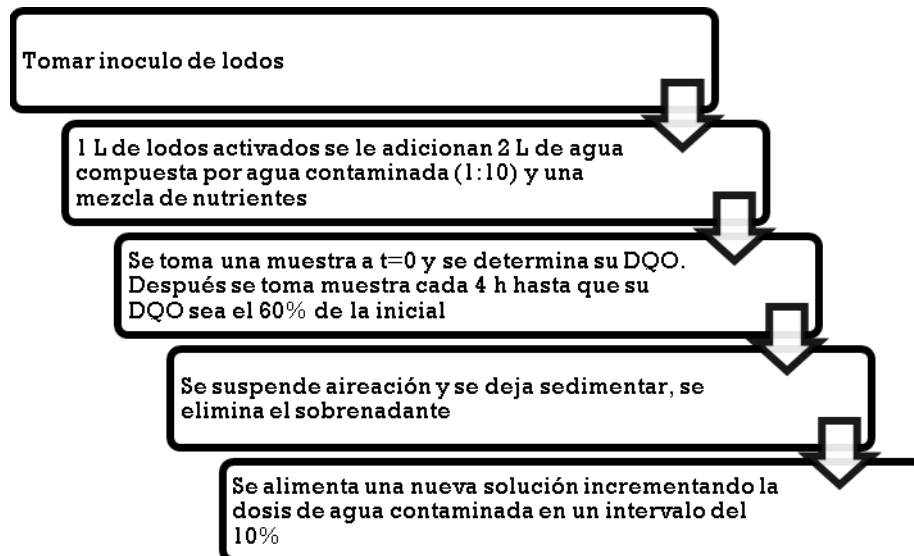


FIGURA 3. 2. Metodología para la adaptación de la biomasa establecida por Duran (2001).

TABLA 3. 4. Condiciones de operación de los biorreactores.

PARÁMETRO	CONDICIÓN
Temperatura (°C)	Temperatura ambiente
pH (unidades de pH)	6 - 8
Oxígeno disuelto (mg/L)	> 2
Luz	Presencia parcial
Agitación	Constante

El medio nutritivo utilizado durante la adaptación se compone de tres soluciones, las cuales se adicionaron a los biorreactores, en la siguiente proporción: 10 mL de solución A, 1 mL de solución B y 1 mL de solución C por cada litro de volumen de agua en el reactor, (Lazcano, 2004). La TABLA 3. 5 muestra los compuestos utilizados para cada solución.

TABLA 3. 5. Medio mineral para mantenimiento de bacterias (Lazcano, 2004).

SOLUCIÓN	REACTIVO	CANTIDAD (g/L)
SOLUCIÓN A	Fosfato monobásico de potasio (KH_2PO_4)	0.85
	Fosfato dibásico de potasio (K_2HPO_4)	2.175
	Fosfato dibásico de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3.34
	Cloruro de amonio (NH_4Cl)	0.05
SOLUCIÓN B	Cloruro de calcio, anhidro (CaCl_2)	0.275
	Cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.364
SOLUCIÓN C	Sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.225

3.2.2. SELECCIÓN DE BIOMASA

3.2.2.1. CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN

Una vez adaptados los consorcios se procedió a identificar cuales obtuvieron las mejores remociones de los contaminantes presentes en el agua desflepada. Primero se realizaron pruebas de degradación en los reactores biológicos, partiendo de la misma concentración de agua desflepada e inoculados con los grupos de microorganismos, la cinética se monitoreó a lo largo de 48 h. Durante este estudio se determinaron los siguientes parámetros: DQO, COD, sulfuros y nitrógeno amoniacal.

La selección del grupo de microorganismos para la inoculación del carbón activado, se realizó con base en la remoción máxima de contaminantes y la velocidad de degradación.

En las cinéticas de degradación se obtuvieron los porcentajes de remoción, y para la estimación de las constantes cinéticas, se relacionó la tendencia de decaimiento exponencial de las gráficas obtenidas en las cinéticas de degradación con el modelo correspondiente a reacciones de primer orden, ecuación 3.1.

$$C_f = C_i * e^{(-k*t)} \text{ EC. 3. 1}$$

De manera que C_i es la concentración al tiempo cero, C_f es la concentración final, t el tiempo de experimentación y k la constante cinética. Linearizando la ecuación queda de la siguiente forma, ecuación 3.2.

$$LN(C_f) = -k * t + \ln (C_i) \text{ EC. 3. 2}$$

Graficando esta expresión (FIGURA 3.3), se obtienen los valores de las constantes cinéticas k ya que está representada por la pendiente m , el signo negativo connota una disminución de la especie considerada.

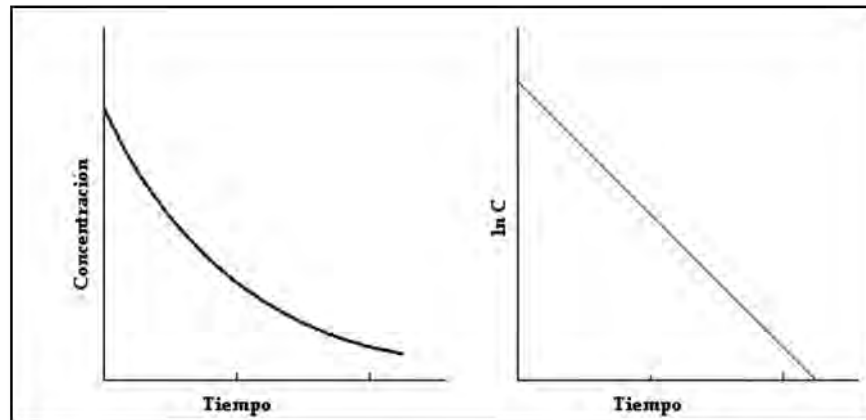


FIGURA 3.3. Linearización de datos experimentales para determinación de constantes cinéticas.

3.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN

3.3.1. SELECCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

Se analizaron tres tipos diferentes de carbón activado con la finalidad de seleccionar el más adecuado para la columna de bioadsorción, para esto se realizaron cinéticas de adsorción y se seleccionó el que obtuvo la mayor cantidad de materia oxidable (DQO) adsorbida con respecto al tiempo a la misma dosis de carbón activado, lo cual también representa el mayor porcentaje de disminución de DQO.

La técnica experimental consistió en adicionar una dosis de 2 g/L de carbón activado lavado y seco en un frasco Winkler con 300 mL de agua desflemada. Se mantuvo en agitación a 150 rpm a una temperatura de 25°C en una parrilla con agitación. El muestreo se realizó, durante las primeras dos muestras se tomaron cada treinta minutos y las posteriores a cada hora hasta obtener una condición de pseudo-equilibrio.

La cantidad de materia adsorbida (q) se calcula con la ecuación 3.3. En donde C_i es la concentración inicial; C_t es la concentración en el tiempo t ; V es el volumen, M es la cantidad de adsorbente.

$$q = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{M} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Las características de los carbones empleados se muestran en la TABLA 3. 6. Una vez seleccionado el carbón activado a utilizar, se procedió a caracterizar dicho carbón por medio de un

análisis BET en el cual se determinó el tamaño de poro, el volumen de poro y el área superficial, el resultado de la cinética realizada para el análisis BET se detalla en el anexo 3.

TABLA 3. 6. Carbones activados probados.

Tipo de carbón activado	Presentación	Materia prima	Características
CG-700	Granular 12x40	Cáscara de coco	Área superficial: BET 594.3 m ² /g. Activado con vapor Fabricante: CLARIMEX
PICACTIF TE 60	Granular 4X10	Cáscara de coco	Área superficial: BET 1240 m ² /g Activado con vapor Fabricante: Pica corp.
F400	Granular 12x40	Material bituminoso	Área superficial: BET 1083 m ² /g Fabricante: Chemviron Carbon Activado con vapor

3.3.2. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN EN CONDICIONES ABIÓTICAS

Se realizaron otras cinéticas de adsorción con el carbón activado seleccionado con tres diferentes dosis para determinar la remoción de DQO, COT, Nitrógeno Amoniacal y sulfuros.

La técnica experimental consistió en adicionar una dosis de 0.6 g/L, 2 g/L y 3.3 g/L de carbón activado lavado y seco en un frasco Winkler con 300 mL de agua desflemada. Se mantuvo en agitación a 150 rpm a una temperatura de 25°C en una parrilla con agitación. El muestreo se realizó como se describe a continuación:

Las primeras dos muestras se tomaron cada treinta minutos y las posteriores a cada hora. Se tomó como condición de pseudo-equilibrio el momento en que la concentración de adsorbato residual en solución permaneció constante.

3.3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para elaborar las isotermas de adsorción del carbón activado seleccionado, se realizaron 6 pruebas con diferentes dosis de carbón activado las cuales se describen en la TABLA 3. 7. Esta prueba se realizó en frascos Winkler de 300 mL manteniendo la temperatura constante de 25 °C en parrillas de calentamiento y agitación de 150 rpm (Razvigorova *et al*, 1998), como se muestra en la figura 12.

TABLA 3. 7. Pruebas para elaboración de isotermas de adsorción

Pruebas	Carbón activado (mg)	Agua desflema (mL)	Dosis de carbón activado(g/L)
1	50	300	0.16
2	100	300	0.33
3	200	300	0.66
4	400	300	1.33
5	600	300	2
6	800	300	2.6

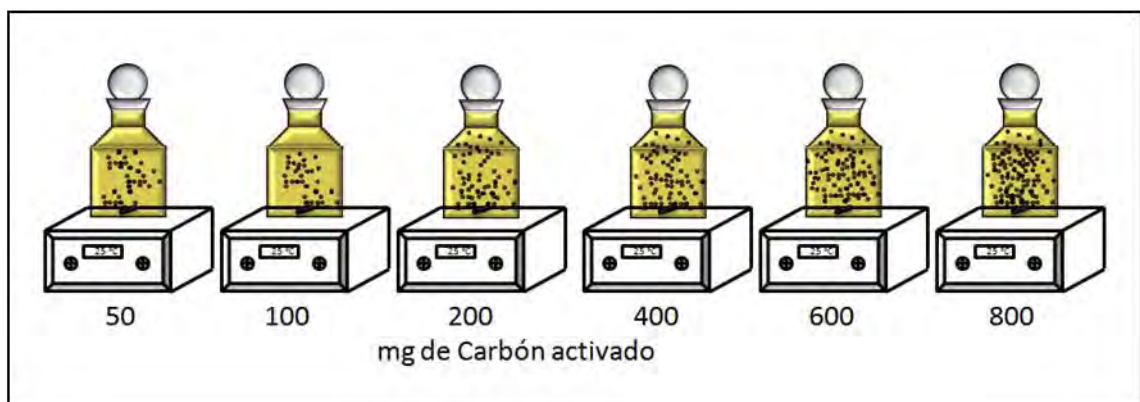


FIGURA 3. 4. Sistema utilizado para la experimentación para las isotermas.

La cantidad de materia adsorbida al equilibrio se determinó con la ecuación 3.4 (Xing *et al.*, 2008; Iriarte *et al.*, 2008), en donde C_e es la concentración de adsorbato que permanece en solución después de llegar al pseudo-equilibrio.

Si se grafica los datos obtenidos experimentalmente de q_e contra la C_e de cada dosis de carbón se obtiene la isoterma correspondiente a la adsorción de los contaminantes presentes en el agua desfleada por el carbón activado seleccionado.

Para obtener las constantes de adsorción, la isoterma se ajustó a los modelos de Langmuir y de Freundlich, el ajuste se realizó en base a los modelos linealizados los cuales están descritos en la

TABLA 3. 8.

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} \quad \text{Ec. 3. 4}$$

TABLA 3. 8. Modelos utilizados de isotermas de adsorción.

AUTOR	MODELO	LINEARIZACIÓN
FREUNDLICH	$q = k_F * C_e^{(1/n)}$	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
LANGMUIR	$q_e = \frac{q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} * b} * \frac{1}{C_e}$

3.4. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

A partir de los datos obtenidos en las cinéticas de degradación realizadas en la selección de biomasa (sección 3.2.2), se eligió al consorcio adecuado para inocular el carbón activado a utilizar en el sistema, y el carbón utilizado se eligió en la sección (3.3.1). Para el diseño de la columna de bioadsorción se establecieron los siguientes parámetros, los valores considerados se describen en la TABLA 3. 9

- Flujo de alimentación: Se fijó según lo requerido al volumen de agua.
- Diámetro de la columna, el cual se estableció a partir de los recomendados para la fluidización, y la relación recomendada entre diámetro interno de la columna y diámetro del carbón ($d_c/d_p=50$).
- Tiempo de contacto en lecho vacío (EBTC): Establecido según lo recomendado en literatura para el funcionamiento de unidades de bioadsorción.
- Tiempo de retención hidráulica, se estableció con respecto al tiempo de degradación en las cinéticas de degradación con los microorganismos seleccionados.
- Las constantes de adsorción se determinaron con las isotermas de adsorción.
- Remoción de los contaminantes aportado por el carbón activado: establecido según los datos arrojados en la sección de pruebas de adsorción (sección 4.3.2).

TABLA 3. 9. Parametros de diseño

Parámetro de diseño	Valor
Flujo de alimentación	2.88 L/d
Diámetro de la columna	5 cm
Tiempo de contacto en lecho vacío (EBTC)	20 min
Densidad aparente del carbón activado	0.5 g/cm ³
Tiempo de retención hidráulica	8 h

El algoritmo que se llevó a cabo para el diseño de la columna de bioadsorción es el descrito en la TABLA 3. 10

TABLA 3. 10. Desarrollo de las ecuaciones utilizadas para el diseño de la columna de bioadsorción

VARIABLE	ECUACIÓN	DESCRIPCION DE VARIABLES	
Volumen de agua tratada	$V = Q * t$	V = volumen de agua tratada (L) Q = flujo de operación (L/d) t = Tiempo de operación del sistema (d)	Ec. 3. 5

Masa de contaminante adsorbida en el lecho	$X = (C_i - C_f) * V$	<p>X = masa de contaminante adsorbida (mg)</p> <p>C_i = concentración de DQO inicial (mg/L)</p> <p>C_f = concentración de DQO final (mg/L)</p>	Ec. 3. 6
Masa de carbón activado	$\frac{X}{m} = k_F C_e^{1/n}$	<p>m = masa de carbón (g)</p> <p>X = masa de contaminante adsorbida (mg)</p> <p>k_F = constante de la isoterma de Freundlich (mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹)</p> <p>C_e = concentración en el equilibrio (mg/L)</p> <p>n = constante de la isoterma de Freundlich</p>	Ec. 3. 7
Volumen del carbón	$V_c = \frac{m}{\rho_c}$	<p>V_c = volumen del lecho de carbón (cm³)</p> <p>ρ_c = densidad del carbón (g/cm³)</p>	Ec. 3. 8
Tiempo de contacto en lecho vacío (EBTC)	$EBTC = \frac{V_c}{Q}$	<p>EBTC = Tiempo de contacto en lecho vacío (min)</p> <p>V_c = volumen del lecho de carbón (cm³)</p> <p>Q = flujo de operación (cm³/min)</p>	Ec. 3. 9
Área transversal de la columna	$A = \pi r^2$	<p>A = área transversal de la columna (m²)</p> <p>r = radio de la columna (m)</p>	Ec. 3. 10

<p>Altura del lecho de carbón</p>	$h_c = \frac{V_c}{A}$	<p>h_c = altura del lecho de carbón (m) A = área transversal (m²)</p>	<p>Ec. 3. 11</p>
<p>Volumen de la columna</p>	$V_{cb} = Q * TRH$	<p>V_{cb} = volumen de la columna de bioadsorción (m³) TRH = tiempo de retención hidráulico (d) Q = caudal de operación (m³/d)</p>	<p>Ec. 3. 12</p>
<p>Altura de la columna</p>	$h_{cb} = \left(\frac{V_{cb}}{A} + h_c \right) * f$	<p>h_{cb} = altura de la columna de bioadsorción V_{cb} = volumen de la columna de bioadsorción (m³) A = área transversal (m²) h_c = altura del lecho de carbón (m) f = factor de sobre diseño (1.35)</p>	<p>Ec. 3. 13</p>

3.5. PRUEBAS PREELIMINARES

3.5.1. INOCULACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

La fijación de los microorganismos en el carbón activado se realizó en la columna diseñada para el sistema, según lo establecido por Huiqi (2004) y por Galíndez (2008). El grupo de microorganismos seleccionado se cultivó en un medio nutritivo mineral (descrito en la sección 3.2.1) enriquecido con 1 g/L glucosa.

Cuando el reactor discontinuo presentó una concentración de SSV de aproximadamente 3000 mg/L, se tomaron 4L de licor mezclado los cuales fueron centrifugados a 3500 rpm. La biomasa recolectada (12 g de SSV) se resuspendió en 2 L de medio mineral enriquecido descrito en la sección 2.2.1. Este medio se recirculó en una proporción del 50% a través de la columna con carbón activado (FIGURA 3. 5), durante 24 horas por medio de una bomba peristáltica de marca Ismatec Econoline modelo C.P. 78022-40 a un flujo de 1 ml/min, con aireación constante a un flujo de 2.33 L/min. El carbón activado, antes de ser depositado en la columna, fue sujeto a varios lavados con agua destilada y esterilizada en autoclave (a 120 ° C y 200 kPa) para la eliminación de polvos finos, posteriormente el carbón se secó en una estufa a 120 °C.

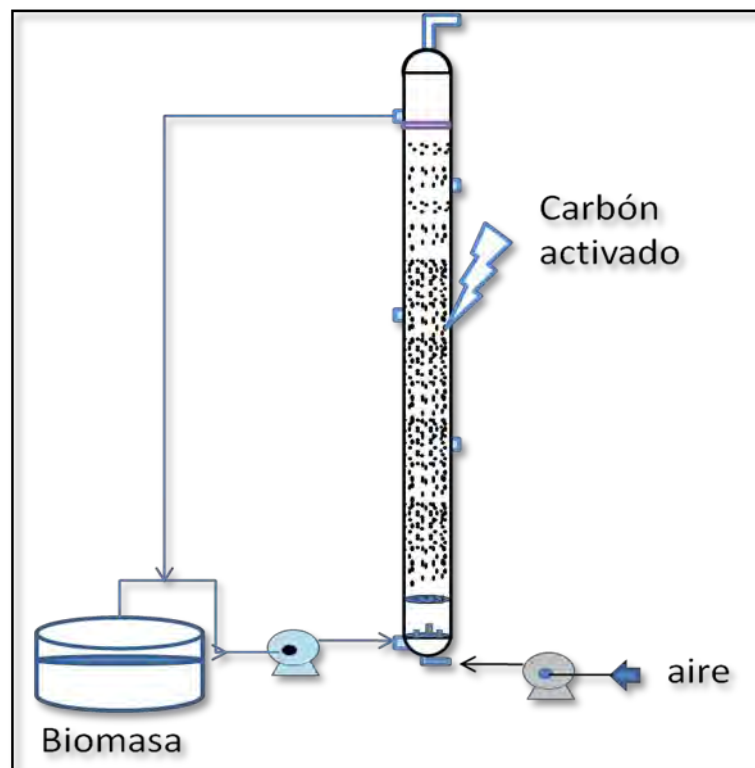


FIGURA 3. 5. Arreglo del sistema para fijación de microorganismos en el carbón activado

3.5.2. ARRANQUE Y PRUEBAS EN LA COLUMNA DE BIOADSORCIÓN

Con los resultados obtenidos en las etapas anteriormente descritas se establecieron las condiciones de operación de la columna de adsorción. El flujo de aire de 2.3 L/min se estableció haciendo pruebas con el carbón activado en la columna de adsorción, hasta obtener la fluidización deseada en la columna de bioadsorción. En el arreglo del sistema se estableció una recirculación del 50% para aumentar la eficiencia en el sistema.

La cantidad de carbón activado agregado a la columna fue de 10 g, el tiempo de contacto en lecho vacío según el volumen ocupado por el carbón fue de 20 min, lo cual entra en el rango sugerido de 15 a 30 min (Rhim, 2006; Seredyńska, 2006; Rivera *et al.*, 2002; Duran *et al.*, 2001).

Un factor importante que se debe considerar en este sistema es la relación entre el diámetro del carbón activado granular y el diámetro de la columna, el cual debe de ser mayor a una razón de 40 a 50 veces (Rivera *et al.*, 2002). Por tanto para comprobar esta relación se compararon ambos diámetros. El carbón activado con un diámetro promedio de partícula de 1.05 mm (malla 12x40) y la columna con diámetro interno de 50 mm presentó una relación aproximada de 50 veces. El diseño de la columna se elaboró en borosilicato.

El volumen efectivo utilizado de la columna para permitir la degradación y adsorción de los contaminantes, fue de 1100 cm³, y el dimensionamiento de la columna es el siguiente: diámetro interno de 5 cm, una altura de 60 cm y una altura del lecho de carbón activado de 1 cm, en la figura 3.6 se muestra el diseño de la columna. Se propuso un arreglo de tres difusores ubicados en el fondo, esto para ayudar a una adecuada aireación y fluidización para evitar la sedimentación del carbón activado. Para evitar la pérdida de carbón activado en el sistema se colocó una malla de acero inoxidable en la parte superior, antes de la salida de agua.

