



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

**Decoloración biológica del colorante azul directo 2
en un filtro anaerobio/aerobio**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL

P R E S E N T A :

SCHEREZADA PIÑA MONDRAGÓN

TUTOR:

DR. SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. PANDIYAN S. THANGARASU
Secretario: DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ
Vocal: DR. SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ
1^{er}. Suplente: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
2^{do}. Suplente: DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA

Lugar donde se realizó la tesis:
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DR. SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO la formación que me ha dado y por haberme albergado durante 11 años.

Al Dr. Simón González Martínez por la revisión de este trabajo, su gran esfuerzo y amistad

A todos los miembros del jurado por dedicar su tiempo en la revisión de este trabajo

A la USAI de facultad de química por los análisis espectroscópicos y de masas

Al CONACYT por la beca otorgada No.

Al Instituto de Ingeniería lugar donde se realizó este trabajo

DEDICATORIAS

A mis padres la Sra. María Maura Mondragón Ruíz y el Sr. Joaquín Piña Sánchez por su buen ejemplo, educación, dedicación, apoyo y amor sin ustedes esto no sería posible, les debo todo

A Edgar Iván Macías Alcántara por su amor, respeto, compañía, consejos y apoyo te dedico este trabajo con mucho cariño sabes bien que eres muy importante para mi

A mis hermanos Ricardo y Elena gracias por compartir conmigo lo bueno y malo de la vida

A mis sobrinos Aguilita y Elian son mi motor para seguir los quiero mucho

A mis tios Ana Bertha, Guadalupe, Marco Antonio, Rosa y Alberto por su consejos

A mis primas Perli y Cinthy las quiero mucho son como mis otras hermanas

A Julio Morales y Elda Flores por su amistad durante la maestría

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 La industria textil	5
2.1.1 <i>Producción y consumo de colorantes en México</i>	6
2.1.2 <i>Producción y consumo de colorantes en el mundo</i>	7
2.2 Colorantes tipo azo	8
2.3 Tipos de colorantes azo	9
2.3.1 <i>Colorantes ácidos</i>	9
2.3.2 <i>Colorantes básicos</i>	9
2.3.3 <i>Colorantes azo reactivos</i>	10
2.3.4 <i>Colorantes azo dispersos</i>	11
2.3.5 <i>Colorantes azo mordentes</i>	11
2.3.6 <i>Colorantes azo directos</i>	12
2.4 Degradación de colorantes tipo azo	12
2.4.1 <i>Tratamientos fisicoquímicos</i>	12
2.4.2 <i>Coagulación precipitación</i>	12
2.4.3 <i>Ósmosis inversa y ultrafiltración</i>	13
2.4.4 <i>Tratamiento por electrólisis</i>	13
2.4.5 <i>Tratamiento con ozono</i>	13
2.4.6 <i>Tratamiento con cloro</i>	13
2.4.7 <i>Tratamiento por adsorción</i>	13
2.5 Tratamientos biológicos	14
2.5.1 <i>Procesos anaerobios</i>	14
2.5.1.1 <i>Mecanismo de decoloración anaerobia</i>	14
2.5.1.2 <i>Mecanismo de reducción</i>	15
2.5.1.3 <i>Reducción química de colorantes azo</i>	16
2.5.2 <i>Decoloración aerobia por bacterias</i>	18
2.6 Biodegradación anaerobia/aerobia de colorantes azo	19
2.7 Filtración combinada	22
2.8 Biopelícula	25
3. METODOLOGÍA	28
3.1 Descripción del equipo	28
3.2 Operación	31
3.2.1 <i>Selección del colorante</i>	33
3.2.2 <i>Retrolavado del filtro</i>	33
3.3 Características del material de soporte	34
3.4 Procedimiento experimental	35
3.5 Programa de muestreo	36
3.6 Análisis de las muestras	36

	Página
4. RESULTADOS	38
4.1 Resultados de la caracterización del colorante azul directo 2	38
4.2 Monitoreo de los parámetros de operación y variables de proceso	
4.2.1 <i>Arranque del reactor</i>	
4.2.2 <i>Retrolavado</i>	
4.3 Resultados con el filtro estabilizado	
4.3.1 <i>Potencial hidrógeno</i>	
4.3.2 <i>DQO</i>	
4.3.3 <i>Sólidos suspendidos totales</i>	
4.3.4 <i>Nitrógeno amoniacal</i>	
4.3.5 <i>Nitratos</i>	
4.3.6 <i>Fósforo de ortofosfatos</i>	
4.3.7 <i>Oxígeno disuelto</i>	
4.3.8 <i>Temperatura</i>	
4.3.9 <i>Remoción de color</i>	
4.3.10 <i>Tiempo de retención celular</i>	
4.3.11 <i>Coeficiente de rendimiento</i>	
4.3.12 <i>Observaciones al microscopio óptico</i>	
4.4 Perfiles de concentraciones durante la etapa de aireación alternada	
4.4.1 <i>Demanda química de oxígeno (DQO)</i>	
4.4.2 <i>Sólidos suspendidos totales</i>	
4.4.3 <i>Nitrógeno Amoniacal</i>	
4.4.4 <i>Fósforo de ortofosfatos</i>	
4.4.6 <i>Color</i>	
4.4.7 <i>pH</i>	
4.5 Perfiles durante la etapa aireación combinada	
4.5.1 <i>Demanda química de oxígeno (DQO)</i>	
4.5.2 <i>Sólidos suspendidos totales</i>	
4.5.3 <i>Comportamiento del nitrógeno amoniacal</i>	
4.5.4 <i>Nitratos</i>	
4.5.5 <i>Comportamiento de Fosfatos</i>	
4.5.6 <i>Comportamiento del pH</i>	
4.5.7 <i>Decoloración en la etapa de aireación combinada</i>	

1. INTRODUCCIÓN

En México el problema de la contaminación del agua es cada día más preocupante ya que el continuo crecimiento de la población humana así como el desarrollo industrial, agrícola y comercial demandan cada vez mayor cantidad de agua, lo que ha provocado una sobreexplotación del recurso y la generación de agua residual así como su vertido a los cuerpos de agua provoca una mayor cantidad de factores que afectan el ecosistema lo que agrava el problema; aunado con el desperdicio y manejo inadecuado del agua por parte de los usuarios son factores de impacto que contribuyen a la escasez cada vez más marcada del agua en el país.

En la actualidad existe un marcado interés para desarrollar procesos para la biodegradación completa de efluentes textiles contaminados por colorantes azo, debido a que algunos productos de la reducción anaerobia son considerados potencialmente carcinógenos o mutagénicos para los humanos y tóxicos para los organismos acuáticos (Chung et al., 1997).

La industria textil es la más grande consumidora de colorantes azo. Desde el punto de vista ambiental, los colorantes azo son compuestos orgánicos sintéticos difíciles de biodegradar debido a su alta estabilidad a las condiciones ambientales (Kirk Othmer, 1993; Banan et al, 1997). Entre la gran variedad que existen de esta clase se destacan los de tipo directo que son muy usados para el teñido de fibras e hilos de algodón pero sobre todo para teñir mezclilla de la cual México produce 10,000 toneladas al año.

La degradación de colorantes azo en procesos aerobios convencionales es difícil ya que muchos de ellos sólo son adsorbidos en los lodos o flóculos, y otros pasan sin ser alterados (Churchey, 1994). Sin embargo, existen numerosas investigaciones que muestran que la mayoría de los colorantes azo son reducidos por bacterias anaerobias estrictas y algunos otros microorganismos, dependiendo de su complejidad, pueden ser metabolizados por bacterias facultativas. En ambos casos la presencia en el anillo aromático de grupos sulfonato, nitro, halógeno o su solubilidad dificulta el ataque microbiano, requiriéndose largos periodos de reacción para su reducción y/o biodegradación (Pasti-Grigsby et al, 1996; Tan et al, 1999; Hu, 2000)

Las investigaciones existentes en la literatura para procesos biológicos combinados anaerobio/aerobio son limitados y casi todo lo publicado existe para sistemas SBR empacados con soporte natural y realizados a escala laboratorio (Cruz, 2000). Quezada y Buitrón(2000) realizaron estudios sobre la degradación de colorantes azo ácidos en reactores de biomasa fija encontrando que éstos se adaptan a los cambios de calidad y volumen del agua a tratar, por lo que se puede lograr una degradación completa del colorante; también en un filtro biológico operado en discontinuo(Cruz, 2003) en el cual se estudio la degradación de colorantes dispersos tipo monoazo en un proceso anaerobio aerobio encontrando que el sistema fue adecuado para disminuir la toxicidad del colorante.

Hasta el momento no se ha intentado realizar la degradación de colorantes azo en un biofiltro, en condiciones anaerobias/aerobias operando de manera continua y con agua residual municipal como cosustrato.

En el presente trabajo se realiza la degradación del colorante azul directo 2 en un filtro biológico empacado con piedra volcánica a nivel piloto. El colorante es del tipo directo y diazo, de tonalidades que van del violeta fuerte al negro.

Avances sobre la biodegradación de contaminantes de las aguas residuales textiles

Existe en la actualidad un creciente interés por alcanzar la total remoción de muchos colorantes y sus productos de reducción, a causa de su toxicidad y carácter carcinogénico. Hay muchas investigaciones tendientes a desarrollar procesos biológicos por las ventajas que tienen sobre los procesos fisicoquímicos ya que éstos resultan más caros o sólo se lleva la contaminación de un lugar a otro porque se utilizan otras sustancias que son caras, de importación y también tóxicas; la ventaja de los procesos biológicos es que han mostrado ser más eficientes y económicos.

Para facilitar la degradación del colorante y otros compuestos que son recalcitrantes, se ha usado el ozono, el cloro como agentes oxidantes, que reducen el color, pero la desventaja que presentan éstos compuestos es el costo de la producción de ozono, y la formación de compuestos tóxicos, que también son cancerígenos.

Se han utilizado procesos biológicos acoplados con biomasa fija y operados de manera discontinua secuencial para degradar compuestos recalcitrantes como es el caso de los colorantes azo (Zhang et al, 1995; Quezada y Buitrón, 1996; Lourenço et al, 1999, Cruz, Melgoza, Buitron, 2003). En este campo la susceptibilidad a la degradación anaerobia de muchos colorantes se encuentra en investigación siendo una buena alternativa los sistemas acoplados en una y dos etapas para alcanzar su completa biodegradación (Seshandri y Bishop, 1994; Berchtold et al, 1995, O'Neil et al, 2000, Cruz y Buitrón 2003). Llegando a remociones de 120 mg/l con tiempos de reacción para el etapa anaerobia de 72 horas y 24 horas para la etapa aerobia, con biomasa bien aclimatada y el uso de agua residual sintética.

Las aminas resultantes de la biotransformación anaerobia de colorantes, generalmente no son biodegradadas en esta etapa (Razo-Flores et al, 1997; Tersis y Yuan, 1997; Kalyuzhnyi et al, 1999) sin embargo en la fase aerobia comúnmente son mineralizadas, con lo que se elimina su carácter carcinogénico y mutagénico (Tan et al, 1999; O'Neil et al, 2000).

En las últimas investigaciones se han hecho estudios sobre la reducción de colorantes puros en medios artificiales y hay poca investigación sobre la biodegradación de efluentes textiles (Knapp y Newby, 1995, Krull et al, 1998), en este sentido existe un importante campo de investigación que es necesario abordar para controlar el riesgo ambiental que generan las descargas de las aguas residuales de la industria textil.

OBJETIVOS

General

El principal objetivo de este trabajo es reducir la concentración de un colorante tipo azo en un filtro biológico aireado continuo utilizando agua residual municipal como cosustrato

Alcances

- El trabajo se realizará utilizando un filtro a nivel piloto alimentado con agua residual municipal (de Ciudad Universitaria y la colonia Copilco el Alto)
- El medio filtrante y soporte de la biopelícula es tezontle
- Sabiendo que las uniones tipo azo son degradadas parcialmente bajo condiciones anaerobias y que sus subproductos (aminas aromáticas) se degradan bajo condiciones aerobias, se ajustará la operación del filtro para generar las condiciones mencionadas

En este trabajo se logró la decoloración de un influente contaminado con un colorante azoico que se caracterizan por tener una ligadura N=N y son carcinógenos y mutagénicos para las especies acuáticas y humanos si llegan a los cuerpos de agua. En este caso el colorante empleado fue el azul directo 2 usado para teñir mezclilla en este experimento se utilizó un filtro empacado con piedra volcánica ya que posee gran rugosidad y porosidad se operó de dos distintas formas: con aireación alternada es decir la mitad del tiempo anaerobio y la otra mitad aerobio donde la decoloración fue del 50% y otros parámetros analizados fueron SST, DQO nitrógeno amoniacal y fósforo de ortofosfatos donde la remoción de color fue del 45% , mientras que durante la operación con aireación combinada con la parte inferior anaerobia y la parte superior aerobia en el mismo filtro la decoloración fue del 61%. Es por ello que para la remoción de color se obtuvieron mejores resultados con la aireación combinada.

