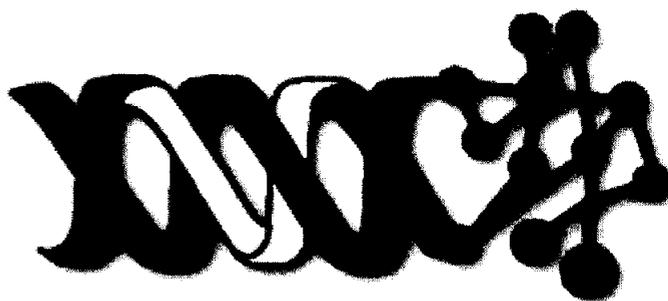




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA *Iztapalapa*



**División de Ciencias Biológicas y de la Salud
Departamento de Biotecnología**

**“Tratamiento de Aguas Residuales Procedentes
de la Industria de Resinas Poliméricas con
Aceptores de Electrones Simultáneos”**

Tesis para obtener el grado de:

MAESTRO EN BIOTECNOLOGÍA

Presenta:

I.B.I. Ulises Durán Hinojosa

Directora de Tesis:

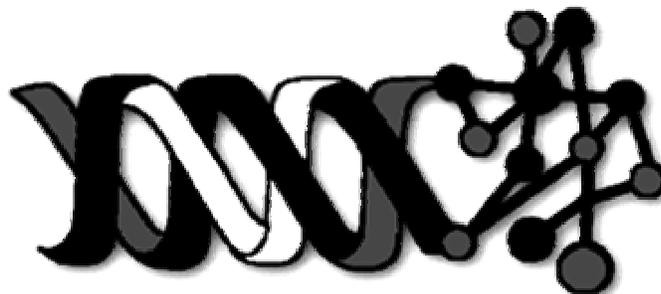

Dra. Florina Ramírez Vives

Iztapalapa, D.F.

Diciembre de 2005



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA *Iztapalapa*



**División de Ciencias Biológicas y de la Salud
Departamento de Biotecnología**

**“Tratamiento de Aguas Residuales Procedentes de
la Industria de Resinas Poliméricas con Aceptores
de Electrones Simultáneos”**

Tesis para obtener el grado de:

MAESTRO EN BIOTECNOLOGÍA

Presenta:

I.B.I. Ulises Durán Hinojosa

Directora de Tesis:

Dra. Florina Ramírez Vives

Iztapalapa, D.F.

Diciembre de 2005

*Dedicada a tí mamá que
me apoyaste por encima
de todo y de todos.*

Gracias por todo

El jurado designado por el Departamento de Biotecnología, de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud, de la Universidad Autónoma Metropolitana **aprobó** la tesis:

“Tratamiento de Aguas Residuales Procedentes de la Industria de Resinas Poliméricas con Aceptores de Electrones simultáneos”

Que presentó:

I.B.I. Ulises Durán Hinojosa

Comité tutorial:

Dra. Florina Ramírez Vives
Directora, UAM-Iztapalapa

Dr. Oscar Monroy Hermosillo
Asesor interno, UAM-Iztapalapa

Dra. Angeles Torres Salazar
Asesora externa

Jurado:

Dr. Oscar Monroy Hermosillo
Presidente, UAM-I

Dr. Jorge Gómez Hernández
Secretario, UAM-I

Dr. Germán Buitrón Méndez
Vocal, Instituto de Ingeniería-UNAM

Dra. Angeles Torres Salazar
Vocal

Esta tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Microbiología Ambiental y Tratamiento de Aguas residuales W-106, del Grupo de Biotecnología Ambiental de la Universidad Autónoma Metropolitana campus Iztapalapa, gracias a la beca 181014 otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

El Posgrado en Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana pertenece al Padrón Nacional de Posgrados del CONACyT.

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos más sinceros a mí directora de tesis, Dra. Florina Ramírez Vives, por apoyarme incondicionalmente durante más de dos años y por impulsarme a seguir en la UAM. Motivo por el cual decidí permanecer otros años más en la UAM dándole lata.

Al Dr. Monroy por facilitarme la realización de la maestría y por abrirme las puertas del laboratorio de aguas.

A los miembros del jurado por darse el tiempo de revisar mi tesis y ayudarme con sus comentarios en la redacción de la tesis. Especialmente al Dr. Jorge Gómez que me sigue impulsando a tener una formación crítica dentro y fuera de la universidad.

A la Mtra. Carmen por todo su apoyo en las técnicas analíticas, sin ella nunca hubiera aprendido a usar el gases. A la Dra. Mónica por apoyarme con el material y por estar como emergente en mi examen. A mi asesora, Dra. Angeles, por las facilidades para tener agua residual durante tanto tiempo.

A mis mamás Agustina y Rosa, y a mi tío Leonel, que han creído en mí durante todo este tiempo. Y a toda mi familia, a los que se encuentran cerca y aquellos que aún estando lejos me han apoyado para seguir estudiando.

A mi novia kokita que me ha soportado, apapachado, comprendido y ayudado todo este tiempo, vales MIL. Al Arman y a la kika, por esos días de sano esparcimiento, NUNCA CAMBIEN.

A mis mejores cuates en la maestría, Juan y Joe, ¡CAEN GORDOS!

Al distinguido personal del laboratorio, Tocayo, Huizi, Tova, Paty, Javo, Chucho y Gil, sin ellos me hubiera muerto de aburrimiento en el laboratorio.

Finalmente, a mis lodos, que no me fallaron en los momentos más críticos, sigan así.

INDICE GENERAL

	PAG.
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
ABREVIATURAS	IX
CAPITULO I: Marco teórico	1
1. INTRODUCCION	2
1.1. Sistemas anaerobios de tratamiento de aguas residuales	2
1.1.1. Tratamiento de aguas residuales industriales con reactores UASB	3
1.1.2. Adaptación metabólica de la biomasa y eliminación de compuestos químicos peligrosos	5
1.1.3. Efecto del oxígeno en sistemas de tratamiento anaerobios	6
1.1.4. Participación de bacterias aerobias o facultativas en la eliminación de compuestos químicos peligrosos y recalcitrantes en reactores UASB	8
1.1.5. Metanogénesis bajo condiciones limitadas de oxígeno	9
1.2. Aguas residuales de la industria de resinas poliméricas	10
1.2.1. Características del agua residual	10
1.2.2. Tratamiento en reactores UASB	11
1.3. Eliminación de compuestos químicos peligrosos	12
1.3.1. Acido acrílico y sus ésteres	12
1.3.2. Estireno	14
1.3.3. Acetato de vinilo	17
1.4. Eliminación de compuestos químicos peligrosos con aceptores simultáneos de electrones	17
2. JUSTIFICACION	19
3. OBJETIVOS	21
3.1. Objetivo general	21
3.2. Objetivos particulares	21

4. HIPOTESIS	22
4.1. Prueba de hipótesis	22
CAPITULO II: Materiales y métodos	23
5. CARACTERIZACION DEL AGUA RESIDUAL DE RESINAS POLIMERICAS	24
6. SISTEMAS DE TRATAMIENTO	24
6.1. Agua residual	24
6.2. Medio de cultivo	25
6.3. Reactores en continuo	26
6.3.1. Reactor anaerobio UASB	26
6.3.2. Reactor UASB anaerobio con oxígeno	28
6.4. Inóculo	29
6.5. Actividad metanogénica	29
6.6. Eliminación de compuestos tóxicos	29
6.7. Pruebas abióticas aerobias y anaerobias en aguas residuales	32
6.8. Eliminación de compuestos químicos con oxígeno	32
6.9. Efecto de la glucosa en la eliminación de compuestos químicos	34
6.10. Eliminación de butil acrilato en anaerobiosis y con oxígeno	35
7. TECNICAS DE ANALISIS	36
7.1. Cuantificación de la demanda química de oxígeno (DQO) total y soluble por la técnica de reflujo cerrado (APHA, 1995)	36
7.2. Determinación del pH del agua residual (Determinación potenciométrica)	36
7.3. Determinación de alcalinidad del agua residual por titulación (APHA, 1995)	36
7.4. Determinación de sólidos suspendidos presentes en el agua residual (APHA, 1995)	37
7.5. Determinación de los compuestos tóxicos presentes por cromatografía de gases	37
7.6. Determinación de sales inorgánicas presentes por Electroforesis capilar (CIA)	38
7.7. Determinación de gases (CH₄ y CO₂) por cromatografía de gases	39
7.8. Determinación de oxígeno disuelto	40

CAPITULO III: Resultados y discusión.	41
8. CARACTERIZACIÓN DE AGUA RESIDUAL.	42
9. REACTORES EN CONTINUO.	43
9.1. Eliminación de la DQO y producción de biogás (CH ₄ - CO ₂)	43
9.2. Eliminación de compuestos tóxicos	48
9.2.1. Acetato de vinilo	49
9.2.2. Metil acrilato	51
9.2.3. Butil acrilato	53
9.2.4. Acrilato	55
9.2.5. Estireno	57
10. PRUEBAS EN LOTE	59
10.1. Actividad metanogénica	59
10.2. Pruebas abióticas en aguas residuales	61
10.3. Efecto del oxígeno en la metanogénesis	63
10.4. Efecto de la concentración de los compuestos químicos en presencia de oxígeno en la metanogénesis	65
10.5. Pruebas de actividad metanogénica con butil acrilato	69
CAPITULO IV: Conclusiones	71
CAPITULO V: Referencias	75
ANEXOS	81

INDICE DE TABLAS

	PAG.
6. SISTEMAS DE TRATAMIENTO	
Tabla 6.1. Medio mineral de Visser.	25
Tabla 6.2. Solución de elementos traza.	25
Tabla 6.3. Diseño experimental para la determinación de actividad metanogénica.	29
Tabla 6.4. Diseño experimental para pruebas de biodegradabilidad.	31
Tabla 6.5. Diseño experimental para pruebas de biodegradabilidad con aire.	33
Tabla 6.6. Diseño experimental para las pruebas de biodegradabilidad con glucosa.	34
Tabla 6.7. Preparación de reactores para prueba de biodegradabilidad de butil acrilato.	35
8. CARACTERIZACION DE AGUA RESIDUAL	
Tabla 8.1. Variaciones en DQO, pH, y compuestos tóxicos.	42
9. PRUEBAS EN LOTE	
Tabla 10.1. Actividad metanogénica y eficiencia de eliminación de la DQO en pruebas con oxígeno.	63

INDICE DE FIGURAS

	PAG.
1. INTRODUCCION	
Figura 1.1. Proceso de digestión anaerobia.	3
Figura 1.2. Reactor UASB.	4
Figura 1.3. Diagrama de micronicho formado en lodos granular.	8
Figura 1.4. Ruta de Eliminación del Estireno bajo condiciones aerobias.	16
6. SISTEMAS DE TRATAMIENTO	
Figura 6.1. Reactor UASB anaerobio.	27
Figura 6.2. Reactor UASB con oxígeno.	28
Figura 6.3. Diagrama de desarrollo de pruebas de actividad metanogénica.	30
Figura 6.4. Diagrama de desarrollo de pruebas de biodegradabilidad con aire.	33
7. TECNICAS DE ANALISIS	
Figura 7.1. Curva estándar de mezcla CH ₄ -CO ₂ .	39
Figura 7.2. Curva estándar de oxígeno disuelto contra volumen de aire.	40
9. REACTORES EN CONTINUO	
Figura 9.1. Eliminación de DQO en reactores en continuo.	44

Figura 9.2. Producción de CH ₄ , en: A) Reactor anaerobio y B) Reactor con oxígeno.	45
Figura 9.3. Eliminación de acetato de vinilo en reactores en continuo.	50
Figura 9.4. Eliminación de metil acrilato en reactores en continuo.	52
Figura 9.5. Eliminación de butil acrilato en reactores en continuo.	54
Figura 9.6. Eliminación de ácido acrílico en reactores en continuo.	55
Figura 9.7. Eliminación de estireno en reactores en continuo.	58
Figura 9.8. Actividad metanogénica de dos inóculos diferentes: A) Lodo adaptado a compuestos tóxicos, y B) Lodo granular.	59

10. PRUEBAS EN LOTE

Figura 10.1. Actividad metanogénica.	59
Figura 10.2. Comparación de inóculos.	61
Figura 10.3. Prueba abiótica bajo diferentes condiciones.	62
Figura 10.4. Producción de CH ₄ a diferentes concentraciones de oxígeno disuelto.	64
Figura 10.5. Eliminación de compuestos químicos a diferentes concentraciones de oxígeno disuelto.	65
Figura 10.6. Producción de CH ₄ a diferentes concentraciones de glucosa.	66
Figura 10.7. Prueba de eliminación de compuestos químicos con glucosa en presencia de oxígeno.	67
Figura 10.8. Eliminación de compuestos químicos a diferentes concentraciones de compuestos tóxicos en presencia de oxígeno.	68
Figura 10.9. Producción de metano en pruebas con butil acrilato en presencia de oxígeno y en anaerobiosis.	69
Figura 10.10. Eliminación de butil acrilato con dos diferentes concentraciones de oxígeno y en anaerobiosis.	69

RESUMEN

Las aguas residuales de la industria productora de resinas poliméricas presenta compuestos químicos peligrosos para la salud humana y dañinos a la ecología. Para el tratamiento de estas aguas, se trabaja con reactores anaerobios-aerobios en serie, sin embargo los costos de operación y mantenimiento de dos reactores son muy altos. Con base en la coexistencia sinérgica de bacterias aerobias estrictas, facultativas y anaerobias, se han implementado sistemas de tratamiento de aguas residuales industriales con reactores aerobio-metanogénicos, los cuales favorecen la reducción de la DQO con una alta eficiencia mediante metanogénesis y la eliminación de compuestos químicos peligrosos por microorganismos facultativos y aerobios estrictos.

Por lo que en este trabajo se estudio el efecto de la adición de oxígeno a un reactor anaerobio y el comportamiento de este a diferentes concentraciones de compuestos químicos peligrosos, con el objetivo de establecer los parámetros más importantes para la implementación de un sistema aerobio-anaerobio en un sólo reactor en el tratamiento de aguas residuales reales con variaciones notables en concentración y compuestos químicos presentes. El tratamiento de aguas residuales de resinas poliméricas se llevó a cabo en dos reactores UASB en cinco etapas.

Etapa 1. Los dos reactores bajo condiciones anaerobias fueron alimentados con una mezcla de agua residual y medio mineral, con acetato de sodio como fuente de carbono alterna, teniendo una DQO variable (entre 1000 y 1500 mg/L). Tuvieron una eficiencia de eliminación de la DQO de $60 \pm 5\%$ cada reactor, y rendimientos de CH_4 de 0.7 y de CO_2 de 0.3, con una remoción baja de algunos compuestos químicos (17% global) y no hubo remoción de estireno. También presentaron una baja producción de CH_4 en los dos reactores ($0.13 \pm 0.01 L_{\text{metano}}/L_R$), debido a que los lodos se encontraban en fase de adaptación metabólica presentando una mayor susceptibilidad a los cambios de composición y concentración de químicos presentes. Al final de esta etapa se realizaron pruebas de actividad metanogénica en lote para diferentes sustratos con dos inóculos (lodo adaptado a los compuestos químicos peligrosos y un lodo granular), donde el inóculo presente hasta ese momento en los reactores tuvo una baja actividad metanogénica con los compuestos químicos como sustrato (0.202 gDQO/gSSV-d).

Etapa 2. Con los reactores más estables bajo condiciones anaerobias se alcanzó el estado estacionario. En esta etapa se tuvo una eficiencia de remoción de la DQO global de $75 \pm 4\%$, con una eliminación de compuestos químicos peligrosos de 33% en cada reactor, sin embargo aunque aumentó la eficiencia de eliminación de los compuestos químicos en general, pero en esta etapa tampoco hubo remoción de estireno. La producción de CH_4 se mantuvo estable, alcanzando una producción de $0.18 \pm 0.01 L_{\text{metano}}/L_R$ en un reactor y de $0.19 \pm 0.01 L_{\text{metano}}/L_R$ en el otro, sin embargo la producción de CH_4 estuvo por debajo del valor teórico ($0.3 L_{\text{metano}}/L_R$), con rendimientos de CH_4 de 0.65 y de CO_2 de 0.35. Antes de iniciar la etapa 3, se realizaron pruebas abióticas y de actividad metanogénica en presencia de aire y oxígeno, demostrando que no existe volatilización significativa de los compuestos químicos peligrosos por la presencia de aire u oxígeno, y se obtuvo que con una concentración de $0.6 \text{ mgO}_2/\text{L}$ y $1.0 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no se afecta significativamente la actividad metanogénica en los reactores con los compuestos químicos como sustrato, la cual se mantuvo en 0.50 gDQO/gSSV-d .

Etapa 3. Se operó un reactor con oxígeno (0.6 mg/L) y otro bajo condiciones anaerobias, obteniéndose una eficiencia de eliminación de la DQO de $70 \pm 1\%$, con rendimientos de 0.65 para CH_4 y de 0.35 para CO_2 , en el reactor anaerobio, y una eficiencia de $80 \pm 2\%$, con rendimientos de 0.45 para CH_4 y de 0.55 para CO_2 , en el reactor con oxígeno. La diferencia en las eficiencias se debió a la adición de oxígeno, ya que aumento la eficiencia de eliminación de los compuestos a un 45% en promedio, y a partir de esta etapa comenzó la eliminación de estireno a una velocidad de 2.34 mg/L-d . La producción de CH_4 en el reactor anaerobio se mantuvo en $0.18 \pm 0.02 L_{\text{metano}}/L_R$ y en el reactor con oxígeno hubo disminución de la producción de CH_4 a $0.14 \pm 0.04 L_{\text{metano}}/L_R$. Al final de la etapa 3, se evaluó el efecto de la fuente de carbono en la eliminación de los compuestos químicos. Demostrando que se puede disminuir la concentración de la fuente de carbono alterna hasta 375 mgDQO/L , sin afectar notablemente la actividad metanogénica del inóculo que disminuyó a 0.47 gDQO/gSSV-d .

Etapa 4. Se aumentó la carga de compuestos químicos peligrosos a 1125 mgDQO/L , observándose que existe un mayor efecto de la concentración de compuestos químicos peligrosos sobre la eficiencia de los dos reactores, ya que ésta disminuyó a 47% en el reactor anaerobio y 66% en el reactor con oxígeno, con los mismos rendimientos de CH_4 y CO_2 de la etapa anterior. La producción de CH_4 en el reactor anaerobio disminuyó de 0.14 a $0.12 L_{\text{metano}}/L_R$, debido a inhibición por la presencia de altas concentraciones de los compuestos químicos. En el reactor con oxígeno, esta disminución en la eficiencia de remoción se debió a que la concentración de oxígeno presente era menor al oxígeno estequiométrico para lograr la biotransformación total de los compuestos químicos.

Etapa 5. Se aumento la concentración de oxígeno disuelto a 1 mg/L , obteniéndose que la eficiencia de remoción de la DQO en el reactor con oxígeno aumento a 82%, con rendimientos de 0.4 para el CH_4 y 0.6 para el CO_2 , y el reactor anaerobio tuvo una disminución notable en la remoción hasta del 33% al final de esta etapa, manteniendo los mismos rendimientos. Al final de esta etapa se logró un aumento en la eliminación de los compuestos químicos hasta 80% global con aumento en las velocidades de consumo, y la eliminación completa de estireno, metil acrilato y ácido acrílico. La producción de CH_4 en el reactor con oxígeno se recuperó llegando hasta $0.13 L_{\text{metano}}/L_R$, sin embargo la producción de CH_4 en el reactor anaerobio disminuyó notablemente a $0.095 \pm 0.01 L_{\text{metano}}/L_R$.

Los resultados mostraron que un reactor UASB con oxígeno, puede ser utilizado para la biotransformación parcial de los compuestos químicos peligrosos a intermediarios que son utilizados como sustratos de la metanogénesis, demostrando que este sistema con aceptores simultáneos de electrones puede ser utilizado eficientemente en la eliminación de compuestos químicos peligrosos presentes en las aguas residuales de resinas poliméricas.

ABSTRACT

The residual waters of the industrial polymer synthesis plant present chemicals dangerous compounds for the human health and harmful to the ecology. For the treatment of these waters, one works with anaerobic-aerobic reactors in series, nevertheless the costs of operation and maintenance of two reactors are very high. On the basis of the synergistic coexistence of strict bacteria aerobic, facultative and anaerobic, systems of industrial residual water treatment have been implemented with aerobic-metanogénica reactors, which help the reduction of COD with a high efficiency by means of methanogenesis and the dangerous chemicals compounds through removal of strict facultative and aerobic micro organisms.

This is the reason why this work studies the effect of the addition of oxygen to an anaerobic reactor and its behaviour at different concentrations of chemicals compounds, in order to establish the most important parameters for the implementation of an aerobe-anaerobic system in a single reactor in the treatment of real residual waters with remarkable variations in concentration and present toxic compounds. The residual water of polymer synthesis treatment was carried out in two UASB reactors in five stages.

Stage 1. Both reactors under anaerobic conditions were fed with a residual water mixture and medium mineral, with sodium acetate as an alternating carbon source, having a variable COD (between 1000 and 1500 mg/L). Each reactor had a COD removals efficiency of $60 \pm 5\%$; nevertheless there were not significant removal of toxic compounds (global 17%) neither styrene removal. Also both reactors presented low methanogenic activity of $0.13 \pm 0.01 L_{\text{metane}}/L_R$ because that the inoculums presented a greater susceptibility to the changes of composition and toxic concentration. At the end of this stage tests of methanogenic activity in batch for different substrates with two inoculums were made (sludge adapted to toxic compounds and a granular sludge). On the basis of the results the alternating carbon source was modified by glucose, since with this substrate a greater methanogenic activity and it was chosen to make the reinoculation of the reactors with a mixture of a mud previously adapted to toxic compounds and granular mud.

Stage 2. The stationary state was reached with the most stable reactors under anaerobic conditions. In this stage there was an efficiency of removal of the global COD of $75 \pm 4\%$, with a toxic compound degradation of 33% in each reactor, nevertheless although it did not increase the efficiency of degradation of toxic compounds in general, there was not styrene removal either. The methane production stayed stable, reaching a production of $0.18 \pm 0.01 L_{\text{metane}}/L_R$ in a reactor and of $0.19 \pm 0.01 L_{\text{metane}}/L_R$ in the other, nevertheless the CH_4 production was below $0.3 L_{\text{metane}}/L_R$ of the theoretical. Before initiating stage 3, abióticas tests and of methanogenic activity in the presence of air and oxygen were made, demonstrating that volatility of toxic made up of the presence of air or oxygen does not exist, and the conclusions was that with a concentration of $0,6 \text{ mgO}_2/L$ and $1,0 \text{ mgO}_2/L$ the methanogenic activity in the reactors is not significantly affected.

Stage 3. A reactor was operated with oxygen ($0,6 \text{ mg/L}$) and another one under anaerobic conditions, obtaining efficiencies of removal of the COD of $70 \pm 1\%$ in the anaerobic reactor and $80 \pm 2\%$ in the reactor with oxygen. This difference in the removal efficiencies was due to the oxygen addition since it increased the efficiency of degradation of compounds in a 45% on average. From this stage the styrene degradation began. The methane production in the anaerobic reactor stayed in $0.18 \pm 0.02 L_{\text{metane}}/L_R$ and in the reactor with oxygen the composition of biogas was modified to 60% of CO_2 and 40% of CH_4 with a diminution of the methane production to $0.14 \pm 0.04 L_{\text{metane}}/L_R$. At the end of stage 3, the effect of the carbon source was evaluated in the biodegradation of toxic compounds, demonstrating that the concentration of the alternating carbon source can be diminished up to 375 mgCOD/L , without remarkably affecting the methanogenic activity of inoculum.

Stage 4. The load of toxic compounds was increased to 1125 mgCOD/L , being observed that a greater effect of the toxic compound concentration exists both on the efficiency of reactors, since this diminished to 47% in anaerobic reactor and 66% in the reactor with oxygen. In the reactor with oxygen, this diminution in the removal efficiency had that the concentration present oxygen been smaller to stoichiometric oxygen to obtain the total biotransformation of toxic compounds. The methane production in the anaerobic reactor diminished from 0.14 to $0.12 L_{\text{metane}}/L_R$, due to inhibition by the presence of high concentrations of these compounds

Stage 5. Increase of the dissolved oxygen concentration in 1 mg/L , caused that the efficiency of removal of the COD in the reactor with oxygen were increased to 82%, and the anaerobic reactor had a remarkable diminution in the removal up to 33%, at the end of this stage. Also, at the end of this stage an increase in the removal of toxic compounds up to 80% was reached, and the complete elimination of styrene, acrylate methyl and acid acrylic was obtained. The methane production in the reactor with oxygen was recovered arriving up to $0.13 L_{\text{metane}}/L_R$, nevertheless the methane production in the anaerobic reactor diminished remarkably to $0.095 \pm 0.09 L_{\text{metane}}/L_R$.

The results showed that a UASB reactor with oxygen can be used for the partial biotransformation of toxic compounds to intermediaries who are used as substrates of the methanogenesis, demonstrating that this system with simultaneous electron acceptors can be efficiently used in the present toxic compound degradation in residual waters of the industrial polymer synthesis plant.

ABREVIATURAS

α	Alcalinidad	L_R	Litro de reactor
$^{\circ}C$	Grados Celsius	MA	Metil acrilato
AA	Acido acrílico	μL	Microlitro
AMA	Actividad metanogénica con acetato	mL	Mililitro
A-M	Aerobio-metanogénico	MM	Medio mineral
AMG	Actividad metanogénica con glucosa	mm	Milímetro
AMR	Actividad metanogénica con agua residual	mmol	Milimol
AR	Agua residual	mM	Milimolar (mmol/L)
ATP	Adenosin trifosfato	NaHCO₃	Bicarbonato de sodio
BA	Butil acrilato	NaCl	Cloruro de sodio
CH₄	Metano	NH₃	Amoníaco
CO₂	Dióxido de carbono	NH₄⁺	Ión amonio
CO₃⁻	Ión carbonato	nm	nanometro
d	día	nmol	Nanomol
DQO	Demanda química de oxígeno	O₂	Oxígeno
ES	Estireno	pH	Potencial de hidrógeno
Fe⁻	Ión hierro	PO₄⁻	Ión fosfato
g	Gramo	S^o	Azufre elemental
GLUC	Glucosa	S²⁻	Ión sulfuro
H₂	Hidrógeno	SO₄²⁻	Ión sulfato
HCl	Acido clorhídrico	SSV	Sólidos suspendidos volátiles
H₂S	Acido sulfhídrico	TRH	Tiempo de residencia hidráulico
IC₅₀	Concentración inhibitoria del 50%	UASB	Upflow anaerobic sludge blanket
Kg	Kilogramo	V	Volumen
L	Litro	VA	Vinil acetato



CAPITULO I:

Marco teórico

1. INTRODUCCION

1.1. Sistemas anaerobios de tratamiento de aguas residuales

Las tecnologías de tratamiento de aguas residuales que han adquirido mayor éxito son aquellas que cumplen los siguientes requisitos:

- Simplicidad en su diseño.
- Uso del equipo y de las instalaciones sencillo.
- Consumo de energía bajo.
- Alta eficiencia de tratamiento.
- Generación de productos inocuos.