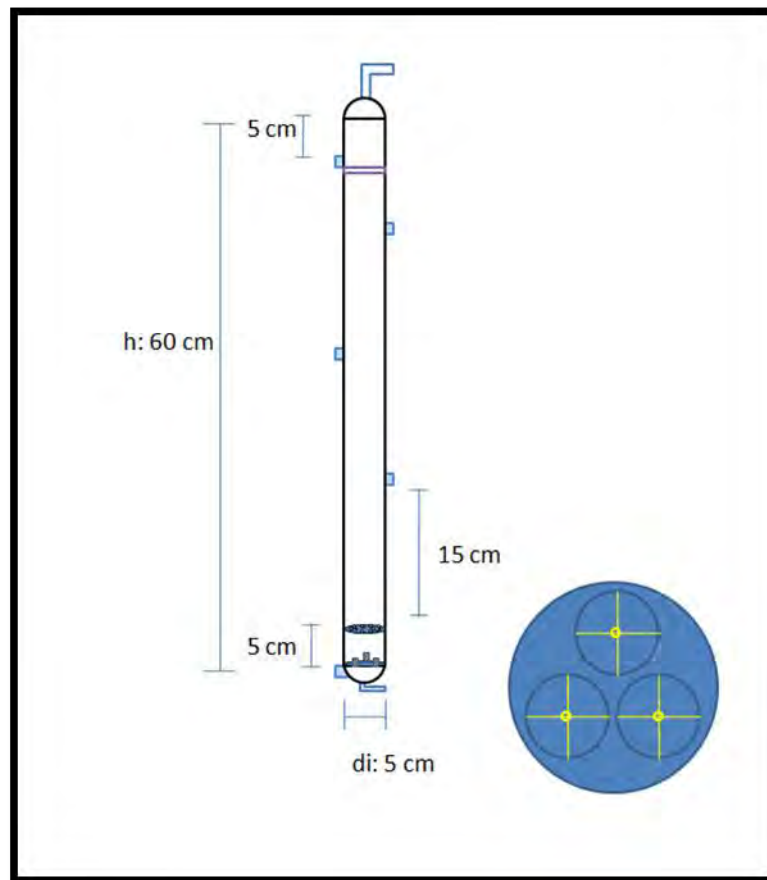


FIGURA 3. 6. DISEÑO DE COLUMNA DE BIOADSORCIÓN.

Una vez establecidas las condiciones de operación e inoculado el carbón activado, el sistema se operó en flujo continuo durante un periodo de 30 días, alimentando el reactor con agua desfleada. Para determinar la eficiencia de remoción de contaminantes se tomaron muestras cada 24 horas a la salida del reactor analizando diariamente los siguientes parámetros: DQO, COD, Sulfuros, Sulfatos, Nitrógeno Amoniacal, nitratos, SST y SSV, en la figura 3.7 se muestra una representación gráfica del sistema empleado. Para cuantificar el sulfuro que se pudiera volatilizar por acción de la aireación, cada 7 días a la salida de los gases de la columna se instaló un matraz durante 30 min, con 300ml de agua destilada, 2 ml de una solución de acetato de zinc al 2 N, y se ajustó el pH arriba de 9 con NaOH al 6N, para precipitar el sulfuro en forma de sulfuro de zinc y determinar la cantidad de sulfuros por el método iodométrico.

Al final de los 30 días de operación se tomó una muestra del carbón activado y se le realizó un pretratamiento de secado a punto crítico para poder observar los microorganismos por medio

de microscopía electrónica de barrido (MEB), dicho tratamiento y observación se realizó en el instituto de fisiología celular de la UNAM, la técnica utilizada se describe en el anexo 2.

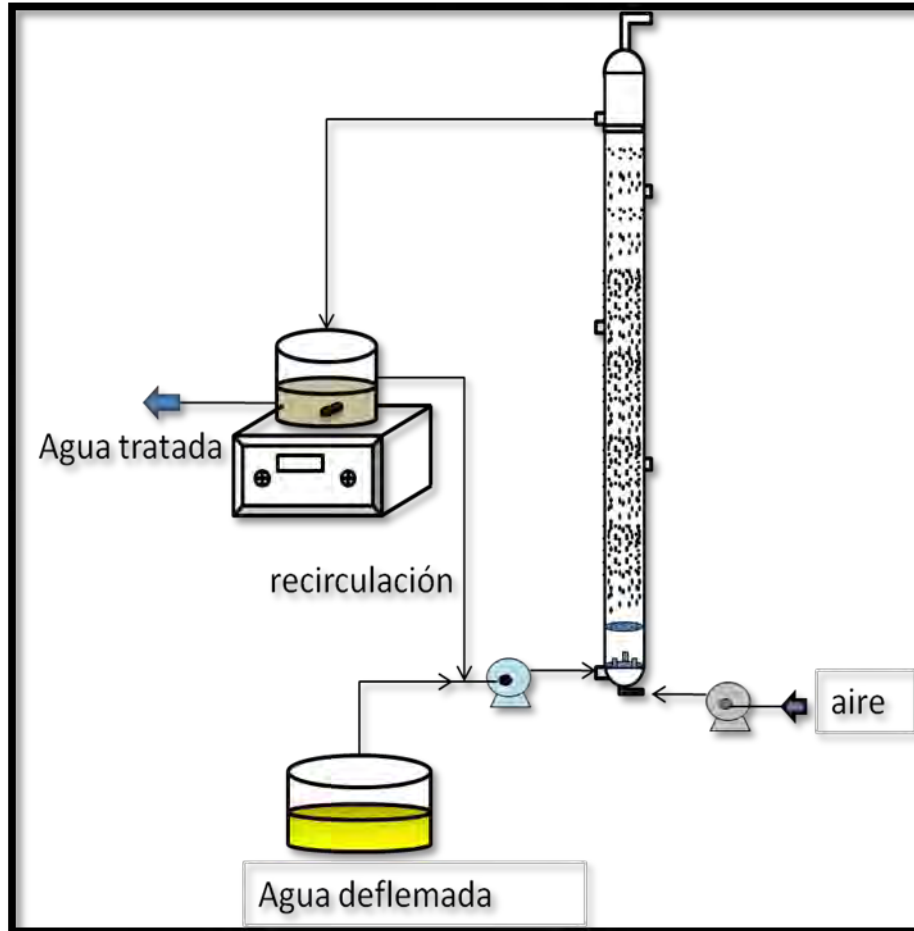


FIGURA 3. 7. Sistema de tratamiento de agua desfleada.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes de cada una de las etapas involucradas, así como la caracterización del agua desflemada a estudiar.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DESFLEMADA

Los resultados de la caracterización del agua desflemada proveniente de una Refinería se muestran en la Tabla 4.1.

TABLA 4.1 Caracterización de agua desflemada.

PARÁMETROS	UNIDAD	VALOR
pH	Unidad de pH	8
COT	mg/L	220
DBO	mg/L	200
DQO	mg/L	1200
Fenoles	mg/L	30
N _{TK}	mg/L	567
Nitrógeno orgánico	mg/L	52
Nitrógeno amoniacal	mg/L	515
Nitratos	mg/L	1.5
Nitritos	mg/L	0,1
Sílice	mg SiO ₂ /L	50
Sulfuros	mg/L	320

A partir de la caracterización se observó que la cantidad de sulfuros y nitrógeno amoniacal aún permanecen elevados a pesar de que el efluente proviene del proceso de desorción con vapor de baja presión como medio desorbente, el efluente se considera de baja calidad por no cumplir con las características necesarias para el reúso dentro de los procesos, se requiere de un tratamiento para la reducción de estos contaminantes.

En el agua desflemada de estudio se obtuvo una relación DBO₅/DQO de 0.16, lo que según Metcalt y Eddy (2003) se trata de un efluente difícilmente biodegradable, fue necesario un periodo de adaptación de los microorganismos para degradar los contaminantes de este efluente.

En el análisis cromatográfico (FIGURA 4. 1), que se realizó para identificar la presencia de hidrocarburos aromáticos monocíclicos (BTEX) en el agua desflemada, no fueron detectados, ya

que según Lazcano (2010), el Benceno debe aparecer en el minuto 2 del análisis, el Tolueno en el minuto 3, el orto y para Xileno en el minuto 6 y el isómeros meta del xileno en el minuto 6.5, sin embargo, en los minutos 3.66, 5.65, 7.55 y 8.2 se observó la presencia de otros compuestos que de acuerdo a la biblioteca del espectrómetro de masas Agilent modelo 5975 C y con el software NIST MS SEARCH 2.0 se identificaron y se describen en la tabla 4.2.

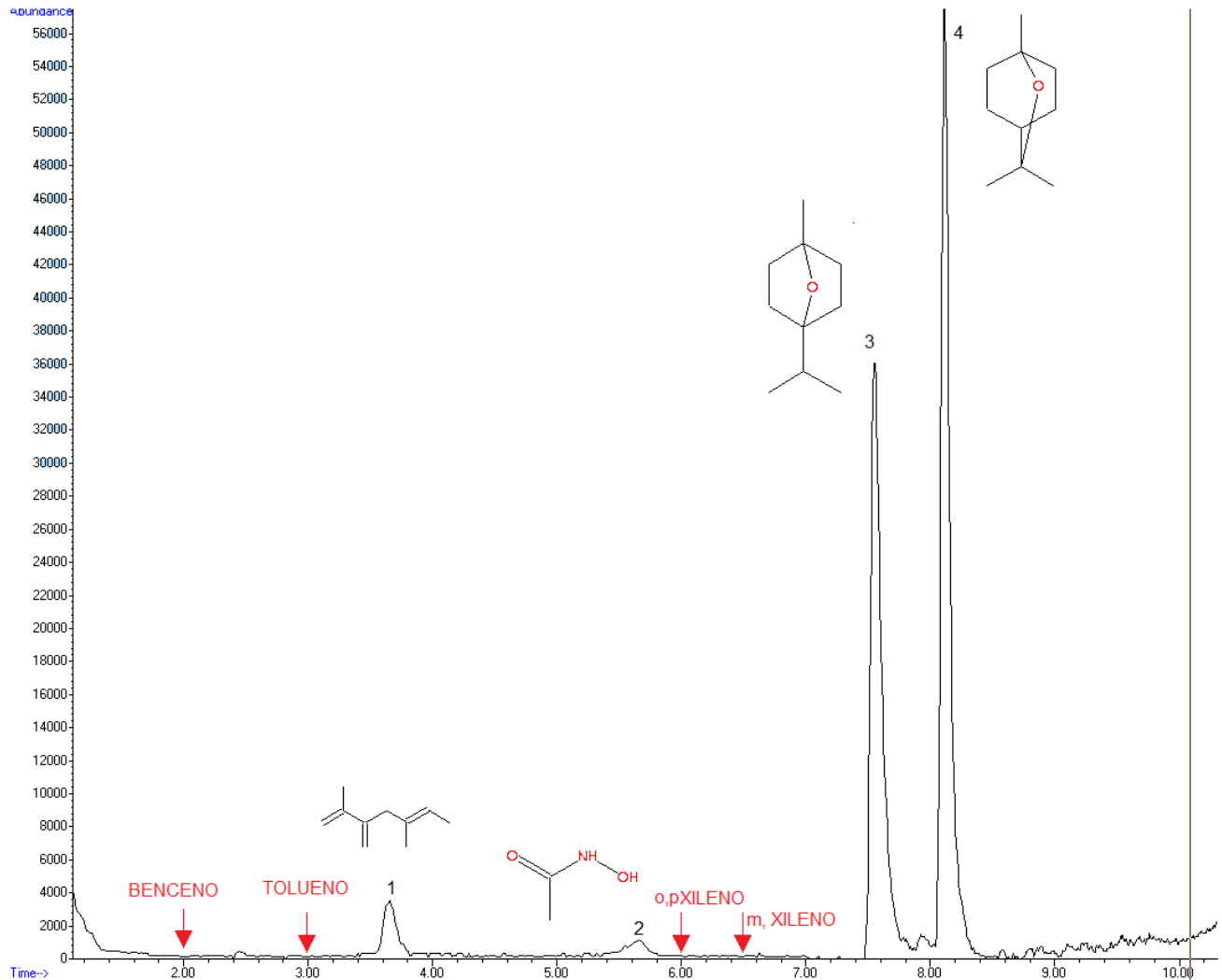
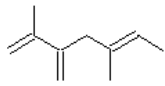
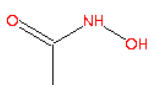
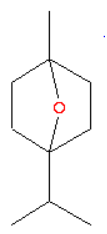
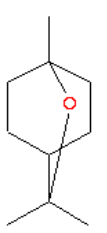


FIGURA 4. 1 Cromatograma del análisis del agua desflemada para identificar la presencia de BTEX

TABLA 4. 2. Especies encontradas en el agua desfleada

	Formula	Nombre	Peso molecular
	$C_{10}H_{16}$	1,5-Heptadieno, 2,5-dimetil- 3-metileno	136
	$C_2H_5NO_2$	Ácido acetohidroxámico	75
	$C_{10}H_{18}O$	7-oxabicyclo 2.2.1 heptano, 1-metil-4 (1-metiletil)	154
	$C_{10}H_{18}O$	Eucaliptol	154

4.2. PRUEBAS DE DEGRADACIÓN BIOLÓGICA

4.2.1. ADAPTACIÓN DE BIOMASA

La adaptación de los 5 diferentes consorcios microbianos se realizó en un periodo de 60 días, incrementando gradualmente la concentración de agua desfleada como se describió en la sección 3.2.1. Durante el periodo de adaptación todos los consorcios microbianos obtuvieron una disminución del 60% de la DQO, lo mínimo requerido para considerar que ya se encontraban adaptadas, para posteriormente realizar las cinéticas de degradación que proporcionó el consorcio microbiano más adecuado para inocular el carbón activado.

4.2.2. SELECCIÓN DE BIOMASA

La selección de microorganismos se realizó en base al análisis de los datos experimentales obtenidos en las cinéticas de degradación del agua desfleada. En las siguientes figuras se presentan la remoción de los contaminantes con respecto al tiempo logrado por los diferentes consorcios y la linearización de estas cinéticas para determinar las constantes cinéticas correspondientes.

4.2.2.1. CINÉTICAS DE DISMINUCIÓN DE DQO

En la FIGURA 4. 2, se muestra la disminución de la DQO obtenida por los consorcios, en la cual se puede observar que los consorcios que tuvieron las mejores remociones son el (A) y el (E), los cuales presentaron una disminución de DQO de 92% y 91%, respectivamente, transcurridas 48 horas de reacción. El consorcio (A) prácticamente llega a un equilibrio a las 12 horas de tratamiento mientras que el consorcio (E) aun presenta remociones después de este tiempo, lo cual podría indicar que son capaces de seguir degradando la materia oxidable.

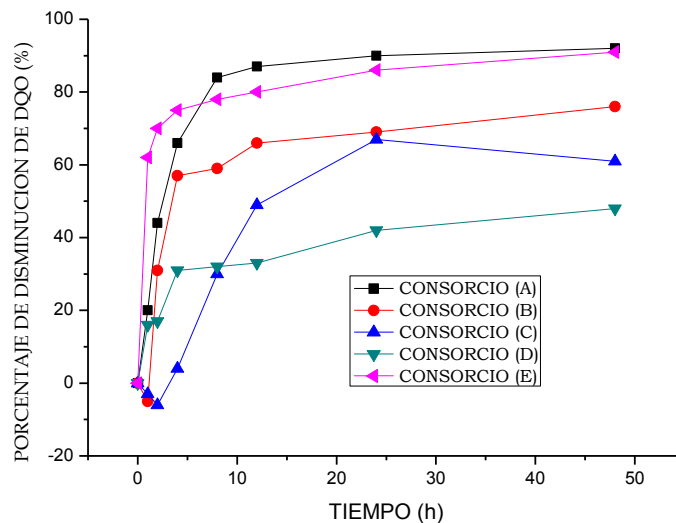


FIGURA 4. 2. Cinéticas de disminución de DQO obtenida por los diferentes consorcios.

En esta misma gráfica se observa que los consorcios (B) y (C) muestran remociones de 69 y 67% a las 24 horas de tratamiento, durante las 2 primeras horas de tratamiento con estos consorcios, se observa un incremento de la DQO debido tal vez a la pérdida de microorganismos por lisis celular, ya que cuando la membrana celular se rompe y el contenido proteínico se libera en el medio

incrementa el material orgánico disuelto. En el caso del consorcio (C) después de las 24 horas de tratamiento vuelve a tener un incremento en la DQO, este fenómeno se considera que es debido a que la capacidad metabólica de los microorganismos puede llegar a inhibirse por lo cual estos dejan de degradar los contaminantes y pueden llegar a la fase de muerte incrementando la DQO. El consorcio que presentó la menor disminución de la DQO es el consorcio (D) siendo aproximadamente del 50% a las 48 horas.

En la FIGURA 4. 3 se muestra la linearización de las cinéticas, en la cual se puede observar claramente que la rapidez de reacción del consorcio (E) es superior a la rapidez lograda por el resto de los consorcios, lo cual puede ser el resultado de la presencia de las diferentes especies que conforman el consorcio.

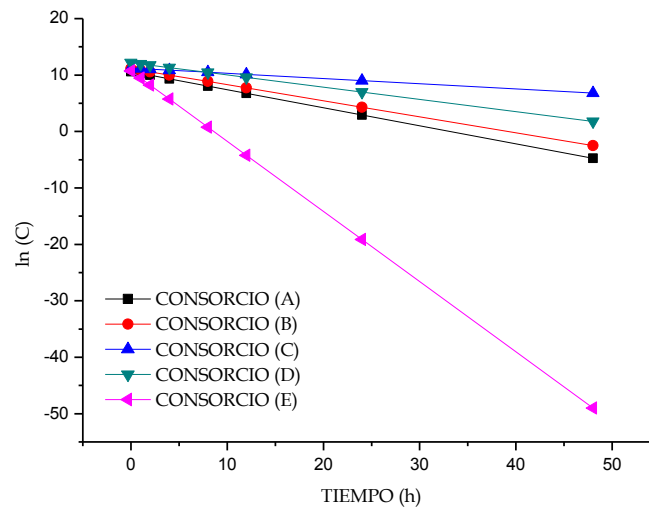


FIGURA 4. 3. Linearización de las cinéticas de degradación.

Los valores de las constantes cinética de disminución de DQO y el ajuste de los datos experimentales al modelo para cada consorcio se presentan en la tabla 4.3. En este análisis se observa la misma tendencia en el comportamiento de los distintos consorcios que en las remociones logradas, la rapidez de reacción de los consorcios es en el siguiente orden: consorcio (E) > consorcio (A) > consorcio (B) > consorcio (D) > consorcio (C). El signo negativo de la constante connota la disminución de la especie analizada en este caso, la DQO. Los valores varían considerablemente debido a que cada consorcio tiene microorganismos diferentes, especializados en la degradación de diferentes compuestos, por lo que son la variable en los diferentes reactores.

TABLA 4. 3. Valor de las constantes cinéticas de disminución de DQO y ajuste de los datos experimentales al modelo.

CONSORCIO	-K (s ⁻¹)	R ²
(A)	8.91E-05	0.99651
(B)	7.89E-05	0.89539
(C)	2.55E-05	0.90944
(D)	6.01E-05	0.86393
(E)	29.1E-05	0.95484

4.2.2.2. CINÉTICAS DE DISMINUCIÓN DE COD

En la FIGURA 4. 4 se describe el comportamiento de la remoción del COD por los diferentes consorcios. De igual manera como en las disminuciones de DQO los que presentan las mejores remociones son los consorcios (A) y (E). En el caso de los consorcios (B) y (C) se vuelve a observar el incremento de la materia orgánica disuelta. El consorcio (D) es el que resulta menos eficiente para la remoción de COD.

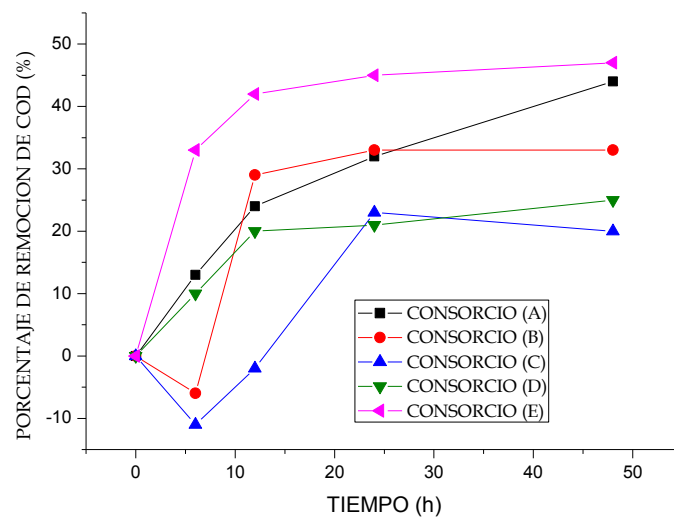


FIGURA 4. 4. Cinéticas de remoción de COD por los diferentes consorcios.

Las remociones de COD son más bajas que la disminución de la DQO, ya que se considera que la oxidación del material orgánico requiere de mayor tiempo, debido a la presencia de compuestos orgánicos complejos que requieren mayor de tiempo para llegar a la mineralización completa.

La cinética de remoción de COD en su forma linealizada se muestra en la FIGURA 4. 5, en esta se observa que la rapidez de reacción del consorcio E sigue siendo la mayor, aunque la diferencia con respecto a los otros consorcios no es tan evidente como en la cinética de disminución de DQO. El consorcio que presenta menor rapidez es el consorcio (A) a pesar de obtener buenas remociones de COD, esto podría deberse a que estos microorganismos provienen de la PTAR de CU, por lo tanto son capaces de remover materia orgánica, sin embargo estos microorganismos metabolizan este material lentamente.