In this work the principal results was the removal colour of a waste influent with an azo dye wich have a link chromofore N=N, this dyes are mutagenic and carcinogenic for acuatic species and humans if this waste arrive to water bodies. In this case the dye employed was direct blue 2 was for to dye denim in this experiment to used a filter packed with volcanic stone own very rugosity and porosity two forms of operation the first alternate air the half of time anaerobic conditions an another half time aerobic conditions and removal colour was 50% y other parameters analized was COD, total suspended solids, amoniacal nitrogen and ortophosphates the removal was 60% while with another form combinated air en the same filter the removal colur was 63% and the another parameters removal was 50%. If search good removal of colour use combinated aeration but if search good removal nutrients use alternate conditions of aeration.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 La industria textil

El sector textil es uno de los principales generadores de contaminantes que se vierten al agua. Esta industria utiliza una gran variedad de sustancias químicas que contaminan el agua de proceso, generando agua residual donde los contaminantes son extremadamente diversos y varían de acuerdo con el tipo de fibra, hilo o tela, proceso o productos químicos usados.

La industria textil mexicana se caracteriza por el alto volumen de agua que usa en sus procesos, la cual es contaminada durante la producción de hilos o telas. En el 2003 los cerca de 2,500 establecimientos textiles existentes generaron 0.7 m³/s de aguas residuales y produjeron 14 mil toneladas de DBO (CNA, 2004).

Para el mejor aprovechamiento de los recursos hidráulicos y uso racional del agua se requiere, sustituir materias primas, utilizar equipos de proceso más eficiente y reusar el agua tratada en servicios y procesos donde se requiera agua con calidad inferior a la potable (Cruz, 2003).

La industria de colorantes está muy relacionada con la industria textil de manera que un incremento en la producción de fibras requerirá mayor producción de colorantes, aunque no en la misma proporción (Collishaw, *et al.* 1992). Hay alrededor de 100,000

colorantes, y se producen al año 700000 toneladas al año en todo el mundo (Supaca, *et al.* 2004)

La principal fuente de contaminación en los efluentes textiles está constituida por la presencia de colorantes azo que son difíciles de degradar en sistemas de tratamiento convencional (Meyer, 1981, Pagga y Brown, 1986, Shaul *et al.*, 1991, Prakash *et al.*, 1994, Seshandri y Bishop, 1994, Weber y Adams, 1995, Sklyar, 2000).

Cada tipo de colorante presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen características recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente (Willmontt *et al.*, 1998). Su presencia en el agua residual textil en bajas concentraciones es muy visible e indeseable (Nigam *et al.*, 2000).

La presencia de colorantes en el agua residual de la industria textil se debe principalmente a que durante el proceso de acabado de telas e hilos, particularmente durante el teñido, el colorante no es fijado completamente y queda un residuo de colorante que no se fijó que varía del 12 al 30% dependiendo del tipo de colorante y del proceso usado para su fijación. Este colorante residual es el que, incorporado a las aguas superficiales, da un aspecto no estético que demerita la transparencia del agua (Churchley, 1994; Zhang, *et al.*, 1995; Weber y Adams, 1994; Wong *et al.*, 1999; Rajaguru *et al.*, 2000)

De acuerdo con la tabla 2.1.se observa que los colorantes reactivos tienen el más bajo porcentaje de fijación, mientras que los que mejor se fijan son los colorantes básicos. Esto es de importancia ya que los colorantes reactivos son los que mayor contaminación provocan en las aguas residuales textiles, ya que al incorporarse a alguna corriente receptora hay más del 50% de colorante residual.

2.1.1 Producción y consumo de colorantes en México

Algunas empresas que fabrican colorantes en México se muestran en la tabla 2.2. La producción anual total para el año 1997 fue de 9,490 toneladas y el consumo para el mismo año alcanzó las 20,406 toneladas. La diferencia es cubierta por las importaciones, por lo que se importa más de lo que se produce. La tabla 2.3 muestra el consumo de varias clases de colorantes producidos en México, en donde se puede observar que los colorantes dispersos son los que tienen mayor consumo.

Tabla 2.1. Grado de fijación estimado para diferentes combinaciones de fibra-colorante y pérdida al efluente textil.

Colorante aplicado	Fibra	Grado de fijación	% de residual en efluente textil
Ácido	Poliamida	89-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Directo	Celulosa	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Complejo metálico (mordente)	Lana	90-98	2-10
Reactivo	Celulosa	50-90	10-50
De azufre	Celulosa	60-90	10-40
De tina	Celulosa	80-95	5-20

Fuente: O'Neill et al, (1999)

Tabla 2.2. Empresas fabricantes de colorantes en México

Empresa	Tipo de colorantes
Basf Mexicana, S.A de C. V.	Disperso
Bayer de México, S.A de C. V.	Ácido, básico, directo, disperso y otros colorantes
Ciba Especialidades, S.A de C. V.	Ácido, básico, directo y disperso
Clariant de México, S.A de C. V.	Otros colorantes
Pyosa, S.A de C. V.	Directo, disperso y para alimentos
Warner Jenkenson, S.A de C. V.	Para alimentos

Nota: es importante mencionar que varias empresas importan colorantes que no se fabrican en el país. En otros colorantes, se incluyen los colorantes de azufre, reactivos y a la cuba o tina (ANIQ,1998)

Tabla 2.3 Consumo de varias clases de colorantes producidos en México en 1997

TONELADAS	Colorantes ácidos	Colorantes básicos	Colorantes directos	Colorantes dispersos	Colorantes para alimentos	Otros colorantes
Producción	250	2448	306	2137	1100	3205
Importación	1822	1137	1171	2363	161	6480
Exportación	155	1160	15	999	270	27
Consumo	1917	2425	1462	3501	991	9658

Fuente: ANIQ (1998)

2.1.2 Producción y consumo de colorantes en el mundo

Los principales colorantes utilizados a nivel mundial en la industria textil, papelería, cosmética, y farmacéutica son del tipo azo, de los que existen aproximadamente 3000 tipos que se usan en la industria textil (Bishop y Jiang, 1994).

Entre los principales países productores de colorantes, se encuentran: Alemania, Inglaterra, Suiza, Japón y Taiwán, aunque también India, Brasil y México. Al inicio del siglo 20, el 85% de la producción mundial de colorantes fue fabricada en Alemania.

Países europeos como Suiza, Reino Unido y Francia, aportaron más del 10% de la producción (Cruz, 2003).

A pesar de que la producción mundial actual de colorantes no ha sido publicada, los datos mostrados en la tabla 1.4, para 1974, todavía son ilustrativos (Kirk-Othmer, 1993)

Tabla 2.4. Producción mundial de colorantes durante 1974

<i>Países</i>	Producción en miles de toneladas
Europa occidental (Alemania, Reino Unido, Suiza, Francia, Italia, España, Bélgica entre otros)	300
Estados Unidos de América	138
Euroasia (URSS, China)	200
Japón	68
Otros	44
Total	750

En la tabla 2.4 se observa que la producción mundial alcanzó las 750,000. En 1990 se estimó una producción mundial de 1 millón de toneladas, valor que tenderá a aumentar por el incremento en la producción de fibras textiles (Kirk-Othmer, 1993).

2.2 Colorantes tipo azo

Estos colorantes son los más empleados en la industria textil. Se caracterizan por su grupo funcional cromóforo que está representado por $-N=N-$. En esta clase destacan tres familias: monoazo, diazo y triazo; cada una de ellas existe con diferentes propiedades. Así encontramos los colorantes azo: ácidos, básicos, reactivos, directos, dispersos y pigmentos, siendo los colorantes monoazo dispersos los que mayor consumo tienen debido a que se usan para teñir fibras e hilos de poliéster, acetato, nylon y acrílico (Kirk-Othmer, 1993)

Un poco más de la mitad de la producción mundial está destinada a la producción de colorantes textiles y alrededor del 15% a industrias como el papel, piel, etc. El 25% corresponde a la producción de pigmentos orgánicos (IMTA, 2000). Actualmente existen cerca de 100 mil diferentes tipos de colorantes en el mercado, de los cuales aproximadamente el 40% son colorantes tipo azo, que son los más comercializados (Kuppusamy, et al. 1995).

Aproximadamente entre el 10 y 15% de la producción total de colorantes tipo azo son descargados al medio ambiente a través del agua residual (Tan et al., 1999). Esto es

peligroso debido a que alguno de estos colorantes o sus subproductos son altamente tóxicos, mutagénicos o carcinogénicos (Kalyuzhny et al, 1999).

Una nueva legislación de la Comunidad Económica Europea ha restringido el uso de colorantes que no pueden ser degradados por microorganismos (Padmavathy et al., 2003)

2.3 Tipos de colorantes azo

Las dos principales formas de clasificar los colorantes azo son por, su estructura química y por su método de aplicación en el teñido. La constitución, propiedades, preparación, fabricación se encuentran en el Color Index (Cruz, 2003).

2.3.1 Colorantes ácidos

Este término se le da a los colorantes capaces de tener interacciones de carga con el sustrato como la fibra de lana o seda. Los colorantes ácidos son compuestos orgánicos aniónicos que requieren para fijarse a la fibra que ésta esté disponible con sitios catiónicos. La ionización del colorante se logra al aplicar junto con él un ácido orgánico, puede ser ácido acético o sulfúrico, a un pH entre 2-6 unidades. El colorante que sobresale por su producción es el colorante diazo Rojo ácido 151 (Figura 2.1).

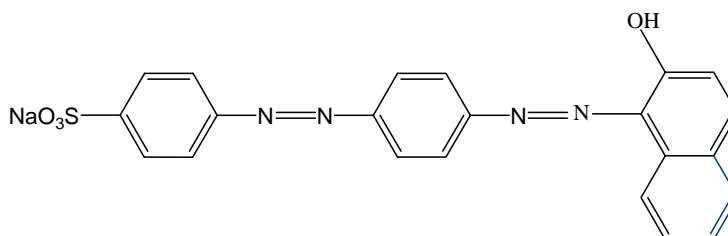


Figura 2.1 Colorante rojo ácido 151 (Kirk-Othmer, 1993)

2.3.2 Colorantes básicos

Son colorantes cationicos que llevan una carga positiva en la porción cromófora de la molécula, aunque también la carga puede estar deslocalizada o distribuida a través de la porción catiónica del colorante. El catión es formado por protonación bajo condiciones ácidas (Figura 2.3). En condiciones alcalinas o neutras estos colorantes se comportan como colorantes dispersos (Cruz, 2003)

Estos colorantes se utilizan a menudo para teñir fibras de poliéster y nylon modificado debido a que producen alta intensidad de color y mayor brillantez en la fibra que otros colorantes. Se aplican en solución acuosa con suficiente ácido acético para mantener el

pH entre 4 y 6 unidades, tienen gran capacidad de teñido ya que sólo 1 mg/l de colorante produce una fuerte coloración al agua, además de que tiene la capacidad de ser adsorbido en muchos minerales y en la materia orgánica del agua (Kirk-Othmer, 1993).

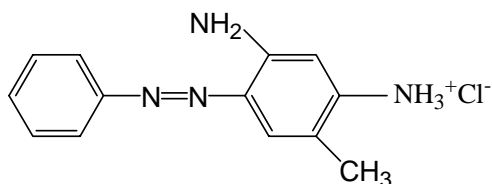


Figura 2.2 Estructura del colorante Azo Naranja Básico 1 (Kirk-Othmer, 1993)

2.3.3 Colorantes azo reactivos

Son colorantes aniónicos con varios grupos sulfónicos, que los hacen ser muy solubles en agua. Consisten básicamente de tres componentes: un colorante o grupo cromóforo, un grupo de unión y un grupo reactivo. Durante el teñido, el colorante se hidroliza lo que causa baja fijación de la fibra, además de incrementar su solubilidad (Figura 2.3)

Estos colorantes se caracterizan por tener en su estructura uno o más grupos reactivos complejos que pueden ser sensitivos a la hidrólisis. Ejemplos de grupos reactivos son mono o diclorotriazina y tricloropirimidina entre otros. La disminución de la reactividad de estos colorantes es causada por la presencia de grupos donadores de electrones, y el incremento de triazina sustituida con aminas se debe a grupos receptores de electrones como cloro, flúor o bromo en la estructura de la triazina. El principal uso de estos colorantes es para teñir fibras naturales como algodón, lana y sintéticas como la poliamida (nylon).

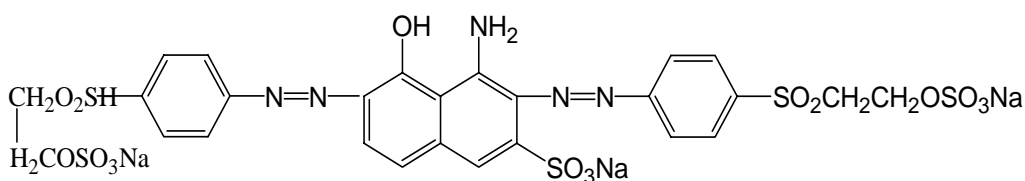


Figura 2.3 Estructura del colorante negro reactivo 5 (Kirk-Othmer, 1993)

2.3.4 Colorantes azo dispersos

Son colorantes aniónicos insolubles en agua por lo que se emplean en forma de dispersiones acuosas para teñir fibras sintéticas hidrófobas. Se utilizan en la tinción de poliéster, nylon, diacetato y triacetato de celulosa así como fibras acrílicas. Un ejemplo se muestra en la figura 2.4.