Hasta ahora, el proceso anaerobio de tratamiento se ha considerado el más exitoso en la eliminación de la materia orgánica fácilmente biodegradable presente en las aguas residuales. Los reactores UASB representan un progreso notable en el tratamiento anaerobio de aguas residuales puesto que, tiene un diseño simple, puede soportar altas cargas orgánicas volumétricas y proporcionar alta eficiencia de tratamiento (Lettinga, *et al.*, 2001).

En la Figura 1.1, se muestra el diagrama del proceso de digestión anaerobia, el cual inicia con una hidrólisis de moléculas complejas que da lugar a la obtención de moléculas más pequeñas, tales como monómeros. En la siguiente etapa, algunas moléculas son biotransformadas a ácido grasos de cadena larga, los cuales posteriormente pueden dar lugar a dos rutas de biotransformación, hacia acetato, o H_2 y CO_2 , donde dos grupos diferentes de bacterias metanogénicas utilizan estos intermediarios para finalmente llevarlos a CH_4 y CO_2 (Speece, 1996).

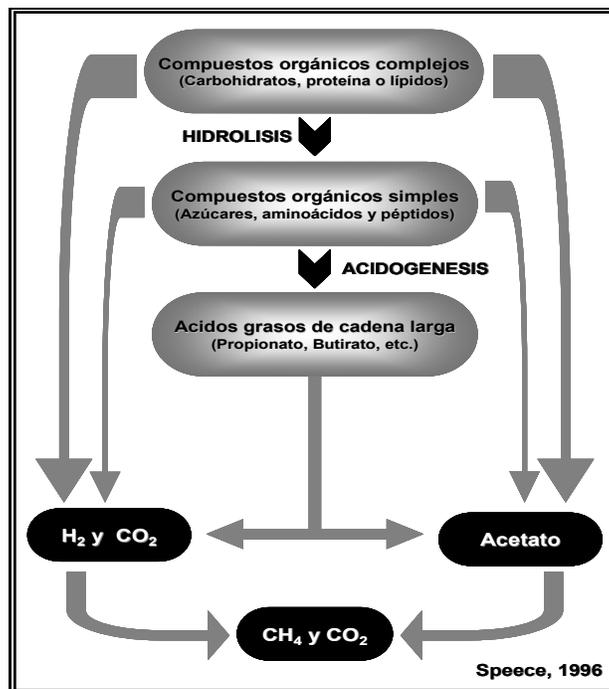


Figura 1.1. Proceso de digestión anaerobia.

1.1.1. Tratamiento de aguas residuales industriales con reactores UASB

El nombre de reactor UASB, se estableció en base al diseño innovador de éste, principalmente por la alimentación del influente por la parte inferior y por la formación de una cama de lodos densa en el fondo del mismo. Esta cama esta formada principalmente de sólidos suspendidos y bacterias, que de forma natural producen agregados en forma de flóculos o gránulos, que tienen excelentes propiedades hidrodinámicas y metabólicas, y no son susceptibles de ser lavados del reactor (Seghezzi, *et al.*, 1998). En la actualidad, el reactor UASB es uno de los reactores anaerobios más extensamente usados para el tratamiento de aguas residuales con alta carga orgánica, ya sean domésticas o industriales. El funcionamiento del reactor depende de la formación de un lodo granular altamente activo, lo que permite el uso de un reactor relativamente pequeño para llevar a cabo el tratamiento eficiente de volúmenes grandes de aguas residuales (Speece, 1996).

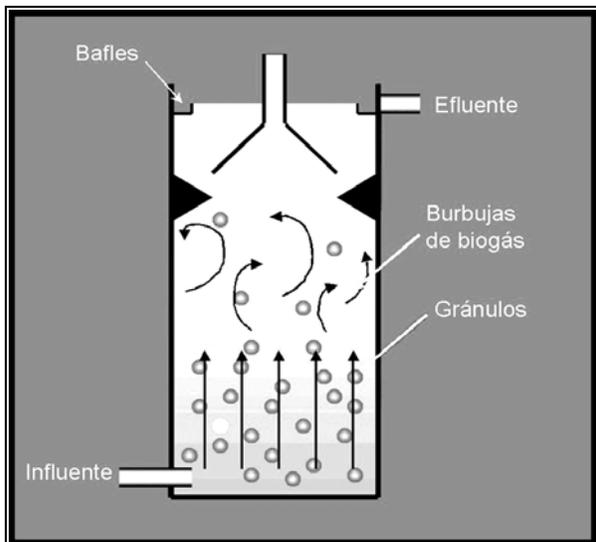


Figura 1.2. Reactor UASB.

En la figura 1.2, se muestra el diseño de un reactor UASB clásico, este reactor se utiliza para el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, la alta retención de microorganismos posibilita el tratamiento a altas velocidades de carga por un mayor contacto entre la biomasa y los nutrientes presentes en el agua residual (Speece, 1996).

Los procesos anaerobios para el tratamiento de aguas residuales industriales, en general tiene como etapa limitante la hidrólisis de los compuestos, ya que los microorganismos anaerobios no cuentan con las enzimas necesarias, o éstas tienen una actividad específica baja, o las condiciones ambientales son desfavorables para la eliminación de algunas moléculas complejas, provocando que se obtengan altos niveles de acumulación de compuestos que inhiben el proceso (reflejado en la eficiencia de eliminación de la DQO). Por lo tanto, el tratamiento de aguas residuales industriales en reactores UASB presenta ciertas limitantes en la incorporación de los compuestos químicos a la ruta de digestión anaerobia (Rittman, 2001).

La presencia de compuestos difícilmente asimilables afecta la composición de los gránulos en el lodo, debido a la composición de las aguas residuales, el equilibrio de nutrientes, la hidrodinámica del sistema y las condiciones ambientales. Por lo tanto se debe de tener un lodo granular para el tratamiento de compuestos químicos peligrosos, ya sea por inducción previa de granulación en el inóculo o por inoculación directamente de un lodo granular (Yu, *et al.*, 2001).

1.1.2. Adaptación metabólica de la biomasa y eliminación de compuestos químicos peligrosos

La biomasa anaerobia ha demostrado un gran potencial de adaptación metabólica a una amplia gama de compuestos químicos en concentraciones moderadas (de 1 - 5 veces la concentración que causa la inhibición del 50%). Se ha demostrado que mientras el substrato primario esté disponible, se alcanza la adaptación metabólica a compuestos muy tóxicos. La adaptación se da cuando el lodo no presenta estrés alguno, conservado esta característica por períodos de hasta 60 días después de que la biomasa ha dejado de estar en contacto con un compuesto tóxico o inhibitorio. Esto se debe a que la exposición a un compuesto recalcitrante, enriquece a los microorganismos capaces de metabolizar el compuesto beneficiándose de él. En la exposición a compuestos químicos, los microorganismos que tienen medidas de resistencia se colocan en posición de ventaja (Speece, 1996).

Los metanógenos en un consorcio anaerobio son normalmente los más sensibles a compuestos tóxicos. Una forma para probar esta hipótesis es suplir la fuente de carbono en un punto determinado por acetato en las aguas residuales de alimentación y observar si resulta en una mayor producción de CH₄ (Rittman, 2001).

El cianuro, el tricloroetileno, el cloroformo, el formaldehído, la acroleína, el acrilato y otros tóxicos orgánicos han demostrado ser eliminados en procesos anaerobios correctamente adaptados (la mayoría de los compuestos químicos no pueden ser biotransformados vía anaerobia si no se ha dado anteriormente la adaptación). En la actualidad los estudios sobre tratamiento anaerobio de compuestos químicos peligrosos y recalcitrantes, se basan en la transformación de éstos en productos inocuos que no sean nocivos para los microorganismos que llevan a cabo el proceso. La presencia de compuestos

químicos en altas concentraciones en ciertos efluentes industriales, hace necesario que se lleve a cabo un tratamiento de éstos. Sin embargo, las características del efluente se deben tomar en cuenta para seleccionar el tratamiento idóneo, para eliminar los compuestos presentes con altos rendimientos, generando productos inocuos. Esto estimula la búsqueda de estrategias biotecnológicas a favor del reactor, para promover la reducción de la toxicidad o los fenómenos de inhibición. Por ejemplo, compuestos como el H_2S y el NH_3 pueden ser producidos en un reactor anaerobio. Estos pueden ser muy inhibitorios y dar lugar a otros problemas como la precipitación de Fe^- que impide el intercambio de éste entre el H_2S y el ión NH_4 . Estas estrategias se basan en buscar las condiciones idóneas para la eliminación de compuestos químicos persistentes en la naturaleza en periodos de tiempo cortos, buscando principalmente su mineralización (Speece, 1996).

1.1.3. Efecto del oxígeno en sistemas de tratamiento anaerobios

A pesar de todos los progresos que existen en los procesos anaerobios para el tratamiento de aguas residuales domésticas y de un reducido número de aguas residuales industriales, existe un gran desconocimiento sobre el efecto del oxígeno disuelto que se incorpora en la alimentación. De hecho, el oxígeno es un reactivo de gran alcance que genera radicales potencialmente tóxicos para todas las células, como pueden ser peróxido de hidrógeno y superóxido. La diferencia notable, es que las bacterias aerobias y facultativas poseen mecanismos protectores apropiados contra estos radicales del oxígeno (Kato, *et al.*, 1997).

El oxígeno es considerado como un compuesto potencialmente tóxico para el tratamiento de aguas residuales por metanogénesis, ya que estos microorganismos son considerados anaerobios obligados (Fetzer, *et al.*, 1993). Esto puede explicar por qué en los procesos anaerobios y aerobios se utilizan con frecuencia tanques secuenciales separados para la eliminación de contaminantes.

Sin embargo, la actividad metabólica combinada de bacterias anaerobias y aerobias se puede obtener también en un solo biorreactor. Se ha demostrado que los consorcios anaerobios pueden coexistir con las bacterias aerobias en quimiostatos con limitación de oxígeno (Guyot, *et al.*, 1994).

Se ha detectado la presencia de oxígeno en un gran número de digestores anaerobios (Estrada-Vázquez, *et al.*, 2003). En estos digestores existen cultivos mixtos que representan un consorcio complejo de microorganismos donde puede ocurrir el consumo de oxígeno, probablemente debido a la presencia de bacterias facultativas (Monroy, *et al.*, 2001). Los consorcios anaerobios pueden mantenerse en conjunto con bacterias aerobias en reactores a bajas concentraciones de oxígeno. También, algunas cepas de metanógenos pueden soportar la exposición larga a altos niveles de oxígeno.

En la Figura 1.3, se muestra la forma en que se encuentran estratificados los microorganismos en un gránulo, donde la tolerancia al oxígeno se da, ya que el oxígeno alimentado es rápidamente consumido por bacterias aerobias y/o facultativas localizadas en la periferia del gránulo, dando como resultado micronichos anaerobios hacia el interior de éste. Así, en el interior del lodo están localizados los microorganismos metanogénicos, acidogénicos y acetogénicos que están así protegidos contra el oxígeno. Esto indica que la coexistencia de microorganismos anaerobios y aerobios abre nuevas posibilidades en el campo de la biotecnología ambiental (Kato, *et al.*, 1997).

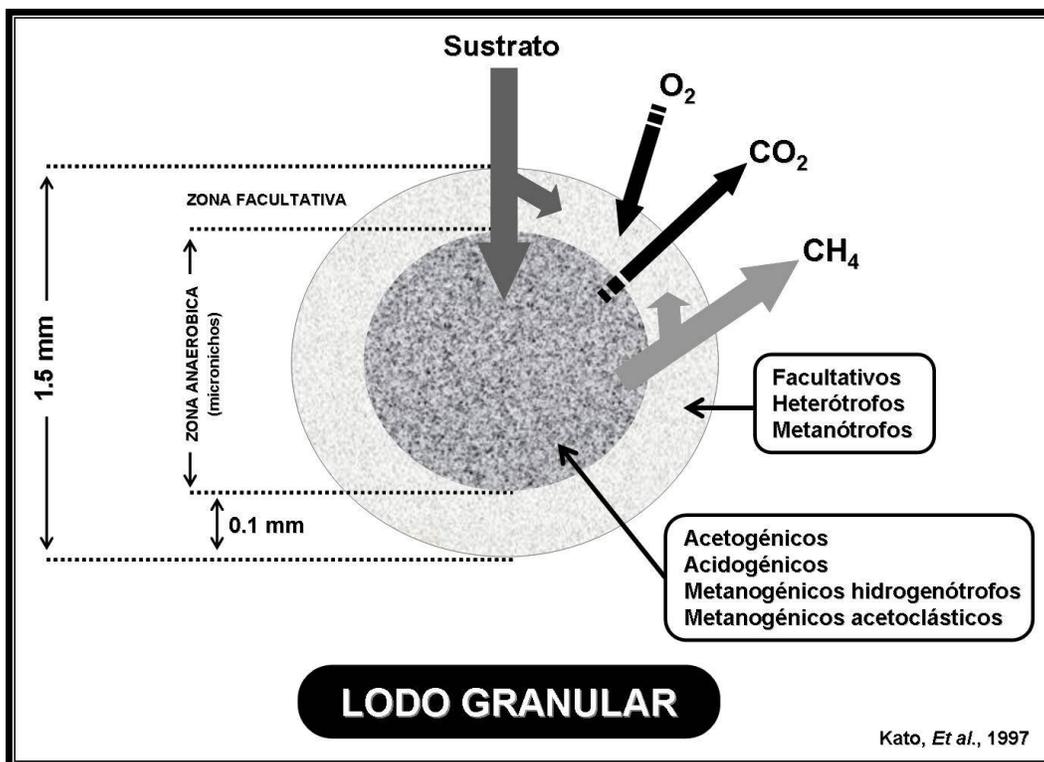


Figura 1.3. Diagrama de micronicho formado en lodos granular.

1.1.4. Participación de bacterias aerobias o facultativas en la eliminación de compuestos químicos peligrosos y recalcitrantes en reactores UASB

Hasta hoy no ha sido evaluada extensamente la presencia de bacterias aerobias en lodos anaerobios, especialmente la contribución de éstas en la eliminación biológica de algunas moléculas recalcitrantes en ambientes supuestamente anóxicos (digestores anaerobios). Recientes trabajos se han enfocado en la posibilidad de que las bacterias aerobias estrictas, facultativas y anaerobias estrictas puedan coexistir en un ambiente único (Guyot, *et al.*, 1995). Algunos microorganismos son capaces de adaptarse a la presencia de compuestos recalcitrantes para poder utilizarlos como cosustratos, por ejemplo la eliminación de acrilatos por reacciones aerobias por bacterias como *Acetobacterium woodii* que acopla la transformación biológica de acrilato a la síntesis de ATP (Keine y Taylor, 1989).

Otros estudios sobre la eliminación de acetamida por metanogénesis en reactores en lote, han reportado que las bacterias presentes envuelven una sinergia compleja. Inicialmente la acetamida es transformada en acetato y NH_4^+ , donde al acetato participa como sustrato para las bacterias metanogénicas dando lugar a la formación de CO_2 y CH_4 (Guyot, *et al.*, 1994). También, se aisló una bacteria aerobia estricta (*Stenotrophomonas acidaminiphila* sp.) de un reactor UASB que trataba aguas residuales de la industria petroquímica, esta bacteria podía metabolizar azúcares y algunos aminoácidos. Inicialmente se pensó que su presencia en un reactor anaerobio pudo deberse a un accidente, pero al realizarse pruebas de actividad metabólica e impidiendo su crecimiento, se observó que esta seguía estando presente en el reactor. Se comprobó que esta bacteria es capaz de crecer en acetato o benzoato como fuentes de carbono. También se realizaron estudios de afinidad por el oxígeno, demostrando su alta afinidad por el oxígeno (0.25 mM) con acetato como fuente de carbono. (Essokazi, *et al.*, 2002).

1.1.5. Metanogénesis bajo condiciones limitadas de oxígeno

La metanogénesis y los procesos biológicos aerobios a menudo se consideran diferentes y se separan como opciones biológicas del tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, bajo condiciones limitadas de oxígeno, la respiración aerobia y la metanogénesis pueden llevarse a cabo en un mismo cultivo. En un estudio en reactores en lote, con cultivos metanogénicos con O_2 , se evaluó la actividad metanogénica de un lodo anaerobio al adicionar $1 \text{ gO}_2/\text{L}_R \cdot \text{d}$ y se comparó con la actividad del mismo lodo bajo condiciones anaerobias, con 30,000 mg/L de DQO alimentada. Después de un periodo de 54 días, se observó que no hubo diferencia en la actividad metanogénica del lodo en los tres casos, alcanzándose una eficiencia de eliminación de DQO del 93% en las pruebas con limitación de oxígeno y en el control anaerobio (Zitomer, *et al.*, 1998).

Los consorcios metanogénicos anaerobios tienen una alta resistencia a la presencia de oxígeno. En un estudio en lote, se probó el efecto del oxígeno en biomasa suspendida, en presencia de diferentes concentraciones de un sustrato primario. Se determinó el efecto de la variación de la DQO en un intervalo de 0 a 4 g/L, con la alimentación de 1mg/L de oxígeno. Demostrando que la presencia de bacterias facultativas heterotróficas en este tipo de lodos, protege a las bacterias metanogénicas de la presencia de O₂ (Estrada-Vázquez, *et al.*, 2003).

En el futuro, la metanogénesis en presencia de oxígeno podrá ser empleada como una opción eficiente de tratamiento de aguas residuales industriales con gastos energéticos bajos, y obtención de bajas concentraciones de la DQO después del tratamiento, generación mínima de biomasa y mineralización de una amplia gama de productos químicos orgánicos específicos (Zitomer, *et al.*, 1998).

1.2. Aguas residuales de la industria de resinas poliméricas

1.2.1. Características del agua residual

Las aguas residuales generadas por la industria productora de resinas poliméricas se generan a partir de procesos de polimerización de baja calidad, por lavado de reactores, servicios y lavado de instalaciones. Estas aguas contienen principalmente componentes de emulsión como son:

- Estireno
- Acetato de vinilo
- Acrilato de metilo
- Acrilato de butilo
- Acido acrílico
- Algunos iones como son: SO₄, PO₄ y CO₃.

Estos compuestos se generan de procesos independientes de elaboración de emulsiones dependiendo de las necesidades de la planta. Dado que la emulsión es una mezcla polímero/agua, al agua residual se le realiza un proceso fisicoquímico de floculación con cal y sulfato de aluminio; antes del proceso fisicoquímico se realiza una evaluación del pH del agua residual. Si éste es muy ácido o muy alcalino se realiza una modificación con hidróxido de sodio o con ácido clorhídrico respectivamente, ya que el pH permitido para descarga del agua al alcantarillado municipal es de entre 6 - 9 (según la NOM-ECOL-001).

Después del tratamiento fisicoquímico se obtiene un agua residual con un alto grado de eliminación de sólidos (1500 - 3000 mg DQO/L). Sin embargo, el agua contiene compuestos químicos peligrosos y recalcitrantes en altas concentraciones que provocan inhibición de la actividad de los microorganismos (Speece, 1996).

1.2.2. Tratamiento en reactores UASB

Con la finalidad de evaluar la viabilidad del tratamiento anaerobio de un efluente de la industria de síntesis de polímeros, Araya y col., estudiaron en un reactor UASB el tratamiento biológico de esta agua con lodos anaerobios previamente adaptados. La composición de las aguas residuales incluyó: acrilato, estireno, detergentes, silicato en muy baja concentración y cloruro férrico en alta concentración. Una demanda química media del oxígeno (DQO_m) de 2000 mg/l. Dadas las características del agua residual se evaluó la biodegradabilidad anaerobia del efluente y el efecto tóxico sobre las poblaciones de bacterias anaerobias.

Los resultados del análisis de biodegradación demostraron que el 62% de los compuestos presentes en las aguas residuales, medido como DQO, pudieron eliminarse. Al inicio de la operación, la biomasa mostró una actividad anaeróbica de

0.58 gDQO/gVSS·d, la cual disminuyó 2.5% en los 4 meses subsecuentes. Después de 35 días de operación en continuo, el reactor alcanzó el estado estacionario por 140 días. Después del período de adaptación de las poblaciones microbianas, se obtuvo una eficiencia de eliminación de DQO del 75%. También se obtuvo una alta estabilidad en la relación de la alcalinidad, lo que demuestra que el proceso se mantuvo estable. El reactor de UASB comprobó ser una tecnología eficiente para el tratamiento de efluentes con estas características (Araya, *et al.*, 1999).

Sin embargo, no se evaluaron las eficiencias de eliminación de cada compuesto por separado, y no se estudió por pruebas abióticas la volatilización de los compuestos presentes.

1.3. Eliminación de compuesto químicos peligrosos

Los efluentes de la industria química, en general, presentan características ambientales desfavorables para el crecimiento de microorganismos tales como el pH extremo, altas temperaturas y presencia de compuestos químicos peligrosos.

1.3.1. Acido acrílico y sus ésteres

El tratamiento aerobio de aguas residuales con ácido acrílico y sus ésteres es virtualmente imposible, ya que estos compuestos son muy volátiles y son liberados al ambiente antes de ser biotransformados biológicamente. Sin embargo, pueden ser biotransformados vía anaerobia, y los olores causados por estos pueden ser eliminados por las interacciones de los microorganismos a nivel metabólico, en los biofilms y gránulos en reactores anaerobios. Se ha estudiado a fondo el efecto del ácido acrílico en lodos anaerobios obteniéndose una IC_{50} del ácido acrílico cercana a 200 mg/L. Sobre sus ésteres no se ha evaluado el IC_{50} para procesos anaerobios (Speece, 1996).

Además, se ha observado y divulgado la dificultad para tratar el ácido acrílico en un reactor de tanque agitado (CSTR) aclimatado, así como la alta eficiencia de tratamiento en un reactor UASB no aclimatado (Dangcong y Xingwen, 1994). Mediante otros estudios se demostró que el ácido acrílico es biotransformado a acetato y propionato por *Desulfovibrio acrylicus*, donde éste es usado como aceptor final de electrones en presencia de SO_4 . La fermentación de algunos acrilatos fue llevada a cabo con estos intermediarios en una relación molar 1:2 y se evaluó la participación de *Clostridium propionicum* (Tschech y Pfening, 1984; Hasen, *et al.*, 1988). También se encontró que algunos microorganismos fermentativos participan en la eliminación de algunos acrilatos. Por ejemplo, *Acetobacterium woodii* es capaz de reducir el lado de la cadena acrílica de cafeato con H_2 y acoplar este proceso a la síntesis de ATP (Kiene y Taylor, 1989).

En general, las aguas residuales que contienen mezclas de ésteres del ácido acrílico y acetato, pueden ser tratadas a nivel laboratorio demostrando que estos ésteres son completamente biotransformados eliminando el mal olor que causan. Ya que los ésteres de ácidos orgánicos son hidrolizados en un medio anaerobio a su respectivo ácido y alcohol, que son sustratos apropiados para la metanogénesis (Dohányos, *et al.*, 1988). La eliminación anaerobia de ésteres acrílicos, ésteres de ácido acético y alcoholes fueron probados en lote y en un reactor UASB. En pruebas en lote, los ésteres del ácido acrílico presentaron una fase de adaptación metabólica en la producción de CH_4 de 200 horas probados individualmente y en mezclas. Al utilizar el reactor UASB con una mezcla de metanol, isopropanol, anhídrido acético, acrilato de butilo, acrilato de metilo, acetato de metilo y ácido acrílico con una DQO de 1gr/L. Se alcanzó una eficiencia global de eliminación del 83%. Sin embargo, después de 150 días esta eficiencia disminuyó a 63%, ya que algunos intermediarios formados como alcoholes producto de la hidrólisis de los ésteres del ácido acrílico y la acumulación del ácido acrílico como tal, inhiben la actividad metanogénica de los lodos (Castilla, *et al.*, 2001).

1.3.2. Estireno

El estireno es un compuesto altamente volátil (Index Merck, 2001), esto impide que haya sistemas de tratamiento eficientes en la eliminación de éste. Sin embargo, a pesar de su alta volatilidad, una fracción del estireno permanece en la fase líquida del efluente industrial, siendo potencialmente tóxico para la biomasa usada en los procesos biológicos de tratamiento. Los sistemas de tratamiento aerobios se han utilizado tradicionalmente para esta clase de efluentes, por lo que la tecnología anaerobia no ha sido tan extensamente aplicada debido a la carencia de conocimiento con respecto a los efectos de algunos tóxicos en los consorcios anaerobios. Hay muy pocas publicaciones que divulgan el uso del tratamiento anaerobio de efluentes de este tipo de industria, uno de los estudios más importantes son sobre un efluente de una planta de síntesis del polímeros, que fue tratado eficientemente con un reactor UASB, después de una aclimatación gradual al efluente (Grbić-Galić, *et al.*, 1990; Araya, *et al.*, 2000).

Las condiciones más apropiadas para el ataque primario de los compuestos aromáticos, como el estireno, son fundamentalmente aerobias. Por lo cual, el conocimiento de la eliminación anaerobia a permanecido restringido a los pocos datos que se poseían relativos a los metanógenos y a algunas bacterias fotótrofas. La mayor parte de la información disponible sobre la respiración bacteriana de compuestos aromáticos como el estireno se ha derivado del estudio de especies del grupo *Pseudomonas*, pero, también puede ser llevada a cabo por corineformes, actinomicetos y, posiblemente, por miembros del género *Spirillum* y bacilos esporógenos facultativos (Pérez y Juárez, 1997).

Se realizó la puesta en marcha y operación de un reactor anaerobio UASB alimentado con un efluente industrial de una planta de la síntesis de polímeros que contenía estireno a una concentración de 6 mg/L, el cual fue de forma estable biotransformado hasta metano los compuestos presentes a una velocidad de

producción de 7 mLCH₄/gSSV·d, con una eficiencia del 74% (Araya, *et al.*, 2000). En ensayos en lote con una concentración de estireno de 200 mg/L, se obtuvo un 45% de mineralización de éste después de 180 horas con un lodo no adaptado, observando inhibición de la actividad metanogénica acetoclástica por la utilización de estireno como única fuente de carbono. En general, la inestabilidad en la operación del reactor UASB se atribuyó a otros compuestos como acrilatos o detergentes presentes en el efluente industrial (Araya, *et al.*, 2000).

Con la operación de un reactor UASB con lodos anaerobios metanogénicos, utilizando ácido ferúlico y estireno como únicas fuentes de carbono, se estudió la biotransformación del estireno bajo condiciones estrictamente anaerobias. El estireno fue adicionado en un intervalo de concentraciones de 0.1 a 10 mmol/L, variando la concentración durante 8 meses con la finalidad de observar el proceso metanogénico principalmente. Observando que con la adición de extracto de levadura al medio, se inhibe completamente el proceso de biotransformación del estireno. A partir del análisis en laboratorio por medio de diversas técnicas de cromatografía, se planteó una ruta de transformación anaerobia similar a la ruta de transformación de hidrocarburos aromáticos como el tolueno, en la cual participan microorganismos como *Clostridium* spp. y *Enterobacter* spp., ya que estos son capaces de crecer con estireno como única fuente de carbono. Se observó una fase de adaptación metabólica de biotransformación del estireno en los lodos relativamente corta y por medio de diversos análisis se encontraron algunos intermediarios derivados del estireno los cuales son inocuos para los microorganismos presentes en los lodos (Grbić-Galić, *et al.*, 1990).