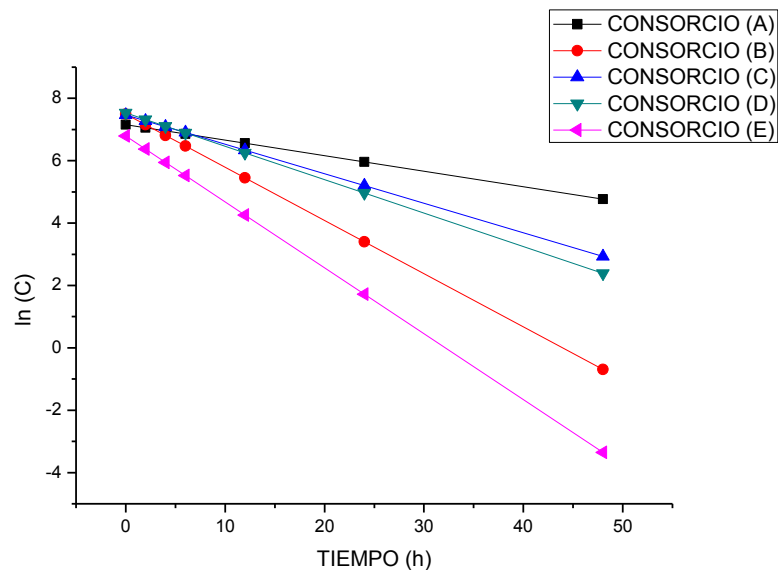


FIGURA 4. 5. Cinéticas linealizadas de remoción de COD

Los valores obtenidos de las constantes cinéticas de remoción de COD y el ajuste de los datos experimentales al modelo para cada consorcio se presentan en la TABLA 4. 4. En este análisis se observa que los consorcios B y C a pesar de no tener altas remociones de COD la rapidez de remoción es alta, probablemente sea debido a que, estos consorcios contienen microorganismos especializados en la degradación de BTEX y compuestos Xenobióticos, por tal razón los eliminan con mayor rapidez y sí estos compuestos no se encuentran en abundancia en proporción a los demás contaminantes (representen COD), entonces la remoción de COD no será relevante. La rapidez de los consorcios se presentó en el orden siguiente: consorcio (E) > consorcio (B) > consorcio (C) > consorcio (D) > consorcio (A).

TABLA 4. 4. Valores de las constantes cinéticas de remoción de COD y ajuste de los datos experimentales al modelo.

CONSORCIO	-K (s ⁻¹)	R ²
(A)	1.38 E-05	0.988
(B)	4.74 E-05	0.999
(C)	2.55 E-05	0.740
(D)	2.98 E-05	0.947
(E)	5.87 E-05	0.998

4.2.2.3. CINÉTICAS DE DISMINUCIÓN DE NITRÓGENO AMONIACAL

En la FIGURA 4. 6 se muestran las remociones de nitrógeno amoniacal. Los consorcios que presentaron las mejores remociones fueron los consorcios (E) y (B) con un porcentaje de 78% para ambos casos. Los consorcios (C) y (D) presentan un comportamiento similar entre sí eliminando el 75 y 73%, respectivamente, el que presentó la remoción más baja fue el consorcio (A), removiendo sólo el 68%. Se considera que el consorcio (B) presentó las mejores remociones debido a que este contenía bacterias capaces de degradar compuestos nitrogenados, los cuales al combinar los consorcios también se encuentran presentes en el consorcio (E).

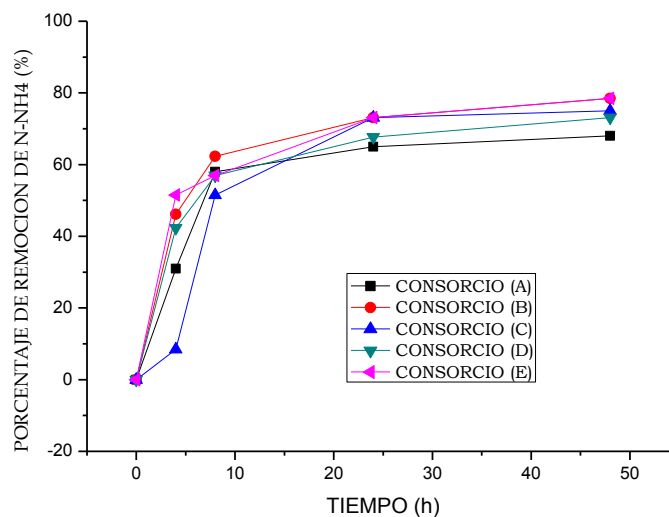


FIGURA 4. 6 Cinéticas de remoción de nitrógeno amoniacal.

En la FIGURA 4. 7 se muestra las cinéticas linearizadas en la cual se observa que nuevamente el consorcio que tiene la mayor rapidez de remoción del nitrógeno amoniacal es el (E). Sin embargo, el consorcio (E) presenta casi la misma rapidez de remoción siendo estos los que también presentaron la mayor remoción de este contaminante, debido a que como se mencionó anteriormente estos consorcios contienen microorganismos capaces de oxidar nitrógeno amoniacal.

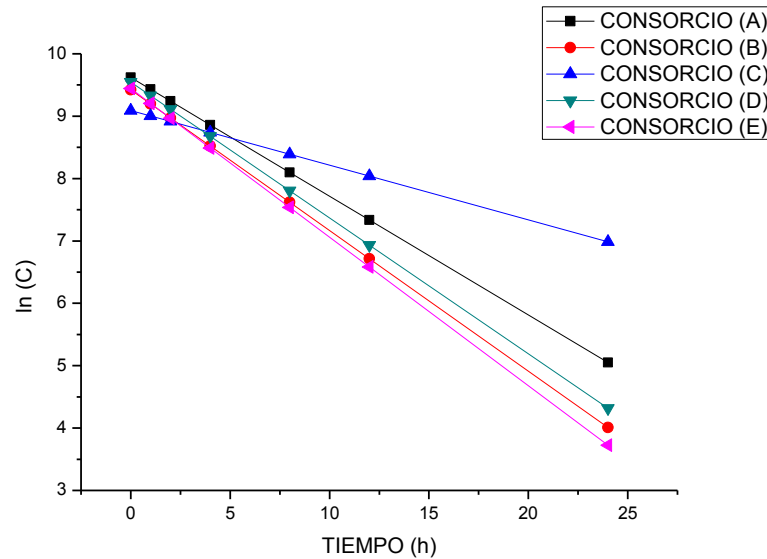


FIGURA 4. 7 Cinéticas linearizadas de remoción de nitrógeno amoniacal

Los valores obtenidos de las constantes cinéticas de remoción de nitrógeno amoniacal y el ajuste de los datos experimentales al modelo para cada consorcio se presentan en la TABLA 4. 5, la rapidez de remoción de nitrógeno amoniacal de los consorcios se presentó en el orden siguiente: consorcio (E) > consorcio (B) > consorcio (C) > consorcio (A) > consorcio (D).

TABLA 4. 5. Valores de las constantes cinéticas de remoción de nitrógeno amoniacal y el ajuste de los datos experimentales al modelo.

CONSORCIO	-K (s ⁻¹)	R ²
(A)	5.29 E-05	0.967
(B)	6.26 E-05	0.992
(C)	2.44 E-05	0.886
(D)	6.06 E-05	0.991
(E)	6.62 E-05	0.953

4.2.2.4. CINÉTICAS DE DISMINUCIÓN DE SULFUROS

Con respecto a la oxidación de los sulfuros, en la FIGURA 4. 8 se puede observar el comportamiento obtenido por los diferentes consorcios. Las mejores remociones fueron realizadas por los consorcios (E) y (D), las remociones que obtuvieron estos grupos a las 4 horas de reacción son del 93 y 92%, respectivamente. Este comportamiento se puede atribuir a que el consorcio (D) contiene los microorganismos capaces de oxidar los sulfuros, los cuales también se encuentran presentes en la combinación (E), los otros consorcios presentaron una remoción del 82, 77, 76% para el consorcio (A), (C) y (B), respectivamente.

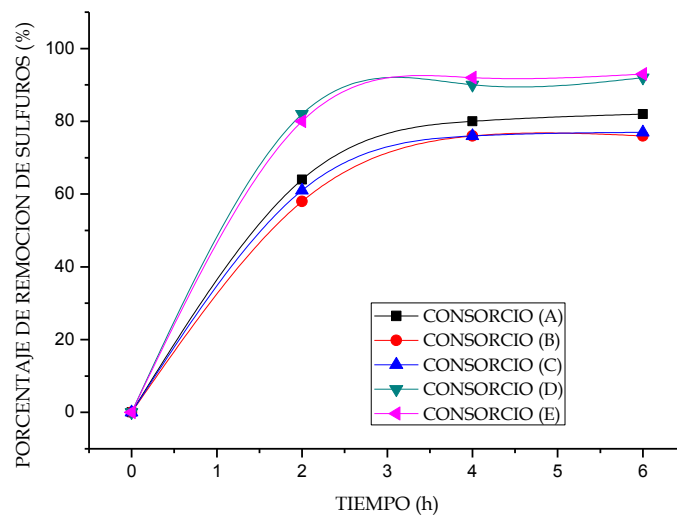


FIGURA 4. 8 Cinéticas de remoción de sulfuros.

En la FIGURA 4. 9 se representan las cinéticas de remoción de sulfuros en forma linealizada, la cual proporciona de manera gráfica la rapidez con la que se lleva a cabo la remoción por los microorganismos presentes en los diferentes consorcios. En esta figura se puede observar que el consorcio que oxida con mayor rapidez el sulfuro es el consorcio (D) seguido por el consorcio (E), siendo el primero el consorcio con microorganismos sulfooxidantes por lo cual se espera que oxide con mayor rapidez este contaminante. En la TABLA 4. 6 se enlistan los valores de las constantes cinéticas de la remoción de sulfuros así como el ajuste que presentaron las cinéticas al modelo, enlistando del que presentó mayor rapidez al menor se obtiene consorcio (D) > consorcio (E) > consorcio (C) > consorcio (A) > consorcio (B).

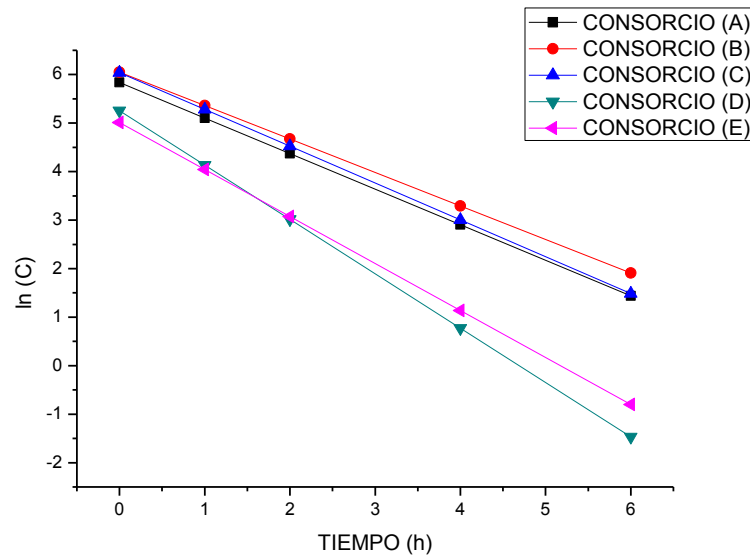


FIGURA 4. 9 Cinéticas linealizadas de remoción de sulfuros

TABLA 4. 6. Valores de las constantes cinéticas de remoción de sulfuros y el ajuste de los datos experimentales al modelo.

CONSORCIO	-K (s ⁻¹)	R ²
(A)	2.03 E-04	0.999
(B)	1.92 E-04	0.996
(C)	2.11 E-04	0.998
(D)	3.11 E-04	0.999
(E)	2.69 E-04	0.999

4.2.2.5. PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES

En la FIGURA 4. 10 se muestra las remociones de los contaminantes obtenidas por los diferentes consorcios, de esta manera se puede observar fácilmente que el consorcio que presentó mejores remociones de todos los contaminantes fue el grupo (E), lo cual coincidió con lo esperado ya que se cuenta con la presencia de diferentes microorganismos especializados en degradar los contaminantes del agua desflorada, de manera que se considera que al realizar la mezcla de los consorcios, se ha creado un grupo con microorganismos que pueden convivir en el mismo medio

sin generar competencia o inhibición entre ellos, suponiendo que al mezclar los diferentes grupos, estos coexisten simbióticamente, esto se basa en que algunos microorganismos en conjunto pueden degradar ciertos contaminantes.

El fenómeno de sintrofia ha sido reportado en diversas publicaciones, pero estudiando la creación de consorcios a partir de cepas puras, como es el caso Guillen (2001), este autor estudió el comportamiento de diferentes consorcios para la degradación de compuestos xenobióticos provenientes de una industria papelerera, en este estudio se observó que la bacteria *Bacillus subtilis* presenta buenas remociones de estos compuestos, sin embargo al estar presente en un consorcio microbiano la remociones aumentan considerablemente.

Salamanca (2009) concluyó que en el uso de consorcios microbianos es importante la combinación que se haga de los microorganismos, ya que cuando alguno de ellos se elimina del sistema no se logra un buen porcentaje de degradación de compuestos xenobióticos presentes en aguas provenientes de la industria papelerera.

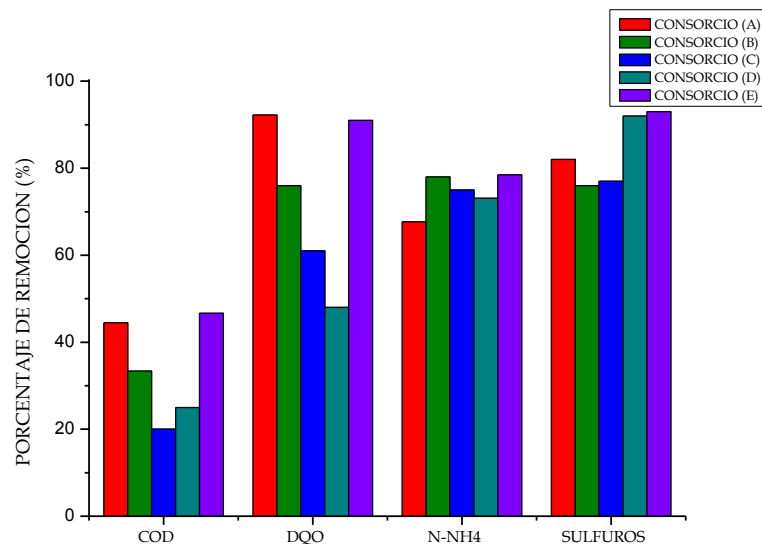


FIGURA 4. 10. Comparativo de remociones entre los diferentes consorcios.

En la FIGURA 4. 10 también se destaca que las mejores remociones de contaminantes para los otros consorcios dependen de las especies que se encuentren presentes y a qué tipo de

contaminantes estén especializados en degradar, por ejemplo, el consorcio (D) presentó las mejores remociones con respecto a los sulfuros ya que están presentes bacterias sulfooxidantes, las cuales obtiene energía para su crecimiento por medio de la oxidación a sulfato. Los consorcios (B) y (C) que presentaron las mejores remociones de nitrógeno amoniacal, utilizándolo como donador de protones. En el caso del consorcio (E), presenta las mejores remociones de los contaminantes analizados, ya que están presentes los microorganismos provenientes de los consorcios A, B, C y D.

4.2.2.6. INCREMENTO DE BIOMASA DURANTE LAS CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN

En la FIGURA 4. 11 se muestra el comportamiento de la biomasa durante las cinéticas de degradación, representada por los SSV. El consorcio que mayor aumento de biomasa presentó fue el (E) esto concuerda con lo reportado en las remociones de los contaminantes, ya que al degradar mayor cantidad de material orgánico más células nuevas se generan, el consorcio que presentó el menor aumento de biomasa fue el (D), probablemente sea debido a que, al contrario del consorcio (E), el (D) presentó la menor remoción de COD.

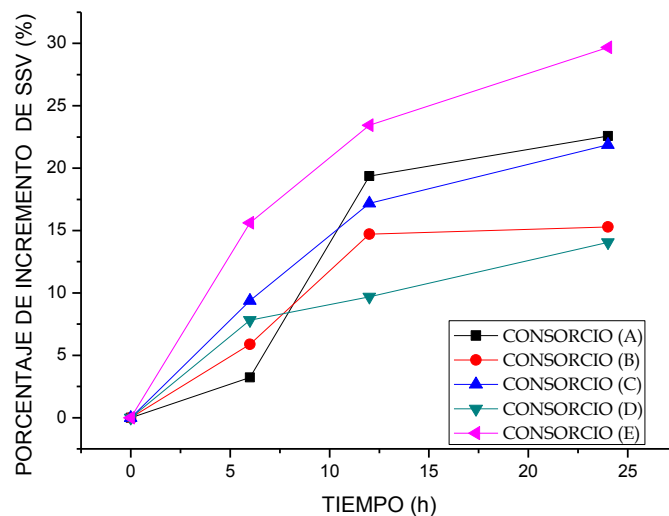


FIGURA 4. 11. Generación de biomasa en SSV durante las cinéticas.

Con los análisis realizados a los diferentes consorcios se determinó que el consorcio (E) era el más adecuado para inocular en el carbón activado, debido a que presentó la mejor adaptación al

agua desfleada, el mayor porcentaje de remoción de todos los contaminantes analizados y la mayor rapidez de remoción, en la TABLA 4. 7 se enlista los porcentajes de remoción de los contaminantes y las constantes cinéticas de remoción de los contaminantes obtenidas por este consorcio. A partir de los modelos exponenciales de las cinéticas de remoción, se obtuvo el tiempo mínimo requerido para tener una remoción de por los menos el 80% de DQO, siendo este de 8 horas.

TABLA 4. 7. Porcentaje de remoción de contaminantes y constantes cinéticas obtenidas por el consorcio (E)

PARAMETRO	REMOCIÓN (%)	CONSTANTE CINÉTICA, -K (1/s)
DQO	91	29.1 E-05
COD	47	5.87 E-05
SULFUROS	93	26.9 E-05
NITRÓGENO AMONICAL	78	6.62 E-05

En la tabla 4.8 se enlistan las constantes cinéticas reportadas en la literatura para la remoción de los diferentes contaminantes analizados, con las cuales es posible comparar las constantes obtenidas por el consorcio E. En el caso de la DQO se puede observar que la rapidez de remoción es mayor para el consorcio E que para la obtenida en los sistemas de oxidación anódica y oxidación por fotocatalisis. Para el caso del COD la constante obtenida en este estudio es menor que la reportada para la oxidación por Fenton pero mayor a la reportada para un sistema biológico anaerobio (Reyes *et al.*, 2004). Para sulfuros la mayor rapidez encontrada fue de 4.9 E-05 1/s (Lohwacharin *et al.*, 2010) la cual es menor a la obtenida por el consorcio E y para el caso del nitrógeno amoniacal el valor de la constante obtenida por el consorcio E es prácticamente el doble del valor de la constante más alta, encontrada en literatura. Por lo tanto se puede decir que la rapidez de remoción de los contaminantes lograda por el consorcio E, son relativamente altos a los encontrados en la literatura.

TABLA 4. 8. Valores reportados en la literatura de constantes de remoción de los contaminantes analizados

Contaminante	Constante cinética de remoción (1/s)	Influente	Sistema empleado	Autor
Materia oxidable (DQO)	5.78 E-05	Agua residual domestica	Lodos activados	Metcalf & Eddy, 2003
	5.66E-05	Agua sintética con 50 mg/L de fenol	Oxidación anódica	Lopez, 2010
	1.66E-05	Agua sintética con 500 mg/L de fenol	Fotocatalisis	
Carbón orgánico	2.2E-05	Agua sintética con 102 mg/L de acetato	Reactor continuo anaerobio de tanque agitado	Reyes <i>et al.</i> , 2004
	6.9E-06	Agua sintética con 102 mg/L de acetato y 104 mg/L de sulfuro		
	1.3E-03	Agua amarga con 370 mg/L de COD	Oxidación Fenton	Coelho <i>et al.</i> , 2006
	7.5E-04		Oxidación Foto-Fenton	
Sulfuro	2.2 E-05	Agua sintética de lactato y sulfuro	Reactor de lecho fluidizado de flujo descendente	Celis <i>et al.</i> , 2008
	1.4E-05	Agua sintetica con 100 mg/L de sulfuro	Bioreactor en continuo	De Gusseme <i>et al.</i> , 2009
	4.9E-05	Agua sintética rica en sulfuros	Bioreactor de levantamiento por aire (airlift bioreactor)	Lohwacharin <i>et al.</i> , 2010
	2.4E-05	Gas de sulfuro de hidrogeno	Filtro biotrickling	Nisola <i>et al.</i> , 2010
Nitrógeno amoniacal	6.9E-06	Agua sintética con 450 mg/L de N-NH ₄	Lodos Activados	Campos <i>et al.</i> , 1999
	1.5E-06	Agua sintética	Reactor SBR (secuencial batch reactor)	Noophan <i>et al.</i> , 2009
	3.8E-05	Agua sintética 50 mg/L	Reactor SBR	Zhang <i>et al.</i> , 2010

4.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

4.3.1. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN CON DIFERENTE CARBÓN ACTIVADO

La selección del carbón activado se determinó con base en las cinéticas de adsorción a una dosis determinada de carbón activado (2 g/L) y la misma concentración de contaminante (medida como DQO) a remover, de tal manera que la variable de respuesta fue la concentración final en el equilibrio, en la TABLA 4.9 y en FIGURA 4. 12 se puede observar que el carbón F400 y el carbón TE 60 tienen muy baja capacidad de adsorción esto reflejado en la eficiencia de remoción de 17 y 5%, respectivamente, comparado con la capacidad de adsorción que logra el CG-700, el cual representa cerca del 50% de remoción. De tal manera que el carbón CG-700 con una dosis de 2 g/L remueve la mitad del contaminante, mientras que los otros requieren de mayor cantidad de carbón para obtener la misma remoción, por tanto el carbón activado que se utilizó es el CG-700 de la empresa Clarimex, a este carbón se le realizaron análisis de área superficial en la Facultad de Química (Anexo 3), los resultados se observan en la TABLA 4. 10.