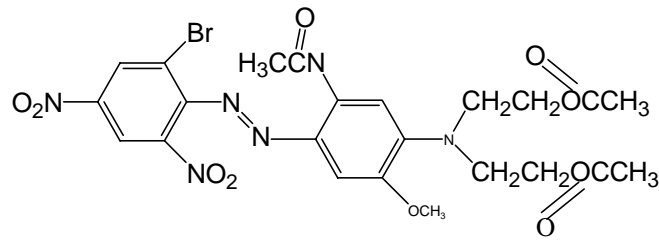


Figura 2.4 Estructura del colorante azul disperso 79 (Kirk-Othmer, 1993)

2.3.5 Colorantes azo mordentes

Su característica principal es que no se fijan por si mismos a la fibra sino que necesitan de un metal, que generalmente es cromo, para formar lacas (Figura 2.5). El proceso se llama “mordentado” el cual consiste en tratar en medio ácido (pH 2-6) el colorante junto con sales metálicas tales como cromato de sodio para formar el complejo metálico en el sitio de teñido.

La mayoría de los colorantes tienen estructuras con una sola ligadura azo. Son estables, no se desmetalizan fácilmente y no son afectados al tratarlos con soluciones alcalinas o con ácidos débiles (Kirk Othmer, 1993)

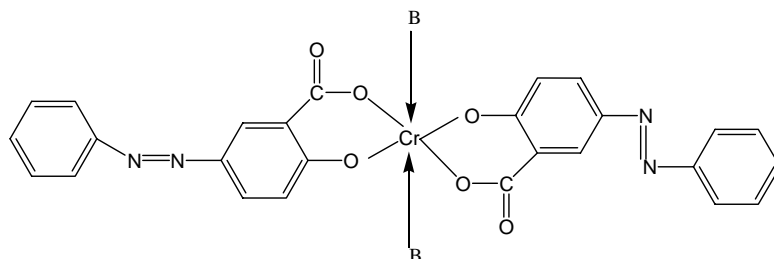


Figura 2.5 Estructura del colorante Azo Amarillo Mordante 1 metalizado,
B, es cualquier grupo $-NH_2$, $-NH$

2.3.6 Colorantes azo directos

Son colorantes aniónicos que se aplican en solución acuosa en presencia de un electrolito para hacer el teñido de la fibra, su estructura es compleja ya que contiene usualmente más de dos ligaduras azo; su principal uso es para teñir fibras de algodón, celulosa y viscosa entre otras. La ventaja principal de éstos es que son muy estables a la luz y se absorben fácilmente en las impurezas del agua.

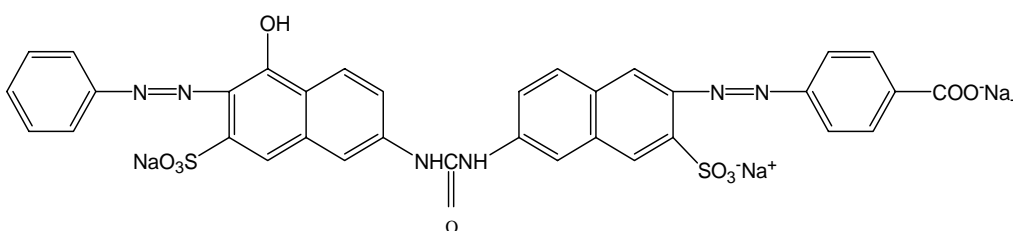


Figura 2.6 Estructura del colorante azul directo 2 (Según Colour Index)

2.4 Degradación de colorantes tipo azo

2.4.1 Tratamientos fisicoquímicos

Los procesos fisicoquímicos comúnmente empleados a nivel industrial en el tratamiento de efluentes de la industria textil son la coagulación y precipitación, ósmosis inversa y ultrafiltración, así como el tratamiento por electrólisis, tratamiento con ozono, tratamiento por adsorción y tratamiento con cloro (Metcalf y Eddy, 1991 ; Castillo et al, 1993). Su uso está restringido por su elevado costo, el empleo de materiales de importación o el impacto que generan al ambiente. A continuación se presenta una breve descripción de los tratamientos anteriores.

2.4.2 Coagulación precipitación

El agua a tratar se hace pasar a través de celdas electroquímicas en las cuales se generan especies coagulantes que absorben y precipitan los contaminantes. Las eficiencias de eliminación son superiores al 90% para diferentes tipos de colorantes (Cruz, 2000).

2.4.3 Ósmosis inversa y ultrafiltración

Es un proceso en el que el agua se separa de las sales disueltas en solución, filtrándola a través de una membrana semipermeable a una presión mayor que la osmótica causada por las sales disueltas en el agua residual. Mediante este proceso se obtienen eficiencias de eliminación de 95-100% y es eficiente en el tratamiento de colorantes básicos, ácidos, directos, dispersos y reactivos. (Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W. 2005)

2.4.4 Tratamiento por electrólisis

En este tratamiento se utilizan electrodos que generan especies altamente oxidadas que disminuyen, vía oxidación, todas las sustancias hasta CO₂, agua y óxidos de los elementos, por este proceso se obtienen eficiencias de eliminación superiores al 96% (Cruz, 2000).

2.4.5 Tratamiento con ozono

El ozono es un oxidante más potente que el cloro. Es eficaz en la oxidación de colorantes básicos, ácidos y directos. Produce efluentes sin color, pero la materia orgánica alcanza una remoción del 5-20% de DQO en aguas residuales textiles contaminadas con colorantes reactivos (Gähr et al, 1994). La dosis de ozono se incrementa de manera proporcional con la concentración de materia orgánica y tiene la ventaja en los colorantes diazo que la decoloración se logra en un corto tiempo

2.4.6 Tratamiento con cloro

Es uno de los métodos más utilizados para la eliminación de color por oxidación, además de que es eficiente para la degradación de colorantes solubles. La oxidación con cloro produce una coloración amarillenta o naranja, es aplicable para colorantes dispersos. Se han obtenido eficiencias de eliminación del 90% (Rajkumar, D.; Guk, K.J. 2006)

2.4.7 Tratamiento por adsorción

La adsorción implica la acumulación o la concentración de sustancias en una superficie o interfase (Weber, 1978). En el caso del tratamiento de colorantes azo se utiliza como adsorbente el carbón activado, sílica y otras resinas.

En general los tratamientos fisicoquímicos tienen la desventaja de producir lodos relativamente hidrofílicos, que deben ser sometidos a filtración o centrifugación para eliminar el exceso de agua, además que la mayoría de las técnicas son costosas (Bahorsky y Bryan, 1995), por otra parte la adsorción y la coagulación/ precipitación son métodos que no destruyen los contaminantes solo los concentran y los separan, de modo que la contaminación se transfiere de un lugar a otro (Metcalf y Eddy, 1991).

2.5 Tratamientos biológicos

Debido a las desventajas que presentan los tratamientos fisicoquímicos, se ha generado un gran interés por otros procesos y condiciones de operación por medio de los cuales es posible la remoción de los colorantes azo, por medio de métodos biológicos, bajo diferentes condiciones de oxígeno (aerobios, anaerobios y la combinación anaerobios/aerobios)

2.5.1 Procesos anaerobios

El tratamiento aerobio de las aguas residuales textiles no quita sustancialmente el color causado por los colorantes azo. Sin embargo, bajo condiciones anaerobias muchos tipos de bacterias pueden reducir esta clase de colorantes, eliminando la ligadura azo y formando aminas aromáticas (Weber y Wolfe, 1987; Banan *et al*, 1994)

Estudios de biodegradación con varios colorantes mostraron que el proceso anaerobio puede eliminar el color de los efluentes textiles, mejorando la biodegradación biológica de un subsecuente tratamiento aerobio para la mineralización de los compuestos intermediarios (Brown y Hamburger, 1987; Seshandri *et al*, 1994). La degradación anaerobia de los colorantes textiles produce solamente la reducción del grupo azo; mientras que la mineralización del colorante generalmente no ocurre, como sucede en un típico proceso anaerobio donde se genera metano, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros gases.

2.5.1.1 Mecanismo de decoloración anaerobia

Van der Zee *et al* (2000) mencionan que la reducción anaerobia del grupo azo sigue un proceso no específico y es de suponerse que es extracelular, en el cual los equivalentes reductores que son transferidos al colorante provienen o de una fuente biológica o de una química. Estudios realizados por los mismos autores demuestran que los colorantes azo no sólo son reducidos en presencia de ácidos grasos volátiles o por el uso de

sulfuros. Concluyen que la tasa limitante de la decoloración es la transferencia de equivalentes reductores más que la producción de ellos. La transferencia es acelerada por la presencia de algún mediador redox.

En ambientes anaerobios es común el mecanismo de ataque nucleofílico, lo cual facilita la reducción de los colorantes azo que son deficientes en electrones (Haug et al 1991; Kudlich et al, 1996; Razo-Flores, 1997)

La reducción del enlace tipo azo se da bajo condiciones anaerobias dando por consiguiente las aminas correspondientes, éstas pueden ser más tóxicas que el colorante en sí por lo cual se busca la mineralización del compuesto.

El primer estudio sobre este tema fue publicado en 1937 cuando la decoloración de colorantes para alimentos tipo azo fue estudiada, donde el colorante fue transformado a ácido láctico y fue realizado por bacterias aisladas del humano.

Van der Zee et al, (2000) mencionan que la reducción anaerobia del grupo azo sigue un proceso no específico y es de suponerse que es extracelular, pero también otros autores señalan que este es un mecanismo que sigue varios pasos.

2.5.1.2 Mecanismo de reducción

El término reducción anaerobia comprende diferentes mecanismos, la distinción puede ser hecha entre reducción directa enzimática y reducción indirecta catalizada por mediadores redox.

Reducción enzimática directa. De acuerdo con el mecanismo de la reducción biológica la transferencia de equivalentes reductores originado a partir de la oxidación de sustratos orgánicos de los colorantes azo, las enzimas especializadas catalizan la reducción de los enlaces, aunque existen otras enzimas que son no especializadas que catalizan la reducción de un amplio rango de compuestos incluyendo los tipo azo. La enzima responsable es llamada azoreductasa que se encuentra en bacterias tanto aerobias como facultativas que tomaron al colorante azo como única fuente de carbono y de energía.

También fueron aisladas enzimas no específicas que catalizan la reducción éstas fueron aisladas de cultivos aerobios como *shigella dysenteriae*, *escherichia coli*, *bacillus sp* (Van der Zee, 2000).

Reducción indirecta mediada, Los colorantes azo son enzimáticamente reducidos por donadores de electrones tales como las flavinas, FADH₂, etc los cuales pueden reducir directamente los colorantes dentro de una reacción química no específica.

La regeneración de mediadores redox se da por medio de bacterias mediante cofactores enzimáticos y acarreadores artificiales de electrones.

2.5.1.3 Reducción química de colorantes azo

Reductores químicos como la ditionita y Fe metálico, además de otros como el sulfuro contribuyen a la reducción de los enlaces tipo azo.

Los sulfuros en especial se encuentra en el agua ya que son un aditivo en los procesos de coloreado o se forma por la oxidación de muchas especies reducidas de sulfuro como son sulfito/ hidrosulfito. Los sulfatos también son resultado de la neutralización de los efluentes alcalinos con ácido sulfúrico.

Al ocurrir una química entre el colorante y el donador de electrones como el sulfuro puede ocurrir intracelularmente o extracelularmente con cofactores reducidos que se localizan en el citoplasma. Además la lisis de células puede proveer cofactores dentro de un ambiente extracelular. No obstante el sistema de transporte en la membrana es un prerequisite para la reducción de colorantes azo por estos cofactores, esto presenta un serio obstáculo especialmente para los colorantes que presentan un grupo altamente polar como los grupos sulfonatos. Aunque en todos los casos la tasa limitante de la decoloración es la transferencia de equivalentes reductores más que la producción de ellos. La transferencia es acelerada por la presencia de mediadores redox.

Los colorantes azo pueden ser reducidos de manera anaerobia por dos electrones para producir el correspondiente componente hidrazo o por cuatro electrones para formar dos aminas aromáticas. En ambas reacciones se elimina el color, pero en el caso de la reducción con dos electrones el compuesto hidrazo es sensitivo al oxígeno y puede regresar a su color original.

La forma hidrazona es el resultado del fenómeno de tautomerismo que ocurre en los colorantes azofenólicos (hidroxiazos). Su importancia radica en que presentan diferentes propiedades químicas y biológicas, esto es, son menos brillantes y pueden presentar efectos tóxicos.

En ambientes anaerobios es común el mecanismo de ataque nucleofílico (rico en electrones), esto facilita la reducción de los colorantes azo que son deficientes en electrones (Haug et al., 1991; Kudlich et al., 1996; Razo-Flores, 1997).

Por otra parte los compuestos bioquímicos altamente reducidos, tales como NADH, FMN (mononucleotido de flavina) y FAD (Dinucleótido de adenina-flavina), actúan como cofactores para las enzimas azoreductasas. Su presencia en cultivos bacterianos incrementa la tasa de decoloración, aunque también se ha encontrado que éstos pueden reducir el grupo azo sin la acción de una enzima (Chung y Stevens, 1993)

Las enzimas responsables de la reducción de colorantes azo son denominadas azoreductasas. La actividad de estas enzimas es afectada por la presencia de oxígeno, por los aceptores finales de electrones, y por otros factores, tales como el tipo de colorante, y condiciones de operación del proceso anaerobio. Pansward et al. (2000) menciona que la temperatura y concentración de colorante, además de la presencia de cosustrato también son importantes. Se ha observado que las propiedades de la molécula como solubilidad y la posición de varios sustituyentes en su estructura son relevantes en la forma de ataque de los microorganismos (Meyer, 1981, Prakash et al., 1994).