La eliminación microbiológica de estireno ha sido enormemente estudiada y documentada hoy en día. Gracias a diversos trabajos a nivel internacional, se ha demostrado que el estireno es eliminado por diversos microorganismos aerobios entre los que destacan *Rhodococcus rhodochrous* y una gran variedad de bacterias del género *Pseudomonas* (Sven, P. *et al.* 1998).

Los estudios de eliminación del estireno se han centrado en el mecanismo que realiza *Pseudomonas putida* en reactores en lote y continuos, ya que se ha observado su mayor habilidad para metabolizar este compuesto. En la Figura 1.3, se muestra la ruta de eliminación del estireno, que se realiza en dos reacciones principales:

- 1) Una oxidación inicial del doble enlace de la cadena alifática del estireno.
- 2) Una siguiente oxidación hasta formar un ácido carboxílico (ácido fenilacético).

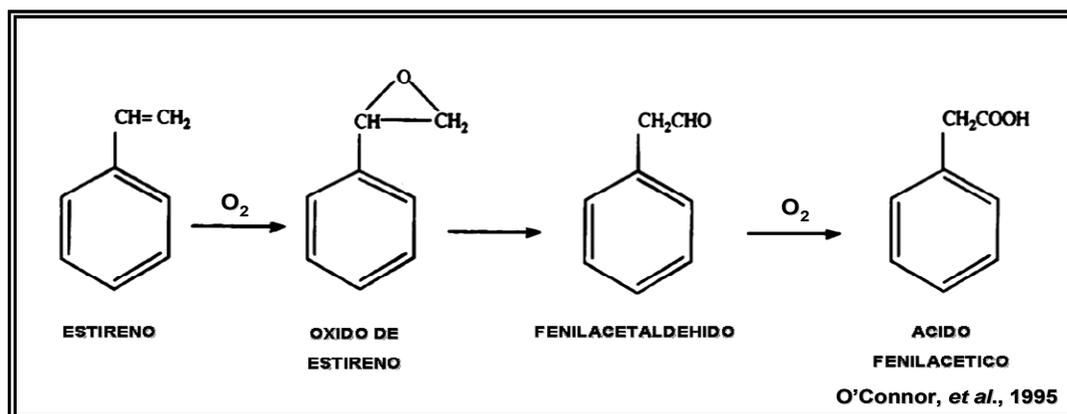


Figura 1.4. Ruta de eliminación del estireno bajo condiciones aerobias.

Sin embargo, la limitación de nutrientes inorgánicos tales como el nitrógeno, provoca represión catabólica del proceso de eliminación, ya que las bacterias que participan en este proceso presentan una alta demanda de este nutriente (O'Connor, et al., 1996). También el sulfuro de hidrógeno en altas concentraciones provoca limitaciones por su difícil asimilación como fuente de azufre o la presencia de una fuente de carbono aromática que induce el desvío de la ruta de eliminación. En general, al reducir las concentraciones de estos compuestos se tuvo una mayor eficiencia de eliminación del estireno (O'Connor, et al., 1995).

1.3.3. Acetato de vinilo

El acetato de vinilo (AV) es uno de los productos más usados en la elaboración de pinturas vinílicas. El AV es liberado a la atmósfera como resultado de la producción comercial, uso, almacenamiento, transporte y eliminación. El AV sufre una hidrólisis espontánea en presencia de agua. La vida media abiótica del compuesto a 25 °C y pH de 7 se ha estimado en 7.3 días. Al disminuir el pH disminuye también la velocidad de hidrólisis, ya que a un pH de 4.4 la velocidad es mínima. Los principales productos de la hidrólisis son el ácido acético y el etanol (Daniels, *et al.*, 1983). Los resultados de diversos estudios realizados en medios acuosos, sugieren que es posible transformación aerobia o anaerobia del acetato de vinilo (Price, *et al.*, 1974; Stuckey, *et al.*, 1980). En estudios más recientes, se demostró que algunas bacterias aerobias y levaduras son capaces de utilizar AV como única fuente de carbono. Comprobando que bajo ambas condiciones (aerobias o anaerobias) se lleva a cabo la hidrólisis enzimática del acetato de vinilo a acetaldehído como metabolito intermediario y acetato como producto final, sin embargo la eliminación del acetato de vinilo es más rápida bajo condiciones aerobias (Nieder, 1990).

1.4. Eliminación de compuestos químicos peligrosos con aceptores simultáneos de electrones.

Durante la digestión anaerobia participan una gran variedad de bacterias anaerobias y facultativas transformando la materia orgánica en CH₄ y CO₂. En estudios recientes se ha reportado la existencia de bacterias aerobias estrictas en digestores anaerobios (Macarie, *et al.*, 2003). La presencia de estas bacterias aerobias se debe a su participación en la creación de las condiciones de anaerobiosis, ya que se ha reportado que las bacterias metanogénicas son altamente sensibles a la presencia de oxígeno (Alvarez, *et al.*, 2001; Celis, *et al.*, 2004).

El acoplamiento de metanogénesis y la sulfato-reducción simultáneas permiten eliminar algunos compuestos químicos. Lo importante de los sistemas acoplados es la tolerancia del lodo anaerobio al oxígeno (Celis, *et al.*, 2004). También, se ha observado alta tolerancia de las bacterias sulfato reductoras (BSR's) a la presencia de oxígeno, por la capacidad de expresar sistemas enzimáticos capaces de degradar al oxígeno (catalasas y peroxido dismutasas). Con base en esto, se ha evaluado la aireación en sistemas anaerobios (Kjeldsen, *et al.*, 2004).

La concentración de oxígeno disuelto que inhibe el 50% la actividad metanogénica en pruebas en lote fue de 4.9 mg/L para un lodo granular. Cuando la metanogénesis y la reducción del sulfato se realizaron simultáneamente, el proceso entero se vio afectado por el oxígeno, ya que éste es utilizado en la oxidación del sulfuro. La adición de oxígeno no provoca inhibición de la actividad reductora del sulfuro, por lo que el acoplamiento anaerobio/aerobio dentro del mismo reactor promueve la transformación biológica del S^{2-} a S^0 . Este estudio demostró que la integración de condiciones anaerobias/aerobias en un solo biorreactor es posible y se puede utilizar como buena estrategia para procesos de tratamiento biológico (Celis, *et al.*, 2004).

La incubación de una cepa de *Desulfovibrio desulfuricans* en un medio con S^{2-} y SO_4 libres, alimentado con 5 mM de O_2 como aceptor y 5 mM de H_2 como donador de electrones, presentó un proceso respiratorio aerobio que no está acoplado al crecimiento. Para impedir que se llevara a cabo un proceso respiratorio asimilativo, se adicionó carbonil cianuro *m*-clorofenilhidrazona (CCCP) para estimular la velocidad respiratoria e inhibir la formación de ATP. Al adicionar el CCCP no se observó disminución en la velocidad de respiración. Tanto el H_2 , como diversas fuentes de carbono (formiato, etanol, lactato o piruvato) y compuestos azufrados inorgánicos (H_2S , tiosulfato y sulfito) fueron utilizados como donadores de electrones para el proceso respiratorio aerobio. Esta capacidad de respiración aerobia se pudo detectar también en *Desulfobacterium autotrophum*, *Desulfobulbus propionicus*, *Desulfovibrio vulgaris* y *Desulfococcus multivorans* (Dilling y Cypionka, 1990)

2. JUSTIFICACION

Actualmente, en México el control sobre la descarga de aguas residuales industriales que contienen compuestos químicos peligrosos es deficiente, ya que no se especifican los límites permisibles de estos compuestos en las aguas residuales. Sin embargo, debido a la alta toxicidad y los efectos nocivos para la salud de la mayoría de los compuestos utilizados en la industria, la legislación sobre el tema es cada vez más estricta (NOM-052-ECOL-93).

Las aguas residuales de la industria productora de resinas poliméricas presenta compuestos químicos peligrosos para la salud humana y dañinos a la ecología, por lo cual se han buscado sistemas de tratamiento de aguas residuales robustos con una alta eliminación de materia orgánica e inorgánica (Araya, *et al.*, 1998).

En la actualidad, se trabaja con reactores anaerobios-aerobios en serie para lograr una mayor eficiencia en el tratamiento de estas aguas residuales. Sin embargo, el costo de operación aumenta por el gasto de energía en la aireación del sistema y la utilización de dos reactores. Por lo que se ha comenzado a investigar con sistemas de un solo reactor anaerobio con concentraciones bajas de oxígeno, con el cual se pretende disminuir los costos de tratamiento y lograr la eliminación de compuestos químicos peligrosos y recalcitrantes presentes, además de tener una menor producción de gases como CH_4 que es contaminante y H_2S que es causantes de malos olores (Kato, *et al.*, 1997).

Con base en estos estudios, se ha comprobado la coexistencia sinérgica de bacterias aerobias estrictas, facultativas y anaerobias. Se han implementado sistemas de tratamiento de aguas residuales industriales con aceptores simultáneos de electrones por el interés que tienen sobre la eliminación de compuestos químicos peligrosos y recalcitrantes, principalmente los tratamientos aerobio-metanogénicos (A-M) en reactores UASB, ya que favorecen la

eliminación de DQO con una alta eficiencia mediante metanogénesis y/o sulfatorreducción, y la eliminación de compuestos químicos peligrosos por microorganismos facultativos y aerobios presentes en el lodo del reactor (Gardin, *et al.*, 2001; Macarie, *et al.*, 1996).

La implementación del tratamiento biológico con aceptores simultáneos de electrones presenta una serie de ventajas importantes, como son:

- Proveer un tratamiento integral de aguas residuales de alta resistencia y la eliminación de compuestos químicos peligrosos y recalcitrantes.
- Es una alternativa más económica para el tratamiento de aguas residuales con relación a los reactores en serie aerobio-anaerobio, debido a su facilidad de operación, ya que solo se trabaja con un reactor.
- Presenta una riqueza metabólica y enzimática de los dos ambientes (aerobio y anaerobio) en un mismo reactor.
- Con velocidades de consumo mayores, en comparación con el sistema anaerobio.

Por estas razones, los reactores con aceptores simultáneos de electrones son utilizados en el tratamiento de aguas residuales de la industria de resinas poliméricas.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Evaluar la eficiencia de eliminación de la DQO y los compuestos químicos peligrosos, en un agua residual procedente de la industria de emulsiones poliméricas en dos reactores UASB en paralelo.

3.2. Objetivos particulares.

- 1) Conocer la composición promedio de la DQO y los compuestos químicos peligrosos en el agua residual.
- 2) Obtener el estado estacionario en dos reactores bajo condiciones anaerobias.
- 3) Evaluar la eficiencia de eliminación y la velocidad de consumo de los compuestos químicos en un reactor con oxígeno y en un reactor anaerobio.
- 4) Evaluar mediante cinéticas en lote, el efecto de la glucosa como cosustrato en la eficiencia de eliminación y la velocidad de consumo, en los lodos de los reactores.
- 5) Evaluar mediante cinéticas en lote, el efecto de la concentración de los compuestos químicos en la eficiencia de eliminación y la velocidad de consumo, en los lodos de los reactores.

4. HIPOTESIS

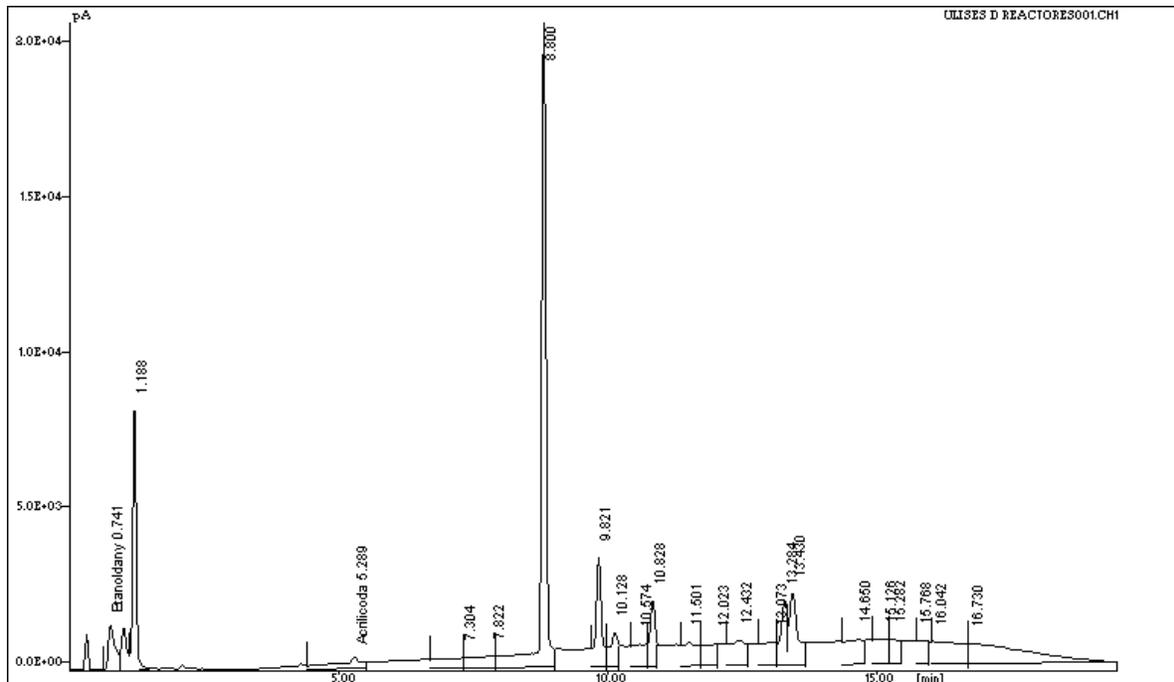
Con la adición de bajas concentraciones oxígeno en el reactor anaerobio se logrará una mayor eficiencia de eliminación de los compuestos químicos peligrosos presentes, sin disminuir la eficiencia global del sistema.

4.1. Prueba de hipótesis

μ_1 : Eficiencia media de eliminación en el reactor con O_2 .

μ_2 : Es la eficiencia media de eliminación en el reactor anaerobio UASB.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad \text{vs} \quad H_a: \mu_1 \neq \mu_2$$



CAPITULO II: Materiales y métodos

5. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DE RESINAS POLIMERICAS

Esta se llevó a cabo analizando los lotes del agua residual cada vez que se obtuvo un nuevo lote. Se determinó pH, DQO y compuestos químicos peligrosos presentes, para saber la variabilidad en composición y concentración de éstos.

6. SISTEMAS DE TRATAMIENTO

6.1. Agua residual

El agua residual utilizada procedió de la purga y lavado de reactores después de la elaboración de un producto determinado en la planta de resinas poliméricas. El agua contenía compuestos químicos peligrosos como: estireno, metil y butil acrilato, ácido acrílico y acetato de vinilo, los cuales provienen de los diferentes productos que se elaboran en la planta y la cantidad de éstos en el agua residual depende de la demanda. El agua residual generada por la planta recibe un tratamiento fisicoquímico que consiste de una floculación con sulfato de aluminio y cal, con lo que se logra una disminución del 70 al 80% de la DQO. Posteriormente el agua residual tratada es vertida directamente al alcantarillado municipal, sin antes tener algún tratamiento biológico que pueda disminuir en mayor grado la DQO y la concomitante eliminación de los compuestos químicos presentes, aún después del tratamiento fisicoquímico. Durante el desarrollo del experimento se obtuvieron lotes de agua residual que variaban en concentración y tipo de compuestos químicos peligrosos presentes. En consecuencia, se fijó la concentración de DQO alimentada a los reactores en 1500 mg/L. Inicialmente se alimentó el agua residual a los reactores con una concentración de compuestos químicos de 750 mg DQO/L. Después de la alimentación de oxígeno a un reactor se aumentó esta concentración hasta 1125 mg DQO/L.

6.2. Medio de cultivo

El medio de cultivo se utilizó para la dilución del agua residual, para alimentar los reactores en continuo. El medio utilizado fue el medio Visser (1995) modificado, sin extracto de levadura (Grbić-Galić, *et al.*, 1990), y calcio en concentraciones entre 100 y 150 mg/L que favorece el proceso de granulación en lodos anaerobios (Yu, *et al.*, 2001). En la Tabla 2.1 se muestra la formulación del medio mineral:

Tabla 6.1. Medio mineral de Visser.

Componente	Concentración (g/L)
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.703
K ₂ HPO ₄	0.6
NH ₄ Cl	0.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.111
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1
Fuente de Carbono (Glucosa)	0.795
Solución de elementos	1

Por separado se preparó una solución de elementos traza, de la cual se adicionó 1 mL por cada litro de medio.

Tabla 6.2. Solución de elementos traza.

Componentes de solución	Concentración (g/L)
FeCl ₂ ·4H ₂ O	2
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.786
Na ₂ SeO ₃	0.1
H ₃ BO ₃	0.05
ZnCl ₂	0.05
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.05
AlCl ₃	0.05
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.05
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.07
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.05
HCl 36% (Concentrado)	0.5 ml

Inicialmente el medio de cultivo utilizado para la dilución tuvo una fuente de carbono alterna (acetato de sodio). Después de la reinoculación de los reactores en continuo la fuente de carbono alterna se cambió por glucosa. La concentración de la fuente de carbono alterna en la segunda y tercera etapa del experimento fue de 750 mg DQO/L. Al aumentar la concentración de los compuestos químicos peligrosos en la alimentación, la concentración de la fuente de carbono alterna disminuyó a 375 mg DQO/L. Una vez preparada la mezcla de agua residual y medio Visser para la alimentación de los reactores está tenía una DQO de 1500 mg/L, a la cual se le ajustó el pH a 7. En la segunda etapa, la alimentación de los dos reactores se realizó a partir de una sola alimentación. Una vez que se adicionó el oxígeno cada reactor tuvo su propia alimentación.

6.3. Reactores en continuo

Durante el desarrollo experimental, los reactores se operaron en paralelo, inicialmente los dos en anaerobiosis con las mismas condiciones de operación. Una vez alcanzado el estado estacionario se procedió a la alimentación de oxígeno en uno de ellos manteniendo el otro como un control anaerobio.

6.3.1 Reactor anaerobio UASB

El tratamiento de las aguas residuales de resinas poliméricas bajo condiciones anaerobias se llevó a cabo en un reactor UASB de 1.5 L (figura 2.1), con un diámetro de 4.5 cm y una longitud de 50 cm. El reactor fue alimentado por medio de una bomba peristáltica con manguera de silicón (tygon 16). El biogás generado en el reactor fue recolectado y cuantificado por medio de una columna de desplazamiento con solución salina saturada (300 mg NaCl/L) a un pH de 2 y con rojo de metilo como indicador de la disolución del CO₂, conectada a la tapa del reactor.

El reactor fue alimentado con una mezcla de medio mineral Visser (Visser, *et al.*, 1995) con una fuente alterna de carbono y agua residual de resinas poliméricas en una relación 1:1, la concentración de DQO total alimentada se fijaba en función de la obtenida en la caracterización del agua residual. Después de llevar a cabo la reinoculación, se fijó la DQO total alimentada en 1500 mg/L. Las condiciones de operación fueron: TRH de 24 horas, temperatura de 34 ± 2 °C, pH de 7, carga orgánica de $1.474 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

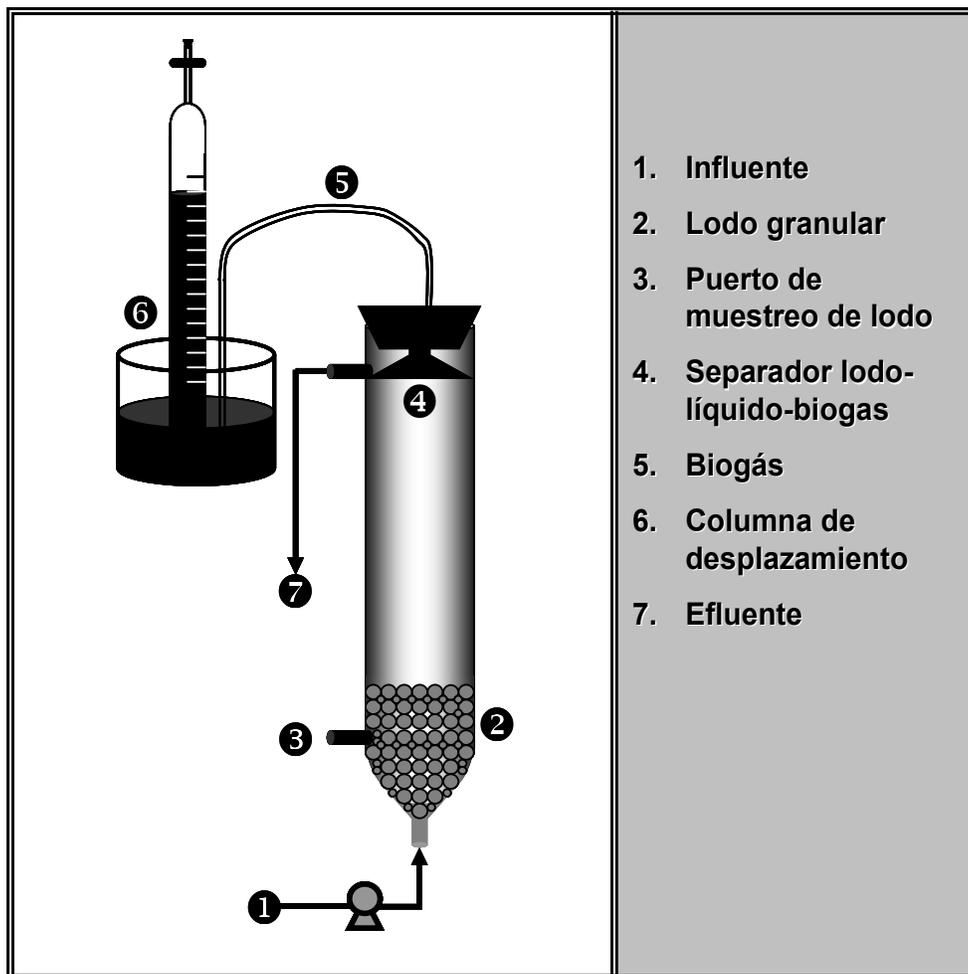


Figura 6.1. Reactor UASB anaerobio.

6.3.2. Reactor UASB anaerobio con oxígeno

El reactor UASB con oxígeno, en cuanto a diseño y condiciones de operación fue similar al reactor UASB anaerobio. La única variación relevante fue la alimentación de aire en el influente para obtener la concentración de oxígeno deseada en el reactor (Figura 2.2). La alimentación de aire se llevó a cabo una vez que los dos reactores bajo condiciones anaerobias alcanzaron el estado estacionario. Inicialmente se alimentó oxígeno a una concentración de 0.6 mg/L, y después de aumentar la concentración de los compuestos químicos peligrosos, esta concentración aumentó a 1 mg/L.

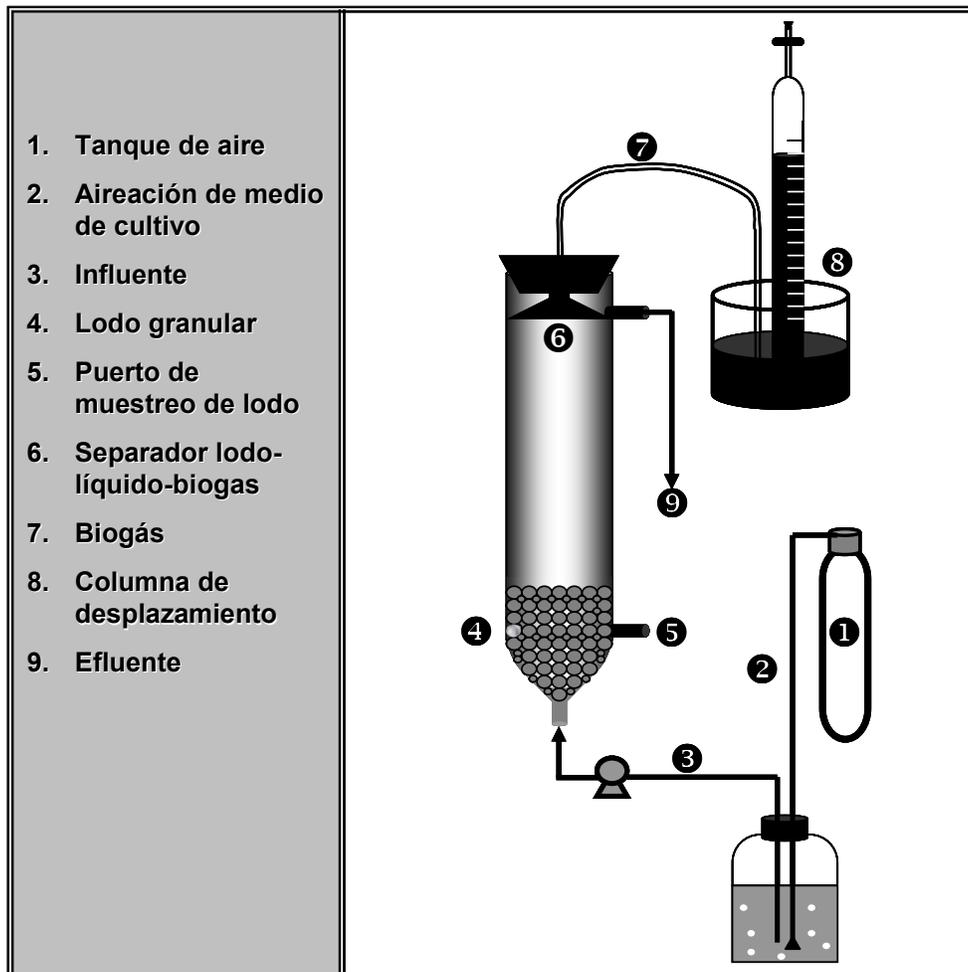


Figura 6.2. Reactor UASB con oxígeno.

6.4. Inóculo

Dos inóculos diferentes fueron utilizados, inicialmente se obtuvo lodo de la planta de tratamiento de aguas residuales de la UAM-Iztapalapa. Este lodo fue almacenado durante dos meses aproximadamente a una temperatura de 35 °C, alimentado con medio mineral Visser (Visser, *et al.*, 1995). Después de este periodo se llevó a cabo la aclimatación del lodo a aguas residuales de resinas poliméricas durante un mes. Después se utilizó una mezcla de un lodo adaptado a los compuestos químicos y un lodo granular.

6.5. Actividad metanogénica

Las pruebas de actividad metanogénica, tanto total como acetoclástica, se realizaron en lote en botellas serológicas de 120 mL, utilizando glucosa y acetato como fuentes de carbono respectivamente, con una concentración de 1500 mg DQO/L, igual a la concentración de DQO manejada en la alimentación de los reactores, utilizando el medio mineral Visser (Visser, *et al.*, 1995) modificado en la prueba. Como controles se utilizaron dos botellas únicamente con inóculo y medio mineral.