TABLA 4.9. Cantidad de materia oxidable (DQO) adsorbida en el carbón y el porcentaje de remoción al equilibrio.

TIEMPO (h)	CANTIDAD DE MATERIA ADSORBIDA q (mg/g)		
	F400	TE 60	CG-700
0.0	0	0	0
0.5	2.08	4.15	47.22
1.0	12.45	5.53	78.72
2.0	15.91	14.53	89.72
4.0	44.96	15.22	103.76
6.0	62.26	17.99	110.68
8.0	69.71	17.99	112.21
PORCENTAJE DE REMOCIÓN FINAL	17%	5%	48%

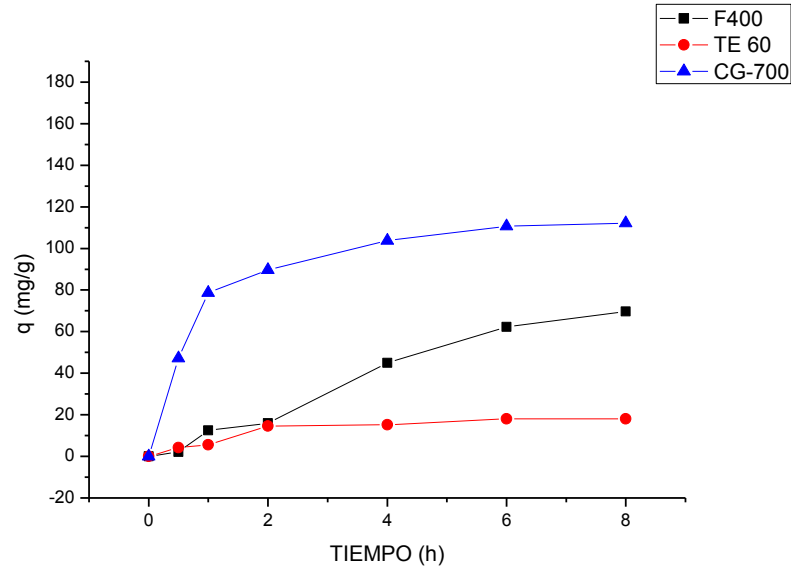


FIGURA 4. 12. Cinética de adsorción con dosis de 2 g/L de diferentes carbones activados.

TABLA 4. 10. Características físicas del carbón activado CG-700

CARACTERÍSTICA	VALOR	UNIDADES
Superficie de área	594.3	m ² /g
Volumen de poro	0.28	cm ³ /g
Tamaño de poro	18.85	Å

4.3.2. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN CON DIFERENTES DOSIS DEL CARBÓN ACTIVADO SELECCIONADO

Las remociones de los contaminantes por adsorción, aportado por el carbón activado CG-700, se determinaron realizando cinéticas a 3 diferentes dosis, las cuales también proporciona el tiempo al que el adsorbente se satura, representado por un estado de equilibrio de la reacción. La remoción se ve influenciada con la dosis del carbón activado añadido, esto quiere decir que,

conforme más carbón activado se agregue al sistema mayor será la remoción de los contaminantes. La máxima velocidad de adsorción se presentó durante las primeras 5 horas de tratamiento, llegando prácticamente al equilibrio a partir de las 8 horas, según se observa en la FIGURA 4. 13.

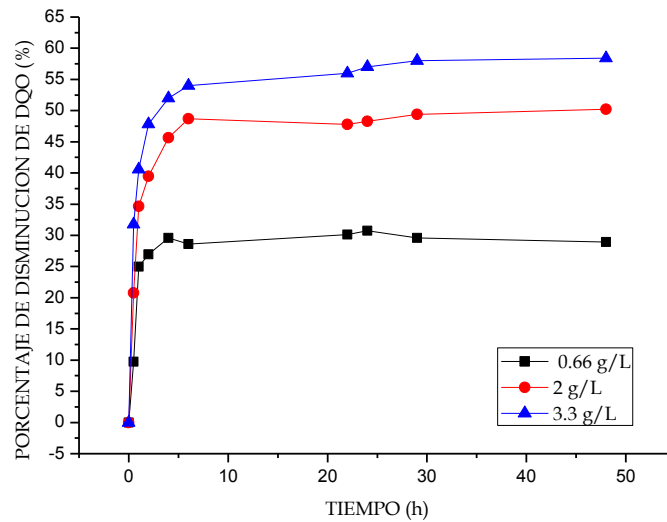


FIGURA 4. 13. Cinéticas de adsorción de DQO a diferentes dosis de carbón activado.

A partir de los datos obtenidos se puede decir que el carbón activado seleccionado es capaz de adsorber los contaminantes presentes en el agua desfleada, lo cual se puede observar en la FIGURA 4. 14. Las mejores remociones se obtuvieron con la dosis más alta de carbón activado, siendo para COD, sulfuros y nitrógeno amoniacal 31, 38 y 35%, respectivamente.

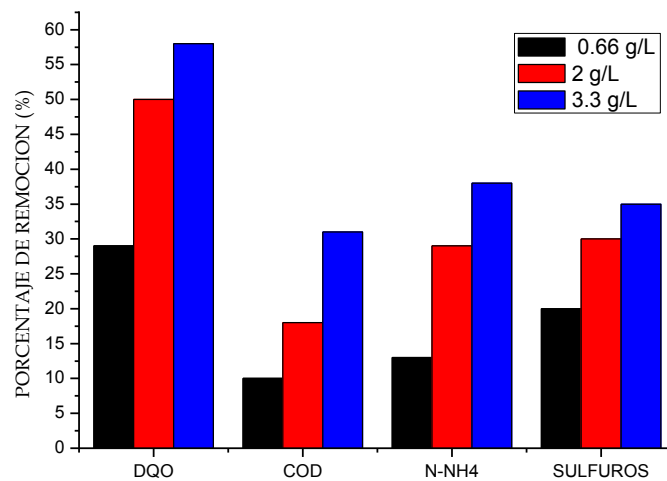


FIGURA 4. 14. Porcentajes de remoción de contaminantes por adsorción después de 24 horas.

4.3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción se realizaron como se detalló en la metodología para obtener la capacidad máxima de adsorción con base en los modelos de Freundlich y Langmuir para esto se utilizaron diferentes dosis de carbón activado CG-700 de Clarimex, partiendo de una DQO de 400 mg/L, se utilizaron 6 dosis diferentes de 0.16, 0.33, 0.66, 1.33, 2 y 2.6 g/L. En la FIGURA 4. 15 se representa la remociones obtenidas por las diferentes dosis del agua desfleada, las cinéticas se finalizan cuando se ha llegado al equilibrio.

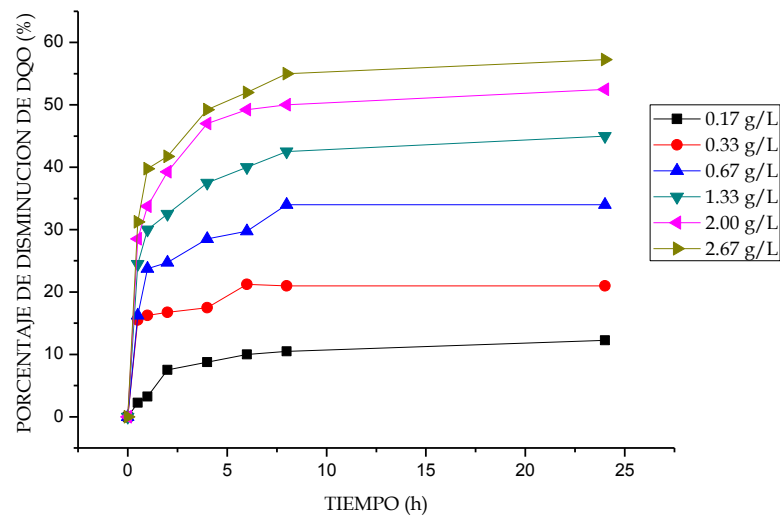


FIGURA 4. 15. Disminución de DQO en el agua desfleada por diferentes dosis de carbón activado.

A partir de los datos obtenidos en la experimentación los cuales se describen en la TABLA 4. 11, graficando q_e vs C_e se obtiene la isoterma de adsorción correspondiente al carbón activado analizado, la cual se muestra en la FIGURA 4. 16.

TABLA 4. 11. Datos experimentales obtenidos a diferentes dosis de carbón activado.

Dosis (g/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Porcentaje final de remoción (%)
0.17	351	294	12.3
0.33	316	252	21.0
0.67	264	204	34.0
1.33	220	135	45.0
2	190	105	52.5
2.67	171	85.875	57.3

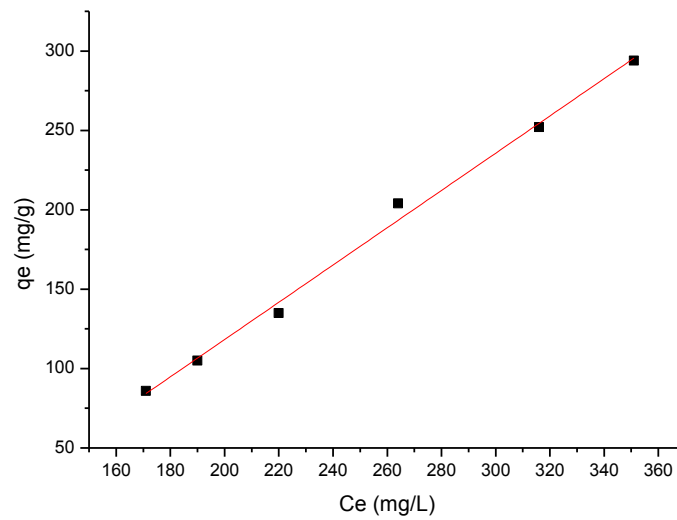


FIGURA 4. 16. Isotherma de adsorción de agua desflemada sobre carbón CG-700 a 25°C

Aplicando los modelos linearizados de Freundlich (FIGURA 4. 17) y Langmuir (FIGURA 4. 18) se obtiene cuál de estos se ajusta mejor a la isoterma obtenida experimentalmente.

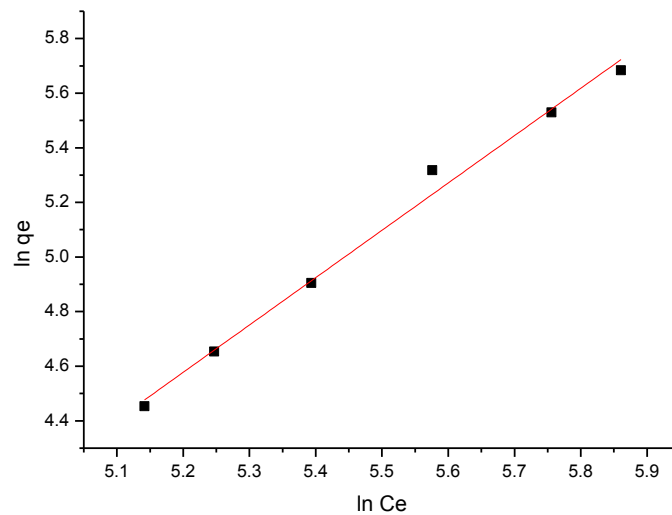


FIGURA 4. 17. Isotherma de Freundlich para el carbón CG-700.

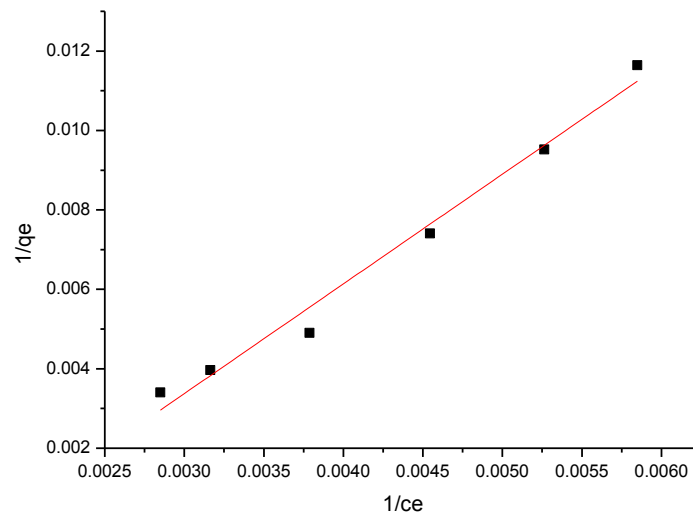


FIGURA 4. 18. Isotherma de Langmuir para el carbón CG-700.

Los datos experimentales se ajustan muy bien a ambos modelos, pero se ajusta mejor al modelo de Freundlich, de ambos modelos se calcularon sus constantes de adsorción la cuales se presentan en la TABLA 4. 12.

TABLA 4. 12. Constantes de las isothermas de Freundlich y Langmuir

Freundlich			Langmuir		
K_F	N	R^2	q_{max}	b	R^2
0.011814	0.576735	0.9895	204.082	0.00177	0.9801

Las constantes obtenidas proporcionan la información necesaria para determinar la cantidad de carbón activado que se requiere para la columna de bioadsorción, se observa que el carbón activado presenta una buena capacidad de adsorción de los contaminantes presentes en el agua desfleada, pero también si se aplica sólo este tipo de tratamiento la calidad del agua desfleada sigue siendo muy pobre, por lo cual es necesario la combinación de procesos para la eficiente remoción de los contaminantes.

4.4. PRUEBAS PRELIMINARES DE BIOADSORCIÓN EN SISTEMA EN CONTINUO

La remoción de contaminantes analizados como DQO, COD, Nitrógeno amoniacal, sulfuros, se determinaron diariamente durante los 33 días de operación del sistema, los cuales se ilustran en la FIGURA 4. 19.

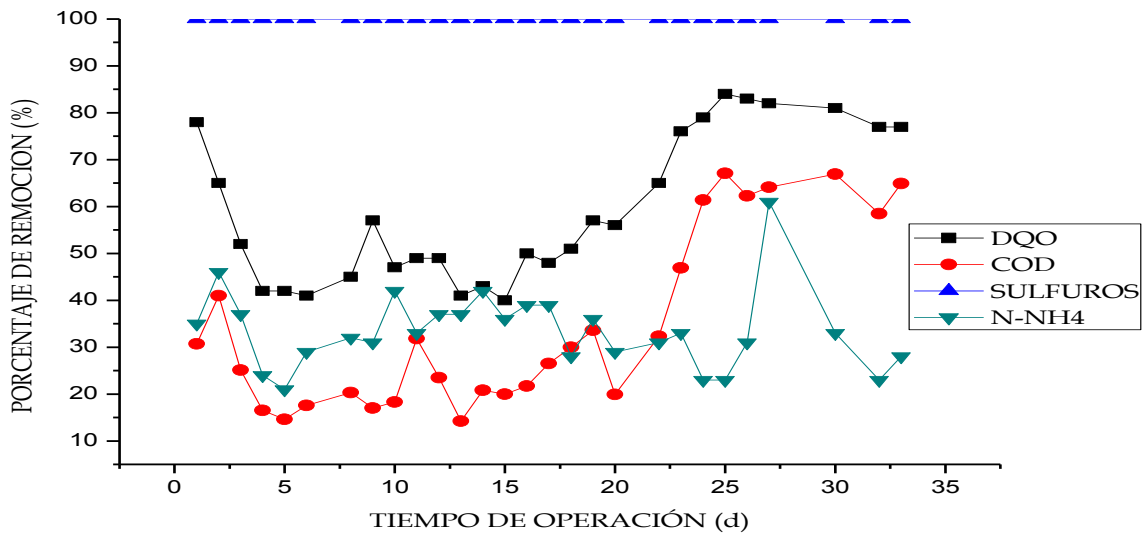


FIGURA 4. 19. Porcentajes de remoción de DQO, COD, nitrógeno amoniacal, sulfuros obtenidos en el sistema de bioadsorción.

En esta figura se puede observar que al inicio de operación del sistema, el primer día la remoción de los contaminantes presenta un alto porcentaje de remoción lo que posiblemente se deba a la adsorción por el carbón activado, ya que como se determinó en la etapa 4.3 de pruebas de adsorción, la capacidad máxima de adsorción sobre el carbón activado es de 204 mg de contaminante por cada gramo de carbón lo que indica que según la cantidad de contaminantes que entra al sistema que es aproximadamente 2800 mg/d (representados por la DQO) entonces con 10 g de carbón se va a obtener aproximadamente el 70% de remoción gracias a la adsorción, además de que la biomasa existente en la superficie del carbón hasta este momento se considera que es baja.

A partir del tercer día se puede apreciar como la capacidad de adsorción va disminuyendo, posiblemente porque el carbón activado ha llegado a un nivel de saturación, en los días del 5 al 15 se muestra un tendencia semiestable en la remoción de los contaminantes, a partir del día 20 se ve

un incremento considerable en las eficiencias de remoción, de DQO y COD, lo cual se puede atribuir a la biorregeneración del carbón activado; los microorganismos del consorcio (E), que están depositados en el carbón activado, consumen los contaminantes adsorbidos generando de esta manera más espacios disponibles para la adsorción de los contaminantes incrementado el tiempo de servicio del carbón activado. Adicionalmente el incremento en la remoción de la materia orgánica puede atribuirse a la acción de la biomasa en suspensión cuya concentración se incremento en el transcurso de los experimentos.

La remoción de nitrógeno amoniacal no fue muy relevante (inferior al 30%), sin embargo se logra apreciar que va aumentando conforme pasa el tiempo de operación (40% después de 10 días). Lo anterior puede atribuirse al hecho que las bacterias nitrificantes tienen una tasa muy baja de crecimiento. La oxidación del nitrógeno amoniacal se evidencia con el incremento de la concentración de nitratos en el sistema. En la FIGURA 4. 20 se observa que la concentración de nitratos fue incrementando con respecto al tiempo hasta que llega un punto donde empieza a disminuir (20 días); dado que las eficiencias de remoción de nitrógeno amoniacal no disminuyen, entonces la disminución de nitratos después del día 20 se puede atribuir a que probablemente el crecimiento de la biopelícula en la superficie del carbón activado haya permitido la creación de zonas anóxicas en las cuales se haya producido la reducción de nitratos hasta nitrógeno molecular. La concentración de nitratos llega a ser menos de 15 mg/L, logrando remover del agua cerca del 30% de nitrógeno amoniacal.

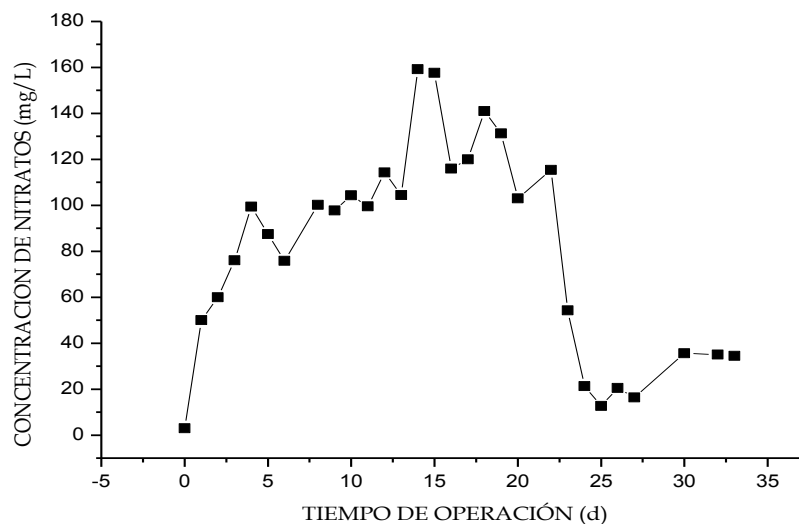


FIGURA 4. 20. Concentración de nitratos durante la operación del sistema.

Con respecto a la remoción de los sulfuros siempre se mantuvo constante, logrando el 100% de remoción, en los matraces para controlar la pérdida de este contaminante por volatilización, se observó que no se precipitó sulfuro de zinc por lo cual, se considera que no hubo pérdida por volatilización de sulfuros. En la FIGURA 4. 21 se observa la generación de sulfatos durante el tiempo de operación del sistema. El incremento de la concentración de sulfatos se atribuye a que probablemente al inicio de operación la oxidación no se completa, quedando los intermediarios que pueden ser tiosulfatos o sulfitos. Pero conforme el sistema se va estabilizando, a partir del día 15, la oxidación se completa por lo que se observa mayor cantidad de sulfatos en el sistema, llegando a ser completa en los últimos días analizados.