La actividad de las azoreductasas responsables del rompimiento de la ligadura azo puede ser inhibida por la presencia de algún halógeno sustituido en el anillo aromático, como sucedió en el estudio que realizó Hu (1998) sobre la decoloración anaerobia de tres colorantes reactivos conteniendo cloro en su estructura. El mismo autor encontró que un incremento en la concentración de colorante disminuyó la tasa de decoloración del colorante reactivo 22, que tiene en su estructura grupos sulfonatos y el elemento cloro. Hernández (1999) menciona que los anillos aromáticos que poseen grupos nitro son más fácilmente deshalogenados, si éstos tienen halógenos sustituidos en la posición orto y para, donde existe una mayor densidad electrónica.

Hu (2000) encontró que las ligaduras monoazo son más fácilmente reducidas que las diazo y triazo, y esto lo atribuye a que la energía de activación requerida por la azoreductasa para reducir el color es más baja para el monoazo que para el diazo y triazo. Otros trabajos sobre decoloración anaerobia se mencionan en la tabla 2.5

Tabla 2.5 Trabajos anteriores de decoloración anaerobia

Colorante azo	Inóculo y condiciones experimentales	Principales resultados	Referencias
Naranja	Lodo previamente	El NM1 se eliminó en un	Razo-Flores et

mordente 1 (NM1) Azodisalicato (ADS)	adaptado a la degradación del 2-nitrofenol. Reactor UASB de 160 mL operado a 30°C en presencia de glucosa como cosustrato (1420mgDQO/l)	99% en 8 horas y una de las aminas (ácido 5-aminosalicato) se biodegradó a metano, CO ₂ y NH ₃ , pero la otra amina no pudo ser biodegradada. El ADS se mineralizó en presencia de glucosa después de 217 días de operación y a los 423 días se alcanzó su mineralización sin glucosa en 24 horas, lo que indica que las aminas formadas (dos moléculas de ácido 5-aminosalicílico) suministran los electrones necesarios para el rompimiento de la ligadura azo	al.,1997
Diazo azul ácido 113	Población microbiana aclimatada a 10, 75 y 100mg/L de colorante en presencia de glucosa (1080 mg/L) Reactor anaerobio agitado operado a 35°C con TRH de 37 días	Pruebas serológicas en viales indicaron que en ausencia de glucosa, el proceso de degradación fue inhibido. El colorante se mineralizó a CH ₄ , CO ₂ . Análisis de UV-VIS, GC-MS confirmaron la transformación del colorante y la mineralización de los subproductos	Terzis y Yuan, 1997

2.5.2 Decoloración aerobia por bacterias

Seshandri y Bishop (1994) mencionan que el proceso de lodos activados que normalmente se usa para tratar efluentes textiles con elevada concentración de color no es efectivo para remover la mayoría de los colorantes, ya que solamente se produce una adsorción de los mismos en los lodos.

La deficiencia de electrones que presenta el anillo aromático de los colorantes azo hace que sean resistentes al ataque electrofílico por oxigenasas por lo que persisten al tratamiento aerobio (Razo-Flores, 1997). También la presencia de dos grupos nitro en el anillo crea impedimentos estéricos y reduce la densidad electrónica del anillo aromático impidiendo el ataque electrofílico de las enzimas dioxigenasas, en tanto que un solo

grupo nitro con un activador como, por el ejemplo, un grupo hidroxilo o carboxilo facilita la transformación en medio aerobio (Cruz, 2003).

El catabolismo bacteriano aerobio de colorantes azo es iniciado por azoreductasas no sensitivas al oxígeno de alta especificidad al sustrato. Estas enzimas catalizan el rompimiento reductivo del grupo azo con NADPH (Dinucleótido adenin difosfato nicotinamina) como donador de electrones (Zimmermann et al, 1984).

Estudios realizados por Coughlin (1997) demostraron que una especie seleccionada previamente expuesta a un colorante por largo tiempo, pudo reducir bajo condiciones aerobias el grupo azo, pero cuando se incluyeron otros grupos funcionales al anillo se perdió la habilidad degradativa.

En el metabolismo de compuestos aromáticos, las oxigenasas altamente específicas catalizan la apertura del anillo aromático de intermediarios difenólicos como el catecol. El rompimiento puede ocurrir entre dos átomos de carbono, cada uno de los cuales está ligado a un grupo hidroxilo. Esta reacción generalmente forma 3-oxoadipato, el cual se transforma en acetil-CoA y succinato que son oxidados en el ciclo de los ácidos tricarbóxicos, donde hay al menos diez reacciones y los productos finales con CO₂, H₂O y otros productos que varían según la estructura del compuesto original.

2.6 Biodegradación anaerobia/aerobia de colorantes azo

Se han realizado muchos estudios sobre degradación de colorantes azo, dentro de los cuales hay procesos anaerobios, aerobios, y la combinación de estos dos procesos.

Los colorantes azo son compuestos orgánicos difíciles de biodegradar por su alta estabilidad a la luz y al ataque microbiano, por lo que en la mayoría de los casos es necesario aplicar un proceso acoplado anaerobio/aerobio para alcanzar su mineralización. Estos procesos acoplados son una secuencia de reactores separados han sido utilizados en la biodegradación de colorantes azo y en las aguas residuales de la industria textil por varios investigadores (Brown y Hamburger, 1987; Fitzgerald y Bishop, 1994; Kudrich et al, 1996; Rajaguru et al, 2000; O'Neil et al, 2000; Cruz y Buitrón, 2003; Melgoza y Buitrón, 2003, Cruz, 2003). El enlace azo altamente electrófilo debe ser abierto para que sea posible la decoloración en la etapa anaerobia es fácil de lograr por microorganismos con enzimas no específicas. La primera etapa de la degradación es una fisión reductiva del enlace azo. Bajo condiciones anaerobias ninguna degradación posterior fue observada (Zaoyan et al, 1992). Bajo condiciones aerobias se sabe que los compuestos aromáticos simples pueden ser degradados vía

hidroxilación y apertura del anillo por lo que es una ventaja que el colorante sea tratado bajo condiciones anaerobias en la primera etapa para la decoloración del rompimiento reductivo del enlace azo y en condiciones aerobias en la segunda para la posterior descomposición de las aminas aromáticas tóxicas y carcinógenas. En la figura 2.7 se muestra un sistema modelo para el tratamiento anaerobio/aerobio de colorantes en aguas residuales. En la etapa anaerobia algunos complejos orgánicos solubles e insolubles en el agua residual con colorante pueden ser reducidos a compuestos orgánicos simples solubles. Los productos oxidados son primero ácidos grasos volátiles de cadena corta que son degradados en la siguiente etapa aerobia (Zaoyan et al, 1992).

Los tratamientos anaerobios/aerobios pueden ser realizados de forma integrada o secuencial. Los procesos integrados pueden combinar las etapas anaerobias y aerobias en el mismo tanque de reacción y los secuenciales en un sistema continuo en tanques separados. El tratamiento integrado utiliza zonas aerobias formadas dentro de cultivos básicamente aerobios como se ha observado en biopelículas, lodo granular o biomasa inmovilizada (Field et al., 1995; Jiang y Bishop, 1994)

En un sistema anaerobio/aerobio secuencial se utilizan dos reactores: el primero bajo condiciones anaerobias y el segundo bajo condiciones aerobias por lo que las funciones de las bacterias anaerobias y aerobias en las unidades separadas se complementan una con otra. Este tipo de configuración de reactores se ha utilizado principalmente en el caso de la biodegradación de compuestos tóxicos para reducir la toxicidad de éstos y en la degradación de colorantes azo y compuestos nitroaromáticos. Sin embargo en varios casos no existen evidencias claras de los compuestos reducidos (Melgoza, 2003).

En un sistema anaerobio/aerobio integrado se utiliza un solo reactor en el que las condiciones anaerobias y aerobias son creadas bajo periodos de no-aireación y de aireación en los que los microorganismos cooperan benéficamente en una sola biopelícula favoreciendo la formación de micro ecosistemas con mecanismos que integran nichos óxicos y anaerobios creando sinergismo entre los catabolismos de reducción y de oxidación (Zitomer y Shrout, 1998).

La coexistencia de microorganismos aerobios y anaerobios en ambientes tóxicos indican la posibilidad de supervivencia de estos en sistemas combinados (Gerritse y Gottschal, 1992 y 1993). Bajo condiciones de oxígeno limitadas, la respiración aerobia de los microorganismos puede mantenerse evitando la completa inhibición de los anerobios, Aún en los procesos aerobios, el consumo de oxígeno por las bacterias aerobias en los alrededores de una biopelícula inmovilizada resulta formador de un gradiente de

oxígeno (Beunink y Rehm, 1990) dejando la capa interna de la biopelícula libre de oxígeno para prevenir su toxicidad.

Recientemente se ha comenzado a explorar la biodegradación anaerobia/aerobia integrada en un solo reactor con el fin de mineralizar completamente compuestos tóxicos recalcitrantes, mediante el co-metabolismo de las poblaciones bacterianas anaerobias, aerobias y facultativas en una biopelícula manteniendo baja difusión así como concentración de oxígeno con el fin de crear micronichos anaerobios-aerobios (Tan,2001). También ha surgido un reciente interés en sistemas de microorganismos co-inmovilizados ya sea en material de soporte esférico o en reactores con biopelícula.

De acuerdo con estudios de Tan *et al*, (1999) la integración de condiciones anaerobias/aerobias en un bioreactor único es una buena estrategia para la mineralización de colorantes azo mediante una biopelícula expuesta a oxígeno, siempre y cuando esté presente un co-sustrato, ya que estimula la respiración de oxígeno; el estudio se realizó para reducir el colorante sulfonado azo naranja mordiente 1, utilizando frascos con lodo granular metanogénico, medio basal etanol o acetato como co-sustrato y colorante, en un periodo de incubación de 24 h a 30°C en condiciones anaerobias, después de este tiempo eliminaron los gases producidos y aplicaron oxígeno en el mismo volumen que se eliminó, observando la importancia que tiene el co-sustrato ya que es metabolizado aeróbicamente por las bacterias facultativas en condiciones anaerobias que efectúan un consumo del oxígeno presente, además de promover los equivalentes reductores a los microorganismos anaerobios para la reducción del colorante azo.

Sin embargo en presencia de oxígeno no lograron mineralizar las aminas aromáticas que se forman de la degradación del grupo azo, debido a la carencia de una población aerobia adecuada en el lodo granular.

Para alcanzar la mineralización de las aminas aromáticas algunos autores han enriquecido los lodos granulares anaerobios con cepas degradadoras de aminas aromáticas, como Pérez *et al*, (1998), quienes reportaron la mineralización del nitrobenzeno en un reactor único con una población mezclada proveniente de un consorcio reductivo capaz de reducir el nitrobenzeno a anilina y una cepa de *Comamonas acidovorans* que le dio al consorcio una nueva habilidad metabólica de mineralizar la anilina.

Las condiciones anaerobias/aerobias en un reactor también pueden crearse a partir de periodos de aireación y no aireación a una frecuencia determinada. Este esquema de

operación ha sido aplicado en el tratamiento de aguas residuales municipales (González y Wilderer, 1991).

La existencia de zonas anaerobias en biopelículas aerobias fue inicialmente vista como una limitante de la velocidad en las cinéticas de bioconversiones aerobias, sin embargo, esta desventaja puede ser utilizada para promover la biodegradación completa de compuestos aromáticos típicamente recalcitrantes y xenobióticos caracterizados por sustituyentes electroaceptores (Melgoza 2003).

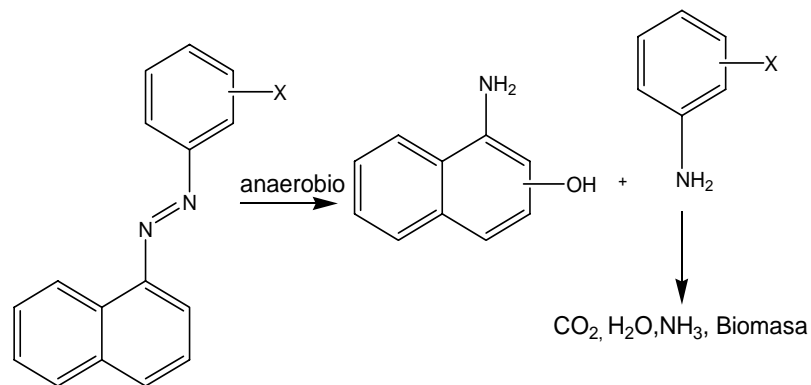


Figura 2.7 Sistema modelo para la degradación anaerobia/aerobia de colorantes mono azo (Fuente: Zaoyan et al, 1992)

2.7 Filtración combinada

La filtración combinada consiste en hacer pasar el agua tratada a través de un medio filtrante. El medio filtrante tiene como función detener las partículas suspendidas y, por medio de los microorganismos que crecen sobre su superficie, degradar los contaminantes del agua residual. Durante su paso, la calidad del agua se mejora al lograr una reducción del material contaminante en suspensión y en forma coloidal con un rango de tamaño de 0.1 a 1,000 μm (Montgomery, 1985). Se puede utilizar para remover material carbonoso y fósforo residual insoluble, o bien después de la sedimentación secundaria para remover flóculos biológicos, o al final de un proceso de tratamiento de agua residual como proceso de pulimento del efluente secundario o terciario, o bien como un proceso intermedio para preparar el agua residual antes de entrar a un tratamiento avanzado (WEF, 1992)

La filtración combinada se lleva a cabo en filtros de lecho sumergido. Un filtro sumergido es un sistema en donde el agua es tratada al entrar en contacto con la biopelícula microbiana en crecimiento sobre el medio de soporte en el agua. Estos reactores dependen de la tendencia natural de las poblaciones microbianas mixtas para adherirse a las superficies y formar la biopelícula (Iwai y Kitao, 1994).