Para la prueba, la relación entre DQO y SSV en los reactores se mantuvo constante en 1 g DQO/g SSV. En la Tabla 2.3 se describe el diseño experimental para las pruebas de actividad metanogénica.

Tabla 6.3. Diseño experimental para la determinación de actividad metanogénica.

Muestra	DQO _T (g/L)	SSV (g/L)	gDQO/gSSV	V _{MM} (mL)	V _L (mL)
Glucosa	1.5	35	1	95.71	4.29
Acetato	1.5	35	1	95.71	4.29
Control (medio mineral)	0	35	0	95.71	4.29

Antes de la preparación de las botellas, se realizó el ajuste del pH del medio de dilución a 7, después se prepararon los reactores obteniendo un volumen final de 100 mL, con lodo, medio mineral y agua residual; o lodo y medio mineral únicamente. Las botellas se sellaron con tapones de caucho y se les realizó intercambio de atmósfera con nitrógeno por tres minutos. Después se incubaron en baño María a 35 °C. El biogás producido en cada botella fue cuantificado considerando su equivalencia con el volumen desplazado en botellas con solución salina a pH de 2 conectadas a los reactores. En la figura 2.3 se muestra el diagrama de desarrollo de estas pruebas.

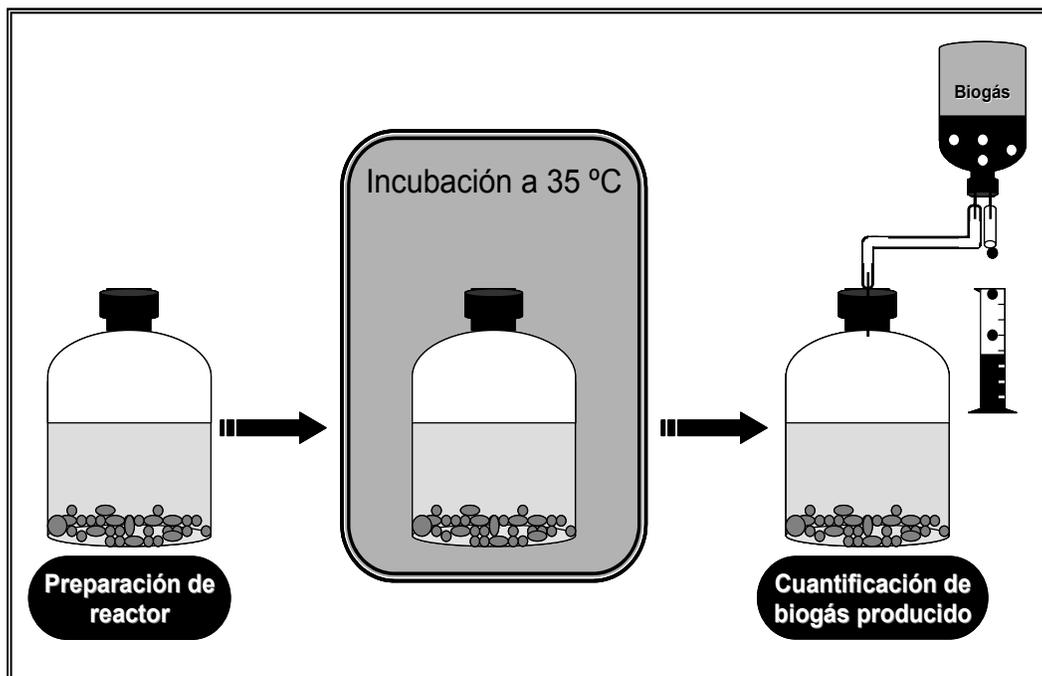


Figura 6.3. Diagrama de desarrollo de pruebas de actividad metanogénica.

6.6. Eliminación de compuestos químicos

Las pruebas de eliminación se realizaron en reactores en lote (botellas serológicas) de 120 mL. La cantidad de sólidos suspendidos volátiles (SSV) en los reactores se mantuvo constante en 2 gDQO/gSSV y para la prueba se realizaron

diluciones de agua residual, teniendo dos controles: un control abiótico con medio mineral únicamente y otro con glucosa para evaluar el efecto de los compuestos químicos peligrosos en la actividad metanogénica, manteniendo una concentración de DQO igual a la concentración en el agua residual. En la Tabla 2.4., se explica el diseño experimental para las pruebas de biodegradabilidad.

Tabla 6.4. Diseño experimental para pruebas de biodegradabilidad.

Muestra	Volumen de agua residual (mL)	Volumen de medio mineral (mL)	Volumen de lodos (mL)
Preparación de reactores con agua residual cruda			
Concentrada (1500 mgDQO/L)	86.6	0	13.4
800 mgDQO/L	47.0	39.6	13.4
600 mgDQO/L	35.2	51.4	13.4
400 mgDQO/L	18.3	68.3	13.4
200 mgDQO/L	11.8	74.8	13.4
Preparación de controles			
Glucosa (1500 mgDQO/L)	86.6	0	13.4
Medio mineral	86.6	0	13.4

Antes de la preparación de los reactores, se ajustó el pH a 7, después se prepararon los reactores obteniendo un volumen final de 100 mL. Las botellas se sellaron con tapones de caucho y se intercambiaron la atmósfera con nitrógeno por tres minutos, después se incubaron a 35 °C. El biogás producido en cada botella fue cuantificado como el volumen desplazado en botellas con solución salina de manera similar a las pruebas de actividad metanogénica (Ver figura 2.4).

6.7. Pruebas abióticas aerobias y anaerobias en aguas residuales

Con la finalidad de verificar que no existieran interacciones químicas entre los compuestos presentes en el agua residual, o que ocurrieran fenómenos de volatilización de los compuestos químicos peligrosos, se realizaron pruebas abióticas en el agua residual, determinando la DQO y la concentración de los compuestos químicos al inicio y al final.

Inicialmente, se realizó en condiciones anaerobias, utilizando glucosa en medio mineral Visser (Visser, *et al.*, 1995) para preparar una dilución 1:1 con agua residual, con la finalidad de mantener la alimentación similar en cuanto a la concentración de 1500 mg DQO/L igual a la concentración de DQO manejada en la alimentación de los reactores. En botellas serológicas cerradas.

También se realizó una prueba en condiciones aerobias alimentando diferentes volúmenes de aire seco: 1 mL (0.8 mg O₂/L) y 20 mL (6.43 mg O₂/L), en botellas serológicas cerradas. En las dos pruebas se mantuvieron las mismas condiciones de temperatura, concentración de DQO y pH, de los reactores en continuo.

6.8. Eliminación de compuestos químicos con oxígeno

Esta prueba se realizó alimentando diferentes volúmenes de aire seco para tener diferentes concentraciones de oxígeno (mg/L): 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 6; en tubos de ensayo con 30 mL de volumen total. Se utilizó glucosa en medio mineral Visser (Visser, *et al.*, 1995) para preparar una dilución 1:1 con agua residual. El inóculo utilizado se mantuvo con una relación de 1 gDQO/gSSV para la prueba. También se utilizaron dos controles (con glucosa y medio mineral). En la Tabla 2.5, se muestra en diseño experimental para pruebas de biodegradabilidad con aire.

Tabla 6.5. Diseño experimental para pruebas de biodegradabilidad con aire.

Muestra	Aire (mL)	O ₂ (mg/L)	DQO _T (g/L)	SSV (g/L)	gDQO/gSSV	V _{MM} (mL)	V _{AR} (mL)	V _L (mL)
1	0	0	1.5	25.1	1	4.7	4.7	0.63
2	0.6	0.5	1.5	25.1	1	4.7	4.7	0.63
3	2.2	1.0	1.5	25.1	1	4.7	4.7	0.63
4	5.5	2.0	1.5	25.1	1	4.7	4.7	0.63
5	8.8	3.0	1.5	25.1	1	4.7	4.7	0.63
6	12.1	4.0	1.5	25.1	1	4.7	4.7	0.63
7	15.4	5.0	1.5	25.1	1	4.7	4.7	0.63
8	18.6	6.0	1.5	25.1	1	4.7	4.7	0.63

Una vez que se prepararon los biorreactores, estos fueron incubados a 35 °C y se determinó diariamente el biogás generado, el oxígeno disuelto presente al final de la prueba, la composición del biogás, la concentración de los compuestos químicos peligrosos, y la concentración inicial y final de DQO. En la figura 2.4 se muestra el desarrollo de la prueba.

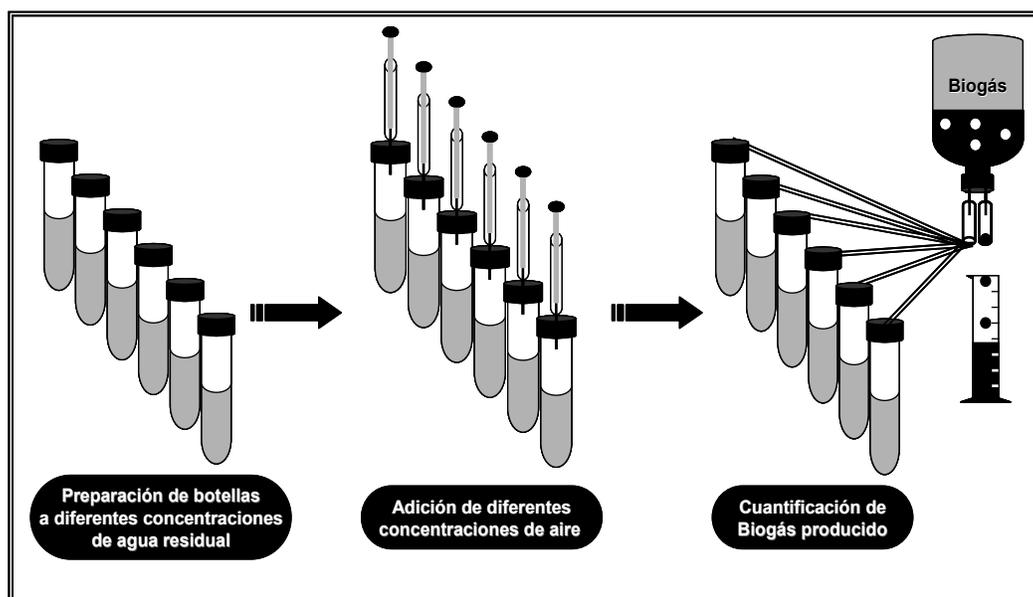


Figura 6.4. Diagrama de desarrollo de pruebas de eliminación de compuestos químicos peligrosos en aerobiosis.

6.9. Efecto de la glucosa en la eliminación de los compuestos químicos

Esta prueba se realizó alimentando diferentes concentraciones de glucosa en tubos de ensayo con 30 mL de volumen total. Con la finalidad de evaluar el efecto de la glucosa en el tratamiento del agua residual bajo condiciones limitadas de oxígeno, se llevó a cabo la disminución gradual de la concentración de glucosa y aumento de la DQO correspondiente a los compuestos químicos peligrosos, manteniendo la DQO total en 1500 mg/L en la prueba.

Inicialmente, se realizó la prueba en condiciones anaerobias, utilizando diferentes relaciones de glucosa y agua residual (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) diluyendo con medio mineral, hasta tener como alimentación solo agua residual. De la misma manera fueron preparadas otra serie de tubos a diferentes concentraciones de glucosa, pero en esta prueba se adicionó aire en un volumen de 0.7 mL (correspondiente a 0.6 mg/L). En la Tabla 2.6, se muestra el diseño experimental para las pruebas de biodegradabilidad a diferentes concentraciones de glucosa.

Tabla 6.6. Diseño experimental para las pruebas de biodegradabilidad con glucosa.

Muestra	Aire (mL)	Relación Gluc/AR	DQO _{GLUC} (mg/L)	DQO _{AR} (mg/L)	gDQO/gSSV	V _{MM} (mL)	V _{AR} (mL)	V _L (mL)
1	0.7	1 : 1	750	750	1	4.7	4.7	0.63
2	0.7	1 : 2	500	1000	1	4.7	4.7	0.63
3	0.7	1 : 3	375	1125	1	4.7	4.7	0.63
4	0.7	1 : 4	300	1200	1	4.7	4.7	0.63
5	0.7	AR	0	1500	1	4.7	4.7	0.63

Todas las muestras fueron incubadas a 35 °C y se determinó el biogás generado, la composición del biogás, la concentración de compuestos químicos peligrosos diariamente, y la concentración inicial y final de DQO, de manera similar a las pruebas de eliminación en aerobiosis (Figura 2.5).

6.10. Eliminación de butil acrilato en anaerobiosis y con oxígeno

Con la finalidad de evaluar el efecto individual del butil acrilato y el seguimiento de su eliminación. Esta prueba se realizó alimentando diferentes concentraciones de butil acrilato en tubos de ensayo con 30 mL de volumen total, la prueba se realizó por duplicado. La prueba se realizó en condiciones anaerobias, y con 0.6 y 1 mg /L de oxígeno, utilizando glucosa como fuente alterna de carbono en medio mineral Visser. La prueba se realizó aumentando gradualmente la concentración de butil acrilato, hasta tener sólo este compuesto tóxico como sustrato, en pruebas anaerobias y con oxígeno. En las pruebas con oxígeno, se adicionó el volumen necesario de aire para obtener una concentración de oxígeno disuelto de 0.6 y 1 mg/L. En la Tabla 2.7 se muestra la forma en que se prepararon los reactores en lote.

Tabla 6.7. Preparación de reactores para prueba de biodegradabilidad de butil acrilato.

Muestra	O ₂ (mg/L)	DQO _{GLUC} (mg/L)	DQO _{BA} (mg/L)	gDQO/gSSV	V _{MM} (mL)	V _{AR} (mL)	V _L (mL)
1	0	1125	375	1	9.035	0.335	0.63
2	0	375	1125	1	8.365	1.005	0.63
3	0	0	1500	1	8.030	1.340	0.63
4	0.6	1125	375	1	9.035	0.335	0.63
5	0.6	375	1125	1	8.365	1.005	0.63
6	0.6	0	1500	1	8.030	1.340	0.63
7	1.0	1125	375	1	9.035	0.335	0.63
8	1.0	375	1125	1	8.365	1.005	0.63
9	1.0	0	1500	1	8.030	1.340	0.63
10	Control	-	-	-	9.370	0	0.63

Todas las muestras fueron incubadas a 35 °C y se determinó el biogás generado, la composición del biogás, la concentración de compuestos químicos peligrosos diariamente, y la concentración inicial y final de DQO, de manera similar a las pruebas de eliminación en aerobiosis (Figura 2.5).

7. TECNICAS DE ANALISIS

7.1. Cuantificación de la demanda química de oxígeno (DQO) total y soluble por la técnica de reflujo cerrado (APHA, 1995)

Se realiza para determinar el contenido de materia orgánica de una muestra susceptible de oxidación con base al oxígeno equivalente determinado por el método de reflujo, con dicromato de potasio (obteniendo un 95 a 100% del valor teórico). Inicialmente, se realizó una curva estándar de DQO (mg/L) a diferentes concentraciones, a partir de la cual se obtuvo una ecuación por regresión a partir de la cual se interpolaran los resultados obtenidos en los análisis.

Se determinó tanto la DQO total (muestra sin filtrar), como la DQO soluble (muestra centrifugada y filtrada).

7.2. Determinación del pH del agua residual (Determinación potenciométrica)

Se realizará utilizando un potenciómetro Corning pH/ion analyzer 455, con un electrodo estándar de hidrógeno con ajuste de temperatura.

7.3. Determinación de alcalinidad del agua residual por titulación (APHA, 1995)

Se realizó determinando los iones hidroxilo presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos reactivos con adición de ácido valorado. Se calculó la alcalinidad con la siguiente formula:

$$\text{Alcalinidad } (\alpha) = \frac{\text{mL de ácido clorhídrico (0.2N) hasta un pH de 5.75}}{\text{mL de ácido clorhídrico (0.2N) hasta un pH de 4.3}}$$

El valor de alcalinidad determinado por este método no debe ser menor o igual que 0.5. En caso de alcanzar estos valores, se debe adicionar inmediatamente el NaHCO_3 necesario para aumentar la relación de alcalinidad.

7.4. Determinación de sólidos suspendidos presentes en el agua residual (APHA, 1995)

Se determinaran los sólidos totales (ST), los sólidos fijos totales (SFT) y los sólidos volátiles totales (SVT) presentes en el agua residual y el agua tratada en los dos reactores.

7.5. Determinación de los compuestos químicos peligrosos presentes por cromatografía de gases

Se determinó la concentración de los compuestos químicos en el agua residual y en el agua tratada, en los dos reactores, por cromatografía de gases (CG) con un detector de ionización de flama (FID), columna AT 1000, 0.53 mm x 1.2 mm x 10 m, horno 120°C, inyector 130°C y detector 150°C.

Se elaboraron curvas estándar de estireno, acetato, metil acrilato, butil acrilato, acetato de vinilo y ácido acrílico (Anexo II). Se preparó una solución madre de los compuestos de 500 mg/L, haciendo diluciones para tener intervalos de concentración de 50 mg/L a 450 mg/L de compuesto, en 900 μ L de muestra con 50 μ L de agua. Se adiciona después 50 μ L de HCl para acidificar la muestra antes de realizar la determinación por cromatografía (Castilla, *et al.*, 2001).

En el agua residual, se encontraron siete compuestos principales a los cuales se les realizó su respectiva curva estándar:

- Acetato
- Acido acrílico
- Metil acrilato
- Butil acrilato
- Acetato de vinilo
- Estireno

El método de determinación de los compuestos se eligió tomando en cuenta aquel que identificara y separara mejor los compuestos. El método fue el siguiente:

Rampa de Temperatura:

- Temperatura inicial = 50 °C.
- Temperatura final = 120 °C.
- Incremento de Temperatura = 10 °C / minuto.

Tiempo de análisis:

- El tiempo total de la corrida es de 19.5 minutos.

Concentración de analitos inyectados:

- De 50 a 500 mg/L de compuesto, partiendo de una solución madre de cada compuesto y realizando diluciones hasta 50 mg/L. Tomando diez puntos o concentraciones diferentes. Las muestras problema se inyectaban concentradas (Castilla, *et al.*, 2001).

7.6. Determinación de iones presentes por Electroforesis capilar (CIA)

La presencia de iones en el agua residual, se realizó por electroforesis capilar (Waters Capillary Ion Analyzer), con un electrolito 0.3 mM CIA-PakTMOFM Anion BT, pH 8, capilar 60cm x 75cm de sílica, detector UV a 254 nm y lámpara de Hg, manejando diferentes concentraciones. Con la finalidad de determinar los tiempos característicos y linealidad de la interacción de los iones (principalmente SO₄, PO₄ y HCO₃). Se preparó una solución madre de 1000 mg/L de los iones presentes. Se hicieron diluciones en agua desionizada, las cuales se filtran para obtener un volumen de cada muestra de 0.5 mL por vial y realizar la determinación (Celis, *et al.*, 2004).

7.7. Determinación de gases (CH₄ y CO₂) por cromatografía de gases (TCD)

Se determinó la composición del biogás en un cromatógrafo GOW-MAC con un detector de conductividad térmica (TCD), con las siguientes características:

- Temperatura de la columna: 140 °C.
- Temperatura del detector: 190 °C.
- Temperatura del inyector: 170 °C.
- Empaque de columna: Carbosphere 80/100.
- Gas acarreador: helio.
- Presión: 40 psi.
- Flujo: 25 mL/min.
- Polaridad: 120 mA

Antes de realizar la determinación se inyectó un estándar con una mezcla conocida de CH₄ y CO₂. Para la determinación se tomó 0.1 mL de biogás en fase gas, directamente de los reactores e inyectándolo en el cromatógrafo de gases. Se obtuvo un cromatograma con un área de pico para el CO₂ y otra para el CH₄. La concentración de cada gas en la mezcla se determina por interpolación con la curva estándar (Figura 2.5).

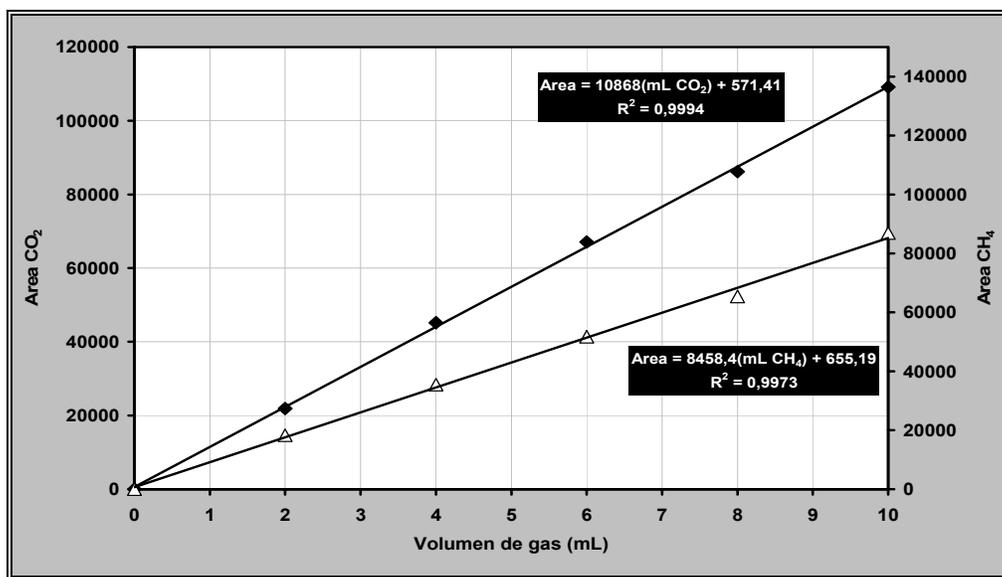


Figura 7.1. Curva estándar de mezcla CH₄-CO₂. Metano (Δ) y CO₂ (◆).

7.8. Determinación de oxígeno disuelto

Se utilizó un oxímetro (Disolved Oxygen Meter 9300 JENWAY), con un electrodo de membrana permeable sólo al oxígeno, el cual se calibró con una solución de bisulfito libre de oxígeno como blanco, y agua destilada burbujeada con oxígeno hasta alcanzar la saturación. Una vez calibrado el equipo, se determinó la concentración de oxígeno disuelto en la muestra, colocando el electrodo directamente en ella. Para saber la concentración de oxígeno disuelto en el reactor en continuo, y en pruebas en lote, se realizó una curva patrón de concentración de oxígeno disuelto contra volumen de aire alimentado (Figura 2.6), ya que el electrodo no pudo permanecer dentro del reactor en continuo durante la operación de éste.

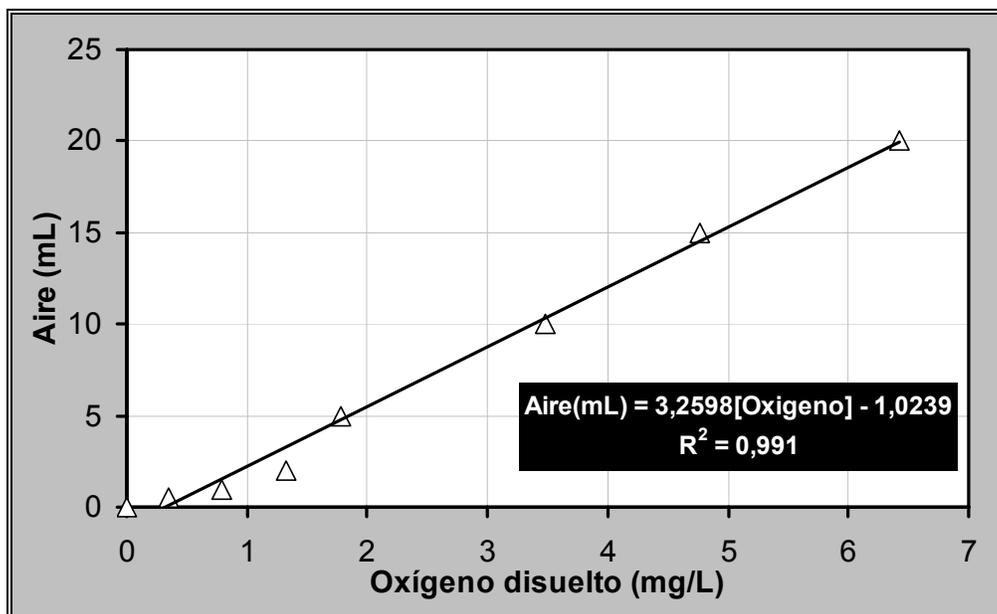


Figura 7.2. Curva estándar de oxígeno disuelto contra volumen de aire.



CAPITULO III: Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de la caracterización de los lotes de agua residual de una industria de resinas poliméricas; así como los resultados y discusión de la eliminación de la DQO, producción de biogás, y la eliminación de cada uno de los compuestos químicos en los reactores en continuo; y posteriormente los resultados y discusión de los ensayos en lote para respaldar la discusión de los cultivos en continuo.

8. CARACTERIZACIÓN DE AGUA RESIDUAL

En la Tabla 8.1, se muestra la variación en DQO, pH, y la variación de cada uno de los compuestos químicos en los lotes de agua residual. Se puede observar que la variación de pH no fue significativa durante la evaluación de los lotes de agua residual. Sin embargo, la variación de la DQO fue más significativa, por lo que durante la alimentación de los reactores en continuo se tuvo que fijar la DQO de alimentación en 1500 mg/L. A través del seguimiento de los compuestos químicos se pudo observar que éstos varían significativamente entre los lotes de agua residual, tanto en concentración como en presencia de algunos, como es el caso del acetato de vinilo. Por esta razón, el trabajar con aguas residuales reales requirió tener un sistema robusto, ya que la variación en la concentración de los compuestos químicos es uno de los factores que tuvo mayor influencia en el desempeño de los reactores.

Tabla 8.1. Variaciones en DQO, pH, y compuestos químicos: acetato de vinilo (AV), metil acrilato (MA), estireno (ES), butil acrilato (BA) y ácido acrílico (AA) en lotes de agua.