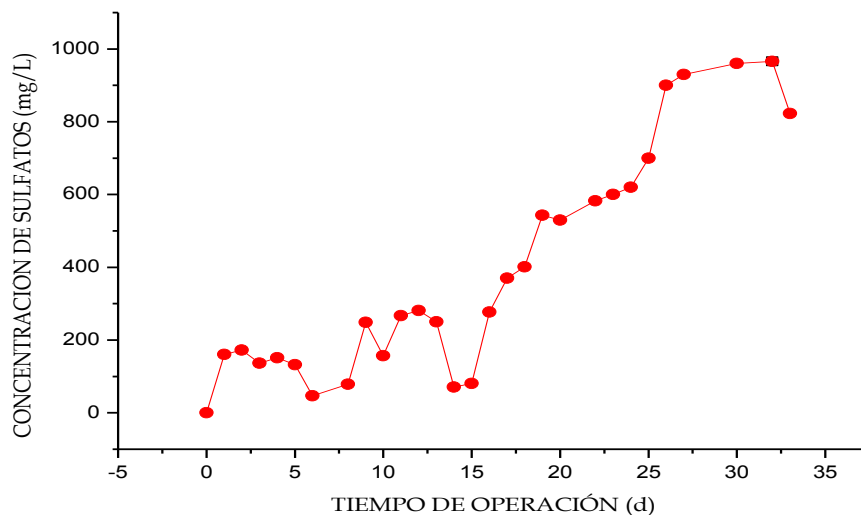


FIGURA 4. 21. Generación de sulfatos durante la operación del sistema

Transcurridos 33 días de operación del sistema en continuo, se analizó una muestra de carbón activado por microscopia electrónica de barrido para verificar el desarrollo de los microorganismos sobre la superficie del carbón, lo cual se observa en la FIGURA 4. 22.

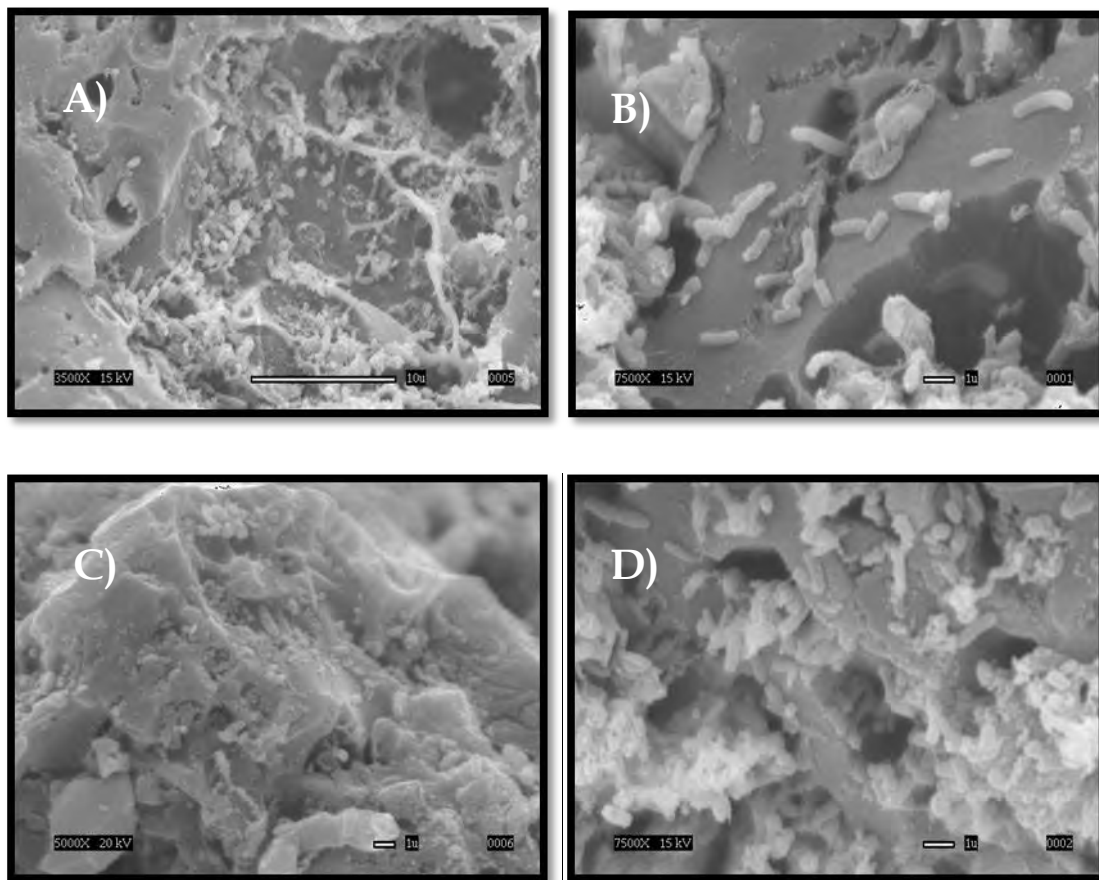


FIGURA 4. 22. Fotografías de la superficie del carbón activado con actividad biológica a los 33 días de la inoculación.

Las imágenes obtenidas muestran que efectivamente hubo crecimiento microbiano, principalmente de microorganismo con forma de cocos y bacilos, en algunas de las bacterias bacilares se puede observar la presencia de flagelos por lo que posiblemente correspondan al género de *Pseudomonas*.

La calidad del agua después del tratamiento utilizado es de muy buena calidad ya que se removió gran parte de los contaminantes, la caracterización del agua tratada considerando las mejores remociones que proporcionó el sistema se enlistan en la TABLA 4. 13.

TABLA 4. 13. Comparación del agua desfleada con el agua tratada

PARÁMETROS	UNIDAD	Agua desfleada	Agua tratada	% Remoción
pH	Unidad de pH	8	7	-
COT	mg/L	220	72	67
DQO	mg/L	1200	191	84
N _{TK}	mg/L	567	223	60
Nitrógeno orgánico	mg/L	52	23	55
Nitrógeno amoniacal	mg/L	515	203	61
Nitratos	mg/L	1.5	13	-
Sulfuros	mg/L	320	ND	100
Sulfatos	mg/L	0.3	700	-

Como se observa en la tabla se ha disminuido la concentración de los contaminantes sin embargo en el caso del azufre solamente se ha oxidado pasando de sulfuro a sulfato de manera que todavía está presente en el sistema. El nitrógeno amoniacal ha sido oxidado a nitratos, los cuales permanecen en el sistema hasta que son reducidos a nitrógeno molecular.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- Se acondicionaron cinco consorcios bacterianos, de los cuales tres de ellos son comerciales especializados (XENOBIÓTICOS (B), HIDROCARBUROS (C) Y SULFUROS (D)), uno fue proveniente de la PTAR de ciudad universitaria (A), y el ultimo fue resultado de la combinación de estos consorcios (E). El consorcio mejor adaptado, con mayores eficiencias de remoción y mayores constantes cinéticas de remoción, fue el consorcio (E) obteniendo una disminución de 92% de DQO en 24 horas.
- Se probaron tres tipos de carbones activados, dos de ellos generados a partir de cáscara de coco (CG-700 Y PICTACTIF TE.60) y otro proveniente de material bituminoso (F400). Con las pruebas de adsorción por lotes, se determinó que el carbón activado adecuado para utilizar en este sistema fue el CG-700. Ya que presentó una capacidad máxima de adsorción de 204 mg de contaminante por gramo de carbón activado.
- Se establecieron las condiciones para la operación del sistema en continuo del tratamiento de Agua desflemaada, en base a las pruebas de degradación biológica y de adsorción, la condiciones obtenidas fueron un flujo de 2.88 L/d, TRH de 8 h, suministro de aire de 2.33 L/h, una recirculación del 50% de agua y 10 g de carbón activado CG-700 inoculado con el consorcio E.
- Se diseñó y construyó un dispositivo experimental para pruebas en continuo, el cual consistió de una columna de 5 cm de diámetro interno y 60 cm de altura, con una distribución de tres difusores de aire en la parte inferior de la columna.
- La operación en continuo del sistema de carbón activado asistido biológicamente permitió la remoción de contaminantes hasta de un 84% de materia oxidable (DQO), 67% de remoción de COD, 100% de sulfuros y 60% en la remoción de nitrógeno amoniacal, logrando así un sistema en donde se puede tratar un agua compleja como el agua desflemaada.

Recomendaciones a futuros trabajos

Los resultados obtenidos en este trabajo son satisfactorios ya que se logró obtener un sistema de tratamiento eficiente, pero se proponen las siguientes opciones.

- Aumentar la cantidad de soporte de forma que aumente la remoción por adsorción y exista una mayor área de soporte para los microorganismos.
- Agregar una etapa anóxica al sistema para garantizar la eliminación completa del nitrógeno amoniacal.
- Agregar una etapa para la eliminación de sulfatos para poder así utilizar el agua en sistemas de enfriamiento, o bien realizar pruebas para controlar la oxidación y no obtener sulfato como producto final y obtener sulfuro elemental.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

1. ACUNA-ASKAR K., Englade A. J., Ramírez M., Coronado G., Chávez G. (2003). Evaluation of biomass production in unleaded gasoline and BTEX- fed batch reactors. *Water Sci. Tech.*, 48 pp. 27-133.
2. AKTAŞ Ö., Çeçen, F. (2007). Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration and biodegradation*, v. 59, p. 257-272
3. ALMENDARIZ F.J., Meraz M., Olmos A.D. and Monroy O. (2005). Phenolic refinery wastewater biodegradation by an expanded granular sludge bed reactor. *Water Sci. Tech.*, v. 52, n. 1-2, p. 391-396.
4. ALTAMIRA, B. (2005). Degradación de fenoles totales durante el tratamiento biológico de aguas de producción petroleras. *Ciencia*, 13 (3), 281-291pp.
5. ANDREWS G., Tien CH. (1975). The interactions of bacterial growth, adsorption and filtration in carbon columns treating liquid waste. *A. I. Ch. E Symp.*, 71, 164-175.
6. ARMSTRONG T., Scott B., Taylor K., Gardner A. (1996). Refining details, notebook: Sour water stripping. *Today's Refinery*, June.
7. BARRIOS A., Barbot E., Marrot B., Moulin P., Roche R. (2006). Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science*, v. 281, p. 288-296.
8. BINLE Li. G., Huang W., Lerner D.N., Zhang X., (1997). Enrichment of degrading microbes and bioremediation of petrochemical contaminants in polluted soil. *Wat. Res.*, 34, (15), 3845-3853.
9. BISHOP P. L. (2003). The effect of biofilm heterogeneity on metabolic processes. *biofilm in wastewater treatment. An Interdisciplinary Approach*. Wuertz, S.; Bishop, P. L., y Wilderer, P. A. (editors), IWA Publishing, United Kingdom.
10. CAMPOS J.L., Garrido F. J., Méndez R., Lema J.M. (1999). Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. *Bioresource Technology*, v. 68, pp. 141-148.
11. CARMONA M., Lucas A.L., Valverde J. L., Velasco B., Rodriguez J. F. (2006). Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRAA - 420. *Chemical Engineering Journal*.
12. CATTONY E.B.M., Chinalia F., Adorno M., Moraes E., Zaiat M., Foresti E., Varesche M. (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.

13. CELIS G. L., González B., Meraz M. (2008). Removal of sulfur inorganic compounds by a biofilm of sulfate reducing and sulfide oxidizing bacteria in a down-flow fluidized bed reactor. *Chem Technol Biotechnol.*, v. 83, pp. 260-268.
14. CHAPELLE F. H. (1993). Ground-water microbiology and geochemistry. 1^a Edición. Editorial WILEY-LISS. USA.
15. CHARACKLIS, Wilderer (1989). Structure and function of Biofilms, Dahlem Workshop Reports. Characklis y Wilderer (editors). John Wiley and Sons, Inglaterra.
16. CHIANG P. Change E., Wu J. (1997). Comparison of chemical and thermal regeneration of aromatic compounds on exhausted activated carbon. *Wat. Sci. Tech.*
17. CHI-KANG L., Tsung Y., Jiunn C. and Mei C. (2001). Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment system. *Water Res.*, v. 35, n. 3, p. 699-704.
18. CHINALIA F.A., Ribeiro R., Domínguez M., Varesche M., Foresti E., Zaiat M. (2004). Estimation of potential biodegradation kinetics of BTX and microbial diversity in anaerobic fixed-bed reactor treating contaminated groundwater. Proceeding of 10th congress on anaerobic digestion. IWA. 29 Aug- 2 Sep. Montreal, Canada. pp. 1979-1980.
19. COELHO A. Castro A. V., Dezotti M., Sant'Anna G. L. (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 178-184.
20. CRAVIERO de SA F.A., Malina Jr., J.F. (1992). Bioregeneration of granular activated carbon. *Water Sci. Tech*, v. 26 (9-11), p. 2293-2295
21. DE GUSSEME B., De Schryver P., De Cooman M., Verbeken K., Boeckx P., Verstraete W., Boon N. (2009). Nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacteria as microbial oxidants for rapid biological sulfide removal. *FEMS Microbiol. Ecol* 67, 151-161.
22. DE NARDI I., Varesche M., Zait M., Foresti E. (2002). Anaerobic degradation of BTEX in a packed-bed reactor. *Water Sci. Tech*, v. 45, p. 175-180.
23. DEGRÉMONT (1979). Water treatment handbook. John Wiley and sons.
24. DEGRÉMONT (1999). Aplicación de diferentes tratamientos para la remoción de contaminantes del medio empleado sistema de carbón activado. Tomo 1.
25. DOMÍNGUEZ F. L.T. (2010). Propuesta de tratamiento fisicoquímico de aguas desfleadas mediante un método de oxidación avanzada: ozono/peróxido de hidrogeno. Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química. UNAM.
26. DUBININ, M.M. (1989), "Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures", *Carbon*, vol.27, No.3, p.457-461.

27. DURAN Moreno, A. (1997). Contribution á l'étude de l'adsorption et de la biodegradation de composés organiques sur charbon actif: cas du phénol et de dérivés phénoliques. Tesis de doctorado, Universidad de Rennes 1, Francia, No. de orden: 1807.
28. DURÁN Pilotzi A., Ramírez Zamora R.M., Durán Moreno A (2000). Bioadsorción de lixiviados viejos clarificados; Instituto de Ingeniería, UNAM Coordinación de Ingeniería Ambiental.
29. DYKE C. A. (2000). Process for removing organic and inorganic contaminants from phenolic stripped sour water employing reverse osmosis. 6071413 USA.
30. EKER S., Kargi F. (2007). Performance of a hybrid-loop bioreactor system in biological treatment of 2,4,6-tri-chlorophenol containing synthetic wastewater: Effects of hydraulic residence time. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p. 86–92.
31. ESTRADA A. E.B. (2006). Remoción de compuestos aromáticos mediante un sistema combinado anaerobio/aerobio de lecho fluidizado. Tesis de maestría en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería. UNAM.
32. GALÍNDEZ M. J., Ramón G. J., Ruiz O. N., Juárez R. C., Salmerón A. A., Poggi V. H.M. (2008). Phenol and 4-chlorophenol biodegradation by yeast *Candida tropicalis* in a fluidized bed reactor. *Biochemical Engineering Journal*, v. 38, p.147–157.
33. GARCÍA G. S. (2008). Evaluación de la factibilidad de tratamientos de efluentes de refinería con alto contenido de nitrógeno, azufre y fenoles mediante la combinación de pretratamientos físico-químicos y procesos biológicos. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería, UNAM.
34. GARCÍA N. J. (2008). Estudio cinético de ozonación de aguas residuales de una refinería: Aguas Desflemdadas. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química. Facultad de Química UNAM.
35. GARY J. H., Handwerk, G. E. (2001). Petroleum Refining: Technology and economics; Fourth edition, Marcel Dekker, Inc. NY, EUA; p. 112 114.
36. GARZÓN Z. M., González M. S. (1996). Biological phosphate and nitrogen removal in a biofilm sequencing batch reactor. *Water Sci. Tech*, IAWQ, 34 (1-2), 293-301.
37. GAVRILESCU M., Macoveanu M. (2000). Attached-growth process engineering in wastewater treatment. *Bioprocess Engineering*, Springer, v. 23, p. 95-106.
38. GONZÁLEZ B. O. (1994). Un algoritmo para optimizar el diseño hidráulico de reactores discontinuos. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Ambiental, Departamento de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, UNAM.
39. GONZÁLEZ M. S. (1998). Biopelículas aerobias en tratamiento de aguas residuales. IV Simposio Internacional sobre Control de Polución de Aguas por Procesos Biológicos, organizado por la Asociación Venezolana de Ingenieros Sanitarios y Ambientales y la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, del 17 al 20 de marzo.

40. GORDON M., Charles J. (1984). Purificación de aguas y tratamiento de remoción de aguas residuales. Limusa Vol. 2.
41. GUILLÉN A.H. (2001). Degradación de compuestos xenobióticos provenientes de una industria papelera con un consorcio bacteriano. Tesis de licenciatura, Universidad de las Américas Puebla, Puebla, México.
42. GUODONG J., Bo L., Huchun T., Zhihong L. (2009). Analysis of bacteria communities in an up-flow fixed-bed (UFB) bioreactor for treating sulfide in hydrocarbon wastewater. *Bioresource Technology*, v.100, pp. 5056-5062.
43. HANAKI K., Saito T., Matsuo T. (1997). Anaerobic treatment utilizing the function of activated carbon. *Water Sci. Tech*, v. 35, pp. 193-201.
44. HANAKI K., Wantawin C., Ohgaki S. (1990a.). Effects of the activity of heterotrophes on nitrification in a suspended-growth reactor. *Wat. Res.* V. 24, pp. 289-296.
45. HANAKI K., Wantawin C., Ohgaki S. (1990b.) Nitrification a low level of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Wat. Res.*, v.24, pp. 297-302.
46. HENZE M., Harremoes P., Cour J., Harbin E. (2002). Wastewater treatment. *Biological and Chemical Processes*. Springer, tercera edición, Alemania.
47. HERMOSO Berruecos S. (2008). Biodegradación aerobia de fenol en agua y aguas residuales de refinería, empleando reactores de flujo cerrado. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM
48. HERNÁNDEZ ROJAS M. A. (2002). Eliminación de benceno y naftaleno de soluciones acuosas con carbón activado inoculado biológicamente. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM
49. HSIEN T-Y., Lin Y-H. (2005). Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor. *Biochemical Engineering Journal*, v. 27, p. 95-103.
50. HUIQI D., Lawrence C., Rong Y. (2005). Treatment of H₂S using a horizontal biotrickling filter based on biological activated carbon: reactor setup and performance evaluation. *Environmental Biotechnology*, v. 67, p. 143-149.
51. HUTCHINSON D., Robinson C. (1990). A microbial regeneration process for granular activated carbon. Process modeling. *Wat. Res.*, v. 24, n. 10, p. 1217-1223.
52. IRIARTE V. U., Álvarez U. J., Chimeno A. N., González V. J. (2008). Natural Organic Matter Adsorption onto Granular Activated Carbons: Implications in the Molecular Weight and Disinfection Byproducts Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 7868-7876.
53. JIANG H. L., Tay J. H., Tay S. T. L. (2002). Aggregation of immobilized activated sludge cells into aerobically grown microbial granules for the aerobic biodegradation of phenol. *Letters in Applied Microbiology*. V. 35, p. 439-445.

54. JIMÉNEZ MOLEÓN M. DEL C. (2002). Extensión de la adsorción de compuestos fenólicos sobre carbón activado mineral. En *Memorias del XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental* en CD, AIDIS, 27 a 31 de octubre, Cancún Q. Roo, México
55. JONGE R. J., Breure A., Van Andel J. (1997). Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC). *Wat. Res.*, v.30, p. 883-892.
56. JUAN M., Chengyao P., Li W., Shuying W., Yang L., Ningping M., Xia Y., and Yongzhen P. (2010). Biological nitrogen removal in a step-feed CAST with real-time control treating municipal wastewater. *Water Sci. Tech*, v. 61, p.2325-2332.
57. KANGLE W., Suiqing L., Qiang Z., Yiliang H. (2009). Pharmaceutical wastewater treatment by internal micro-electrolysis-coagulation, biological treatment and activated carbon adsorption. *Environmental Technology*, v. 30, n. 13, p. 1469-1474
58. KARGI F., Kenya I. (2007). Para-chlorophenol containing synthetic wastewater treatment in an activated sludge unit: Effects of hydraulic residence time. *Journal of Environmental Management*, 84, 20-26.
59. KORBAHTI B., Tanyolac A. (2003). Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Wat. Res.*, v. 37, p. 1505-1514.
60. LAZCANO A. L. M. (2010). Estudio de la oxidación química y de la biodegradabilidad en la depuración del efluente acuoso final de una Refinería: eliminación de fenoles e hidrocarburos. Tesis de doctorado en Ingeniería de procesos. Facultad de Química. UNAM.
61. LAZCANO A. L. M., M Ortiz J.A., Ramírez R.M., Durán A. (2004). Evaluación de la biodegradabilidad de diferentes aguas residuales pretratadas con el método de Fenton. XIV Congreso Nacional de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. (FEMISCA) "Participación de la Sociedad en los Retos Ambientales". 12 al 14 de mayo 2004. Mazatlán, Sinaloa.
62. LE CLOIREC, André, Faur-Brasquet y Gérente (2004). Engineered biofilms for metal ion removal. *Reviews in environmental science and biotechnology*, Springer Netherlands, v. 2, p. 177-192.
63. LEWANDOWSKI Z., Beyenal H. (2003). Mass transport in heterogeneous biofilms. *Biofilm in Wastewater Treatment, An Interdisciplinary Approach*. Wuertz, S.; Bishop, P.L., y Wilderer, P. A. (editors), IWA Publishing, United Kingdom.
64. LI XING G., Wang T., Sun J., Huang X., Kong X. (2006). Biodegradation of high concentration phenol containing heavy metal ions by functional biofilm in bioelectro-reactor. *Journal of Environmental Sciences*, v. 18 no. 4, p. 639-643.
65. LIU J., ZHANG X., WANG Z. (2008). Nitrification and denitrification in biological activated carbon filter for treating high ammonia source water. *Environ. Sci. Engin. China*, v. 2(1), p. 94-98
66. LOHWACHARIN J., Annachhatre P. (2010). Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 101, pp. 2114-2120.