En general, el proceso de filtración combinada presenta las siguientes características:

- Acumula gran cantidad de biomasa. El sistema presenta una alta capacidad y eficiencia para el tratamiento biológico de agua residual.
- No requiere un sistema de sedimentación primaria o secundaria con lo cual todo evento relacionado con la purga y recirculación de lodos queda eliminando logrando la independencia entre el tiempo de retención hidráulico y celular.
- La utilización de un medio de soporte granular pequeño y ligero, facilita la expansión del lecho durante el retrolavado.
- Disminución de ruido y olor.

La operación de filtrado involucra dos fases: filtración y retrolavado. La filtración se realiza pasando el agua residual a través de un lecho filtrante compuesto de material granular con o sin la adición de sustancias químicas. La fase final de la filtración se alcanza cuando la concentración de sólidos suspendidos en el efluente se incrementa más allá del nivel aceptado o cuando una determinada pérdida de carga ocurre a través del lecho filtrante. Una vez que se alcanza alguna de estas condiciones, la fase de filtración ha terminado, y el filtro debe ser retrolavado para remover el material que se acumuló en el lecho filtrante, para ello se pasa agua limpia a través del lecho filtrante y aire en sentido opuesto a la filtración. Se debe aplicar suficiente agua o agua y aire para que el medio filtrante granular sea fluidificado (expandido) y de esta forma el material acumulado sea arrastrado por el agua, el proceso de retrolavado también remueve el material adherido al medio filtrante.

Para evitar la colmatación del medio se hace necesario el retrolavado, el cual tiene los mismos principios de funcionamiento que en la filtración convencional. Se suspende el proceso de filtración y se introducen burbujas de aire a alta presión mediante difusores colocados en el fondo del filtro con un flujo suficiente para expandir el lecho. El aire produce mezcla intensa que permite el desprendimiento del material adherido al medio filtrante (González et al. 1999). El medio filtrante retiene a las partículas sólidas y soporta la biopelícula, lo que provoca el taponamiento progresivo (colmatación) de los filtros, ocasionando un incremento en la carga hidráulica requerida para que el agua fluya a través del medio filtrante. Por esta razón se deben instalar piezómetros antes y después del medio filtrante para controlar la caída de presión (CEPIS, 1978)

El lavado debe hacerse cada vez que la caída de presión alcance un límite establecido. Muchos de los problemas del filtro se originan en un lavado deficiente incapaz de:

- Desprender la película y otras sustancias que cubren los granos del lecho;
- Romper los aglomerados de partículas filtrantes adheridos entre ellos por el material contenido en el agua residual.

En ambos casos, al lavar el lecho de manera deficiente y luego iniciar la operación de filtrado, el material no removido queda atrapado entre los granos del medio y, al progresar la carrera de filtración, se compacta, con lo cual la capacidad del filtro disminuye. Este proceso se puede observar en la figura 2.8 (Arboleda, 2000).

Por lo general el tiempo de retrolavado por medio de aire varía de cinco a diez minutos y una vez desprendido el exceso de biopelícula se introduce agua limpia para arrastrar el material suspendido. Las características físicas del medio como son diámetro, porosidad, densidad y configuración son las que determinan el intervalo del retrolavado (Fitzpatrick, 1998).

Se ha comprobado que el régimen más efectivo de retrolavado que se logra es utilizando aire combinado con agua; se realiza una expansión del lecho al introducir aire mediante difusores colocados en el fondo del filtro. Una vez expandido y sin suspender la alimentación del aire, se introduce agua para arrastrar el exceso de biopelícula (Humby y Fitzpatrick, 1996).

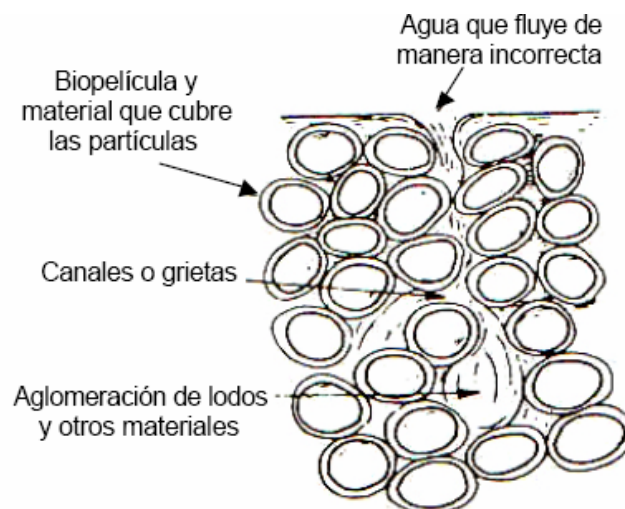


Figura 2.8. Contracción del lecho filtrante y formación de aglomerados de lodo debido a un lavado deficiente (Millán, 2005).

2.8 Biopelícula

La biopelícula son conglomerados de microorganismos en donde las superficies que suelen ser hábitat microbianos diversos, y se forman debido a que absorben nutrientes. La superficie de adherencia en este caso es un material inerte donde se fijará la biopelícula, aunque también suelen ser un nutriente, como ocurre en las partículas de materia orgánica donde los microorganismos adheridos metabolizan los nutrientes orgánicos directamente de la superficie de la partícula.

La formación depende de las características del material utilizado y de factores físicos y químicos que afectan la adhesión de los microorganismos como:

- a) Cargas electrostáticas. La carga eléctrica en la superficie de un microorganismo, está dada por la disociación de radicales amino, fosfato y por el pH del medio. Se considera que la célula microbiana en agua con un pH neutro o cercano tiene una carga superficial negativa: una fuerza electrostática actuará entre la célula y una superficie con carga positiva permitiendo una fácil adhesión.
- b) Afinidad por el agua (hidrofilia). Los materiales con superficie altamente hidrófoba tales como el polietileno, poliamida y poliestireno atraen fácilmente microorganismos que son hidrófobos: ya que sabemos que dos sustancias ya sean hidrófobas o hidrófilas se atraen. Dichos materiales plásticos atraen eficazmente organismos hidrofóbicos.
- c) Rugosidad, porosidad del material y velocidad de flujo, ésta última puede retrasar la adhesión primaria de los microorganismos colonizadores (Orates, 2001). Los poros en el material permiten el establecimiento de las poblaciones microbianas y la protección de especies como los bacteriófagos.

El establecimiento de biopelículas se debe a la protección mutua que se establece dentro del conglomerado de una población microbiana. Por naturaleza los microorganismos prefieren vivir adheridos como una forma de protección al medio circundante. Posteriormente dichos microorganismos forman una matriz gelatinosa que permite la adhesión de otros organismos y partículas.

Charackis y Orates (2001) mencionan que existen dos tipos de adhesión: la reversible que está determinada por los factores fisicoquímicos expuestos anteriormente y la irreversible, que es obtenida a través de la excreción de exopolímeros (polisacáridos y glucoproteínas) que fijan con mayor fuerza los microorganismos a la superficie.

La biopelícula que crece sobre el material de soporte toma de la fase líquida sustancias como materia orgánica, nitrógeno, fósforo, oxígeno disuelto, y algunas otras sustancias,

que reaccionan en la superficie de la biopelícula y luego, por difusión, son llevadas hacia el interior de la misma donde son metabolizadas.

Las sustancias orgánicas de gran tamaño como la materia coloidal o materia en suspensión no pueden pasar por difusión al interior sino que primero deben ser hidrolizadas a moléculas pequeñas en la superficie de la biopelícula y luego seguir un curso similar al de las sustancias de bajo peso molecular.

Cuando alguno de los nutrientes se agota en el interior de la biopelícula, el metabolismo de los microorganismos se detiene de ese nivel hacia la base de la biopelícula, por lo que la sustancia que se agota primero determina la profundidad efectiva de la película y dicha sustancia se le llama “factor limitante”. Algunos posibles factores limitantes que podemos mencionar son el oxígeno disuelto, la materia orgánica y nutrientes tales como el nitrógeno y fósforo.

Dependiendo de la afinidad que se presente entre los microorganismos que forman la biopelícula y la superficie del material varía la resistencia que presenta a factores mecánicos, como pueden ser los hidrodinámicos y el choque de las partículas entre ellas. Una vez que se cumplen las condiciones de afinidad entre la superficie del material y las bacterias, el crecimiento de la biopelícula se lleva a cabo por etapas que resultan de la interacción de una serie de procesos físicos, químicos y biológicos como son (González, 1999):

- Colonización o inducción. Las bacterias u organismos presentes en el agua residual deben entrar en contacto con la superficie y adherirse a ella para realizar una colonización incipiente; la primera adhesión puede darse por secreción de polímeros o por fijación con flagelos.
- Adherencia. Una vez que algunos organismos logran adherirse a la superficie se inicia el desarrollo de las primeras capas de bacterias que utilizan mecanismos para garantizar su adherencia y la de las siguientes generaciones. Por lo general este proceso lo logra una sola especie de rápido crecimiento que forma una película delgada cubriendo toda la superficie.
- Oportunismo. Al existir una primera película y la consecuente matriz gelatinosa, otros organismos de más lento crecimiento que pueden o no producir sustancias que permiten su adhesión, tienen la oportunidad de encontrar acomodo aprovechando la primera película o utilizarla como soporte para sus actividades de depredación.
- Estabilización. Se alcanza esta fase cuando están presentes todas las especies (equilibrio trófico). Desde el punto de vista ecológico el tiempo de maduración

es que el sistema biológico o biocenosis requiere para que se establezcan las relaciones entre los diferentes microorganismos y el número de individuos de cada grupo, no cambie con respecto al tiempo.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el sistema experimental en el que fue realizado el trabajo así como su operación y la descripción del programa y técnicas empleadas de muestro.

El presente trabajo se realizó en un filtro a escala piloto ubicado en la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria.

3.1 Descripción del equipo

El filtro biológico utilizado tiene forma tubular de 5 metros de altura, fabricado en PVC industrial y montado en una estructura metálica en forma de tripié. Se alimentó con agua residual cruda proveniente de Ciudad Universitaria y la colonia colindante Copilco el Alto.

El filtro es a escala piloto y consta de las siguientes partes:

- Tubo de PVC industrial cédula 80 (6 mm de espesor de la pared)
- Diámetro: 19 cm
- Altura: 5 metros
- Profundidad del lecho filtrante: 3 metros
- Lecho fijo sumergido
- Material de soporte: tezontle de 8 mm de diámetro
- Difusor de aire en el fondo

Para visualizar mejor las características del filtro se diseñó la tabla 3.1:

Tabla 3.1 Características de la unidad experimental

Característica	Valor	Unidad
Diámetro promedio de las piedras de empaque	0.008	m
Área de cada piedra (considerándola una esfera)	0.00021	m ²
Número de piedras	1842	partículas /L
Número de piedras en el filtro	156570	unidades
Volumen del empaque	0.085	m ³
Altura de la columna del empaque	3	m
Diámetro interno de la columna	0.19	m
Área transversal del filtro ($\frac{\pi}{4d^2}$)	0.028	m ²
Porosidad aparente del empaque	46.25	%
Volumen útil de líquido	0.039	L
Densidad de área superficial (teórica)	391	m ² /m ³
Área superficial de crecimiento de la biopelícula	0.0332	m ²

La base del filtro consiste en una brida de PVC que une al tubo con la placa base por medio de 8 tornillos. Para evitar fugas se colocó hay un empaque de neopreno. La placa base mide 60 cm de diámetro, tiene una perforación adaptada al diámetro del tubo y la brida; centrada en esta perforación se encuentra una placa de acero inoxidable con orificios distribuidos de manera uniforme mediante los cuales ingresa el agua residual al filtro como se puede observar en la figura 3.1. Esta placa sirve de soporte para el difusor de aire y para soportar al lecho de piedra volcánica.

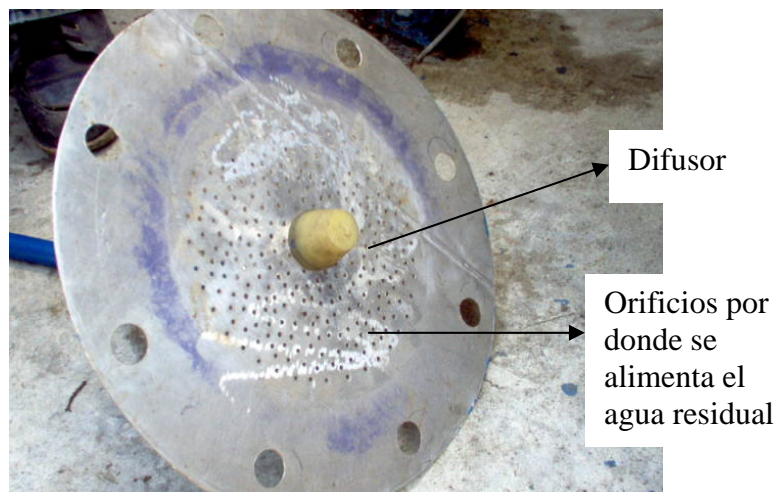


Figura 3.1 Placa que soporta el lecho y difusor de aire

Una estructura de ángulo de acero en forma de tripie mantiene al filtro en posición vertical. Con la finalidad de poder verificar de manera visual las condiciones de operación así como la expansión del lecho durante el retrolavado se instaló una escalera

tipo marina que va desde la placa base hasta lo alto del filtro. Esta estructura esta fija al piso de concreto.