Lote	Periodo (días)	DQO (mg/L)	pH	Compuestos químicos (mg/L)				
				AV	MA	ES	BA	AA
A	0 a 50	2500 ± 50	6,9 ± 0.2	52,5 ± 4.9	60,4 ± 2.1	100,5 ± 5.9	110,9 ± 7.0	90,6 ± 0.6
B	50 a 66	1474 ± 32	7,3 ± 0.3	75,1 ± 0.4	105,1 ± 2.7	79,7 ± 1.1	120,7 ± 0.4	60,4 ± 0.4
C	67 a 95	1676 ± 29	6,9 ± 0.2	66,3 ± 0.5	99,0 ± 1.3	76,6 ± 0.4	120,1 ± 8.4	59,4 ± 0.6
D	96 a 163	3000 ± 71	7,0 ± 0.4	-	120,7 ± 1.7	79,6 ± 0.6	117,1 ± 1.1	79,6 ± 0.5
E	164 a 213	1662 ± 35	7,2 ± 0.3	54,1 ± 0.4	100,1 ± 0.6	90,1 ± 0.6	67,3 ± 0.3	62,0 ± 0.3
F	214 a 260	1100 ± 65	6,6 ± 0.2	81,9 ± 0.3	149,2 ± 0.6	134,7 ± 0.4	100,7 ± 0.3	93,0 ± 0.7

9. REACTORES EN CONTINUO

9.1. Eliminación de la DQO y producción de biogás (CH₄-CO₂)

En la Figura 9.1, se presenta los resultados de la eliminación de la DQO, donde se pueden observar cinco etapas. En la etapa 1, los dos reactores en condiciones anaerobias fueron alimentados con una mezcla de agua residual y medio mineral Visser en una relación 1:1, con acetato de sodio como fuente de carbono alterna para mantener la actividad metanogénica acetoclástica del lodo, con una DQO variable entre 1000 y 1500 mg/L. Durante los primeros 70 días que duró esta etapa, se obtuvo una eficiencia de eliminación de la DQO de 60±5% en cada reactor, con rendimientos de 0.7 para el CH₄ y de 0.3 para el CO₂. En las Figuras 9.2.A. y 9.2.B, se observa una baja producción de CH₄ en los lodos de los dos reactores en esta etapa (0.13±0.01 L_{metano}/L_R) comparado con el CH₄ teórico que fue de 200 L_{metano}/L_R. Esto debido a que el inóculo de los reactores presentó una mayor susceptibilidad a los cambios de composición y concentración de compuestos químicos en el agua residual, y probablemente todavía se encontraba en fase de adaptación metabólica. Araya, y col. (2000), observaron que el tratamiento de aguas residuales de resinas poliméricas con estireno en reactores UASB en continuo, presentaban un periodo de adaptación a este compuesto, durante éste la eliminación de la DQO y la producción de CH₄ fueron inestables.

Al final de esta etapa se determinó la actividad metanogénica en lote con tres diferentes sustratos (glucosa, acetato de sodio y agua residual) aplicadas a dos inóculos (lodo adaptado a los compuestos químicos y lodo granular). En esta prueba el inóculo presente hasta este momento en los reactores presentó una baja actividad metanogénica con el agua residual como sustrato (ver subcapítulo 10.1). Sin embargo, este inóculo ya se encontraba adaptado a los compuestos químicos, por lo que se optó por realizar la reinoculación de los reactores con una mezcla de un lodo previamente adaptado a los compuestos químicos y el lodo granular, antes de iniciar la segunda etapa.

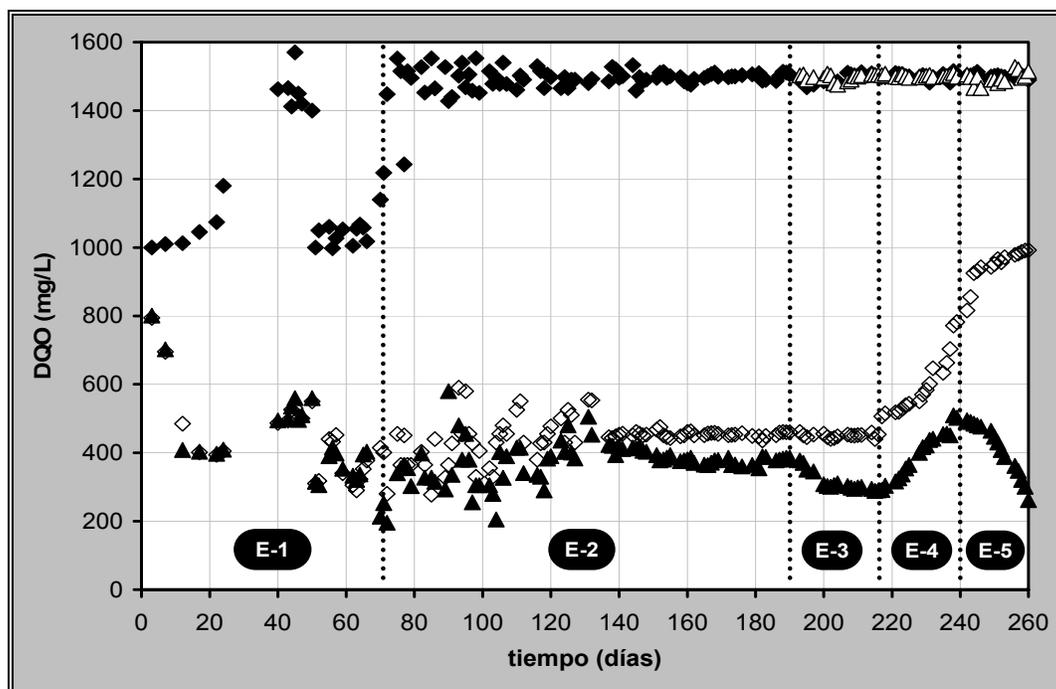


Figura 9.1. Eliminación de DQO en reactores en continuo. Influyente (◆), influente con aire (Δ), efluente de reactor anaerobio (◇) y efluente de reactor con oxígeno (▲).

En la etapa 2, se trabajó con una DQO de alimentación constante fijada en 1500 mg/L y se modificó la fuente de carbono alterna por glucosa, ya que con este sustrato se tuvo una mayor actividad metanogénica con los dos inóculos (Figura 10.2). Se mantuvo la misma relación de medio mineral Visser y agua residual.. Con la operación de los reactores bajo condiciones anaerobias más estables se alcanzó el estado estacionario a partir de los 120 días. El periodo tan largo de esta etapa se debió a que se cambió regularmente de lotes de agua residual. En esta etapa se tuvo una eficiencia de eliminación de la DQO de $75\pm 4\%$, con rendimientos de 0.65 para el CH_4 y de 0.35 para el CO_2 . La producción de CH_4 se mantuvo, y fue de $0.18\pm 0.01 \text{ L}_{\text{metano}}/\text{L}_R$ para el reactor anaerobio y de $0.19\pm 0.01 \text{ L}_{\text{metano}}/\text{L}_R$ para el reactor con oxígeno, sin embargo la producción de CH_4 estuvo por debajo del valor teórico que es de $0.3 \text{ L}_{\text{metano}}/\text{L}_R$ (Figura 9.2).

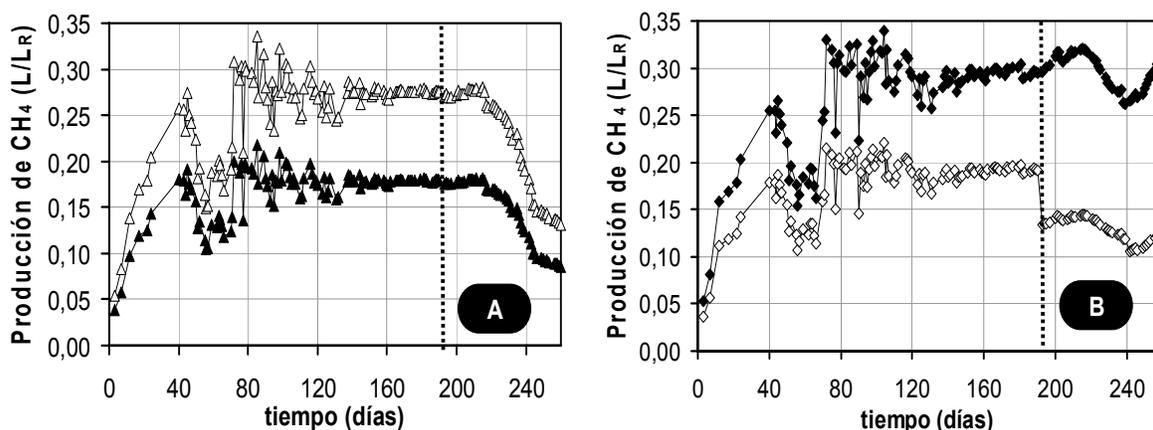


Figura 9.2. Producción de CH₄: A) Reactor anaerobio. CH₄ teórico (Δ), CH₄ experimental (\blacktriangle); y B) Reactor con oxígeno. CH₄ teórico (\blacklozenge), CH₄ experimental (\diamond).

Antes de iniciar la etapa 3, se realizaron pruebas abióticas y de actividad metanogénica en presencia de aire y oxígeno (ver subcapítulos 10.2 y 10.3), demostrando que no existe volatilización significativa de los compuestos químicos en presencia de aire u oxígeno. Además estas pruebas sirvieron para decidir que gas utilizar, optando por la adición de aire, principalmente para reducir costos. Mediante pruebas previas de monitoreo de la concentración de oxígeno disuelto a diferentes flujos de aire en un reactor modelo similar a los reactores manejados, se determinó que con un flujo de aire de 2 mL/min se obtuvo una concentración de 0.6 mgO₂/L dentro del reactor. Las pruebas de actividad metanogénica con oxígeno, tuvieron la finalidad de evaluar las concentraciones de oxígeno a las cuales la actividad metanogénica no disminuyó notablemente. Las concentraciones de oxígeno seleccionadas fueron 0.6 mg/L inicialmente y 1 mg/L después de aumentar la concentración de compuestos tóxicos.

En la etapa 3, se operó un reactor con oxígeno (0.6 mg/L) y otro bajo condiciones anaerobias durante un periodo de 25 días, obteniéndose eficiencias de eliminación de la DQO de 70±1% en el reactor anaerobio y de 80±2% en el reactor con oxígeno, y las velocidades de eliminación difieren notablemente, ya que para el

reactor anaerobio fue de 0.036 mgDQO/L·d y de para el reactor con oxígeno fue de 0.22 mgDQO/L·d. Esta diferencia en las eficiencias y las velocidades de eliminación se debe a que la adición de aire favoreció la eliminación de los compuestos químicos. La producción de CH₄ en el reactor anaerobio se mantuvo en 0.18±0.02 L_{metano}/L_R, que representa un 60% del metano teórico esperado, los rendimientos de CH₄ y CO₂ permanecieron igual que la etapa 2. En el reactor con oxígeno hubo disminución de la producción de CH₄ a 0.14±0.04 L_{metano}/L_R, y los rendimientos de CH₄ y CO₂ se modificaron a 0.45 y 0.64 respectivamente. Esto explica el por qué de la disminución de la producción de CH₄, ya que probablemente la transformación parcial vía aerobia de algunos compuestos químicos da lugar a la formación de CO₂

Al final de la etapa 3, se evaluó la influencia del cosustrato (glucosa) en la biotransformación de los compuestos químicos. Esto con la finalidad de probar si la glucosa tenía una influencia importante, ya sea como un donador de electrones o generando aceptores de electrones, que posibilitaban el tratamiento en presencia de oxígeno. Sin embargo, se observó que la disminución de la concentración de ésta hasta 375 mgDQO/L, no afectaba notablemente la actividad metanogénica del inóculo, la cual fue de 0.47 gDQO/gSSV·d (Figura 3.8).

Al aumentar la concentración de compuestos químicos a 1125 mgDQO/L, en la etapa 4, se observó que existe un mayor efecto de la concentración de compuestos químicos sobre la eliminación global de éstos en los dos reactores. Las eficiencias de eliminación de la DQO disminuyeron a 47% en el reactor anaerobio y 66% en el reactor con oxígeno. Además, la producción de CH₄ en el reactor anaerobio disminuyó de 0.14 a 0.12 L_{metano}/L_R al final de esta etapa. En el reactor con oxígeno la producción de CH₄ fue igual que en la etapa anterior. Los rendimientos de CH₄ y CO₂ se no se modificaron en esta etapa, en los dos reactores.

En el reactor con oxígeno, esta disminución en la eficiencia de eliminación se debió a la falta de oxígeno para lograr la biotransformación de los compuestos químicos a intermediarios fácilmente biodegradados por digestión anaerobia, ya que la concentración de oxígeno utilizada hasta ese momento era menor a la concentración estequiométrica para lograr la oxidación completa a esa concentración de compuestos químicos. En el reactor anaerobio, se debió a inhibición del sistema por la presencia de altas concentraciones de los compuestos químicos, lo cual concuerda con lo reportado por Castilla, *et al.* (2001) y Araya, *et al.* (2000), sobre la inhibición de la actividad metanogénica a altas concentraciones de acrilatos y estireno.

Con base en la hipótesis de la falta de oxígeno para biotransformar completamente los compuestos químicos presentes, en la quinta etapa se aumentó la concentración de oxígeno alimentado a 1mg/L, que fue la mayor concentración que toleraron los lodos en las pruebas de actividad metanogénica con oxígeno manteniendo una actividad metanogénica cercana a 0.51 gDQO/gSSV·d (Figura 10.5). Se ha reportado que a concentraciones mayores de oxígeno disuelto hay inhibición drástica de la actividad metanogénica (Zitomer, *et al.*, 1998).

En la etapa 5, la eficiencia de eliminación de la DQO en el reactor con oxígeno se vió favorecida con la adición de una concentración mayor de oxígeno disuelto, ya que aumentó a 82%, con una velocidad de 0.07 mgDQO/L·d. El reactor anaerobio tuvo una disminución notable en la eliminación hasta 33%. La producción de CH₄ en el reactor con oxígeno se recuperó, llegando hasta 0.13 L_{metano}/L_R, aunque los rendimientos de CH₄ y CO₂ se modificaron a 0.4 y 0.6 respectivamente. La producción de CH₄ en el reactor anaerobio disminuyó notablemente a 0.095±0.01 L_{metano}/L_R y los rendimientos de CH₄ y CO₂ permanecieron igual.

En la etapa 5, con el aumento de la concentración de oxígeno se revirtió la disminución de la eficiencia de eliminación de la DQO y la producción de CH_4 , demostrando que se requirió de una concentración mayor de oxígeno. Sin embargo, hubo una mayor producción de CO_2 , por la biotransformación parcial de una mayor cantidad de compuestos químicos. En el reactor anaerobio, se agudizó aun más el efecto inhibitorio de la alta concentración de compuestos químicos. Kato, *et al.* (1997), atribuyen los problemas de inhibición causados por altas concentraciones de compuestos químicos sobre la digestión anaerobia, a la velocidad de hidrólisis muy baja en procesos anaerobios y a la falta de ciertas enzimas necesarias, por ejemplo isomerasas, para la biotransformación inicial de los compuestos químicos.

9.2. Eliminación de compuestos químicos

Los cambios en las condiciones de operación en los reactores se debieron principalmente a la variabilidad en la concentración y tipo de compuestos químicos en las aguas residuales. En todos los casos, la evaluación del proceso de eliminación se llevó a cabo en cinco etapas: 1) etapa de adaptación del inóculo a los compuestos químicos, 2) variación en la fuente de carbono alterna de acetato de sodio a glucosa y mantenimiento de una alimentación constante (1500 mgDQO/L) bajo condiciones anaerobias, 3) adición de aire con una concentración de 0.6 mg O_2 /L disuelto en un reactor, 4) aumento de la concentración de compuestos químicos a 1125 mgDQO/L, 5) aumento de la concentración a 1 mg O_2 /L. Dado que se trata de una residual real, se puede apreciar la variabilidad en la concentración de los compuestos químicos en la alimentación (Tabla 8.1).

9.2.1. Acetato de vinilo

La ruta de eliminación de acetato de vinilo puede ser vía hidrólisis (anaerobia) o vía oxidativa (aerobia), donde éste puede ser transformado a acetato y etanol, o simplemente a acetato (Chou, *et al.*, 1979; Stuckey, *et al.*, 1980); en cualquiera de los dos casos se forman intermediarios que pueden ser utilizados como sustrato en la metanogénesis.

En la Figura 9.3, se observa que en la primera etapa hubo eliminación de este compuesto, pero de forma irregular debido a la adaptación de los lodos al agua residual. Con el primer lote de agua residual, al inicio de la primera etapa, se obtuvo una eficiencia de eliminación de $19.8 \pm 2\%$ en los dos reactores durante 40 días, la cuál es baja debido al proceso de adaptación metabólica a este compuesto; con el segundo lote se obtuvo una mejor eficiencia de eliminación de $39.2 \pm 1\%$ por un periodo de 30 días, al final de la primera etapa.

La reinoculación de los reactores y la modificación de la fuente de carbono alterna favorecieron la eliminación de este compuesto, ya que al inicio de la etapa 1, la eficiencia de eliminación fue de $45 \pm 3\%$, en el siguiente lote se observa que no hubo presencia de AV. El periodo tan prolongado sin AV en el agua residual provocó disminución notable de su eficiencia de eliminación la cual fue de $20 \pm 3\%$, con otro lote al final de esta etapa.

En la etapa 3, con el mismo lote de agua residual el reactor anaerobio se mantuvo con la misma eficiencia de eliminación que al final de la segunda etapa con una velocidad de consumo de $0.09 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$. En el otro reactor la adición de oxígeno aumentó la eficiencia de eliminación a $37 \pm 3\%$ y la velocidad de consumo fue notablemente mayor que con el otro reactor ($0.8 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$). Esto indicó que el AV pudo ser hidrolizado a una velocidad mayor en presencia de oxígeno.

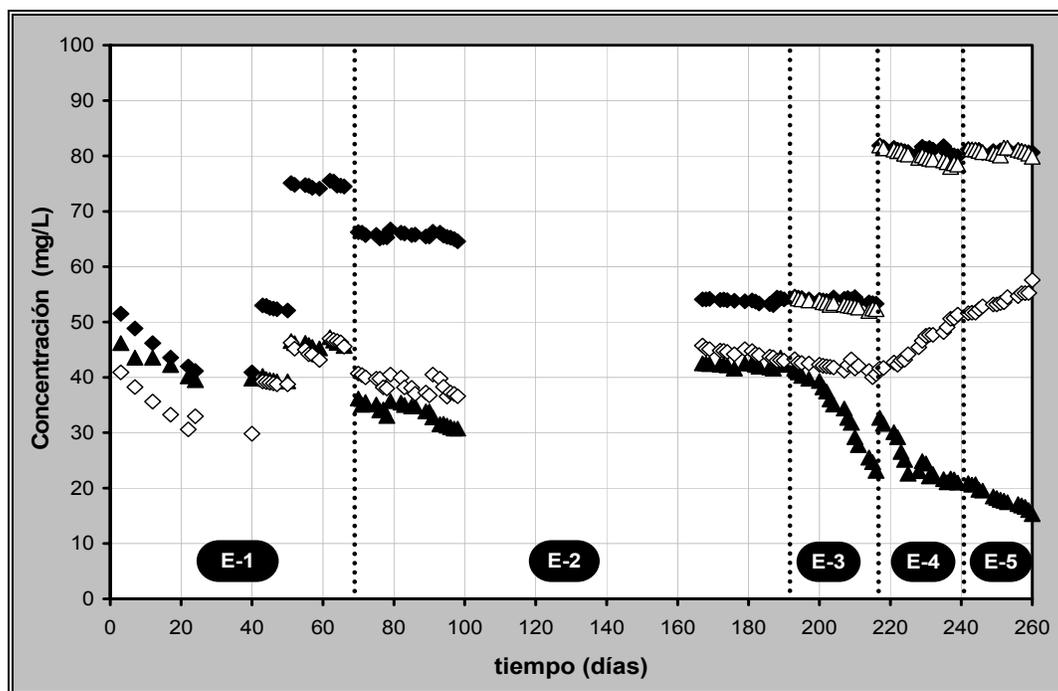


Figura 9.3. Eliminación de acetato de vinilo en reactores en continuo. Influyente (◆), influente con aire (Δ), efluente de reactor anaerobio (◇) y efluente de reactor con oxígeno (▲).

En la etapa 4, el aumento de la concentración de compuestos químicos, y la modificación del lote de agua residual, provocó la inhibición de la eliminación del AV. En el reactor con oxígeno, se observó una pequeña desestabilización al inicio de esta etapa, sin embargo al final se alcanzó una eficiencia de eliminación de $72 \pm 5\%$, pero la velocidad de consumo disminuyó en un 50%. En la última etapa, en el reactor anaerobio el efecto de las altas concentraciones de este compuesto provocaron problemas de inhibición en la eliminación de éste, disminuyendo su eficiencia a $34 \pm 2\%$. En el reactor con oxígeno, la eficiencia de eliminación llegó hasta $80 \pm 2\%$, pero la velocidad de consumo disminuyó aun más hasta $0.28 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$, esto provocó que no se lograra la eliminación total del AV al final de este experimento.

Se ha reportado que la eliminación biológica del acetato de vinilo puede ser llevada a cabo bajo ambas condiciones, anaerobias o aerobias, sin embargo está es más rápida bajo condiciones aerobias (Nieder, *et al.*, 1990). En este experimento se demuestra que la presencia de oxígeno en un reactor anaerobio favorece la eliminación de AV a altas concentraciones (80 mg/L).

9.2.2. Metil acrilato

La ruta de eliminación del metil acrilato, ha sido propuesta como una transformación hidrolítica a ácido acrílico y metanol bajo condiciones anaerobias (Castilla, *et al.*, 2001), donde los productos de la hidrólisis pueden ser utilizados como sustrato en la metanogénesis.

En la Figura 9.4, se observa que en la primera etapa con los dos primeros lotes de agua residual no hay eliminación de metil acrilato, debido a que no ha habido adaptación metabólica del lodo, Dangcong, *et al.* (1994), reportaron que la exposición de un lodo directa a un éster del ácido acrílico provoca inhibición al inicio. Sin embargo, al inicio de la etapa 2 comienza la eliminación de este compuesto, con una eficiencia de $26\pm 2\%$ en un reactor y de $38\pm 4\%$ en el otro. Al cambiar el lote de agua residual se observa un aumento gradual en la eliminación de este compuesto llegando a $30\pm 10\%$ en un reactor y de $40\pm 8\%$ en el otro, sin embargo hay inestabilidad en la eliminación en los dos reactores. Al final de esta etapa con otro lote se observa una mayor estabilidad entre los dos reactores alcanzando una eficiencia de eliminación de $50\pm 3\%$.

Con este mismo lote en la etapa 3, el reactor anaerobio mantuvo la misma eficiencia, pero en el reactor con oxígeno alcanzó una eficiencia de eliminación de $67\pm 6\%$, favoreciéndose la eliminación de este compuesto por el oxígeno adicionado. También las velocidades difieren notablemente, ya que para el reactor anaerobio fue de $0.15 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$ y para el reactor con oxígeno fue de $0.95 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$.

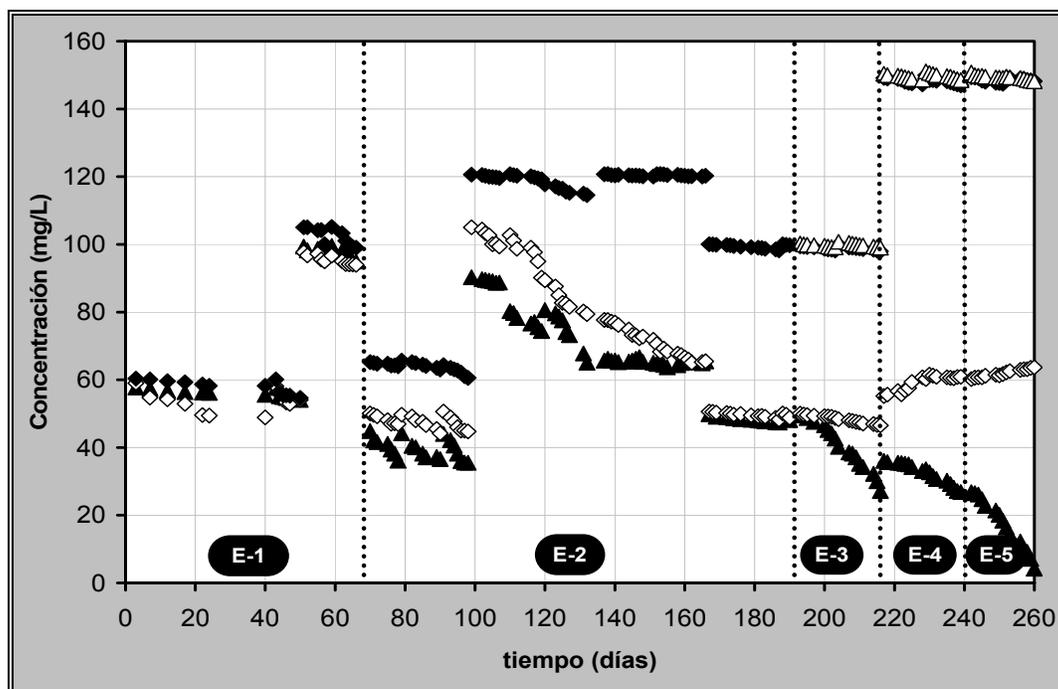


Figura 9.4. Eliminación de metil acrilato en reactores en continuo. Influyente (◆), influente con aire (▲), efluente de reactor anaerobio (◇) y efluente de reactor con oxígeno (▲).

Al aumentar la concentración de compuestos químicos en la etapa 4, la diferencia en las eficiencias de eliminación es aun mayor. Una eficiencia en el reactor anaerobio de $59 \pm 2\%$, y en el reactor con oxígeno de $78 \pm 2\%$, pero en el reactor anaerobio comienza a presentarse inhibición en la eliminación de este compuesto y en el reactor con oxígeno la velocidad de consumo disminuyó a $0.43 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$. En la etapa 5, el reactor anaerobio mantiene la misma eficiencia y en el reactor con oxígeno, con el aumento de la concentración de $1 \text{ mgO}_2/\text{L}$, se logro la eliminación casi en su totalidad (97.2%) del metil acrilato al final de este experimento, a una velocidad de consumo de $1.22 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$.

Hasta el momento no se tienen reportes de la influencia del oxígeno en la eliminación del metil acrilato. Posiblemente provoca aumento de la velocidad de hidrólisis de la molécula, ya que el punto crítico de la eliminación del metil acrilato es la hidrólisis inicial de la molécula (Dañillos, *et al.*, 1988).

9.2.3. Butil acrilato

Una posible ruta de eliminación del butil acrilato, es la biotransformación a ácido acrílico y butanol bajo condiciones anaerobias (Castilla, *et al.*, 2001). Esta ruta es similar para todos los ésteres del ácido acrílico y consta de una hidrólisis. Sin embargo, en este caso la eliminación del butanol vía anaerobia es más compleja, ya que a medida que aumenta la cadena alifática del éster del ácido acrílico, se obtiene un alcohol de mayor peso molecular que requiere reacciones más complejas y con más etapas para ser llevado hasta un Intermediario que pueda ser utilizado en la metanogénesis (Eichler & Ashink, 1985).

En la Figura 9.5, se observa que en los primeros 40 días de operación de los reactores una eficiencia de eliminación del $18\pm 3\%$ en los dos reactores. En este caso la baja eficiencia es debido a la adaptación de los lodos; ya que en los últimos 30 días con otro lote de agua residual, comienza a presentarse inestabilidad en la eliminación en uno de los reactores presentando eficiencias de $15\pm 2\%$ y $29\pm 5\%$ respectivamente. Al iniciar la etapa 2, la reinoculación y la modificación de la fuente de carbono favorecieron la estabilidad de los reactores, no así la eficiencia de eliminación que fue de $18\pm 5\%$ para ambos reactores. Con el cambio de lote durante 60 días se observa que la eliminación del BA se mantiene constante, con una eficiencia de eliminación de $26\pm 1\%$ en un reactor y de $31\pm 2\%$ en el otro; pero al modificar el lote de agua al final de esta etapa (30 días) esta eficiencia disminuyó a $20\pm 2\%$ en los dos reactores.