67. LOPEZ O. G. (2010). Tratamiento de fenol utilizando celdas electroquímicas funcionando con los principios de oxidación anódica, electrogeneración del reactivo de fenton y fotocatalisis. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería. UNAM.
68. MARTÍN Martínez J. M. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. Valencia. Espagrafic.
69. MARTÍNEZ de Jesus G. (2008). Eliminación de sulfatos en un reactor de lecho móvil anaerobio-aerobio. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Instituto de Ingeniería. UNAM.
70. MAYA V. (2001). Análisis del diseño de los procesos de ozonación y bioadsorción con carbón activado en una planta potabilizadora. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
71. METCALF & EDDY (2003). Wastewater Engineering, treatment and reuse. Mc Graw-Hill, cuarta edición, Singapur.
72. MOHAMED A. Z. (2006). Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 398-405
73. MOJARRAD M. G.M., Fatehifar E., Saedy S., Aghaeifar Z., Abbasnezhad H. (2010). Biological oxidation of hydrogen sulfide in mineral media using a biofilm airlift suspension reactor. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8330-8335.
74. MORALES R. (2001). Planta de tratamiento de aguas amargas provenientes de los procesos de la Refinería Miguel Hidalgo. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
75. MUÑOZ R., Jiménez R. (2004). Combinación de oxidación avanzada y adsorción y biodegradación sobre carbón activado para la depuración de aguas residuales. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
76. NAM Kyung, Geon, Seong-Jin, Won, Gi, Lyong, Hee (2000). Simulation of sequential batch reactor (SBR) operation for simultaneous removal of nitrogen and phosphorus. *Bioprocess Engineering. Springer-Verlag*, v. 23, p. 513-521.
77. NISHIJIMA W., Okada M. (1997). Particle separation as a pretreatment of an advanced drinking water treatment process by ozonation and biological activated carbon. *Water Sci. Tech.*, v.37.
78. NISOLA G. M., Tuuguu E., Mark D., Han M., Kim Y., Cho E., Chung W. (2010). Hydrogen sulfide degradation characteristics of *Bordetella* sp.Sulf-8 in a biotrickling filter. *Bioprocess Biosyst Eng.*, v. 33, pp.1131-1138.
79. NOLL K. E., Gounaris V., Hou W. S. (1992). Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis publishers. Inc. USA.

80. NOOPHAN P., Sripiboon S., Damrongsri M., Munakata M. (2009). Anaerobic ammonium oxidation by *Nitrosomonas* spp. and anammox bacteria in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 90, pp. 967-972.
81. ORANTES J., González S., González O., Wellens A. (2001). Tratamiento de aguas residuales concentradas en un reactor de lecho móvil anaerobio. Primera parte. Instituto de Ingeniería, UNAM.
82. PEMEX 2006 Informe de desarrollo sustentable.
83. PEÑALVER H. A.M. (2002). Aplicación de la microextracción en fase sólida al análisis medioambiental. Tesis de doctorado en Química. Departament de Química Analítica i Química Orgànica. UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI.
84. PERCIVAL S., Walker J., Hunter P. (2000). Microbiological Aspects of Biofilms and Drinking Water. CRC Press, USA.
85. PRASAD J., Tardio J., Akolekar D. B., Bhargava S. K., Grocott S. C. (2004). Catalytic Wet Oxidation of Stripped Sour Water from an Oil-Shale Refining Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 6363-6368
86. PRUDEN A., Sedran M., Suidan M., Venosa A., (2003). Biodegradation of MTBE and BTEX in an aerobic fluidized bed reactor. *Water Sci. Tech*, v.47, pp. 123-128.
87. PURI B.R. (1980). Carbon adsorption of pure Compounds and mixtures from solutions phase. In "Activated Carbon Adsorption from the aqueous phase". Ed. by SUFFET I.H. and McGuire M.J., Ann Arbor.
88. RAJESH R., Chandrajit B., Arvind K. (2009). Treatment of cyanide bearing water/wastewater by plain and biological activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 48, p. 3619-3627.
89. RAMIREZ Luna K. S. (2008). Depuración de aguas residuales de una refinería de petróleo empleando un reactor aerobio de flujo cerrado. Tesis de licenciatura de Químico Farmacéutico Biólogo, Facultad de Química, UNAM.
90. RAMÍREZ M., Gómez J. M., Aroca G., Cantero D., (2009). Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 4989-4995.
91. RAMÍREZ R. M., Cardona Gallo S., Durán Moreno A., Buitrón Méndez G., Bernal Martínez A. (2000). Optimización del proceso de activación del coque de petróleo con ácido fosfórico para la remoción de metales pesados. XII Congreso nacional de la federación mexicana de ingeniería sanitaria y ciencias ambientales (FEMISCA), Ciencia y conciencia-compromiso nacional con el medio ambiente. Tomo II, 1333-1342.
92. RAMIREZ Zamora (1999). Procesos de adsorción con carbón activado para el tratamiento de agua. Instituto de Ingeniería. UNAM Coordinación de Ingeniería Ambiental.

93. REYES A. J., Razo F., Gómez J. (2004). Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Wat. Res.*, v. 38, pp. 3313-3321.
94. RHEINHEIMER G. (1994). Microbiología de las aguas 4° edición. Editorial ACRIBIA, S.A., Zaragoza, España
95. RHIM J. (2006). Characteristics of adsorption and biodegradation of dissolved organic carbon in biological activated carbon pilot plant. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 23 (1), p. 38-42.
96. RIBEIRO R., Pinho S., Souza D., Foresti E., Zalat M. (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, Canadá. pp. 1981-1984.
97. RIVERA Ortiz A., Ramírez Z. R.M., Durán M. A. (2002). Pruebas RSSCT con mini-columnas de carbón activado para remover materia orgánica natural (MON) presente en aguas naturales. Instituto de Ingeniería. UNAM Coordinación de Ingeniería Ambiental.
98. RULBACABA A., Suárez O. M. E., Carrera J., Front J., Stüber F., Bengoa C., Fortuna A., Fabregat A. (2007). Biodegradability enhancement of phenolic compounds by hydrogen peroxide promoted catalytic wet air oxidation. *Catalysis Today*, v. 124, p. 191-197.
99. SALAMANCA T. A., Geissler G., Sánchez S. J. L. (2009). Tratamiento de aguas provenientes de la industria papelera por medio de la combinación de un proceso fotooxidativo y un proceso microbiológico. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, v. 5 (1), p. 50-57.
100. SEDLAK, Richard (1991). Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and practice, 2nd edition, Lewis publishers, USA.
101. SEGURA M. B. J. (2007). Efecto de la variación de oxígeno disuelto en la velocidad específica de nitrificación de agua y agua residual enriquecida con amonio. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
102. SEGURA P. D. (1998). Aislamiento e identificación de bacterias ferrooxidantes y sulfooxidantes del área minera de Riotinto. Tesis de doctorado en biología. Facultad de Biología. Universidad de Sevilla.
103. SEREDYŃSKA S. B., Tomaszewska, M., Janus, M., Morawski, A.W. (2006). Biological activation of carbon filters. *Wat. Res.*, v. 40 (2), p. 355-363.
104. SILVERA A. D. (2001). Sistema de Carbón Activado Asistido Biológicamente para la eliminación de contaminantes del agua: Estado de arte. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
105. SISÓN N., Hanaki K., Matsuo T. (1996). Denitrification with external carbon source utilizing adsorption and desorption capability of activated carbon. *Wat. Res.*, v. 30, p. 217-227.
106. SMITH E.H., Weber W.J. (1989). Evaluation of mass transfer parameter for adsorption of organic compounds from organic matrices. *Environ. Sci. Tech.*, 123:713.

107. STEWART M., Woífe R., Means E. (1990). Assessment of the bacteriological activity associated with granular activated carbon treatment of drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.*, v.12, p. 3822-3829.
108. SUNG R., Soydo V., Hiroaki O. (2000). Bioregeneration by mixed microorganisms of granular activated carbon loaded with a mixture of phenols. *Biotechnology Letters*, v. 22, pp. 1093-1096.
109. TAY JH, Jiang HL, Tay STL. (2004b). High-rate biodegradation of phenol by aerobically grown microbial granules. *Journal Environ Eng.*, v. 130, p.1415-23.
110. THIELE R., Brettschneider O., Repke J., Thielert G., Wozny G. (2003). Experimental Investigations of Foaming in a Packed Tower for Sour Water Stripping; Institute of Process and Plant Technology, Technical University of Berlin, Berlin, Germany and ThyssenKrupp EnCoke GmbH, Bochum, Germany.
111. TIEN C. (1994). Adsorption calculation and modeling. Butterworth-Hienemann Ed., U.S.A.
112. TORRES C. I. (2009). Depuración de aguas desflemdas mediante un reactor biológico aerobio de lecho fluidizado. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
113. VAIOPOULOU E., Paris M., Aivasidis A (2005). Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification. *Wat. Res.*, v. 39, p. 4101-4109.
114. VARMA R.J., Gaikwad B. G. (2009). Biodegradation and phenol tolerance by recycled cell of *Candida tropicalis* NCIM 3556. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 63, p. 539-542.
115. VEERESH S. G., Pradeep K. and Indu M. (2006). Biodegradation of phenol with wastewater as a cosubstrate in Upflow Anaerobic Sludge Blanket. *Journal Environ. Eng.*, v.132, n. 11, pp. 1539-1542.
116. VETTER Y., Deming J., Jumars P., Krieger-Brockett B. (1998). A predictive model of bacterial foraging by means of freely released extracellular enzymes, *Microbial Ecology*, Springer-Verlag, v. 36, p. 75-92.
117. VILLAR R. S., García S., Paredes J., Martínez A., Tascón J. (2005). Activated Carbon Materials of uniform porosity from Polyaramid Fibers, *Chem. Mater*, v. 17, p. 5893-5908.
118. WEBER W. (1979). Control de la calidad del agua de procesos fisicoquímicos. Ed. Reverté. Barcelona, España.
119. WEBER W., Smith E. (1987). Simulation and design models for adsorption process. *Environ. Sci. Tech.*, v.21
120. WETT B., Hell M., Nyhuis G., Puempel T., Takacs I., Murthy S. (2010). Syntrophy of aerobic and anaerobic ammonia oxidizers. *Water Sci. Tech.*, v. 61.8, p. 1915-1922.

121. WU J., Rudy K., Spark J. (2000). Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental Research*. v. 4, p. 339-346.
122. XIAOJIAN Z., Zhansheng W., y Xiasheng G. (1991). Simple combination of biodegradation and carbon adsorption. The mechanism of the biological activated carbon process. *Wat. Res.*, v. 25, p. 165-172.
123. XING W, Ngo H.H, Kim S.H. (2008). Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8674-8678.
124. YIEN W., Weber J. (1979). Bio physicochemical adsorption model systems for wastewater treatment. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 51, p. 2661-2677.
125. YIN Y., Hu Z., Shen X. (2009). Removal of NH₃-N, NO₂-N and UV₂₅₄ organics by biological activated carbon fiber. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai, China. pp. 3591-3595.
126. ZENG, R.; Lemaire, R.; Yuan, Z. y Keller, J. (2004b). A novel wastewater treatment process: simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal. *Water Science and Technology, IWA*. 50 (10), 163-170
127. ZENG, R.; Yuan, Z.; y Keller, J. (2004a). Improved understanding of the interactions and complexities of biological nitrogen and phosphorus removal processes. *Environ. Sci. BioTech.*, v. 3, p. 265-272.
128. ZHANG Daijun, Cai Q., Zu B., Bai C., Zhang P. (2010). The influence of trace NO₂ on the kinetics of ammonia oxidation and the characteristics of nitrogen removal from wastewater. *Water Sci. Tech.*, v. 62, pp. 1037-1044.
129. ZHANG F., Fu Y., Bishop P. (1994). Competition in biofilms. IWA. *Water Sci. Tech.*, v.29 (10 - 11), p.263-270.

CAPÍTULO 7. ANEXOS

7.1. ANEXO1. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL AGUA

7.1.1. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) (NMX-AA-030-SCFI-2001)

Se entiende por Demanda Química de Oxígeno, la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. La oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos se lleva a cabo mediante la adición de una solución de ácido crómico y sulfúrico. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide por espectrofotometría para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.

Preparación de los reactivos:

- Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Pesar aproximadamente y con precisión 15 g de sulfato de plata y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución. La disolución formada debe mantenerse en la oscuridad para evitar su descomposición.
- Disolución de digestión. Pesar aproximadamente y con precisión 10.216 g de dicromato de potasio, previamente secado a $103^\circ C$ por 2 horas, y añadirlos a 500 ml de agua, añadir 167 ml de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33.3 g de sulfato mercuríco. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.
- Disolución estándar de biftalato de potasio (500 mg O_2 /mL). Pesar aproximadamente y con precisión 0,425 g de biftalato de potasio patrón primario previamente secado a $120^\circ C$ durante 2 h, disolver y aforar a 1 L con agua. El biftalato tiene una DQO teórica de 1,176 mg O_2 /mg de Biftalato, por lo que la DQO teórica de esta disolución es de 500 mg O_2 /mL. Esta disolución es estable hasta por 3 meses si se mantiene en refrigeración y en ausencia de crecimiento biológico visible.

El procedimiento para determinar la DQO por el método de reflujo cerrado es el siguiente:

1. Precalentar a $150^\circ C$ el digestor de DQO.
2. Colocar en tubos de ensayo 1.5 ml de la disolución de digestión, 2.5 ml de muestra previamente homogeneizada y 3.5 ml de la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico.

Asegurarse de que estén herméticamente cerrados. Suavemente invertir los tubos varias veces destapando después de cada inversión para liberar la presión.

NOTA.- La disolución es fuertemente ácida y el tubo se calienta en este proceso, trabajar con guantes aislantes.

3. Colocar todos los tubos en el digestor previamente calentado a 150° C y poner a reflujo por 30 minutos.
4. Retirar los tubos del digestor, y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente.
5. Medir la absorbancia en el espectrofotómetro, previamente calibrado a una longitud de onda de 620 nm.
6. Calcular la DQO presente en la muestra en miligramos por litro (mg/L), directamente de la curva de calibración (Figura 7.1). La ecuación resultante $y = 2767.94x + 11.71$ con una R^2 de 0.9896, los datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración se muestran en la tabla 7.1.

TABLA 7. 1. Datos para la curva de calibración de DQO.

Absorbancia	Concentración mg de O ₂ /L
0	0
0.018	80
0.059	160
0.085	240
0.112	320
0.147	400
0.166	480
0.214	640
0.242	720
0.302	800

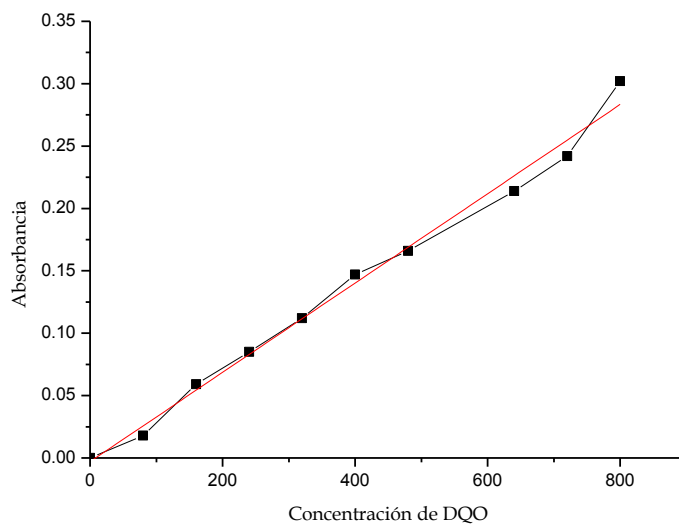


FIGURA 7.1 Curva de calibración para DQO

7.1.2. DETERMINACIÓN DE SULFUROS (NMX-AA-084-1982)

La determinación de la concentración de sulfuros se realizó en base a la norma NMX-AA-084-1982, utilizando el método iodométrico, el cual se efectúa a partir de una titulación basada en la reacción del iodo con el sulfuro en solución ácida, oxidándolo hasta azufre.

Las interferencias debido a sulfitos, tiosulfatos, ioduros y muchas otras sustancias solubles, exceptuando ferrocianuros, se eliminan adicionando sulfuro de zinc, removiendo el sobrenadante y reemplazándolo por agua. Este mismo procedimiento se usa para concentrar los sulfuros, incluso si no hay necesidad de remover las interferencias. El pretratamiento de la muestra para eliminar las interferencias es según el siguiente procedimiento.

Preparación de reactivos.

- Disolución de Acetato de zinc a 2 N. En 870 cm³ de agua, disolver 220 g de Zn (C₂H₃O₂)₂·2H₂O, luego completar a un litro.
- Solución de hidróxido de sodio a 6 N. Pesar 240 g de NaOH y aforar a un litro.

Procedimiento.

1. En una botella de vidrio de 300 cm³ colocar 3 gotas de solución de acetato de zinc 2N
2. Colocar un volumen conocido de muestra y completar la botella con agua destilada, agregar 2 gotas de solución de NaOH, 6 N. Tapar la botella y mezclar por rotación y hacerlo en forma vigorosa transversalmente al eje longitudinal de la botella.
3. Adicionar suficiente hidróxido de sodio para obtener un pH arriba de 9 y sedimentar durante 30 minutos. La muestra así, es muy estable y puede durar varias horas; sin embargo, si contiene mucho fierro puede ocurrir una oxidación rápida.
4. El precipitado debe filtrarse sobre fibra de vidrio.
5. Rellenar la botella con agua, resuspender el precipitado y drenar la muestra.
6. Si las sustancias interferentes se encuentran en altas concentraciones, sedimentar, decantar y llenar por segunda vez. Si se sabe que la concentración de sulfuros es baja, adicionar el agua suficiente para completar la mitad del volumen de muestra original.

Método iodométrico

Preparación de los reactivos.

- Solución de ácido clorhídrico, HCl, 6N.
- Solución estándar de iodo, 0.0250 N. Pesar aproximadamente 20 a 25 g de KI se disuelven en agua y se añaden 3.2 g de iodo, después de que éste se haya disuelto, diluir a un litro y valorarlo con solución de tiosulfato de sodio 0.0250 N, usando almidón como indicador.
- Solución estándar de tiosulfato de sodio, 0.0250 N. Disolver 6.205 g de Na₂S₂O₃ · 5H₂O en agua, adicionar 1.5 cm³ de solución de NaOH, 6N ó 0.4 g de NaOH sólido y diluir a un litro. Titular con solución de bi - iodato de potasio.
- Solución estándar de bi - iodato de potasio, 0.0250 N. Disolver 812.4 mg de KH(IO₃)₂ en agua y diluir a un litro.
- Solución de almidón. Disolver 2.0 g de almidón soluble y como preservador 0.2 de ácido salicífico, en 100 cm³ de agua.

Procedimiento

1. El precipitado debe regresarse a la botella original y adicionar 100 cm³ de agua.
2. Agregar 2 cm³ de solución de HCl, 6N.
3. Agregar con bureta una cantidad de yodo en solución, tal que exceda a la concentración de sulfuros presentes, adicionar iodo, hasta que permanezca su coloración.

4. Titular con solución valorada de tiosulfato de sodio y almidón como indicador, hasta desaparecer el color azul.
5. Calcular la concentración de sulfuro con la siguiente ecuación.

$$\frac{mg}{L} = \frac{[(A * B) - (C * D)] * 16000}{cm^3 \text{ de la muestra}}$$

Donde.

A = Solución de iodo, en cm^3 .

B = Normalidad de la solución de iodo.

C = Tiosulfato de sodio, en cm^3 .

D = Normalidad del tiosulfato de sodio.

7.1.3. PRUEBA DE CARBONO ORGANICO TOTAL (COT)

Es la determinación directa de la cantidad de moléculas orgánicas en disolución o suspendidas, medidas como carbono (CO_2). Es un método simple en el que una muestra sólida o líquida es oxidada y convertida a H_2O Y CO_2 .

Las pruebas son realizadas inyectando una cantidad conocida de muestra a un horno a alta temperatura o en un medio muy oxidante. El carbono orgánico es oxidado a dióxido de carbono (CO_2) en la presencia de un catalizador. El CO_2 que es producido es medido cuantitativamente por medio de un analizador de infrarrojo. La acidificación y aireación de la muestra en pasos anteriores disminuye el error en las mediciones debido a la presencia de carbono de tipo orgánico.

7.1.4. DETERMINACIÓN DE SULFATOS (NMX-AA-074-1981)

La determinación de la concentración de sulfatos se realizó en base a la norma NMX-AA-074-1981, utilizando el método turbidimétrico, en el cual el ion sulfato precipita con cloruro de bario, en un medio ácido (HCl), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión del sulfato de bario se mide con un nefelómetro o fotómetro

de transmisión. La concentración de ion sulfato se determina por comparación de la lectura con una curva patrón.