La operación del filtro se realiza por medio de un reloj programable que controla el encendido y apagado del compresor y de las bombas para la toma de muestras compuestas (figura 3.2).



Figura 3.2 Reloj programable y contactos dentro de una caja protectora



Bomba de muestreo de influente

Bomba de muestreo de efluente

Figura 3.3 Bombas de muestreo de influente y efluente

La alimentación del agua residual se realizó por medio de una bomba centrífuga conectada a la red de alimentación de la planta la cual bombea el agua hasta una altura de 3.2 m. Posteriormente una bomba peristáltica elevaba el agua hasta el punto de ingreso al filtro a 5 metros de altura. Para poder verificar la caída de presión hidráulica del filtro se instaló en el tubo de influente un arreglo de mangueras, con la posibilidad de medir el aumento del nivel causado por la caída de presión (figura 3.5).

La toma de muestras se realizó por medio de bombas peristálticas reguladas por una fuente de poder, una para el influente y otra para el efluente. Se ha programó la duración del muestreo (24 horas) para obtener una muestra compuesta que se almacenó en un bidón para el influente y otro para el efluente, ambos preservados a 4 °C (figura 3.3).

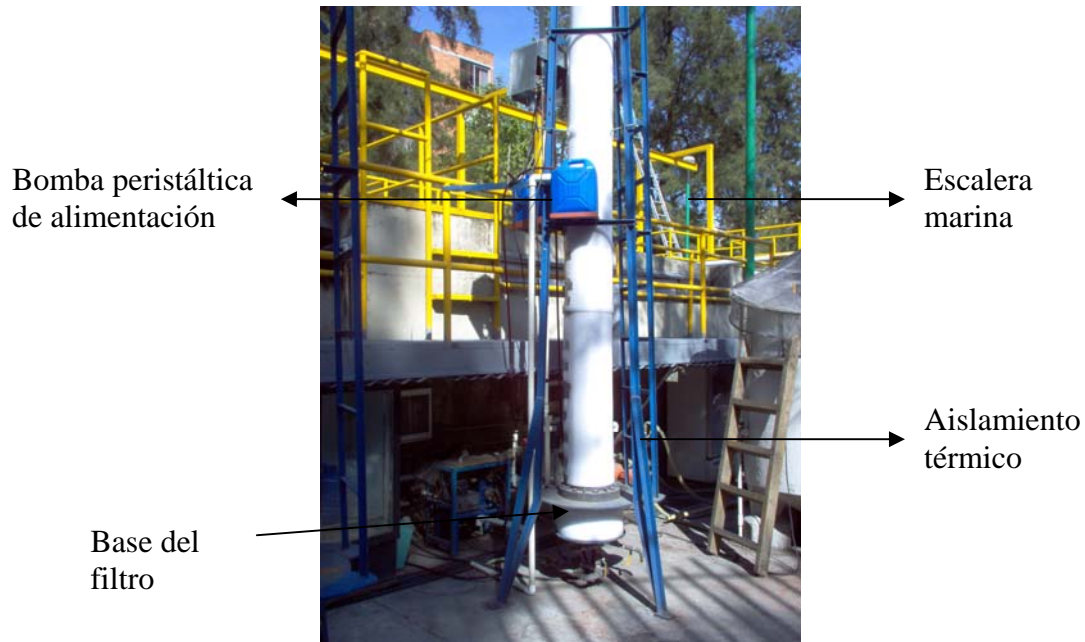


Figura 3.4 Vista panorámica del filtro

3.2 Operación

La operación se llevó a cabo en dos etapas, las cuales comprendieron:

1. Arranque y estabilización del filtro biológico. El medio filtrante se pobló de microorganismos formando una biopelícula sobre el material y se determinaron parámetros como material orgánico por medio de análisis de DQO, nitrógeno inorgánico (amoniacal), fósforo de ortofosfatos, sólidos suspendidos totales tanto en el influente como en el efluente, así como temperatura y oxígeno disuelto en el reactor.
2. Aclimatación de la biomasa al colorante. Se agregó el colorante con una concentración de 50 mg/L y se operó de dos distintas formas: a) aireación alternada cuando el suministro de oxígeno se realizó durante 12 horas y se permitió que el filtro permaneciera en condiciones anaerobias durante las siguientes 12 horas. b) aireación combinada cuando se suministró oxígeno a partir de la profundidad de 1.8 m permitiendo que la parte inferior del filtro estuviera en condiciones anaerobias y la parte superior en condiciones aerobias. También se siguieron determinando los anteriores parámetros además del color por medio de colorimetría, nitrógeno

Kjeldahl, nitrógeno inorgánico (amoniacal, nitratos), fósforo de ortofosfatos y se hicieron perfiles de todos los parámetros en las etapas anaerobia y aerobia para dar un seguimiento de la decoloración y la remoción de nutrientes dependiendo de la profundidad del filtro.

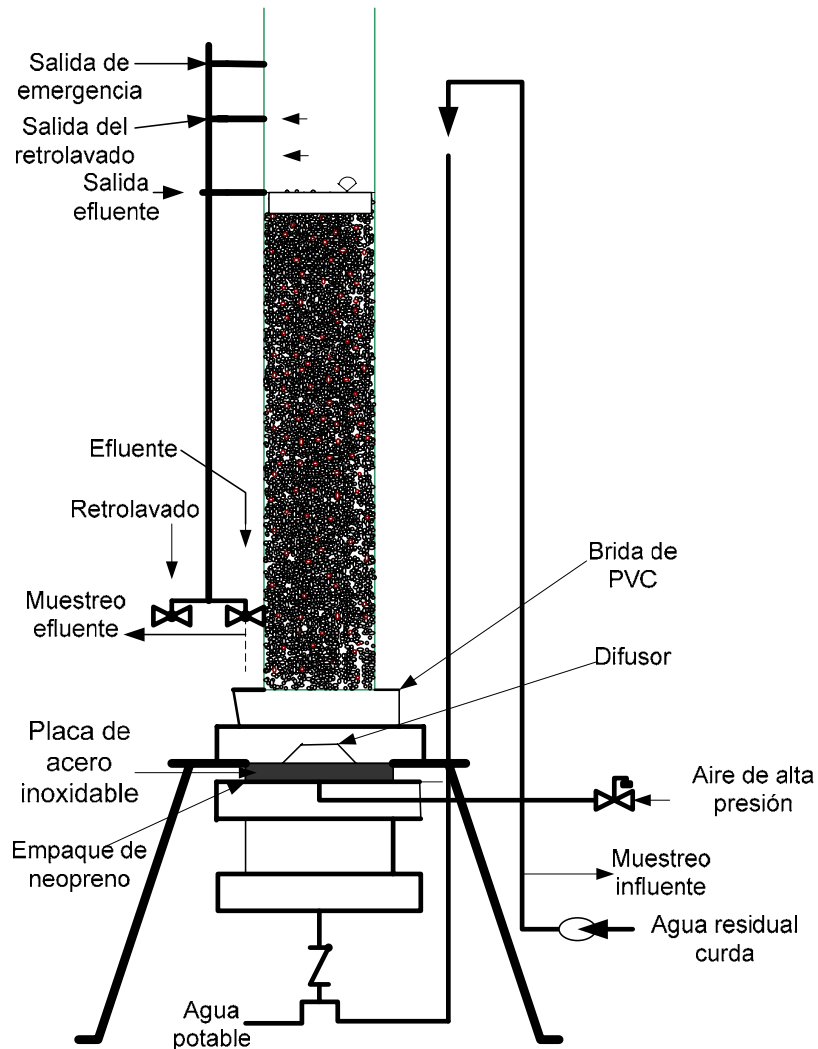


Figura 3.5 Diagrama esquemático del filtro

El sistema fue controlado con base en el tiempo de retención hidráulico y tiempo de aireación. La aireación suministrada se mantuvo controlada buscando que el oxígeno disuelto dentro del reactor se mantuviera entre de 2 y 4mg/L.

La alimentación del aire se realizó por la parte inferior del filtro. El aire provino de un compresor con capacidad suficiente para oxigenar el filtro de manera continua. Se utilizó una válvula solenoide para controlar el tiempo de aeración del filtro y mantener las condiciones anaerobias o aerobias.

3.2.1 Selección del colorante

El colorante utilizado se eligió por las siguientes razones:

- **Disponibilidad del colorante:** Es uno de los más usados por las empresas que tiñen mezclilla. México es el primer productor de mezclilla después de China.
- **Color intenso a baja concentración:** Es un color persistente ya que tiene una absorbancia cercana a 1 con 51 mg/L de colorante en las aguas residuales industriales y es difícil de decolorar (coeficiente de extensión alto).
- **Propiedades químicas:** Tiene una alta solubilidad en agua. Es un polvo de fácil manejo.

3.2.2 Retrolavado del filtro

El retrolavado se utiliza para limpiar el medio filtrante causado por la colmatación del empaque con microorganismos y sólidos retenidos en la operación del filtro. Se hace pasar aire de alta presión para aflojar el medio filtrante seguido de agua para limpiarlo el lodo que sale se desecha o se regresa a las primeras etapas del proceso.

Se realizó una vez cada 7 días porque se observó que bajo estas condiciones de operación la calidad del efluente no se ve mermada así como la caída de presión dentro del sistema es de 10 cm, para ello se utiliza un tanque recolector de 120 litros se toma una muestra puntual que después se le determina por gravimetría los SST y color.

El retrolavado se efectuó alimentando un caudal de aire de alta presión (5 kg/m^3) proveniente de un compresor desde el fondo del filtro. Para aflojar el lecho y permitir la separación de las partículas sólidas así como el exceso de microorganismos, introduciendo inmediatamente después agua potable para lavar por arrastre el material de soporte. La expansión del lecho fue de 25%. La salida del agua de retrolavado está ubicada a 55 cm por arriba de la salida del efluente (3.75 m de altura). El filtro tiene otra salida a 75 cm arriba de la salida del retrolavado que sirve para prever cualquier emergencia. A continuación se describen los para realizar el retrolavado:

- Suspender el funcionamiento del filtro
- Alimentar únicamente aire de alta presión durante 2 minutos desde la parte inferior del filtro.
- Suspender la alimentación de aire y agua y reiniciar la alimentación del agua residual. Sin interrumpir la alimentación del aire de alta presión.

La operación de retrolavado requiere 5 minutos y se realiza cada 7 días.

3.3 Características del material de soporte

Por su gran porosidad, rugosidad, área superficial, bajo costo y disponibilidad en el mercado el material de soporte seleccionado es el tezontle. El tezontle utilizado en este experimento tiene un tamaño de 5-8 mm de diámetro considerándolo como una esfera se seleccionó así por

Tabla 3.2 Características del material de soporte utilizado en este experimento

Característica	Valor	Unidad
Porosidad aparente	46	%
Densidad del material seco	1511	g/m^3
Densidad del material húmedo	1882	g/m^3
Densidad del área teórica	391	m^2/m^3

En la figura 3.6 se muestra el material de soporte caracterizado con diámetro promedio de 8 mm considerándolo como una esfera. El material es poroso y su rugosidad que le permite a los microorganismos adherirse a la superficie y formar una biopelícula (Figura 3.7). Las figuras 3.6 y 3.7 muestran la superficie y los bordes de la piedra volcánica: se aprecia que el material recién triturado y tamizado es poroso y que los bordes son puntiagudos.

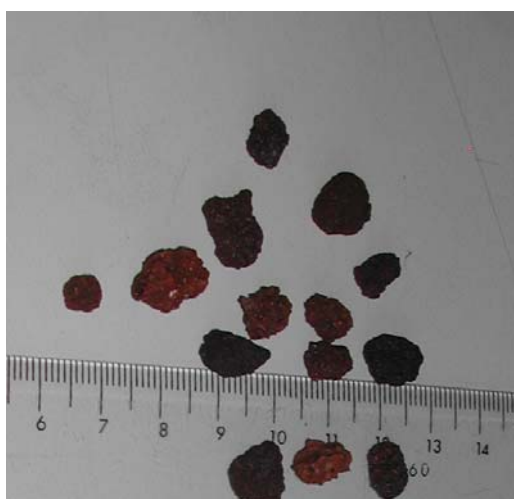


Figura 3.6 Fotografía del lecho filtrante



Figura 3.7 Superficie del material de soporte

3.4 Procedimiento experimental

Conociendo que la degradación de los colorantes azo por microorganismos presenta diferentes características dependiendo de la presencia o ausencia de oxígeno, el procedimiento experimental para alcanzar los objetivos planteados fue el siguiente:

- a) Arranque del filtro biológico hasta su estabilización alimentándolo únicamente con agua residual cruda aplicando aireación continua. Se analizaron las muestras compuestas de influente y efluente tres veces por semana.
- b) Durante la segunda etapa, denominada “sin colorante”, se cambió el régimen de aireación a aeración alternada (12 horas anaerobio y 12 horas aerobio). Se continuó con la alimentación de agua residual cruda como única fuente de carbono. Se analizaron las muestras compuestas de influente y efluente tres veces por semana.
- c) Bajo las mismas condiciones anteriores, junto con el agua residual cruda, se adicionó el colorante azul directo 2 con una concentración de 50 mg/L y se analizaron las muestras compuestas de 24 horas en influente y efluente. También se realizaron muestreos puntuales a diferentes profundidades del filtro para determinar los perfiles de los diferentes parámetros.
- d) Cambio de condiciones del filtro para inyectar aire como fuente de oxígeno, de manera continua, a una altura de 1.8 m del fondo del filtro permitiendo que la parte inferior del filtro estuviera en condiciones anaerobias y la parte superior en condiciones aerobias. De esta manera se logra la operación del filtro en condiciones combinadas anaerobias/aerobias.