En la etapa 3, el reactor anaerobio mantuvo la misma eficiencia de eliminación, sin embargo el reactor con $0.6 \text{ mgO}_2/\text{L}$ alcanzó una eficiencia de eliminación de $32\pm 8\%$, con una velocidad de consumo de $0.75 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$. Al aumentar la concentración de compuestos químicos no hubo desestabilización de los reactores y se alcanzó una eficiencia de $57\pm 5\%$ en ambos, sin embargo las velocidades de consumo fueron diferentes siendo de 0.67 para el reactor anaerobio y de 0.2 para

el reactor con oxígeno. El reactor anaerobio alcanzó una eficiencia de eliminación de $63 \pm 1\%$ a una velocidad de $0.13 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$, en la etapa 5. Con la adición de $1 \text{ mgO}_2/\text{L}$ en el otro reactor se logró la eliminación del BA casi en su totalidad (89.2%) y la velocidad de consumo aumentó notablemente hasta $1.22 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$.

Al igual que en el caso del MA, no se tienen reportes de la influencia del oxígeno en la eliminación de este compuesto, aunque su hidrólisis se vea favorecida por la adición de oxígeno.

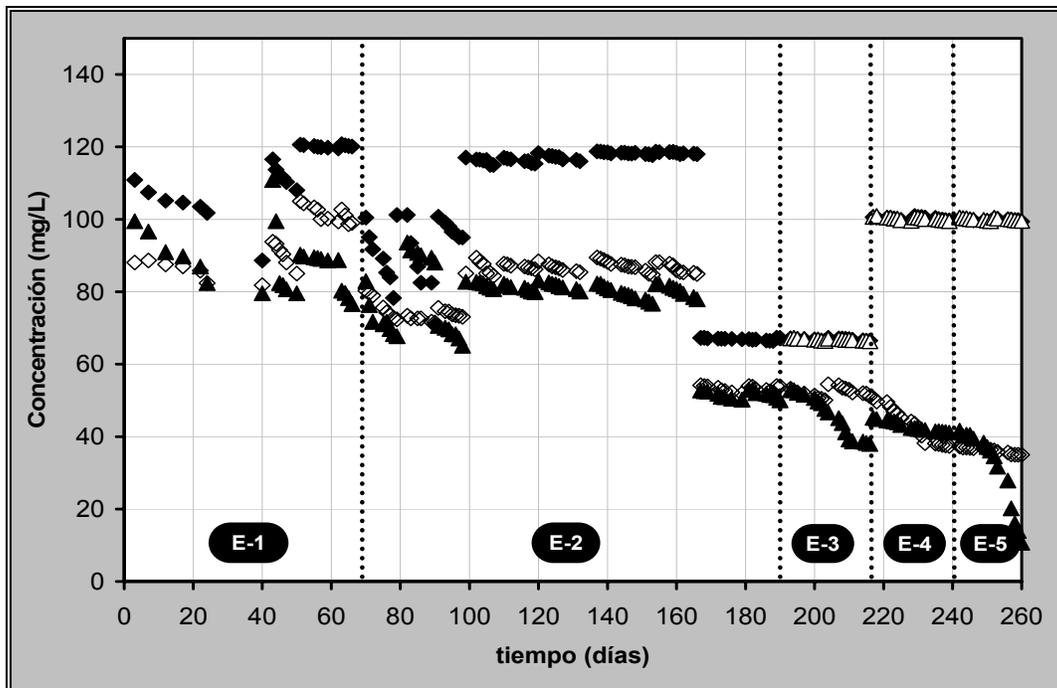


Figura 9.5. Eliminación de butil acrilato en reactores en continuo. Influyente (◆), influente con aire (Δ), efluente de reactor anaerobio (◇) y efluente de reactor con oxígeno (▲).

9.2.4. Acrilato

La ruta de eliminación del ácido acrílico puede llevarse a cabo bajo condiciones aerobias o anaerobias. En condiciones aerobias puede ser metabolizado formando etanol y CO₂, y en condiciones anaerobias por bacterias fermentativas formado metanol y acetato. Estos intermediarios pueden ser fácilmente biodegradados por digestión anaerobia. (Hansen, *et al.*, 1988).

En la Figura 9.6, se observa que en la primera etapa y con el primer lote de agua residual no hay eliminación de AA, ya que el lodo se está adaptando a los compuestos químicos. Con el segundo lote se tiene un aumento significativo en la eficiencia de eliminación, la cual es de 30±4% en un reactor y de 40±2 en el otro, la variación en las eficiencias de eliminación entre reactores se debe a las características del lodo.

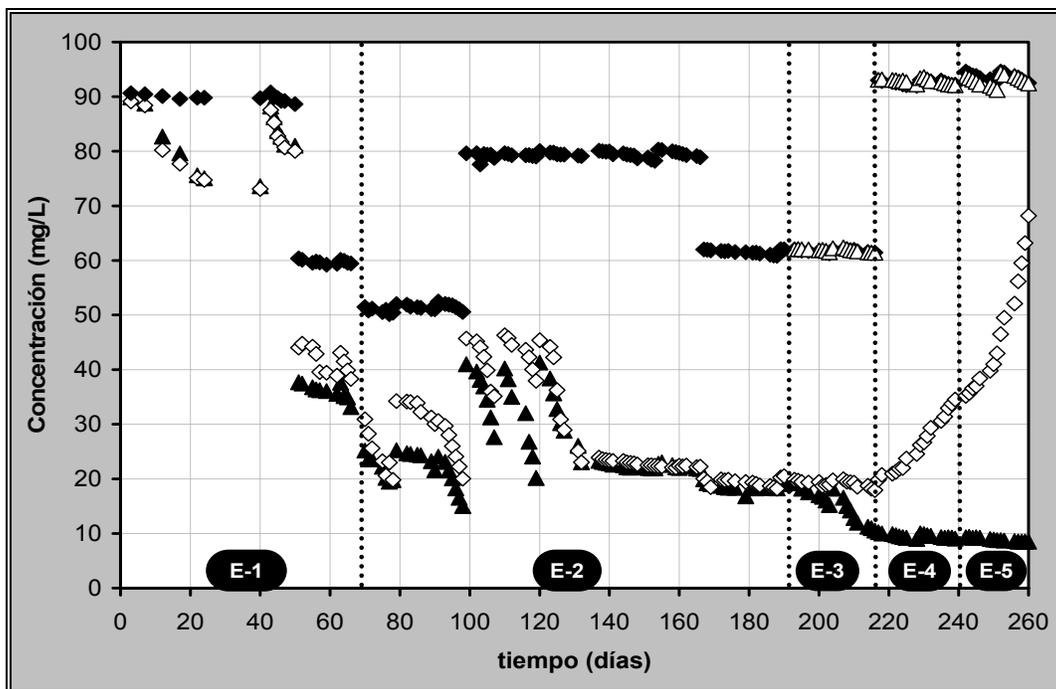


Figura 9.6. Eliminación de ácido acrílico en reactores en continuo. Influyente (◆), influente con aire (Δ), efluente de reactor anaerobio (◇) y efluente de reactor con oxígeno (▲).

En la etapa 2, con la reinoculación y la modificación de la fuente alterna de carbono, comienza a observarse estabilidad entre los reactores, pero dado que la presencia del AA es producto también de la biotransformación de sus ésteres, el inicio de la operación de los reactores presenta una gran variación en las eficiencias de eliminación. Al inicio de esta etapa con el tercer lote, la inestabilidad de los reactores es evidente, teniéndose eficiencias de eliminación de $46\pm 9\%$ en un reactor y de $57\pm 5\%$ en el otro. Con el cuarto lote de agua residual, al final, se alcanza el estado estacionario en los últimos 35 días de esta etapa, obteniéndose una eficiencia de eliminación de $65\pm 9\%$ en los dos reactores. Al final de la etapa 2 se observa que la eliminación del AA en los dos reactores bajo condiciones anaerobias es estable, obteniéndose una eficiencia de eliminación de $69\pm 3\%$ en los dos reactores.

En la etapa 3, con el mismo lote, el reactor anaerobio y el reactor con oxígeno mantuvieron la misma eficiencia de eliminación, la cual aumentó notablemente hasta $81\pm 4\%$. Sin embargo, las velocidades de consumo fueron notablemente diferentes, ya que para el reactor anaerobio fue de $0.05 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$ y para el reactor con oxígeno fue de $0.37 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$.

Con el aumento de la concentración de compuestos químicos, en la etapa 4, en el reactor anaerobio se observa una disminución significativa de la eficiencia de eliminación que decayó hasta 62% al final de la etapa, esta disminución y la baja velocidad de consumo, indicaron la inhibición que ocurrió por la alta concentración de AA. El reactor con oxígeno tuvo un aumento de la eficiencia a $89\pm 1\%$, aún con el aumento de la concentración de AA, pero la velocidad de consumo disminuyó en un 90% . En la etapa 5, en el reactor anaerobio la eficiencia disminuyó hasta un 26% al final de esta etapa. Se ha reportado que la acumulación del ácido acrílico causa inhibición de la metanogénesis (Araya, *et al.*, 1999). En el reactor con oxígeno se mantuvo la misma eficiencia de eliminación hasta el final del experimento, y disminuyó la velocidad de consumo aún más.

9.2.5. Estireno

Sobre la ruta de eliminación del estireno se tiene reportes que éste puede ser biotransformado por digestión anaerobia, sin embargo bajo condiciones aerobias éste es oxidado a ácido fenilacético que es fácilmente biodegradado por digestión anaerobia (O'Connor, *et al.*, 1995; O'Connor, *et al.*, 1996).

En la Figura 9.7, se observa que en las dos primeras etapas y con diferentes lotes de agua residual bajo condiciones anaerobias no hubo eliminación de estireno en los dos reactores, ya que se ha reportado que la presencia de altas concentraciones de estireno inhibe su eliminación, y los microorganismos anaerobios optan por la biotransformación de otros compuestos más fácilmente biodegradables (Grbić-Galić, *et al.*, 1990).

En la etapa 3, el reactor anaerobio permanece con inhibición de la biotransformación del ES, pero en el reactor con oxígeno, se alcanza una eficiencia de eliminación de $49\pm 5\%$, a una velocidad de consumo de $2.13 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$. Con el aumento de concentración de ES en la etapa 4, en el reactor con oxígeno se promovió un aumento en la eficiencia de eliminación, la cual aumentó hasta $63\pm 1\%$ al final de esta etapa, pero la velocidad de consumo se mantuvo igual. La adición de $1 \text{ mgO}_2/\text{L}$ en el reactor favoreció la eliminación del ES, alcanzándose su eliminación completa al final del experimento, y también aumentó la velocidad de consumo a $2.34 \text{ mg/L}\cdot\text{d}$. Durante todo el experimento en el reactor anaerobio no hubo eliminación del estireno.

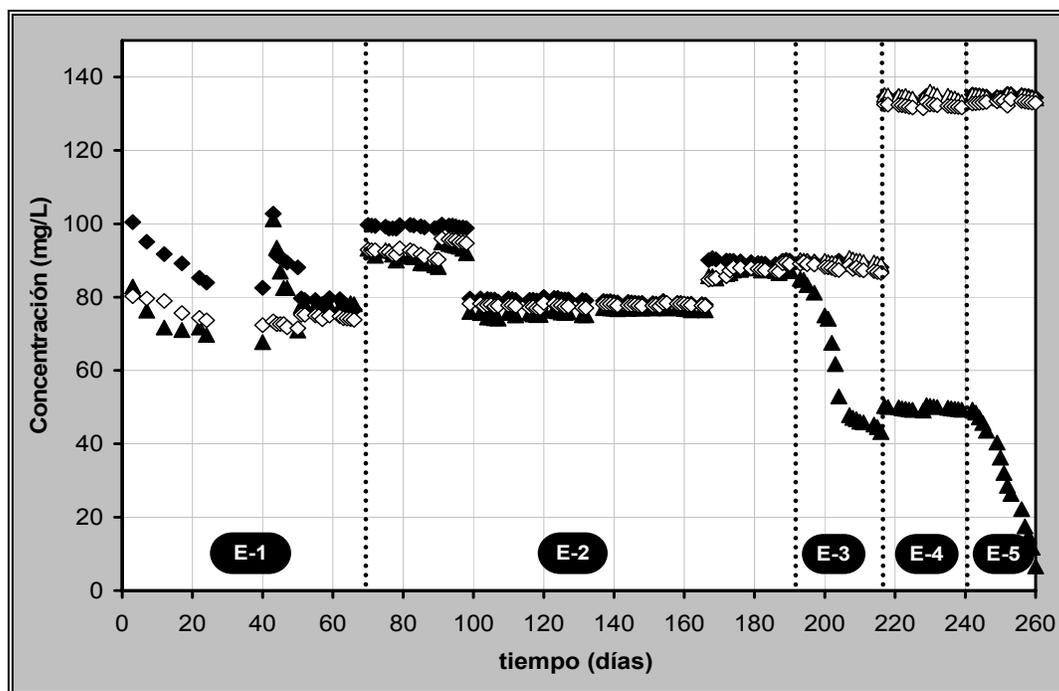


Figura 9.7. Eliminación de estireno en reactores en continuo. Influyente (◆), influente con aire (Δ), efluente de reactor anaerobio (◇) y efluente de reactor con oxígeno (▲).

En base a los reportes sobre la eliminación del estireno y a los resultados obtenidos, se demuestra que el estireno requiere de una serie de reacciones de oxidación (bajo condiciones aerobias) para poder ser mineralizado completamente (Panke, *et al.*, 1998). La ruta de eliminación del estireno bajo condiciones anaerobias requiere de una serie de reacciones de oxido-reducción muy complejas para llevarlo hasta acetato (Grbić-Galić, *et al.*, 1990), pero en un agua residual industrial al ser uno de los compuestos químicos que componen este tipo de aguas imposibilita aún más su tratamiento por digestión anaerobia.

Durante todo el experimento también se evaluaron pH y alcalinidad en el efluente de los reactores, donde se observó que ninguno de estos dos parámetros variaron significativamente, ni por el tipo de aguas residuales ni por la adición de oxígeno.

10. PRUEBAS EN LOTE

10.1. Actividad metanogénica

Esta prueba se realizó para evaluar el cambio de inóculo en los reactores, debido a la baja eliminación que se presentó en la primera etapa el inóculo. Por lo tanto, al finalizar la etapa 1 en la operación de los reactores en continuo, se realizó la comparación entre dos inóculos tomando en cuenta la actividad metanogénica con glucosa, con acetato y con agua residual. En la Figura 3.8, se muestra la comparación entre el lodo adaptado a los compuestos químicos y un lodo granular. Hubo una mayor producción de CH_4 a partir de glucosa, a diferencia de la producción con los otros sustratos, por lo que esto fue de gran importancia en la decisión de cambiar la fuente de carbono alterna por glucosa en los reactores en continuo, además de ser un sustrato fácilmente asimilable que genera gran cantidad de poder reductor e intermediarios que pueden ser utilizados como aceptores de electrones. Sin embargo, en el caso del agua residual se puede apreciar que la producción de CH_4 es similar para los dos inóculos.

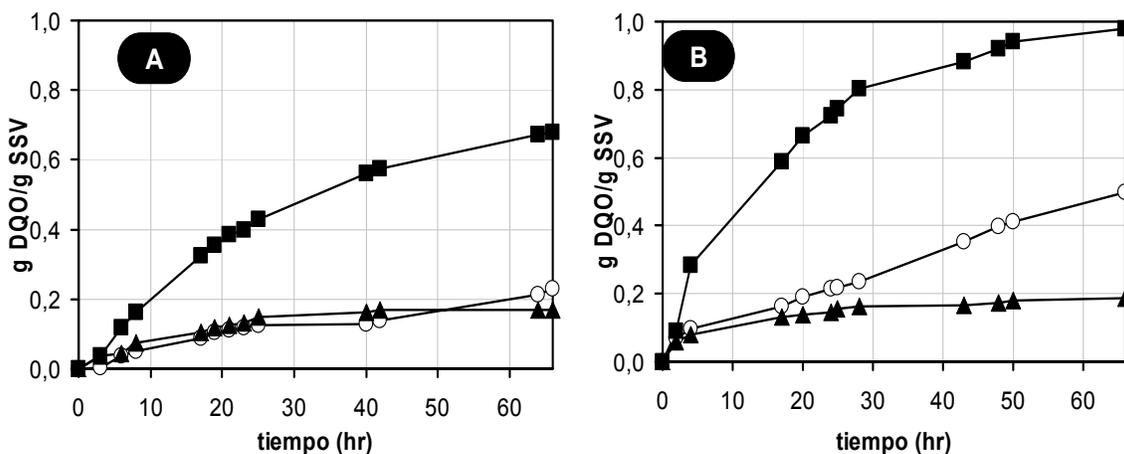


Figura 10.1. Actividad metanogénica de dos inóculos diferentes: A) Lodo adaptado a compuestos químicos, y B) Lodo granular. Glucosa como sustrato (■), Acetato de sodio como sustrato (○) y agua residual como sustrato (▲).

Se ha reportado que la utilización de un inóculo adaptado previamente a la presencia de ciertos compuestos químicos es un prerrequisito para el tratamiento de este tipo de compuestos (Dangcong, *et al.*, 1994). También se ha reportado que para la implementación de reactores con oxígeno, es muy importante contar con lodo granular que favorezca la formación de estratos de microorganismos (Kato, *et al.*, 1997).

En la Figura 10.1, se observan las diferencias en las actividades específicas: actividad metanogénica con glucosa (AMG), la actividad metanogénica acetoclástica (AMA) y la actividad con el agua residual (AMR), para cada inóculo, mostrando que la AMG y la AMA son significativamente diferentes y mucho mayores para el segundo inóculo que con glucosa fue de 0.75 gDQO/gSSV·d y con acetato de sodio de 0.58 gDQO/gSSV·d, que son muy cercanas a las reportadas como actividades adecuadas para un lodo anaerobio, 0.887 g DQO/g SSV·d (Jawed, *et al.*, 1999) y 0.63 g DQO/g SSV·d (Celis, *et al.*, 2004), respectivamente.

En el caso AMR, también hubo una diferencia significativa, ya que el segundo inóculo tuvo una AMR mucho mayor y cercana a la reportada por Araya, *et al.* (1998), que fue de 0.47 gDQO/gSSV·d.

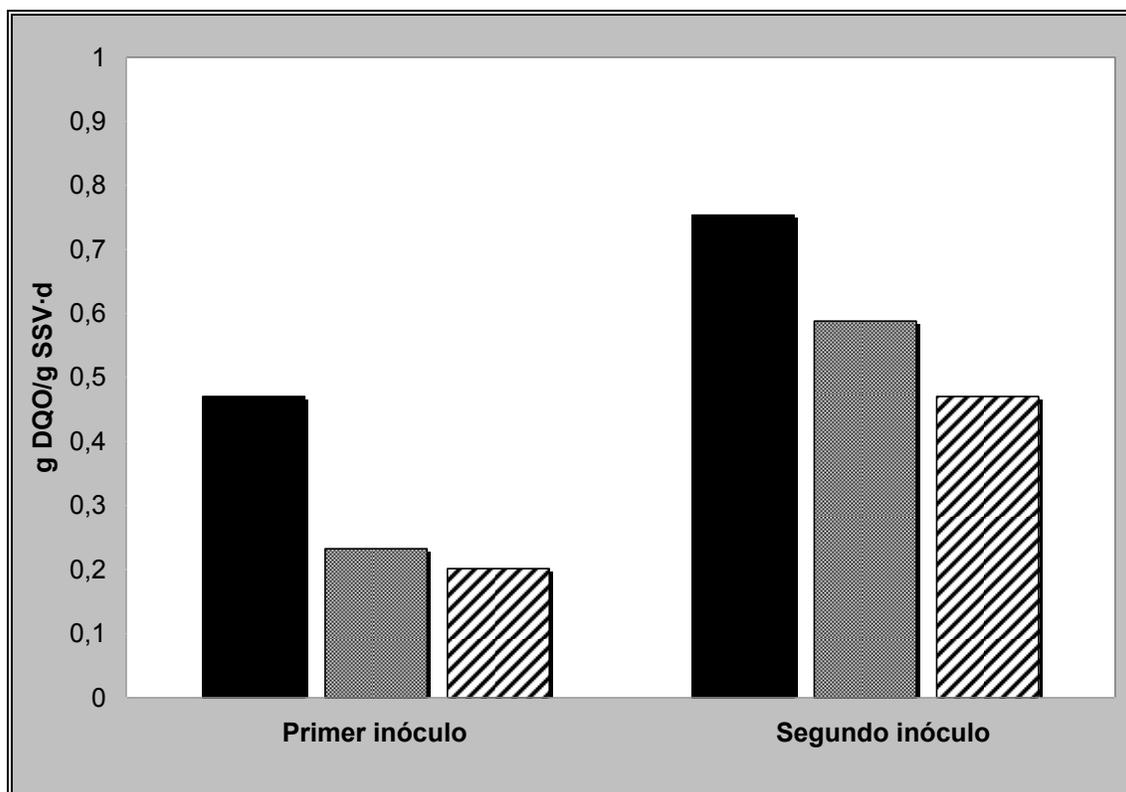


Figura 10.2. Comparación de inóculos: lodo adaptado a compuestos químicos (primer inóculo) y lodo granular (segundo inóculo). Actividad metanogénica total (■), Actividad metanogénica acetoclástica (▒) y biodegradabilidad (▨).

Sin embargo, aunque el segundo inóculo tuvo actividades metanogénicas mayores con los tres diferentes sustratos, el primer inóculo fue previamente adaptado a los compuestos químicos, por lo cual se optó por realizar una mezcla de los dos inóculo y adicionarlos a los reactores antes de iniciar la segunda etapa de operación de éstos para continuar con el tratamiento en continuo.

10.2. Pruebas abióticas en aguas residuales

Estas pruebas se realizaron junto con las pruebas de actividad metanogénica con aire, con la finalidad de evaluar una posible volatilización de los compuestos químicos. En la Figura 10.3 se observa la variación de la

concentración de los compuestos químicos después de 120 días de incubación bajo las mismas condiciones de operación de los reactores en continuo. En ninguna de las tres pruebas abióticas: anaerobia, con oxígeno o con aire se observa una volatilidad significativa de estos compuestos.

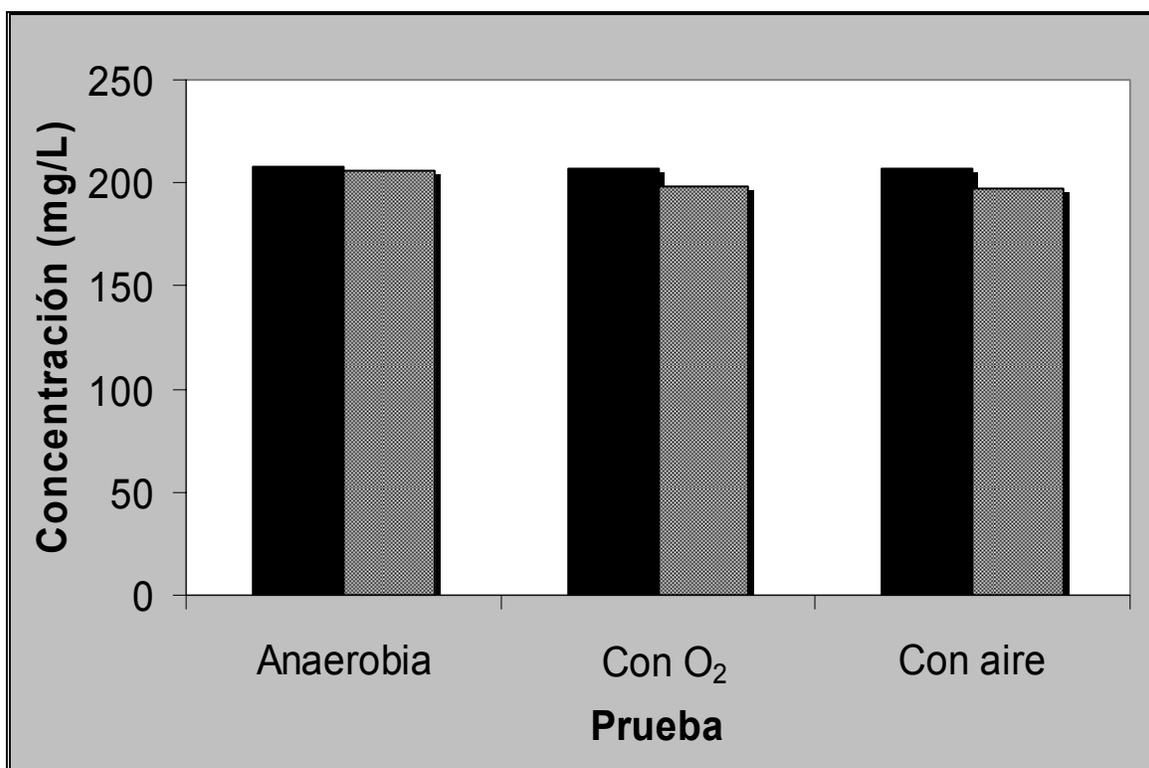


Figura 10.3. Prueba abiótica bajo diferentes condiciones. Concentración inicial de compuestos químicos (■), concentración final de compuestos químicos (▨).

Este estudio demostró que es posible llevar a cabo el tratamiento de las aguas residuales de resinas poliméricas con reactores anaerobios con aire, ya que a pesar de adicionar bajas concentraciones de éste en la alimentación, no se observaron procesos de volatilización de los compuestos químicos.

10.3. Efecto del oxígeno en la metanogénesis

Mediante pruebas de biodegradabilidad se evaluó el efecto de la adición de diferentes concentraciones de aire y oxígeno en la eficiencia global de eliminación de DQO y en la producción de metano en las diferentes pruebas. Los primeros resultados obtenidos, demostraron que en lugar de la utilización de oxígeno puro en la alimentación se pudo utilizar aire para reducir los costos de tratamiento como una posible aplicación de este sistema a nivel industrial. Por lo que en este apartado solo se muestran los datos de las pruebas con aire. En la Tabla 10.1, se observa que con la adición de aire que corresponde a 0.5 y 1 mgO₂ disuelto/L, no se observó una variación significativa en la producción de CH₄, como se puede observar en las eficiencias, y la actividad metanogénica no disminuyó notablemente comparándola con la obtenida bajo condiciones anaerobias. Por lo que se decidió trabajar con estas concentraciones de oxígeno. Sin embargo, a medida que aumentó la concentración de oxígeno disuelto disminuyó la producción de CH₄. Coincidiendo con Kato, *et al.* (1997), ya que la adición de concentraciones de oxígeno mayores a 1mg/L en lodos metanogénicos granulares afecta la producción de CH₄.