La metodología es la siguiente:

Preparación de reactivos.

- Reactivo acondicionador. Mezclar 50 cm³ de glicerol con una solución que contenga 30 cm³ de ácido clorhídrico concentrado, 300 cm³ de agua. 100 cm³ de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 g de cloruro de sodio.
- Cloruro de bario (BaCl₂) en cristales, malla DGN 6.5 M - DGN 10 M (malla US No. 20 - No. 30).
- Solución estándar de sulfato (1.00 cm³ de esta solución = 100 μg de SO₄). Disolver en agua 147.9 mg de sulfato de sodio anhidro y aforar a 1000 cm³.

Procedimiento

1. Preparación de la curva de calibración.
 - a. Estimar la concentración del ion sulfato en la muestra, comparando la lectura de turbiedad con una curva de calibración preparada con el uso de los patrones de sulfato, durante todo el procedimiento.
 - b. Espaciar los patrones a incrementos de 5 mg/L en los límites de 0 a 40 mg/L de sulfato. Arriba de 40 mg/L, decrece la exactitud del método y pierden estabilidad las suspensiones de sulfato de bario.
 - c. Verificar la confiabilidad de la curva de calibración, corriendo un patrón con cada tres o cuatro muestras desconocidas.
2. Formación de turbiedad de sulfato de bario
 - a. Transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 cm³ una muestra de 100 cm³, o una porción conveniente aforada con agua a 100 cm³.
 - b. Añadir exactamente 5.00 cm³ del reactivo acondicionador y mezclar en el aparato agitador.
 - c. Mientras la solución se está agitando, añadir el contenido de una cucharilla llena de cristales de cloruro de bario y empezar a medir el tiempo inmediatamente.
 - d. Agitar durante un minuto exacto a una velocidad constante. La velocidad exacta de agitación no es crítica, pero debe ser constante para cada corrida de muestras y de patrones, y debe ajustarse a casi el máximo al cual no ocurran salpicaduras.
3. Medición de la turbiedad del sulfato de bario

- a. Inmediatamente después de terminar el período de agitación, verter algo de la solución a la celda de absorción del espectrofotómetro (420 nm) y medir la turbiedad a intervalos de 30 segundos durante 4 minutos. Debido a que la turbiedad máxima se presenta generalmente dentro de los 2 minutos y que de ahí en adelante las lecturas permanecen constantes durante 3 a 10 minutos, se considera que la turbiedad, es la máxima lectura obtenida durante el intervalo de 4 minutos.
4. Corrección por el color o turbiedad de la muestra.
 - a. Corregir por color y turbiedad presentes en la muestra original, corriendo blancos sin cloruro de bario.
5. Calcular la concentración de sulfato en la muestra comparando la absorbancia con la curva de calibración (figura 7.2). La ecuación resultante es $y = 260.35x + 2.01$ con una R^2 de 0.987, los datos utilizados para la elaboración de la curva de calibración se muestran en la tabla 7.2.

TABLA 7. 2 Datos utilizados para la curva de calibración de sulfatos.

Absorbancia	Concentración de Sulfatos (mg/l)
0	0
0.016	5
0.025	10
0.045	15
0.064	20
0.085	25
0.11	30
0.15	40

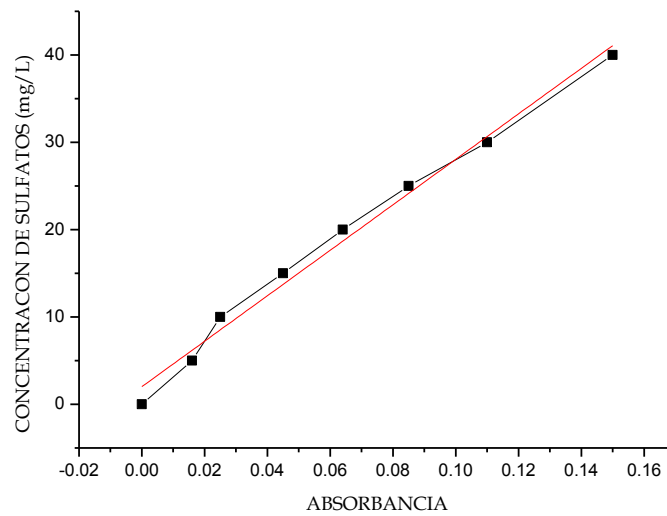


FIGURA 7. 2. Curva de calibración para la determinación de sulfatos

7.1.5. DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO TOTAL KJELDAHL

La cuantificación de nitrógeno total Kjeldahl se determinó mediante un procedimiento análogo a los métodos EPA 351.3, AOAC 973.48. El nitrógeno total Kjeldahl se define como la suma de nitrógeno amoniacal y nitrógeno orgánico.

En el método Kjeldahl los compuestos nitrogenados de la muestra se descomponen con ácido sulfúrico concentrado en caliente, transformándose el nitrógeno de la mayoría de los grupos funcionales orgánicos en amonio. Cuando la descomposición se ha completado la disolución se enfría, se diluye y se alcaliniza con hidróxido de sodio concentrado. El amoniaco liberado se destila y se adsorbe en una disolución de concentración conocida de ácido bórico. La metodología para realizar esta técnica es la siguiente.

Preparación de reactivos.

- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Sulfato de potasio (K_2SO_4)
- Disolución indicadora de ácido bórico. Secar aproximadamente 30 g de ácido bórico en un desecador que contenga sílica gel como desecante por 24 h. Pesar aproximadamente 20,0 g de ácido bórico seco disolver y aforar a 500 mL agua.
- Disolución valorada de ácido sulfúrico (0,02 N). Preparar una disolución de ácido sulfúrico aproximadamente 0,1 N diluyendo 3 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.3) en 1 L de agua. Diluir 200 mL de esta disolución en 1 L de agua. Titular el ácido sulfúrico aproximadamente 0,02 N con carbonato de sodio, pesando aproximadamente y con precisión 0,0318 g de carbonato de sodio anhidro (ver inciso 4.11), secado en horno a 140°C . Calcular la normalidad exacta de la disolución (1 mL = 0,28 mg de N-amoniaco).
- Indicador de rojo de metilo: Pesar aproximadamente 200,0 mg de indicador rojo de metilo aforar a 100 mL con alcohol etílico
- Indicador azul de metileno: Pesar aproximadamente 100,0 mg de indicador azul de metileno y aforar a 50 mL con alcohol etílico.
- Disolución de hidróxido de sodio (32%). Pesar aproximadamente 320 g de hidróxido de sodio y llevar a 1 L con agua libre de amoníaco.

Procedimiento

1. Limpiar el equipo de destilación antes de utilizarlo, destilando una mezcla (1:1) agua-disolución hidróxido de sodio hasta que el destilado esté libre de amonio. Repetir esta operación cada vez que el equipo se vaya a utilizar, si no se emplea en intervalos de menos de 4 h también se requiere realizar esta operación.
2. Selección de volumen de muestra: Determinar el volumen de la muestra de acuerdo a la tabla 7.3, si es necesario, ajustar el volumen aproximadamente 50 mL y neutralizar a pH 7. Colocar la muestra en un tubo para digestión.

TABLA 7. 3. Selección del volumen de muestra.

Cantidad de nitrógeno en la muestra	Volumen de muestra necesario
(mg / L)	(mL)
0-1	50
1- 10	25
10-20	10
20-50	5
50-100	2.5

3. Digestión.
 - a. Adicionar cuidadosamente 20 mL de ácido Sulfúrico concentrado y 10 gr de sulfato de potasio al tubo de digestión y mezclar perfectamente. Si se encuentran presentes grandes cantidades de materia orgánica libre de nitrógeno adicionar 20 mL de ácido sulfúrico por cada gramo de materia sólida en la muestra.
 - b. Mezclar y calentar a ebullición bajo una campana de extracción, (eliminar los vapores de SO₃) hasta que se observe gran desprendimiento de vapores blancos (estos vapores pueden oscurecerse cuando la muestra presenta grandes cantidades de materia orgánica).
 - c. Continuar la digestión durante 30 min más. En este período, la disolución cambia de turbia hasta ser transparente e incolora o con una ligera coloración amarillo pálido.
 - d. Enfriar la muestra y agregar 30 mL de agua destilada.
 - e. Conectar el tubo al equipo de destilación y sumergir la punta del condensador en un matraz que contenga 50 mL de disolución de ácido bórico y la mezcla de indicadores por abajo del nivel de esta disolución.
 - f. Añadir 90 mL de la disolución de hidróxido de sodio para formar una capa alcalina, el pH de la disolución debe ser mayor a 11.
4. Destilación. Destilar durante 4 minutos y coleccionar aproximadamente 200 mL de destilado.
5. Titulación del destilado. Titular el volumen destilado con disolución valorada de ácido sulfúrico 0,02 N hasta el cambio del indicador de verde esmeralda a morado. B
6. Blanco. Llevar un blanco durante todos los pasos del método.
7. Calcular la concentración de nitrógeno total con la siguiente ecuación.

$$\text{mg Ntk/L} = \frac{(A - B) (N) (14) (1\ 000)}{V}$$

Donde:

A son los mL de ácido sulfúrico gastados en la titulación de la muestra;

B son los mL de ácido sulfúrico gastados en el blanco;

N es la normalidad del ácido sulfúrico;

V son los mL de muestra, y

14 es el peso equivalente del nitrógeno.

7.1.6. DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL

La cuantificación de nitrógeno amoniacal se determinó mediante un procedimiento análogo al EPA 350.2. Este método es complementario para la determinación del nitrógeno total Kjeldahl.

La metodología para este análisis es la siguiente.

Preparación de reactivos.

- Disolución indicadora de ácido bórico. Secar aproximadamente 30 g de ácido bórico en un desecador que contenga sílica gel como desecante por 24 h. Pesar aproximadamente 20,0 g de ácido bórico seco disolver y aforar a 500 mL agua.
- Disolución valorada de ácido sulfúrico (0,02 N). Preparar una disolución de ácido sulfúrico aproximadamente 0,1 N diluyendo 3 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 4.3) en 1 L de agua. Diluir 200 mL de esta disolución en 1 L de agua. Titular el ácido sulfúrico aproximadamente 0,02 N con carbonato de sodio, pesando aproximadamente y con precisión 0,031 8 g de carbonato de sodio anhidro secado en horno a 140°C. Calcular la normalidad exacta de la disolución (1 mL = 0,28 mg de N-amoniacal).
- Indicador de rojo de metilo: Pesar aproximadamente 200,0 mg de indicador rojo de metilo aforar a 100 mL con alcohol etílico

- Indicador azul de metileno: Pesar aproximadamente 100,0 mg de indicador azul de metileno y aforar a 50 mL con alcohol etílico.
- Disolución de hidróxido de sodio (32%). Pesar aproximadamente 320 g de hidróxido de sodio y llevar a 1 L con agua libre de amoníaco.

Procedimiento

1. Limpiar el equipo de destilación antes de utilizarlo, destilando una mezcla (1:1) agua-disolución hidróxido de sodio hasta que el destilado esté libre de amonio. Repetir esta operación cada vez que el equipo se vaya a utilizar, si no se emplea en intervalos de menos de 4 h también se requiere realizar esta operación.
2. Selección de volumen de muestra: Determinar el volumen de la muestra de acuerdo a la tabla 7.3, si es necesario, ajustar el volumen aproximadamente 50 mL y neutralizar a pH 7. Colocar la muestra en un tubo para digestión.
3. Conectar el tubo al equipo de destilación y sumergir la punta del condensador en un matraz que contenga 50 mL de disolución de ácido bórico y la mezcla de indicadores por abajo del nivel de esta disolución.
4. Añadir 90 mL de la disolución de hidróxido de sodio para formar una capa alcalina, el pH de la disolución debe ser mayor a 11.
5. Destilación. Destilar durante 4 minutos y coleccionar aproximadamente 200 mL de destilado.
6. Titulación del destilado. Titular el volumen destilado con disolución valorada de ácido sulfúrico 0,02 N hasta el cambio del indicador de verde esmeralda a morado. B
7. Blanco. Llevar un blanco durante todos los pasos del método.
8. Calcular la concentración de nitrógeno total con la siguiente ecuación.

$$\text{mg NH}_4 - \text{N/L} = \frac{(A - B) (N) (14) (1\ 000)}{V}$$

Donde:

A son los mL de ácido sulfúrico gastados en la titulación de la muestra;

B son los mL de ácido sulfúrico gastados en el blanco;

N es la normalidad del ácido sulfúrico;

V son los mL de muestra, y

14 es el peso equivalente del nitrógeno.

7.1.7. DETERMINACIÓN DE NITRATOS

La cuantificación de la concentración de nitratos en el agua se determino por el método espectrofotométrico ultravioleta basado en US Standard Method 4500-NO₃- B.

Esta técnica se utiliza para seleccionar muestras con bajo contenido en materia orgánica. Las medidas de absorbancia UV a 220 nm permiten la determinación de nitratos que son absorbentes a esta longitud de onda. Debido a que las materias orgánicas también pueden absorber a esta longitud de onda se debe hacer una segunda lectura a 275 nm para obtener la medida relativa sólo a nitratos.

La metodología a desarrollar para la determinación de nitratos es la siguiente.

Preparación de reactivos.

- Solución madre de nitrato, para la cual se deberá secar nitrato potasico KNO₃ en un horno a 105°C/24 horas, disolver 0,7218 gramos en agua con balanza analítica y diluir a 1.000 mL (1mL = 100 mg NO₃⁻ -N).
- Solución intermedia de nitratos. Diluir 100 mL de solución madre de nitrato a 1.000 mL con agua (1,00 mL=10,0mg NO₃⁻ -N).
- Solución de ácido clorhídrico HCl 1N: medir 82.5 ml de acido clorhídrico

Procedimiento:

1. Tratamiento de la muestra. En 50 mL de muestra transparente, filtrada si fuera preciso, añadir 1mL de solución de HCl y homogeneizar.
2. Preparación de la curva de patrones.
 - a. Preparar estándares de calibrado de nitrato en el rango de 0 a 7 mL NO₃⁻ -N/1 por dilución a 50 mL de los siguiente volumen de solución intermedia de nitrato. Se han de tratar los patrones de NO₃⁻ del mismo modo que las muestras.
3. Medir la absorbancia frente al agua destilada, con la que previamente se ha ajustado la absorbancia a 0. Para esta determinación se utilizará la longitud de onda de 220 nm para obtener la lectura de NO₃⁻ y 275nm para determinar la interferencia por materia orgánica.
4. Calcular la concentración de nitratos. Para muestras y patrones se resta 2 veces la absorbancia leída a 275nm de la lectura a 220nm para obtener la absorbancia debida a los NO₃⁻ y construir la curva de calibrado de la cual se obtiene la concentración de la muestra.

La curva de calibración obtenida se muestra en la figura 7.3 y los datos para obtener esta curva se enlistan en la tabla 7.4. La ecuación resultante para la determinación de nitratos es $y = 5.66x - 0.237$ con un R^2 de 0,976.

TABLA 7. 4 Datos para la curva de calibración de nitratos

Absorbancia	Concentración de Sulfatos (mg/l)
-0.0862	0
0.4087	2
0.7997	4
1.1019	6
1.6787	8
2.7091	16

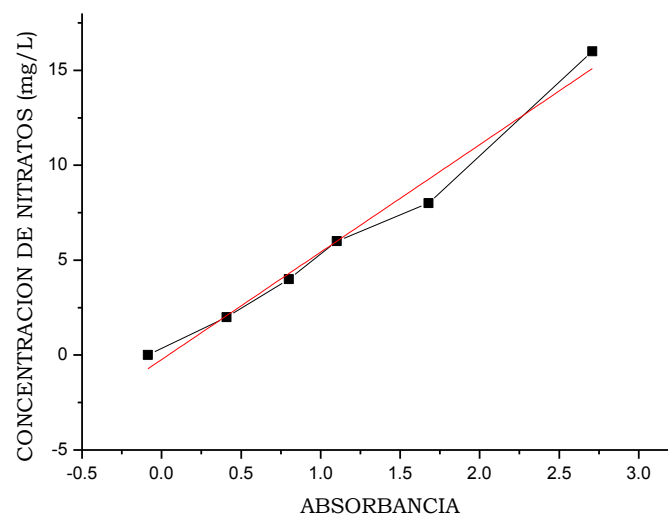


FIGURA 7. 3. Curva de calibración para Nitratos

7.2. ANEXO 2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El principio de funcionamiento de la microscopía electrónica de barrido (MEB), es que por medio de un haz de electrones emitidos por un filamento de tungsteno, el cual actúa como cátodo, se dirige hacia la muestra a través de una columna incluida en el microscopio. Este haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido de su superficie que es proyectado sincrónica y simultáneamente sobre la pantalla de observación.

Dependiendo de la señal detectada la información que proporciona el instrumento puede hacer referencia a:

- a) Al poder de emisión de electrones secundarios arrancados de la muestra por el haz primario.
- b) La capacidad de incluir cambios eléctricos sobre un objeto que actúa como semiconductor (efecto inducido).
- c) La emisión de luminiscencia debido a la liberación de fotones por parte del objeto sometido a la irradiación electrónica.
- d) La detección de los electrones residuales que atraviesan la superficie.

Para poder observar la superficie de muestras con contenido biológico es necesario realizar un pre tratamiento de desecación por el método del punto crítico el cual evita en los efectos de la tensión superficial.

Reactivos.

- Solución amortiguadora de Fosfato de Sodio pH 7.4
- Fosfato de sodio dibásico 100 mM
- Fosfato de sodio monobásico 100 mM
- Glutaraldehído al 3%
- Tetra oxidó de osmio (OsO_4)
- Etanol al (30, 50, 70 y 100%)

Procedimiento.

1. Lavar con suero salino la superficie objeto de estudio.
2. Fijar el material con glutaraldehído durante un tiempo aproximado de 6h.
3. Lavar 3 veces con solución amortiguadora de fosfatos.
4. Tinción con tetra óxido de osmio al 1% en solución amortiguadora durante 2h.

5. Lavar 3 veces con solución amortiguadora de fosfatos.
6. Deshidratar.
 - a. Colocar en etanol al 30% durante 10 min 2 veces
 - b. Colocar en etanol al 50% durante 10 min
 - c. Colocar en etanol al 70% durante 10 min
 - d. Colocar en etanol al 100% durante 10 min 3 veces.
7. Secar la muestra por el método del punto crítico.
 - a. La muestra se pone en unas cestas con acetato de amilo, se baja la temperatura a menos de 10°C añadiendo CO₂ líquido el cual desplazara al acetato de amilo. Posteriormente se lleva la muestra al punto crítico del CO₂ (31°C y 74bar). Alcanzadas las condiciones se elimina el gas de la cámara y la muestra queda desecada.
8. Recubrir la muestra con un agente conductor, ya sea carbón u oro.
9. Observar la muestra

7.3. **ANEXO 3. RESULTADO DEL
ANÁLISIS BET PARA EL CARBÓN
ACTIVADO**

File name: CARB-ACTIV2.raw

Sample ID: CARBON CG-700, PBA2

Comments:

Operator: JAC Sample weight: 0.0548 g

Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05

Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30

Outgas Temp: 300.0 °C Outgas Time: 1.0 hrs Analysis Time: 993.3 min

P/Po tolerance: 0 Equil. time: 3 End of run: 03/05/2010 10:05

Station #: 1 PC sw. version: 1.53 TempComp: Off

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	5.943E+02 m ² /g
t-Method External Surface Area.....	1.533E+01 m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	5.790E+02 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter

less than 5025.0 Å at P/Po = 0.99617..... 2.800E-01 cc/g

t-Method Micro Pore Volume..... 2.500E-01 cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter..... 1.885E+01 Å

BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 3.394E+01 Å

NLDFT method Pore Diameter (Mode)..... 1.232E+01 Å

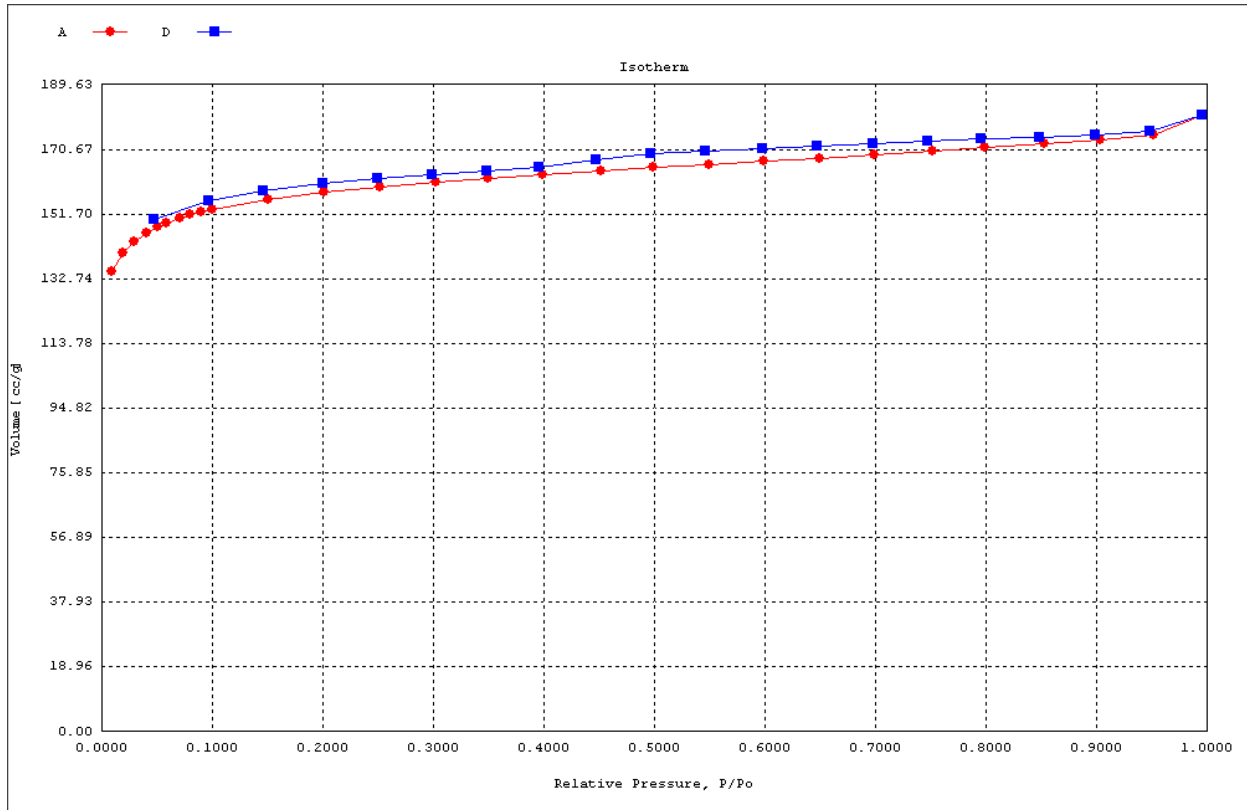


FIGURA 7. 4. Isotherma BET de adsorción

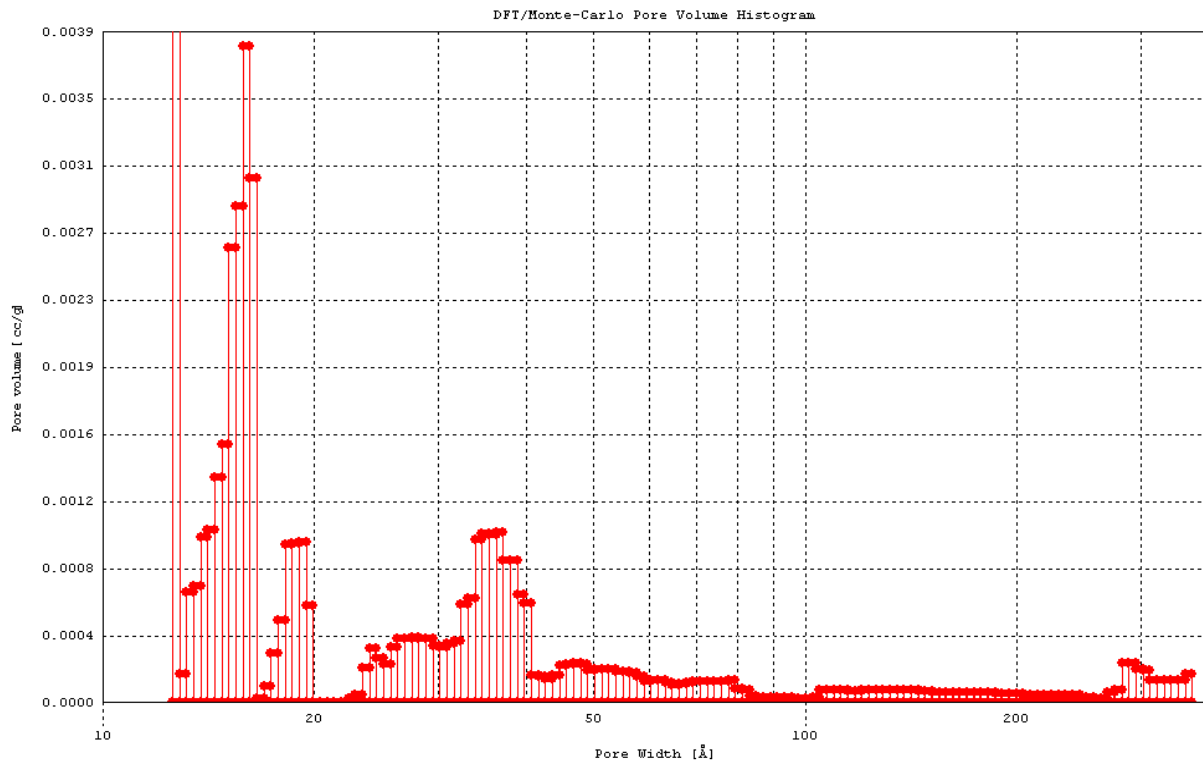


FIGURA 7. 5. Histograma del volumen de poros en el carbón activado.

7.4. ANEXO 4. HOJA DE SEGURIDAD DEL CARBÓN ACTIVADO CG-700



CARBON ACTIVADO CG 700

El Carbón Activado CG 700 es un carbón vegetal fabricado a partir de Cáscara de Coco activado con vapor.

El carbón CG 700 destaca por su alta dureza y resistencia a la abrasión (la cual supera incluso a carbones de origen mineral) lo que minimiza las pérdidas durante el retrolavado y la regeneración.

Por las características de sus poros el carbón CG 700 es ideal para utilizarse en declorinación de agua, así como remoción de productos tóxicos, pesticidas, herbicidas y precursores de trihalometanos del agua.

El carbón CG 700 cumple con los estándares de la AWWA B604.

ESPECIFICACIONES

pH	Alcalino
Humedad al empaquetar, %	5 máx
Número de Iodo, (mg l ₂ / g)	700 mín
Número de Abrasión, (Método ASTM)	95 mín

GRANULOMETRIAS DISPONIBLES

4 x 10 + M4 - M10	5 % máx
8X30 + M8 - M 30	5 % máx
12X40 +M12 - M 40	5 % máx
30X70 +M 30 - M 70	5 % máx
20X50 +M 20 - M 50	5 % máx

PROPIEDADES TÍPICAS

Densidad Aparente, g / cc	0.55
Solubles en agua, %	2
pH	8.0 - 10.0

EPT-06
R02 09-09

Clarimex, S.A. de C.V.

Oficina de Ventas: Calle 2 No. 18 Col. San Lorenzo Tlalnepantla, Edo. de México 54030, México

Tels.: (52-55) 53 90 87 11 Fax.: (52-55) 55 65 34 29

E-mail: ventas@mex@clarimex.com / ventas@export@clarimex.com / www.clarimex.com

7.5. **ANEXO 5. HOJAS DE SEGURIDAD
DE LOS CONSORCIOS
COMERCIALES**

BIOREMEDIATION

ABR® HYDROCARBON BLEND



ABR HYDROCARBON is a proprietary blend of bacterial cultures specifically designed to degrade the light-distilled oil fractions, as well as the heavier fractions of hydrocarbons normally associated with #4, #5, and #6 fuel oils, crude oil and coal tar.

ABR® cultures are not genetically engineered. These cultures are naturally occurring, selectively adapted, and tolerant of high contaminant concentrations.

Benefits

- Decontaminates soil and ground water containing hydrocarbons resulting from leaking underground storage tanks, transfer line leaks, and spills.
- Eliminates or reduces further environmental damage through biodegradation of contaminant plume.

Features

- Rapidly degrades all major organic components of #4, #5, and #6 fuel oils, crude oil and coal tar.
- Available in liquid and dry formulations.
- Can tolerate petroleum concentrations inhibitory to many indigenous populations.

Advantages

- Eliminates future liability risks associated with offsite disposal.
- Remediate with minimal site disruption.
- Provides a natural and ecologically sound approach to remediation.
- Improves degradation of petroleum hydrocarbons in biological wastewater treatment systems.

STUDIES AND PERFORMANCE

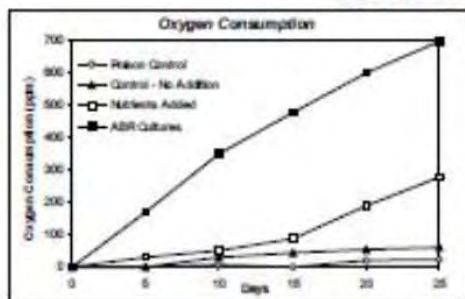


Figure 1
The rate of oxygen consumption was measured as an indicator of bacterial growth on No. 6 fuel oil (Fig. 1). The HYDROCARBON sample ("ABR Cultures") began consuming oxygen immediately and as a result achieved an average TPH reduction rate 31% higher than nutrient-stimulated indigenous cultures ("Nutrients Added"). After only 25 days, the HYDROCARBON cultures reduced the target contaminant concentration by 86%, as compared to 59% when only nutrients were added.

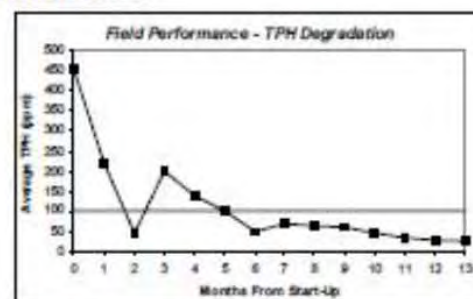


Figure 2
During field applications, HYDROCARBON cultures have proven to be just as effective, having reached the desired endpoints in just seven months (Fig. 2). Through lab and field experience, Novozymes Biologicals has found that in most cases, augmenting or supplementing the existing cultures with ABR® cultures accelerates the decomposition process and achieves final concentrations faster than indigenous cultures.

Product Characteristics

Dry Culture

Bacteria count	3 billion/gram
Stability	Max loss of 1.0 log/yr when stored under recommended conditions
pH Range	6.0 - 8.5
Bulk Density	0.50 - 0.61 g/cm ³
Moisture content	15%
Appearance	Free-flowing, tan powder

Available Packaging

- 25 pound pail
- 50 pound drum
- 1 pound SoluPak
- 1 & 2 pound BIO-SOCK™

Liquid Culture

Non-stock item.	Call for shipping estimate. Typically 2-3 weeks backorder.
Bacteria Count	Min. 100 ml/ml, 380 billion/gal at time of manufacture
Stability	Max loss of 1.0 log/6 mos. when stored under recommended conditions
pH	Neutral
Specific Gravity	1
Appearance	Turbid liquid

Available Packaging

- 5 gallon pail
- 250 gallon tote
- 55 gallon drum

Optimum Conditions for Use

Bacteria in *BI-CHEM*™ products perform within a pH range of 6.0 - 9.0, with the optimum typically near 7.0. Wastewater temperature affects activity, with an approximate doubling in maximum growth rate for each 18°F (10°C) increase in temperature to an approximate upper limit of 104°F (40°C), unless otherwise indicated. Very low activity can be expected below 41°F (5°C).

Storage and Handling

Store in a cool, dry place. Avoid inhalation. Wash hands thoroughly with warm, soapy water after contact. Avoid eye contact.

Nutrient Requirements

For best results, use Novozymes Biologicals' Accelerator product line for your nutrient and micronutrient needs. Each blend is carefully formulated to optimize microbial degradation and achieve desired end points in a minimum timeframe.



Novozymes Biologicals, Inc.
 3400 Corporate Circle
 Salem, VA 24153

Offices in:
 Belgium, France
 Osaka, Jpn., Japan

Customer Service/Orders:
 800.BIOTECH/HELP/800.294.7435

Fax Orders:
 540.359.9773

Sales and Marketing:
 800.293.9727/540.359.9301
 Fax: 540.359.2588

www.novozymes.com

Laws, regulations and third-party rights may prevent customers from importing, processing, applying and/or reselling certain products in a given market. It is the responsibility of the customer that their specific use of products of Novozymes does not infringe relevant laws and regulations and, furthermore, does not infringe patents or other third-party rights. The contents of this document are subject to change without further notice. **BI-CHEM** is a registered trademark of Novozymes Biologicals, Inc. Revised 02/05/03 Novozymes Biologicals, Inc.



BI-CHEM® DC 1008CB General Chemical



BI-CHEM® DC 1008CB encompasses a wide variety of organic degradation capabilities to target a variety of industrial wastes. The microbial blend incorporates strains capable of degrading fatty acids, surfactants, hydrocarbons, phenolic compounds, ketones and recalcitrant organics.

The microbial activity of *DC 1008CB* blend is recommended to enhance BOD, COD, and TOC removal associated with industrial wastewaters.

BI-CHEM® DC 1008CB is recommended when:

- A broad-based spectrum of activity for wastes is desired or needed.
- The goal is recalcitrant COD reduction.
- A different *BI-CHEM®* 1000-series product is not specifically indicated.
- *BI-CHEM® 1008SF* and *BI-CHEM® CWT Standard Blend* were used in the past.
- A full-scale application is desired as an alternative to lab testing on previously untested organic compounds.

Note: The waste composition may indicate that a different *BI-CHEM®* product will provide the best benefits for waste application. Contact your Novozymes Biologicals' sales representative to determine the best *BI-CHEM®* product for your application.

Features

- Improves maximum rates of organic removal as measured by BOD, COD, or TOC.
- Provides higher growth and utilization rates in response to organic overloads for greater stability.
- Improves biodegradation of petroleum hydrocarbons, solvents, tannery wastes, mineral oils, pharmaceuticals, and surfactants.
- Reduces nitrifier toxicity to allow initiation and maintenance of high rates of biological ammonia removal.
- Provides the ability to degrade a wide spectrum of recalcitrant industrial chemicals.

Enhanced Capabilities

- Ability to degrade variety of aliphatic and aromatic hydrocarbons, fatty acids, proteins, and lipids.
- Enhanced degradation of recalcitrant organics, surfactants, ketones, and phenolics.
- Rapid response to uncharacterized upsets with a broad-spectrum product.

INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT

OdorCap™

Targets sulfide and related odors in wastewater treatment and collection systems

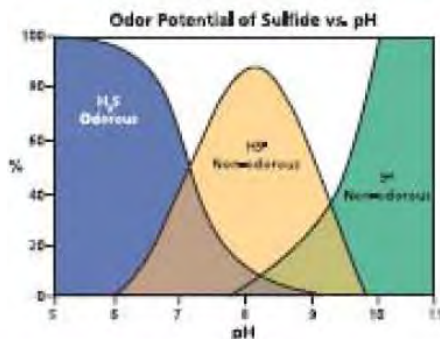


Objectionable odors continue to rise on the list of major process considerations in industrial and municipal wastewater treatment and collection. The intolerance for odors combined with increased development in proximity to treatment facilities and collection systems has driven the sensitivity. Although a multitude of odor control products and strategies exist, many fall short because they are unable to comprehensively moderate the conditions that facilitate odor formation.

Odor Formation

Odors are often caused by anaerobic conditions in the resident biological systems found in wastewater treatment and collection systems. An anaerobic environment can be signaled by a sufficiently negative oxidation reduction potential (ORP) and little or no dissolved oxygen (DO). Anaerobic environments may allow microorganisms with a sulfate respiratory pathway to predominate. These organisms are collectively referred to as sulfate reducing bacteria (SRB). When sulfate (SO_4^{2-}) is reduced, sulfide is formed.

Sulfide exists in wastewater in three forms; dissolved hydrogen sulfide (H_2S), non-volatile sulfhydryde anion (HS^-), and sulfide (S^{2-}). The ratio of the three species of sulfide; H_2S , HS^- , and S^{2-} is dependent on the pH as depicted in the graph below. For example, at a pH of 6, 90% of the sulfide will be present as H_2S . The higher the H_2S concentration, the greater the tendency for it to volatilize. At a pH of 7 hydrogen sulfide is easily purged from the liquid and ultimately responsible for odors, corrosion, and potentially hazardous atmospheres.



Mercaptans, a group of foul smelling molecules, are primarily formed during the anaerobic metabolism of sulfur containing amino acids and other sulfur containing organic compounds. Many of these compounds have odor thresholds in the parts per billion range. Experience demonstrates that mercaptans actually account for many odor complaints. Programs targeting sulfides alone may not be capable of controlling odors from mercaptans.

The anaerobic fermentation of sugars and certain amino acids gives rise to the formation of volatile organic acids including VFA. These molecules are often responsible for objectionable odors as well.

Odor Control Options

Sulfide odor control approaches that use only chemicals or masking agents often do not produce satisfactory results. Some chemical additions target the pH of the system, others attempt to react with sulfide, while others target the destruction of the SRB that create sulfide. Another set of options involves the addition of oxygen through either aeration or a chemical like hydrogen peroxide (H_2O_2).

Alternatives to oxygen have been used to offer an alternative respiratory pathway to the indigenous bacterial population. This approach makes the tenuous assumption that the indigenous population contains microorganisms capable of sulfide oxidation. Finally, masking agents are sometimes deployed to temporarily hide the odor. Chemicals targeted at most other odors are equally unreliable.

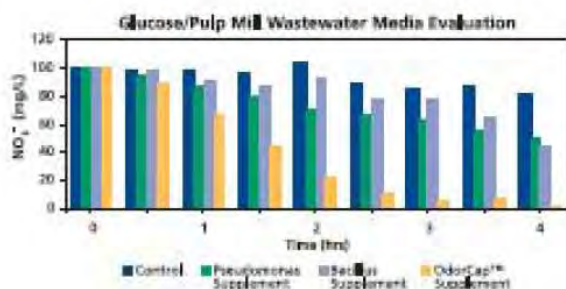
The main problem with a pure chemical approach centers on accurate dosing. Odors formed by biological activity are driven by inherently dynamic biological processes. Most purely chemical strategies compensate by over dosing product. This translates into programs that are not cost effective.

OdorCap™ - Chemistry and Biology

OdorCap™, a revolutionary product from Novozymes Biologicals, offers a superior way to treat sulfide odors and odors associated with mercaptans and volatile organic acids including VFA. A strategy featuring OdorCap™ approaches the problem from two angles.

First, Nitraid™, or another electron acceptor is dosed at a sufficient rate to shut down the sulfate respiratory pathway by offering a respiratory pathway with a higher energy yielding transaction for biological respiration. This is accomplished using at least 3 moles of nitrate oxygen, or equivalent, per mole of hydrogen sulfide. Since only a small fraction of the biological community can use these alternate electron acceptors, specialized microorganisms must be introduced.

OdorCap™, formulated with specialized bacterial strains, is capable of oxidizing sulfides, mercaptans, and volatile organic acids including VFA using oxygen, nitrate, or other alternate electron acceptor. The key strain in OdorCap™ produces enzymes that allow nitrate to be reduced more efficiently thereby reducing the amount of nitrate required. Once the correct biological population is established an approximate 1 to 1 molar ratio of nitrate oxygen to hydrogen sulfide is adequate to maintain control. When nitrate is reduced, harmless nitrogen gas (N₂) is generated. Without augmenting the indigenous biological community optimal results will be hard to achieve.



The graph above shows nitrate being reduced more rapidly in the presence of OdorCap™.

An odor control strategy based on OdorCap™ offers superior odor control because it provides an equally responsive capability to the dynamic manner in which odors are generated in wastewater treatment and collection systems. OdorCap™ can make a chemical addition program more effective while lowering overall program costs.

OdorTrak™ – Towards a Complete Understanding of Odor Formation

OdorTrak™ is a service offering from Novozymes Biologicals that can give an unparalleled perspective on odor formation and control strategies. Concentrations of potential odor causing compounds in the wastewater are measured and projections on when and where they will volatilize are developed. Published odor thresholds of potential offenders are reviewed and models are verified with on site air sampling. This approach provides the necessary information to understand how odors are formed and ensures that proper options are recommended.

Product Characteristics

Bacterial count	3.1 billion cfu/gram (3.1 x 10 ⁹ cfu/gram)
Stability	Loss of 1.0 log/year when stored under recommended conditions
Appearance	Tan, free-flowing powder
Odor	Yeast like

Dosage Recommendations

Product dosage will vary according to the specific situation and objectives. Consult Novozymes Biologicals or your supplier for recommendations. A simple menu driven computer program is available to assist in developing a dosing strategy based on OdorCap™ and Nitraid™.

Available Packaging

- 25 lb pail of 1 pound SoluPaks (metric equivalent also available)

Product Code: 7003043

Optimum Conditions for Use

The bacteria contained in OdorCap™ perform within a pH range of 6.0 to 9.0, with optimum activity near pH 7.0. Temperature affects the growth rate of the bacterial population, and activity improves with increasing temperature up to 40° C (104° F). No appreciable activity can be expected below 5° C (40° F).

Storage and Handling

Store in a cool dry place. Recommended storage temperature of 1° - 23° C (34° - 73° F). Avoid excessive inhalation. Avoid contact with eyes. Wash hands thoroughly with warm, soapy water after handling.



Customer Service/Orders:
 800-BUGS-HELP / 800-278-7428

Fax Orders:
 540-389-9773

Sales and Marketing:
 800-85-92337 / 540-389-3387
 Fax: 540-389-2888

www.novozymes.com/microorganisms

Novozymes' microorganisms business and related activities are the responsibility of Novozymes Biologicals, Inc., a wholly owned subsidiary of Novozymes A/S. Laws, regulations and third party rights may prevent customer from importing, processing, applying and/or selling certain products in a given market. It is the responsibility of the customer that their specific use of products of Novozymes does not infringe national laws and regulations and, furthermore does not infringe patents or other third party rights. The contents of this document are subject to change without further notice. **OdorCap™** is a registered trademark of Novozymes Biologicals, Inc. © Novozymes Biologicals, Inc.

Revised 07/28/04

2004-28948-03