3.5 Programa de muestreo

La toma de muestras es continua por medio de bombas peristálticas con cabezal Masterflex calibre 16 en influente y efluente durante 24 horas. En las figuras 3.3 y 3.4 se observa el arreglo de las bombas peristálticas para el muestreo en continuo de influente y efluente y de la bomba centrífuga de alimentación de agua residual cruda. Cada muestra fue preservada y almacenada a 4 °C en bidones de 10 litros. Las muestras se homogenizan antes de obtener una porción para análisis de laboratorio. Para determinar los parámetros relacionados se eligen 3 días de la semana como representativos, incluyendo la muestra del retrolavado que se realiza cada 7 días.

Para la toma de muestras a diferentes profundidades del lecho filtrante (perfiles de concentración) se instalaron puertos de muestreo con válvulas cada 60 cm, resultando en las profundidades, a partir del fondo del filtro, de 0, 0.6, 1.2, 2.4 y 3.0 metros de profundidad.

La Tabla 3.3 indica los parámetros y ubicación de los muestreos en el filtro.

Tabla 3.3. Puntos de muestreo de los análisis efectuados

Parámetro	Influyente	Efluente	Filtro
Temperatura			X
pH	X	X	
Oxígeno disuelto			X
Sólidos suspendidos totales	X	X	
DQO	X	X	
Nitrógeno orgánico	X	X	X
Nitrógeno amoniacal	X	X	
Fósforo de ortofosfatos	X	X	
Nitrógeno de nitratos	X	X	

3.6 Análisis de las muestras

La Tabla 3.4 indica los diferentes parámetros necesarios para evaluar el desempeño del filtro, así como las generalidades de las técnicas de laboratorio utilizadas. Las determinaciones de DQO, nitrógeno amoniacal, nitrógeno de nitratos y ortofosfatos se realizan utilizando reactivos preparados por la compañía Merck.

Las muestras de material para análisis microscópico se tomaron directamente de las piedras de tezontle y del agua de retrolavado. El equipo utilizado fue un microscopio Olympus MIC-D que alcanza desde 22 hasta 255 aumentos.

Tabla 3.4 Técnicas de laboratorio empleadas para el experimento

Parámetro	Técnica analítica	Método estándar
Temperatura	termómetro	Método visual con el termómetro
pH	potenciómetro	Método electrométrico
Oxígeno disuelto	Oxímetro marca YSI de electrodo de membrana	Método electrométrico
SST	Sólidos suspendidos totales secados a 103-105°C	Método gravimétrico
DQO	Reflujo cerrado por fotometría	Método colorimétrico
Nitrógeno orgánico	Macro-Kejdall según Wieninger	Método macro-Kjeldahl
Nitrógeno amoniacal	Reflujo cerrado por fotometría	Método colorimétrico
Fósforo de ortofosfatos	Reacción de fosfomolibdeno	Método colorimétrico
Nitrógeno de nitratos	Reflujo cerrado por fotometría	Método colorimétrico

4. RESULTADOS

Las etapas experimentales del sistema se dividieron en 4 etapas (ver capítulos 3.2 y 3.4):

- a. Estabilización. La operación inició en octubre de 2004. Consistió del arranque y puesta en marcha del filtro. Se alimentó con agua residual y se suministró oxígeno de manera continua. Del día 0 al 30.
- b. Sin colorante. El filtro se operó de manera continua alimentándolo únicamente con agua residual de Ciudad Universitaria y la colonia Copilco el Alto. La aireación se realizó de manera alternada (ver siguiente línea). Del día 31 al 90.
- c. Aireación alternada. Operación del filtro adicionando el colorante en el agua residual y aireando el sistema durante 12 horas diarias y 12 horas sin aireación. Del día 91 al 175.
- d. Aireación combinada. Operación del filtro adicionando el colorante en el agua residual y aireando el sistema únicamente en la parte superior a una altura de 1.8 sobre el nivel mínimo, haciendo que la zona inferior del filtro se encontrara en condiciones anaerobias. Del día 176 al 200.

4.1 Resultados de la caracterización del colorante azul directo 2

El colorante azul directo 2 utilizado en este trabajo fue proporcionado por una empresa dedicada a la fabricación de colorantes de tipo azo de la ciudad de Cuernavaca, Mor. Con varias muestras del colorante azul directo 2 y se determinó la máxima absorción del

colorante realizando un barrido en el espectro visible. La longitud de onda a la que se observó la máxima absorbancia fue de 571 nm (figura 4.1).

Después de obtener la máxima longitud de onda se procedió a realizar una curva patrón del colorante con concentraciones conocidas para posteriormente relacionarlas con las concentraciones obtenidas. Los resultados de los análisis que se hicieron para la curva de calibración del colorante azul directo 2 en el efluente se muestran en la figura 4.2.

4.2 Monitoreo de los parámetros de operación y variables de proceso

4.2.1 Arranque del reactor

No hay un criterio unificado para establecer las condiciones de operación en la etapa de arranque en este tipo de reactores, por lo que forzosamente se tuvo que remitir directamente a pruebas experimentales del proceso para establecer dicho criterio con base en las características del reactor y del agua residual (Iwai y Kitao, 1994).

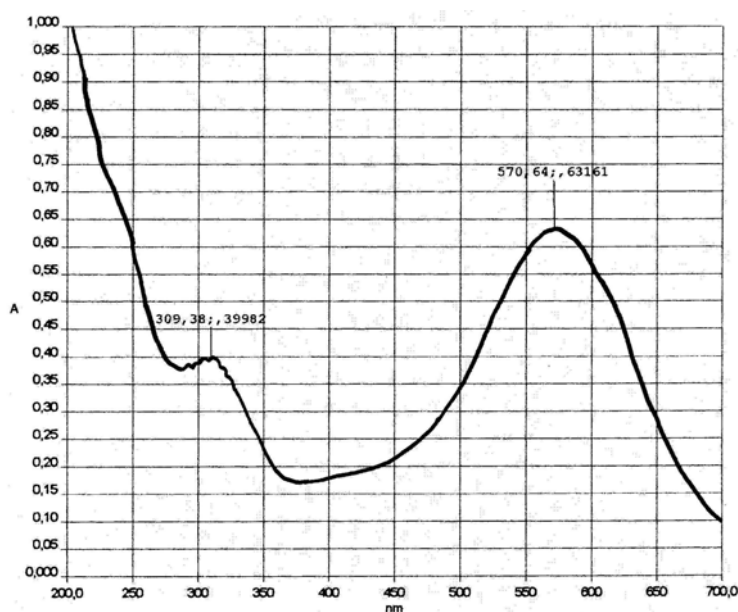


Figura 4.1 Espectro de absorción del colorante azul directo 2

El filtro comenzó a operar en agosto de 2004 en régimen continuo y con cargas orgánicas variables dadas por el agua residual municipal que entró a la planta para permitir que los microorganismos del agua residual colonizaran el medio filtrante. El sistema se monitoreó periódicamente (tres veces por semana) para seguir el comportamiento de parámetros como DQO, nitrógeno amoniacal, sólidos suspendidos totales y fósforo de ortofosfatos, tanto en el influente como en el efluente, y determinar

la actividad microbiana de acuerdo con la calidad del agua en el efluente. La fase de puesta en marcha de la etapa de arranque abarcó del día 1 al día 30 de operación.

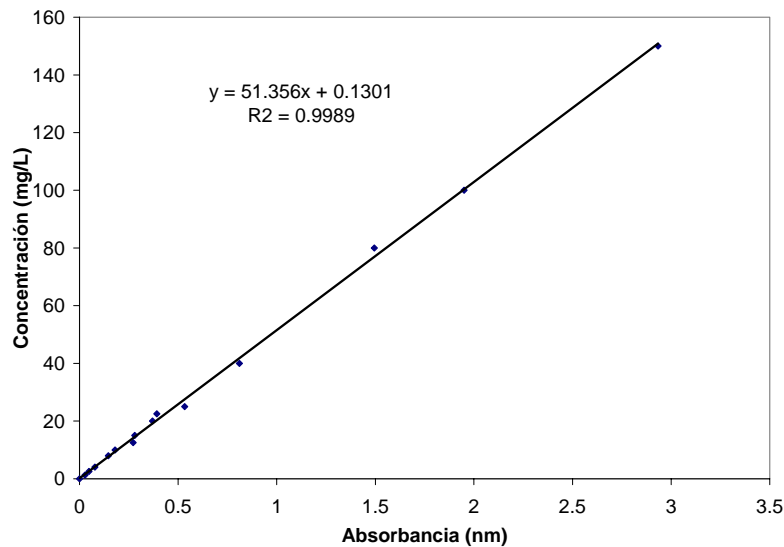


Figura 4.2 Curva de calibración del colorante azul directo 2

4.2.2 Retrolavado

Con base en los trabajos de Millán (2005), Valdivia (1998) y Cortés (1998) durante la fase de arranque se manejó una frecuencia en la operación del retrolavado de 72 horas. Posteriormente, conforme avanzó el trabajo experimental la duración de las corridas de filtración fue cambiada a 7 días ya que la caída de presión en el filtro era lo suficientemente baja indicando que la colmatación del medio filtrante era más lenta de lo esperado al principio. La caída de presión fue determinada diariamente para garantizar que la colmatación del medio filtrante no se convirtiera en un obstáculo al trabajo experimental. La figura 3.2 muestra la relación entre la duración de las corridas de filtración con respecto a la caída de presión. De una manera práctica se determinó que la caída de presión de 10 cm de columna de agua no causaba problemas de operación y que esta se alcanzaba aproximadamente a los 7 días de operación.

Se observó que al introducir aire con una presión de 4 kg/cm^2 durante un minuto el lecho filtrante podía ser expandido permitiendo que las partículas de material biológico se pudieran separar fácilmente de los gránulos de material filtrante. Al liberarse las partículas retenidas y la biopelícula en exceso se observó, de manera general, un efecto positivo sobre la actividad de la película biológica y, por consiguiente, en su capacidad de remover DQO y sólidos suspendidos totales.

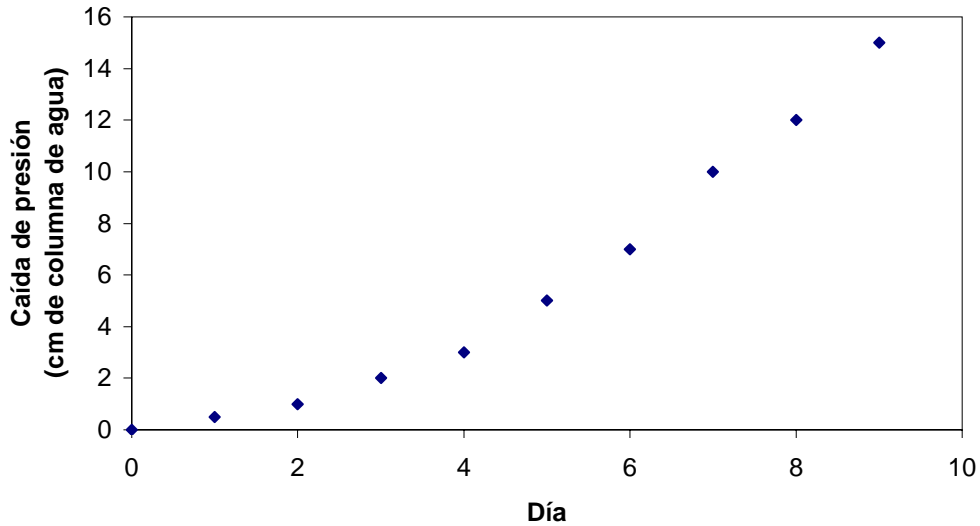


Figura 4.3 Relación entre la caída de presión en el filtro y la duración de las corridas.

La intensidad del chorro de aire permite la expansión del lecho de tezontle y la fricción adecuada entre las partículas para desprender el material adherido y el exceso de película sin la pérdida del material filtrante. Como acción paralela, los materiales separados se arrastraban por medio de agua potable para ser almacenados brevemente en un recipiente y así poder realizar las determinaciones correspondientes de los materiales retenidos por el filtro.

4.3 Resultados con el filtro estabilizado

El agua residual utilizada es una mezcla del agua residual de Ciudad Universitaria y de la colonia Copilco el Alto; se alimentó al filtro inmediatamente después del desarenador sin una sedimentación primaria. Las concentraciones de materia orgánica (DQO), SST y $N-NH_4$ presentan variaciones mayores relacionadas con la temporada de lluvias y con el calendario escolar, además de los cambios a lo largo del día por la actividad de la población.

La carga orgánica en un filtro sumergido se determina con base en la carga orgánica superficial, y se define como el cociente resultante de dividir la relación del caudal promedio diario multiplicado por la concentración promedio de contaminantes orgánicos determinados como demanda química de oxígeno, entre el área superficial específica expuesta de la biopelícula.