Tabla 10.1. Actividad metanogénica y eficiencia de eliminación de la DQO en pruebas con oxígeno.

Muestra	Actividad metanogénica (g DQO/g SSV·día)	Eficiencia %
Anaerobio c/g	0,5124	93,09
Anaerobio s/g	0,4200	84,28
C = 0.5	0,4848	88,02
C = 1	0,4752	69,53
C = 2	0,2592	65,34
C = 3	0,1992	57,00
C = 4	0,1584	58,22
C = 5	0,1512	50,96
C = 6	0,1056	37,52

En la Figura 10.4, se corrobora el efecto causado por el aumento de la concentración de los compuestos químicos en la actividad metanogénica del inóculo. Estas pruebas se realizaron con un lote de agua residual que no contenía acetato de vinilo en su composición.

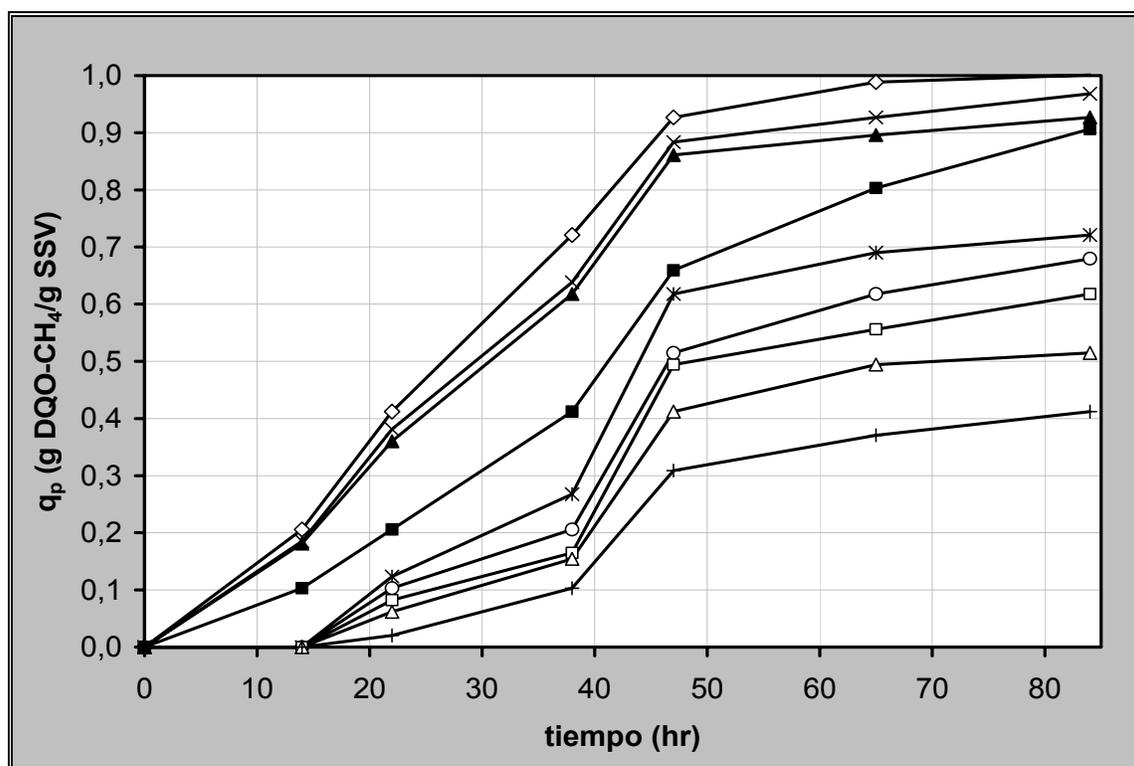


Figura 10.4. Producción de CH₄ a diferentes concentraciones de oxígeno disuelto. Anaerobio con glucosa (◇), anaerobio sin glucosa, (■) con 0.5 mgO₂/L (×), con 1.0 mgO₂/L (▲), con 2.0 mgO₂/L (*), con 3.0 mgO₂/L (o), con 4.0 mgO₂/L (□), con 5.0 mgO₂/L (Δ) y con 6.0 mgO₂/L (+).

En la Figura 10.5, se muestra el seguimiento de los compuestos químicos durante la prueba, observando que todas las pruebas donde se adicionó oxígeno hubo eliminación completa de los compuestos químicos presentes, aún en las pruebas con concentraciones mayores que 1mg/L. Las velocidades de consumo no variaron en la pruebas con oxígeno las cuales fueron de: 4.0 mg/L·d para el MA, 3.0 mg/L·d para el para el ES, 2.2 mg/L·d para el BA y de 3.1 mg/L·d para el AA.

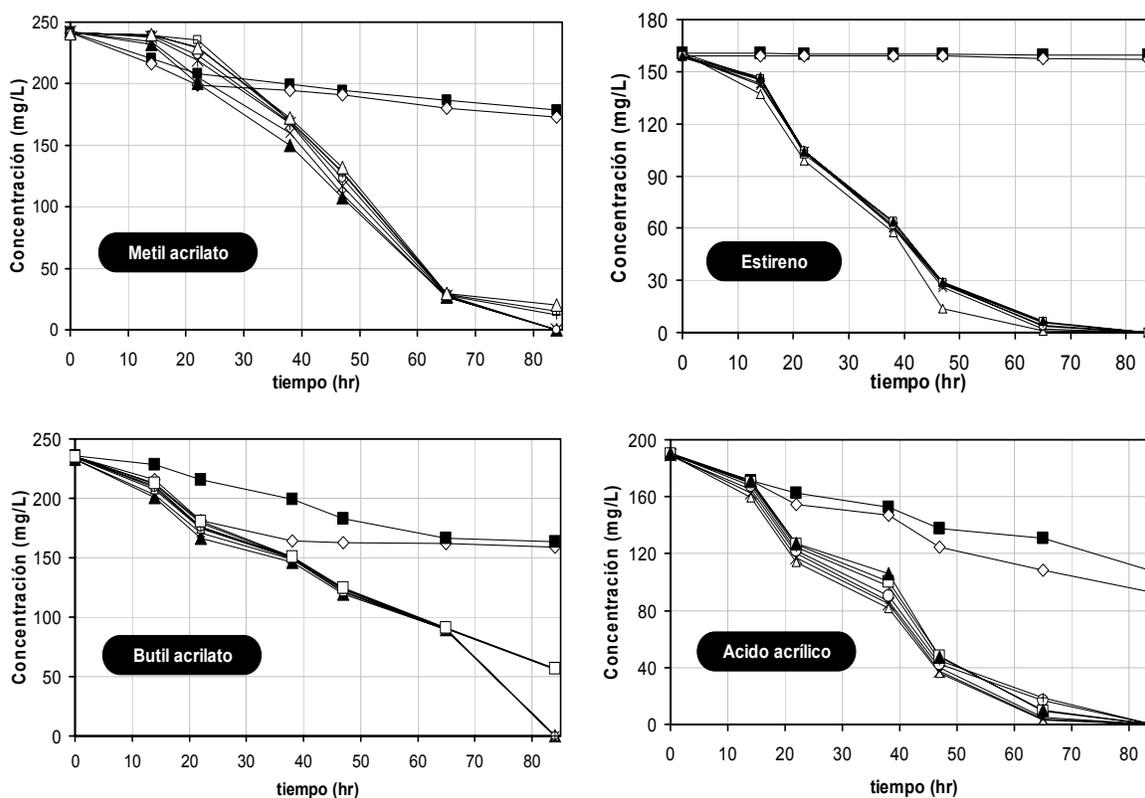


Figura 10.5. Eliminación de compuestos químicos a diferentes concentraciones de oxígeno disuelto. Anaerobio con glucosa (◇), anaerobio sin glucosa (■), con 0.5 mgO₂/L (×), con 1.0 mgO₂/L (▲), con 2.0 mgO₂/L (*), con 3.0 mgO₂/L (o), con 4.0 mgO₂/L (□), con 5.0 mgO₂/L (Δ) y con 6.0 mgO₂/L (+).

10.4. Efecto de la concentración de los compuestos químicos en presencia de oxígeno en la metanogénesis

Mediante estas pruebas se evaluó el efecto combinado del cosustrato y el oxígeno (0.6 mg/L). En la Figura 10.6 se muestra la actividad metanogénica con diferentes concentraciones de glucosa, observándose que la producción de CH₄ disminuyó por el aumento de la concentración de compuestos químicos, ya que a medida que aumentó la concentración de compuestos químicos se requirió una mayor concentración de oxígeno para poder biotransformarlos. La prueba anaerobia con 1500 mgDQO/L de glucosa, muestra que por la presencia de

oxígeno la producción de CH₄ se inhibe a partir de las 55 horas, mostrando que también el oxígeno provocó problemas de inhibición.

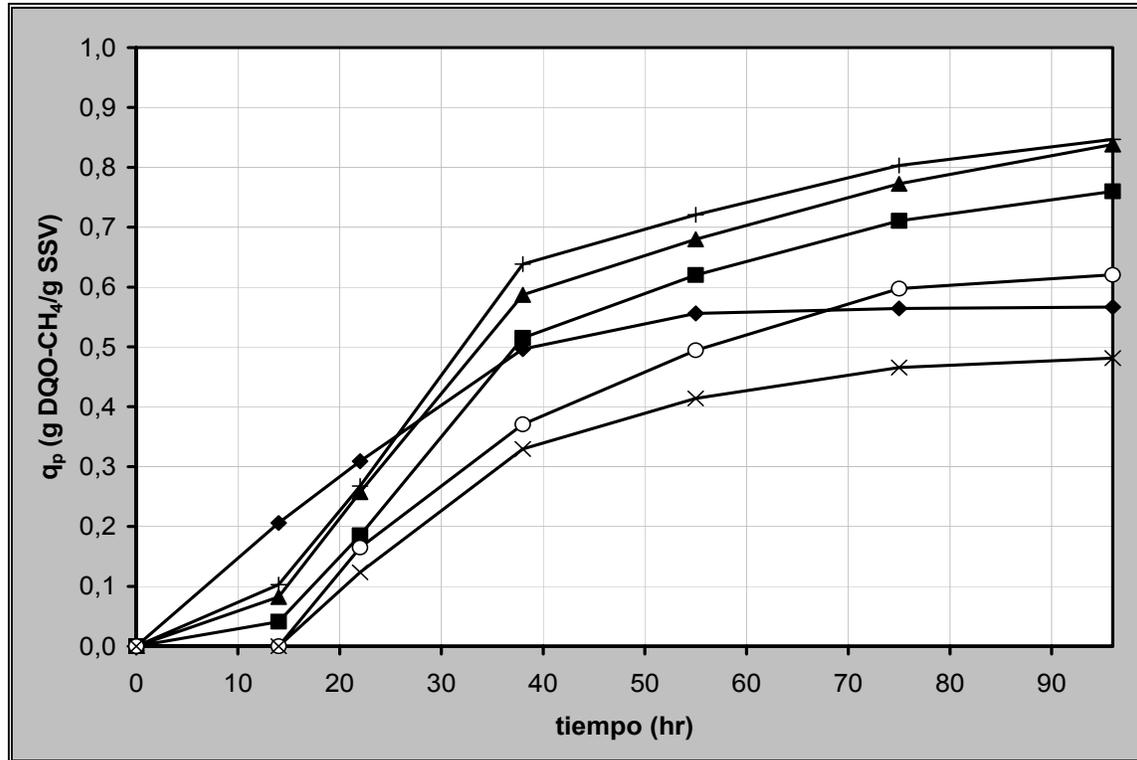


Figura 10.6. Producción de CH₄ a diferentes concentraciones de glucosa. Anaerobio con 1500 mgDQO/L (◆), Con 750 mgDQO/L (+), con 500 mgDQO/L (▲), con 375 mgDQO/L (■), con 300 mgDQO/L (○) y con agua residual únicamente (×).

En la Figura 10.7, se muestra el efecto de la glucosa en la actividad metanogénica del lodo, donde se observa que la actividad metanogénica hasta una concentración de compuestos químicos de 375 mgDQO/L no fue significativamente modificada. Demostrando que con la adición de oxígeno es posible tratar altas concentraciones de compuestos químicos, y el cosustrato no influye notablemente en la eliminación de los compuestos químicos. Sin embargo se debe estudiar más a fondo su papel en los reactores con oxígeno, pero la eliminación total de éste de la alimentación no se ha evaluado aún.

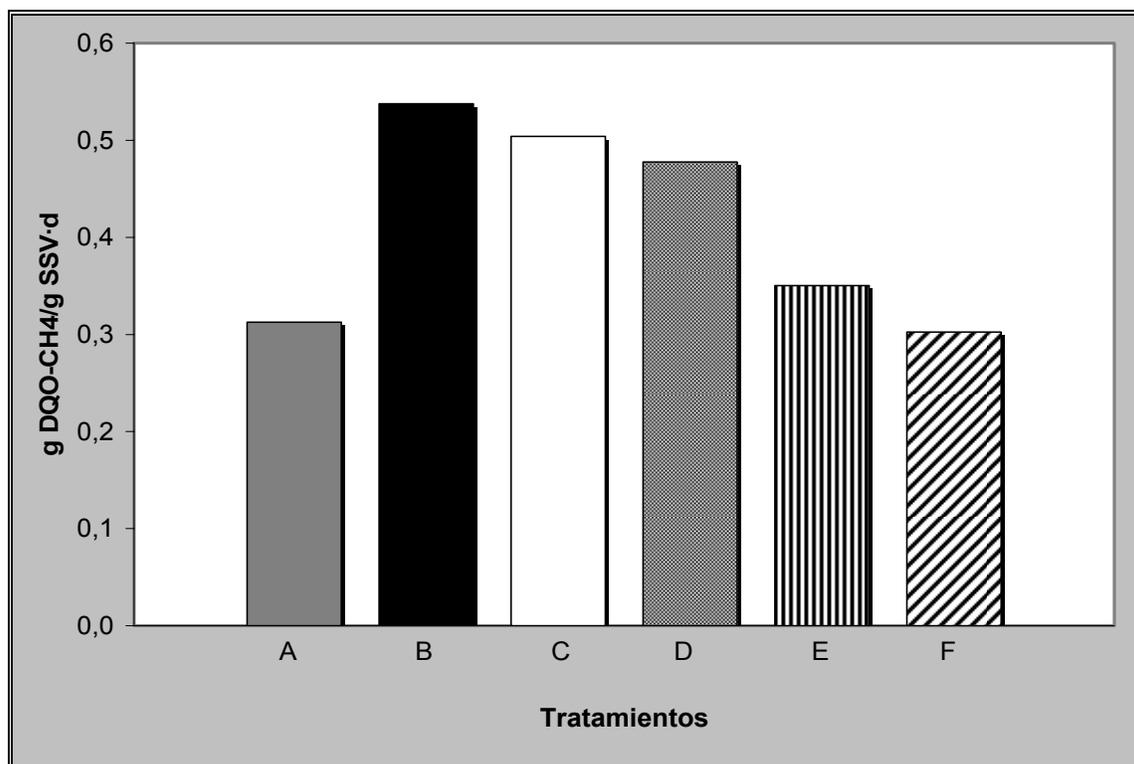


Figura 10.7. Prueba de eliminación de compuesto químicos con glucosa en presencia de oxígeno. A) Con 1500 mgDQO/L (□), B) Con 750 mgDQO/L (■), C) Con 500 mgDQO/L (□), D) Con 375 mgDQO/L (■), E) Con 300 mgDQO/L (▨) y F) Con agua residual únicamente (▩).

En la Figura 10.8, se muestra la eliminación de compuestos químicos, donde se observó que a una concentración de 750 mgDQO/L de compuestos químicos, se alcanza la eliminación completa de todos estos compuestos y a medida que aumentó la concentración de estos compuestos las velocidades de consumo variaron. Las velocidades de consumo aumentaron para el MA de 0.48 a 1.15 mg/L·d y para el AV de de 0.28 a 0.40 mg/L·d. Estas disminuyeron para el BA de 0.54 a 0.32 mg/L·d y para el AA de 1.36 a 0.86 mg/L·d. En el caso del ES la velocidad de consumo no varió significativamente. La eficiencia global de eliminación disminuyó de 80 a 46 % en promedio.

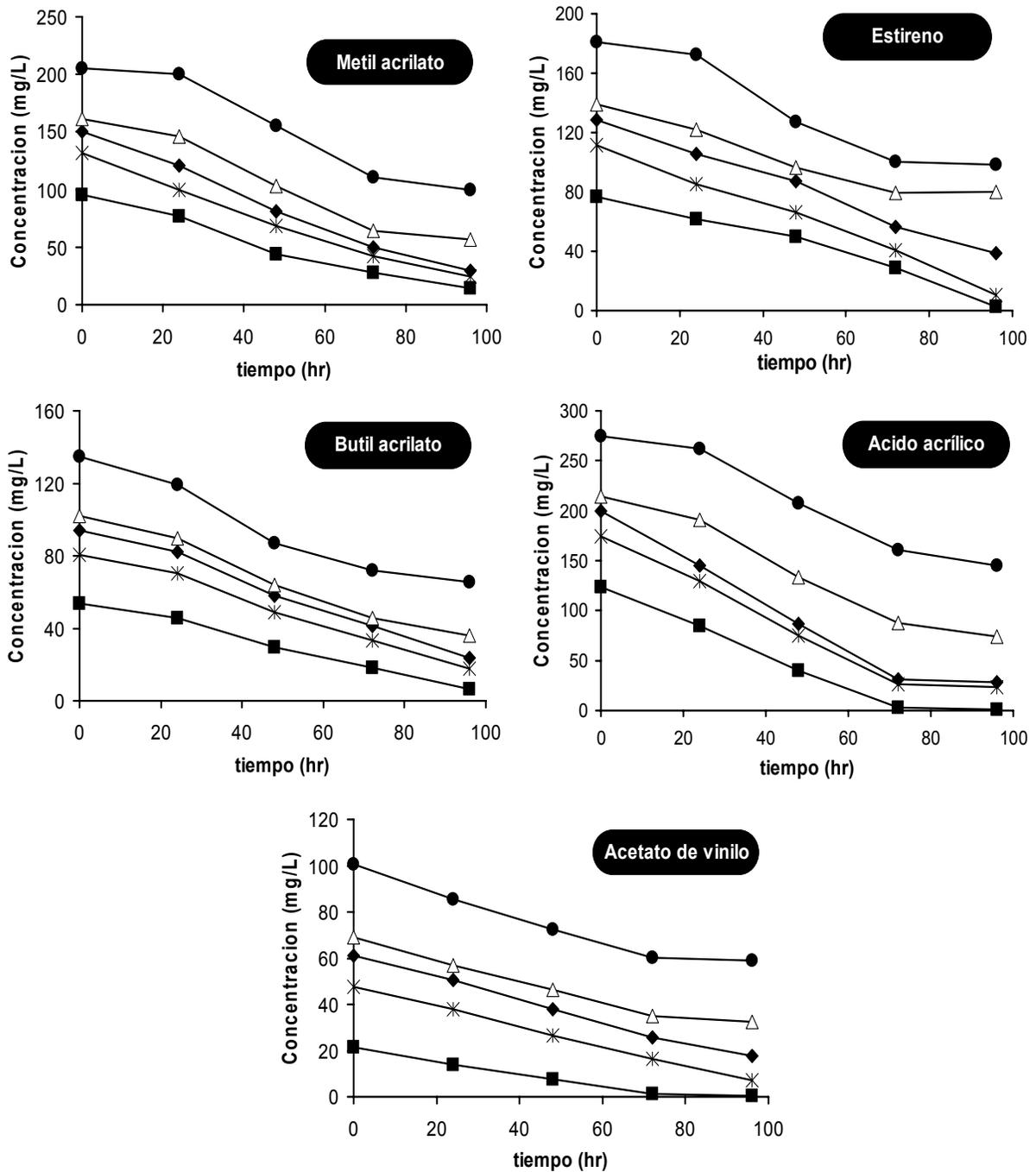


Figura 10.8. Eliminación de compuestos químicos a diferentes concentraciones de compuestos tóxicos en presencia de oxígeno. Con 750 mgDQO/L (■), con 500 mgDQO/L(*), con 375 mgDQO/L (◆), con 300 mgDQO/L (Δ) y con agua residual únicamente (●).

10.5. Pruebas de actividad metanogénica con butil acrilato

Mediante estas pruebas se evaluó el efecto individual de este compuesto y las condiciones bajo las cuales este compuesto es biotransformado. En la Figura 10.9, se muestra la producción de metano a partir de butil acrilato, teniendo tres experimentos individuales: bajo condiciones anaerobias y con limitación de oxígeno a 0.6 y 1.0 mgO₂/L. En los tres experimentos hay aumento en la concentración de compuestos químicos. Observando que en anaerobiosis y con 0.6 mgO₂/L, se tiene una influencia aún mayor de la concentración en la producción de CH₄, sin embargo en la prueba con 1 mgO₂/L no hay diferencia significativa en la producción de metano. Demostrando que el butil acrilato es eliminado, pero la adición de oxígeno aumenta la velocidad de hidrólisis de este compuesto favoreciendo la producción de CH₄.

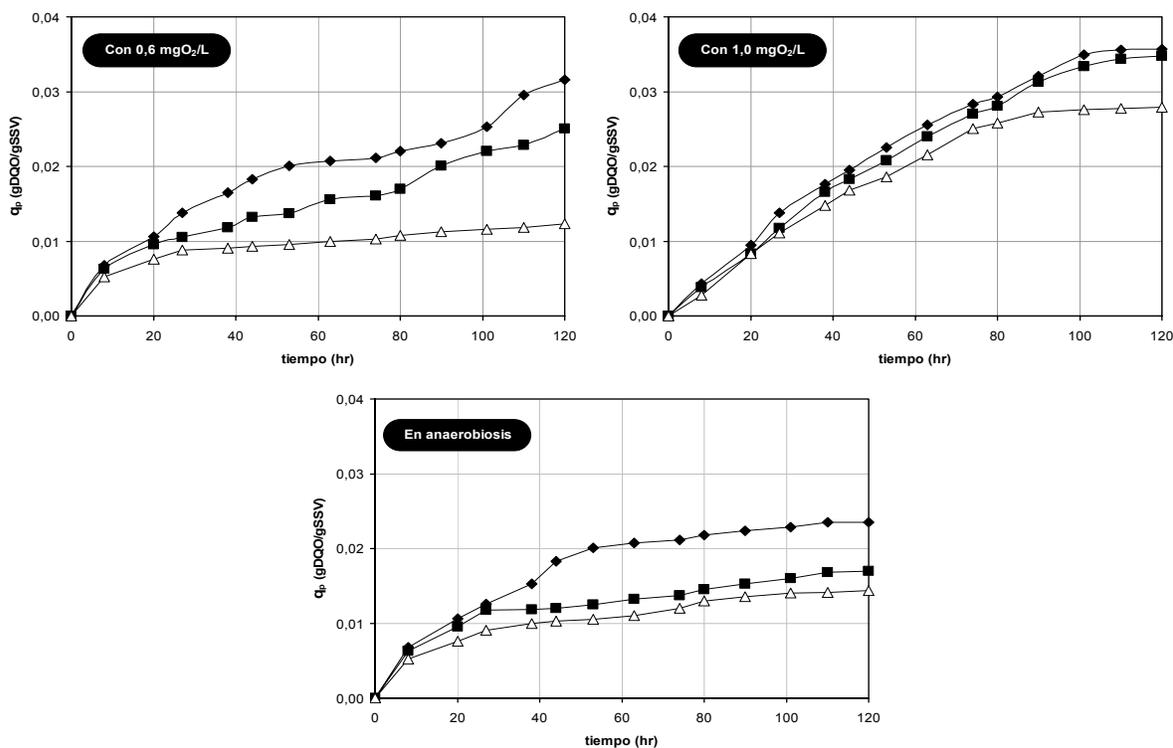


Figura 10.9. Producción de CH₄ en pruebas con butil acrilato en presencia de oxígeno y en anaerobiosis. Con 375 mgDQO/L (◆), con 1125 mgDQO/L(■) y con 1500 mgDQO/L (△).

En la Figura 10.12, se observa que el aumento de la concentración de butil acrilato afectó la eliminación de éste. Las eficiencias de eliminación bajo condiciones anaerobias disminuyeron de 34 a 18 % en promedio, y con 0.6 mgO₂/L disminuyeron de 48 a 15 % en promedio. En la prueba con 1.0 mgO₂/L se alcanzó una eficiencia de 54 % con la 375 mgDQO/L de butil acrilato, y ésta no disminuyó notablemente llegando hasta 43% con la concentración máxima. Se ha reportado que a diferencia de otros ésteres del ácido acrílico, la eliminación de butil acrilato es más lenta debido a que en la hidrólisis se forma butanol que uno de los compuestos que bajo condiciones anaerobias es metabolizado más lentamente (Eichler & Schink, 1985).

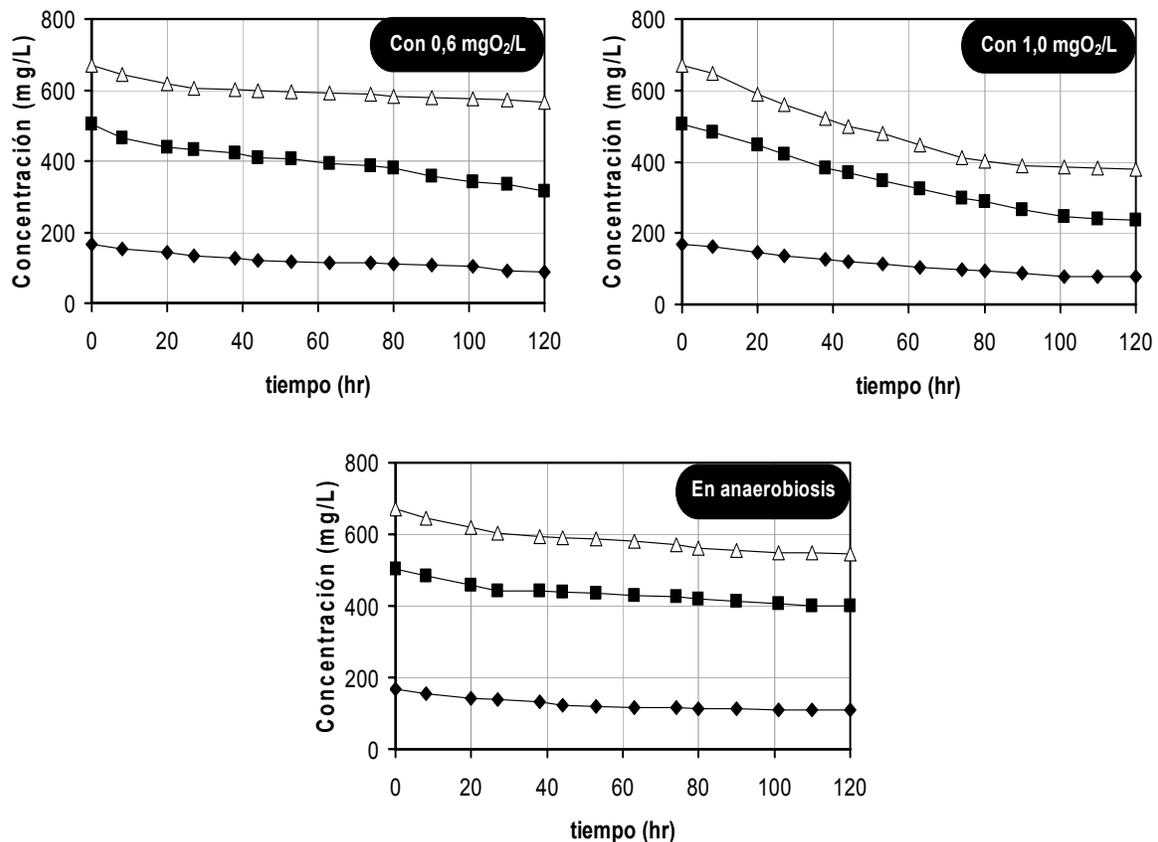
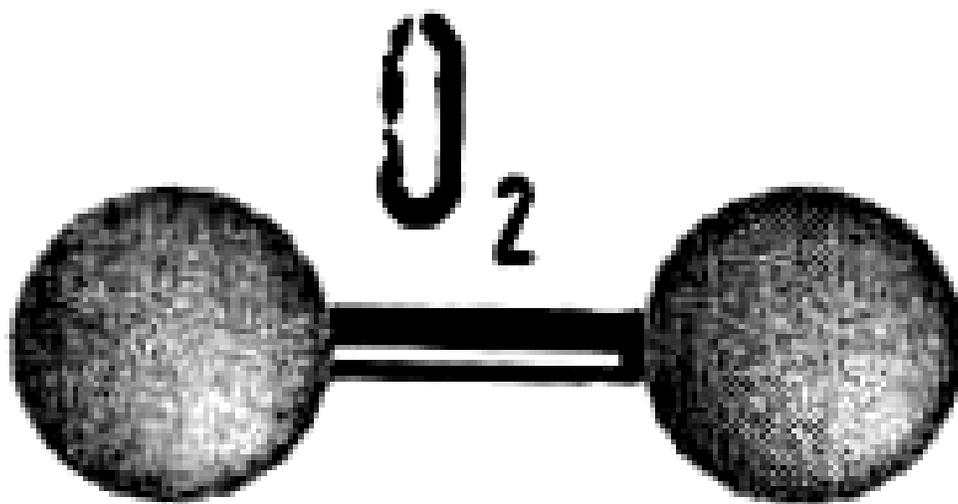


Figura 10.12. Eliminación de butil acrilato con dos diferentes concentraciones de oxígeno y en anaerobiosis. Con 375 mgDQO/L(♦), con 1125 mgDQO/L(■) y con 1500 mgDQO/L(Δ).



CAPITULO IV: Conclusiones

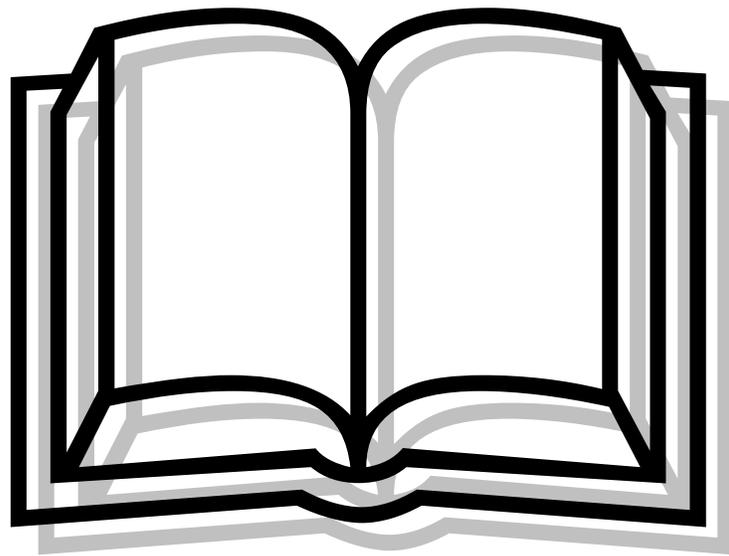
- **De los reactores en continuo se concluye que:**
 - 1) La reinoculación de los reactores, la modificación de la fuente de carbono alterna y el mantenimiento de una DQO de alimentación constante, favorecieron la estabilidad de los reactores UASB.
 - 2) La adición de oxígeno aumentó la eliminación del acetato de vinilo, del ácido acrílico y sus ésteres, y se logró la eliminación completa del estireno que no fue biotransformado bajo condiciones anaerobias.
 - 3) La adición de oxígeno y el aumento de la concentración de los compuestos químicos no afectaron la eficiencia de eliminación de la DQO.
 - 4) La adición de oxígeno y el aumento de la concentración de compuestos químicos modificó la composición del biogás producido.
 - 5) Aunque la concentración de los compuestos químicos en el agua residual varió con cada lote, no influyó en la eliminación de éstos.

- **De las pruebas en lote se puede concluir que:**
 - 1) La biodegradabilidad del agua residual se vio favorecida después del aumento de la concentración de compuestos químicos con la adición de 1 mg/L de oxígeno.
 - 2) La concentración de compuestos químicos influye en la eliminación, modificando las velocidades de consumo y la producción de CH₄.
 - 3) La eliminación del butil acrilato se vió favorecida con la adición de oxígeno, ya que aumenta la velocidad de hidrólisis de éste.

Un reactor UASB con oxígeno, puede ser utilizado para la biotransformación parcial de los compuestos químicos a intermediarios que son utilizados como sustratos de la metanogénesis.

Finalmente, se demostró que un reactor UASB puede ser utilizado eficientemente en la eliminación de compuestos químicos presentes en las aguas residuales de

resinas poliméricas, con bajas concentraciones de oxígeno. Por lo cual, se puede implementar como un sistema de tratamiento, ya que tiene bajos costos de operación y es robusto en la variación de las concentraciones de compuestos químicos.



CAPITULO V: Referencias

- Alvarez, J., Ramírez, F. Y Monroy, O. (2001). **Participación de bacterias aerobias pasajeras de reactores anaerobios en la degradación del 4-Carboxibenzaldehído**. *BioTecnología*. 5(3): 127-131.
- Araya, P., Aroca, G. & Chamy, R. (1999). **Anaerobic treatment of the effluents from an industrial polymers synthesis plant**. *Waste Management*. 19: 141-146.
- Araya, P., Chamy, R., Mota, M. & Alves, M. (2000). **Biodegradability and toxicity of styrene in the anaerobic digestion process**. *Biotech. Letters*. 22: 1477-1481.
- Castilla, P., Meraz, M. (2001). **Methanogenesis of short Chain aliphatic compounds from petrochemical industry**. Depto. Of Biotechnology – UAM.
- Celis, M.L., Ramírez, F. & Monroy, O. (2004). **Sulphide and oxygen inhibition over the anaerobic digestion of organic matter: influence of microbial immobilization type**. *Envirom. Technology*. 25: 000-000.
- Dangcong, P., Xingwen, Z. (1994). **Effects of the seed sludge on the performance of UASB reactors for treatment of toxic wastewater**. *J. Chem. Tech. Biotechnol*. 60: 171-176.
- Daniels, W. (1983). **Poly-vinil acetate**. In Grayson M. ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*. Vol. 23. 3ª edición. New york, EE UU. Pps.: 817-847.
- Dilling, W. & Cypionka, H. (1990) **Aerobic respiration sulfate-reducing bacteria**. *FEMS Microbiol. Lett*. 71:123-128.
- Dohányos, M., Zábraska, J. And Grau, P. (1988). **Anaerobic breakdown of acrylic acid**. In: *Anaerobic Digestion Proceedings of the 5th International Symposium on Anaerobic Digestion*. Bologna, Italy. 22-26 May. Pps.: 287-294.
- Eaton, A., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. (1995). **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 19th edición. Ed. American Public Health Association. E.E.U.U. Pps.: 4(68)-4(97).
- Eichler, B. & Schink, B. (1985). **Fermentation of primary alcohols and diols and pure culture of syntrophically alcohol-oxidizing anaerobes**. *Arch. Microbiol*. 143: 60-66.

- 📖 Essokazi, A. A., Quattara, A., Thierry, S., Cayol, J-L., Labat, M. & Macarie, H. (2002) ***Stenotrophomonas acidaminiphila* sp. Nov., a strictly aerobic bacterium isolated from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor.** I. Joun. Of Syst. And Evolu. Microbiology. 52:559-568.
- 📖 Fetzer, S., Bak, F. & Conrad, R. (1993). **Sensitivity of methanogenic bacteria from paddy soil to oxygen and desiccation.** FEMS Microbio. Ecology. 12: 107-115.
- 📖 Gardin, H., Lebeault, J.M. and Pauss, A. (2001). **Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by co-immobilization of anaerobic and aerobic microbial communities in an upflow reactor under air-limited conditions.** Appl. Microbiol. Biotechnol. 56(4): 524-530.
- 📖 González-Gil, G. Lens, P.N., Van Aelst, A., Van As, H. Versprille, A.I. & Lettinga, G. (2001). **Cluster structure of anaerobic aggregates o fan expanded granular sludge bed reactor.** Appl. & Envir. Microbio. 67(8): 3683-3692.
- 📖 Grbić-Galić, D., Churchman, N. & Mraković, I (1990). **Microbial Transformation of Styrene by Anaerobic consortia.** J. of Appl. Bacteriology. 69: 247-260.
- 📖 Guyot, J.-P., Ferrer, H. y Ramírez, F. (1995). **Methane production from acetamide in an upflow anaerobic sludge-blanket reactor based on a synergistic association between an aeróbic rod an methanogens.** Appl. Microbiol. Biotech. 43: 1107-1111.
- 📖 Guyot, J.-P., Ramírez, F. and Ollivier, B. (1994). **Synergistic degradation of acetamide by methanogens and aerobic gram positive rod.** Appl. Microbiol. Biotech. 41: 000-000.
- 📖 Jawed, M. & Tare, V. (1999). **Microbial composition assessment of the anaerobic biomass through methanogenic activity tests.** Warder SA. 25: 345-350.
- 📖 Kato, M. T., Field, J.A. and Lettinga, G. (1997). **Anaerobe tolerance to oxygen and the potentials of anaerobic and aerobic cocultures for wastewater treatment.** Braz. J. Chem. Enng.. 14(4): 1-15.

- 📖 Kiene, I. & Taylor, B.F. (1988). **Dimethylation of dimethylsulfonio-propionate and production of thiols in anoxic marine sediments.** Appl. Microbio. 54: 2208-2212.
- 📖 Kjeldsen, K.U., Joulain, C. and Ingvorsen, K. (2004). **Oxygen Tolerance of Sulfate-Reducing Bacteria in Activated Sludge.** Environ. Sci. Technol. 38: 2038-2043.
- 📖 Hasen, B., Bokranz, M. and Kroger, A. (1988). **ATP formation coupled to caffeate reduction by H₂ in *Acetobacterium woodii* Nzva16.** Arch. Microbiol. 150: 447-451.
- 📖 Hernández, E. G., Fardeau, M-L., Cayol, J-L., Patel, B. Thomas, P., Macerie, H. García J-L. & Olliver, B. (2002) ***Sporanaerobacter acetigenes* gen. nov. sp. nov., a novel acetogenic, facultatively sulfur-reducing bacterium.** I. Joun. Of Syst. And Evolu. Microbiology. 52:1217-1223.
- 📖 Macarie, H. and Guiot, S. (1996). **Pentachlorophenol degradation using a simultaneous anaerobic-aerobic process: a new technology for wastewater treatment.** In: Frontiers of Biotechnology and Bioengineering. E. Galindo (ed.), México. Pps.: 317-324.
- 📖 Madigan, M.T., Martinko, J.M. and Parker, J. (2000). **Brock: Biología de los Microorganismos.** 8^a. Edición. Ed. Prentice Hall. España. Pps.: 465-472, 505-509 y 748-756.
- 📖 Nieder, F. (1990). **Degradation of vinyl acetate by soil, sewage, sludge and the newly isolated aerobic bacterium V2.** Appl. Environ. Microbiol. 56: 3023-3028.
- 📖 O'Connor, K., Duetz, W., Wind, B. and Dobson, A. (1996). **The effect of Nutrient limitation on Styrene Metabolism in *Pseudomonas putida* CA-3.** Appl. Environ. Microbiol. 62(10): 3594-3599.
- 📖 Paréz, R. y Juárez, A. (1997). **Bioquímica de los microorganismos.** Ed. Reverté. Barcelona, España.
- 📖 Price, K.S., Waggy, G.T. and Conway, R.A. (1974). **Brine shrimp bioassay and seawater BOD of petrochemicals.** J. Water Pollut. Contr. Fed. 46: 63-77.

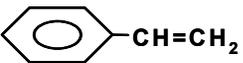
- 📖 Rittman, B. E., McCarty, P. L. (2001). **Biotecnología del medio ambiente: Principios y aplicaciones**. 1ª edición. Ed. McGraw Hill. España, Madrid. Pps.: 559-670.
- 📖 Seghezzi, L., Zeeman, G., Van Lier, J.B., Hamelers, H.V. & Lettinga, G. (1998). **A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors**. *Bioresource Technology*. 64: 175-190.
- 📖 Speece, R. E. (1996). **ANAEROBIC BIOTECHNOLOGY: For industrial wastewaters**. 1ª edición. Ed. J.M. Speece. E.E.U.U. Pps.: 190-197, 274-285.
- 📖 Stuckey, D.C., Owen, W.F. and McCarty, P.L. (1980). **Anaerobic toxicity of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds**. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 20(1): 89-117.
- 📖 Sven, P., Witholt, B., Schmid, A. and Wubbolts, M.G. (1998). **Towards a Biocatalyst for (S)-Styrene Oxide Production: Characterization of the Styrene Degradation Pathway of *Pseudomonas* sp. Strain VLB120**. *Appl. Environ. Microbiol.* 64(6): 2032-2043.
- 📖 Tschech, A., Pfenning, N. (1984). **Growth yield increase linked to catechol reduction in *Acetobacterium woodii***. *Arch. Microbiol.* 137: 163-167.
- 📖 Visser, A. (1995) **Tesis doctoral**. Wageningen Agricultural University. Holanda.
- 📖 www.secretariadecomercio.org.mx/Normasecológicas/NOMECOL001.htm
- 📖 Yu, H.Q., Tay, J.H. & Fang, H.P. (2001). **The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up**. *Wat. Res.* 35(4): 1052-1060.
- 📖 Zitomer, D.H. & Shrout, J.D. (1998). **Feasibility and benefits of the methanogenesis under oxygen-limited conditions**. *Waste Management*. 18: 107-116.
- 📖 Zitomer, D.H. & Shrout, J.D. (2000). **High-sulfate, high-chemical oxygen demand wastewater treatment using aerated methanogenic fluidized beds**. *Water Environ. Research*. 72: 90-97.

ANEXOS

ANEXO I

I. CARACTERÍSTICAS DE COMPUESTOS TOXICOS.

Tabla. Principales compuestos presentes en agua residual

Compuesto	Estructura	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Acetato	CH_3COO^-	60	---	---	---
Acido acrílico	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$	72.06	1.0621	14	141
Butil Acrilato	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	128.09	0.8940	---	---
Estireno	 $\text{CH} = \text{CH}_2$	104.14	0.9059	- 30.6	146
Metil Acrilato	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	86.09	0.9561	-76.5	70
Vinil acetato	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$	86.09	0.9320	---	72.7

II. BALANCE DE OXIGENO PARA COMPUESTOS TOXICOS.

FORMULA:

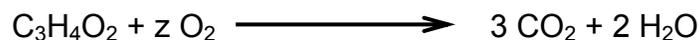


Donde:

$$z = a + b/4 - c/2 + 3/c(d)$$

$$\text{Fórmula: } z \times \text{P.M. O}_2 / \text{P.M.}_c$$

1) Balance de Acido acrílico:



Donde:

$$z = 3 + 4/4 - 2/2 = 3$$

$$\text{Fórmula: } 3 * 32 \text{ g/mol} / 72.06 \text{ g/mol} = \underline{1.333 \text{ g O}_2}$$

2) Balance de Butil acrilato:



Donde:

$$z = 7 + 12/4 - 2/2 = 9$$

$$\text{Fórmula: } 9 * 32 \text{ g/mol} / 129.09 \text{ g/mol} = \underline{2.231 \text{ g O}_2}$$

3) Balance de Estireno:



Donde:

$$z = 8 + 8/4 = 10$$

$$\text{Fórmula: } 10 * 32 \text{ g/mol} / 104.14 \text{ g/mol} = \underline{3.073 \text{ g O}_2}$$

4) Balance de Metil acrilato:



Donde:

$$z = 4 + 6/4 - 2/2 = 9/2$$

$$\text{Fórmula: } 9/2 * 32 \text{ g/mol} / 86.09 \text{ g/mol} = \underline{1.672 \text{ g O}_2}$$

5) Balance de Vinil acetato:

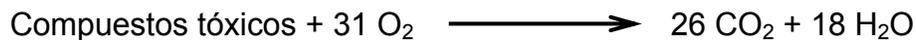


Donde:

$$z = 4 + 6/4 - 2/2 = 9/2$$

$$\text{Fórmula: } 9/2 * 32 \text{ g/mol} / 86.09 \text{ g/mol} = \underline{1.672 \text{ g O}_2}$$

6) Balance total:

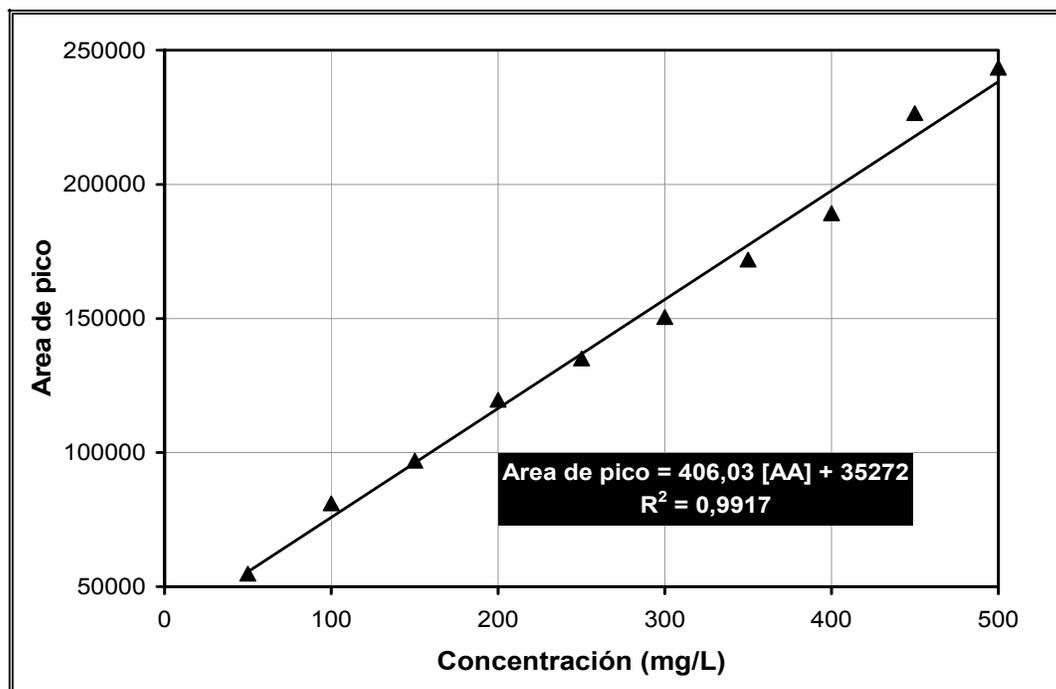


Se requieren **31 moles de O₂** para llevar a cabo la mineralización completa de los compuestos.

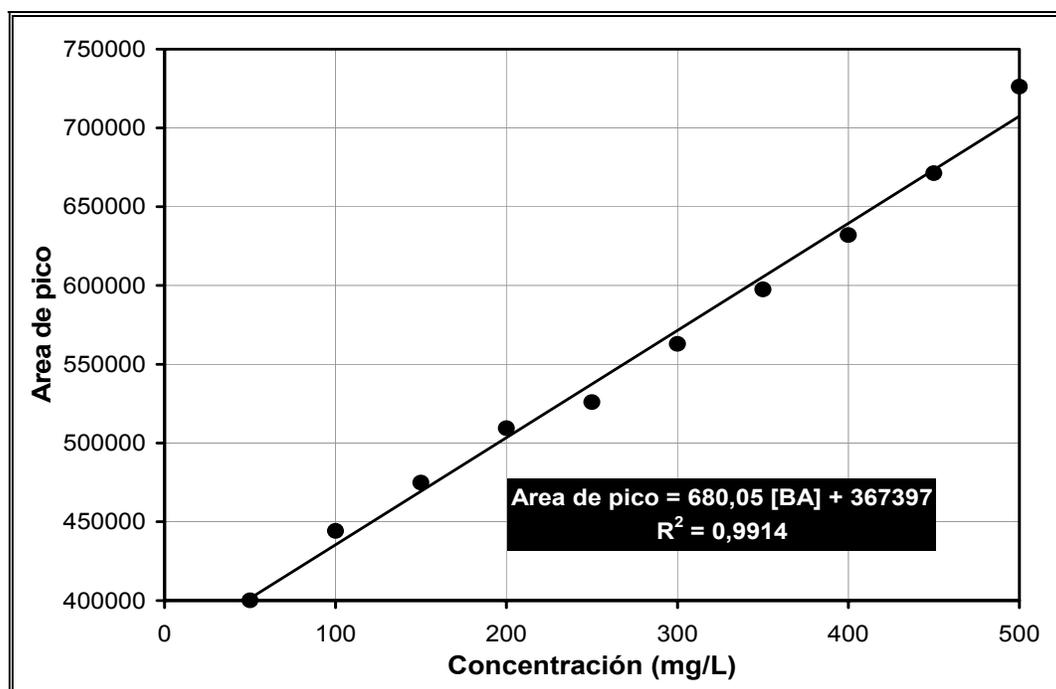
ANEXO II

Curvas estándar de compuestos químicos.

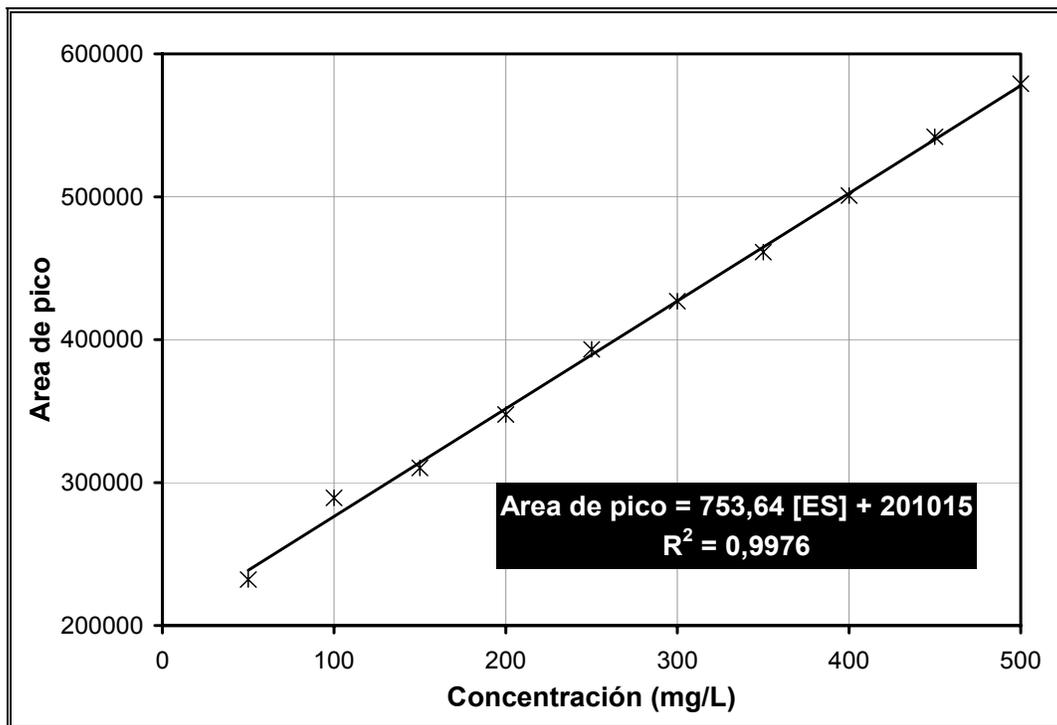
a) Acido acrílico.



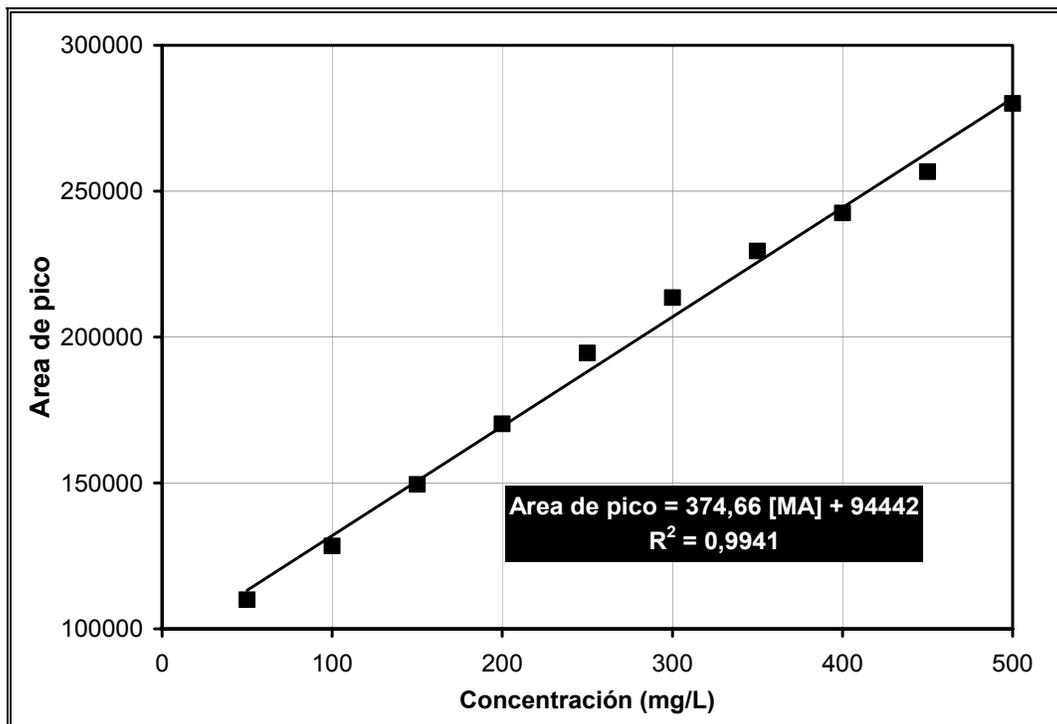
b) Butil acrilato.



c) Estireno



d) Metil acrilato.



e) Vinil acetato.