Uno de los parámetros más comúnmente utilizados para el control de los sistemas de tratamiento biológicos de aguas residuales es la carga orgánica. (Metcalf y Eddy, 2004). Al ser el caudal alimentado al filtro y el área superficial constantes, la carga orgánica

aplicada depende únicamente de las variaciones propias de la DQO en el agua residual cruda. Para este trabajo la carga orgánica se calculó con la DQO total del influente.

La figura 4.4 muestra el comportamiento de la carga orgánica durante toda la duración del trabajo experimental. Durante la etapa de estabilización se tuvieron cargas orgánicas promedio de 16 gDQO/m²·d con una desviación estándar de 1.94. Posteriormente, durante la etapa de operación sin colorante, la carga orgánica varió entre 20 y 33 gDQO/m²·d y el promedio se mantuvo en 24 gDQO/m²·d con una desviación estándar de 7.5. El aumento de la carga orgánica con respecto a la etapa anterior de debió a un aumento de la DQO del agua residual y, además a los 33.6 mg/L de DQO que aportó el colorante al ser dosificado en 50 mg/L (ver Figura 4.6). Cuando el filtro se operó con colorante y la aireación estuvo alternada la carga orgánica osciló entre 20 y 50 gDQO/m²·d con un promedio de 37.1 gDQO/m²·d.

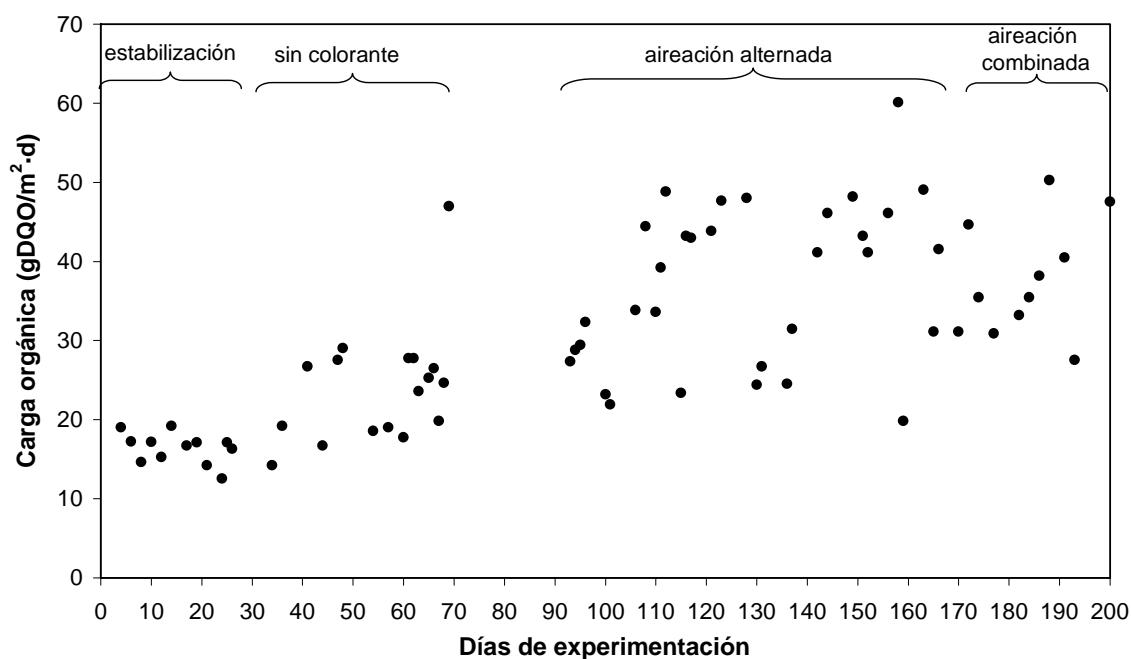


Figura 4.4 Comportamiento de la carga orgánica durante la experimentación.

Por último, en la etapa de operación con colorante y aireación combinada, se observa que la carga orgánica tiene un comportamiento similar que en la anterior forma de operación ya que la composición del agua residual no se modificó. Los valores oscilaron entre 30 y 50 gDQO/m²·d y el promedio fue de 38 gDQO/m²·d con una desviación estándar de 8.

4.3.1 Potencial hidrógeno

El pH es un factor importante especialmente en los procesos de nitrificación pues las bacterias responsables de llevar a cabo estas reacciones prefieren condiciones ligeramente alcalinas y se inhiben a valores inferiores a 6.0 y superiores a 9.5 en presencia de amonio (Szweringi *et al* 1986). Winkler (1994) menciona que las tasas de nitrificación tienden a disminuir en pH inferiores a 5.5 mientras que la desnitrificación se ve favorecida a pH neutro con una ligera tendencia a la alcalinidad.

En la Figura 4.5 se presenta el comportamiento del pH durante el periodo de experimentación en el influente y efluente del reactor. Como se puede observar, el pH disminuye en menos de una unidad del influente al efluente. Vargas (2005) reporta una disminución de menos de una unidad en un reactor secuencial de lecho móvil desde el inicio de la reacción hasta el final del ciclo, y Millán (2005) reporta una disminución de 1.4 unidades en un filtro continuo empacado con tezontle. De ello se deduce que el proceso fue estable y que no existe una influencia significativa por parte del pH sobre la actividad de las poblaciones microbianas.

En este experimento el pH del efluente se mantuvo en un intervalo entre 6.5 y 8.5 con una desviación estándar de 0.28 (Figura 4.5). En la literatura se marcan diferentes rangos de pH para el desarrollo de las bacterias nitrificantes: Por ejemplo, Guo-min *et al* (2001) reportan un rango entre 8 y 8.4 con un valor óptimo de 8.2, mientras que González-Martínez y Elías Castro (1989) recomiendan mantener un pH sin modificaciones significativas dentro de un intervalo entre 6.5 y 8.5.

Los valores de pH registrados en el filtro se encuentran cercanos a los recomendados por González-Martínez y Elías Castro (1989). No se registraron valores de pH inferiores a 6.5 por lo que la nitrificación y la remoción de DQO se vieron inhibidas.

El pH del influente se mantuvo en un intervalo entre 6.8 y 7.5 con un promedio de 6.83. Estos valores se encuentran dentro del rango de los obtenidos en un agua residual doméstica de concentración débil (7.5 a 8.3) (EPA, 1993).

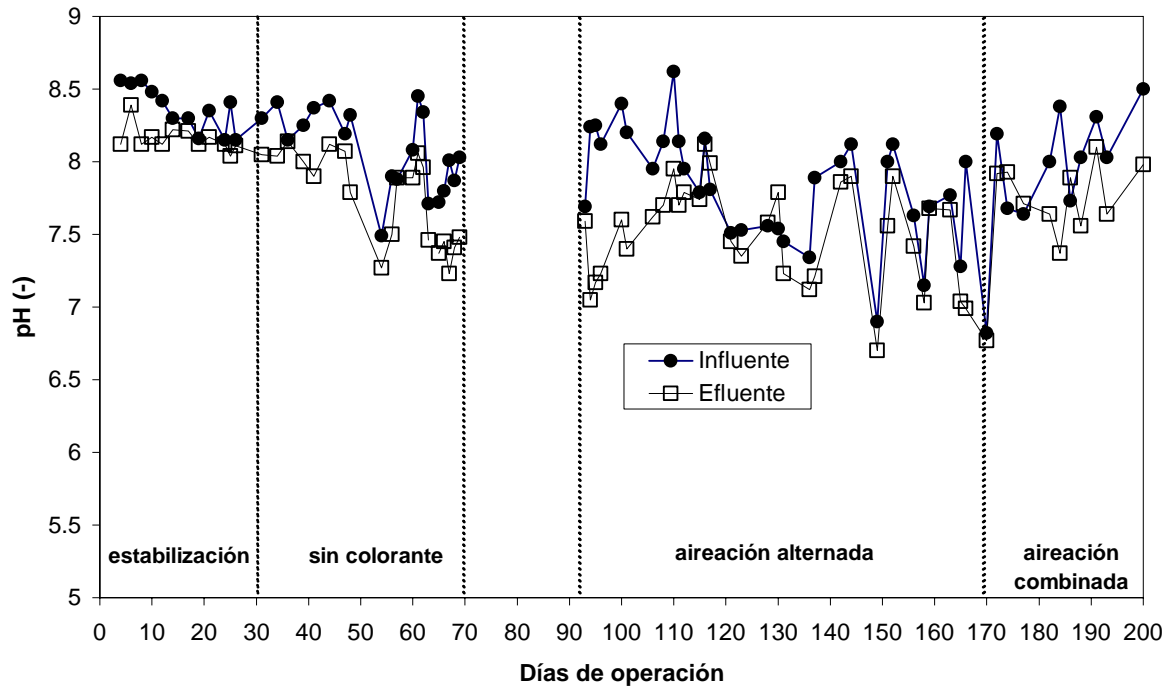


Figura 4.5 Comportamiento del potencial hidrógeno

4.3.2 Demanda química de oxígeno (DQO)

La calidad del efluente del filtro depende de la concentración de material orgánico en el influente, del tiempo de retención hidráulico y de la cantidad y tipo de microorganismos presentes en el sistema. La DQO es un parámetro necesario para conocer la concentración de material orgánico en las aguas residuales (Valdivia 1998).

Desde el inicio del experimento se hizo evidente una diferencia de la DQO del efluente con respecto a la del influente, como se muestra en la figura 4.6. Durante la etapa de estabilización la DQO promedio fue de 145 mg/L en el influente y de 23 mg/L en el efluente (84 % de remoción). Para la etapa sin colorante la DQO promedio en el influente fue de 170 mg/L y de 20 mg/L la del efluente (87 % de remoción) (figura 4.6).

A pesar de que el colorante aportó 33.6 mg/L de DQO en el influente (0.672 mgDQO/mgColorante), durante las etapas operadas con colorante también hubo una disminución de DQO del efluente con respecto al influente. En la etapa con aireación alternada se observa que del día 92 en adelante la DQO del influente tiende a aumentar con respecto a la etapa anterior para alcanzar un promedio de 278 mg/L y de 52 mg/L en el efluente (81 % de remoción). Para la etapa con colorante y con aireación combinada la concentración promedio para el influente es de 282 mg/L y de 49 mg/L para el efluente (81 % de remoción). La figura 4.7 muestra los valores de remoción de

DQO sobrenadante a lo largo del trabajo experimental. De manera similar a la figura 4.5, en la figura 4.6 se observan valores más estables durante la etapa de estabilización y sin colorante que en las etapas en las que se adicionó el colorante, entre las cuales no se observan diferencias significativas.

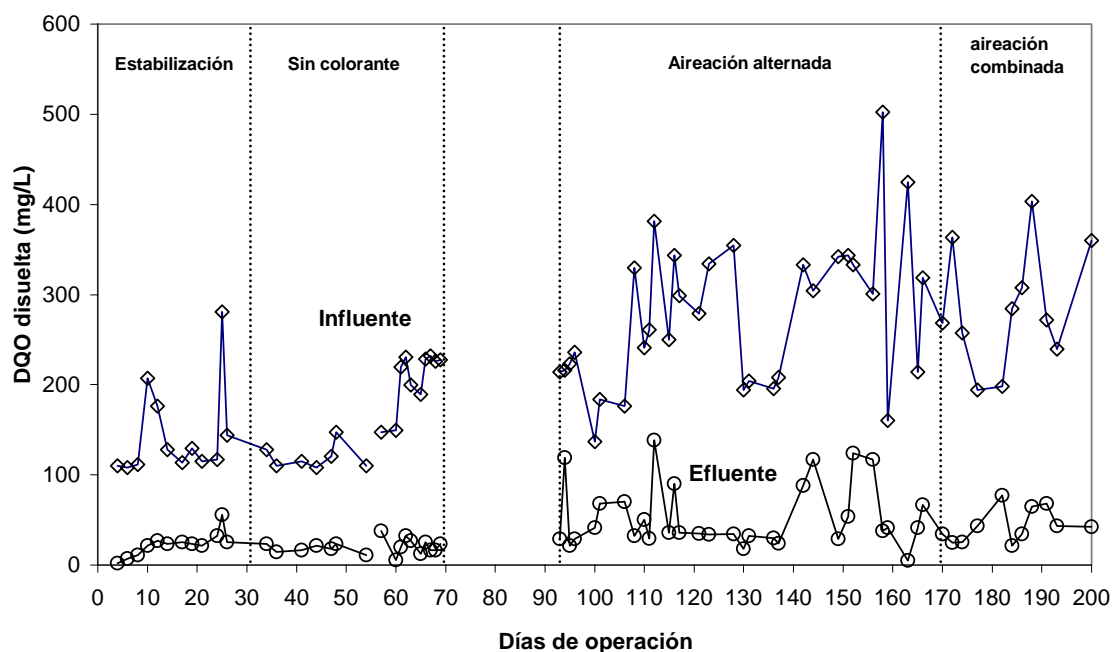


Figura 4.6 Comportamiento de la DQO sobrenadante.

De manera general se observa que la DQO en el efluente presentó valores más estables durante las etapas de estabilización y operación sin colorante que en las dos etapas con colorante. Las remociones de cada etapa se presentan en la tabla 4.1 donde se observa que la etapa de operación sin adición de colorante presenta la remoción de DQO más alta con un 87 %. Las dos etapas subsecuentes en las que se adicionó el colorante presentaron remociones inferiores indicando que la presencia del colorante en el agua residual afecta de manera ligeramente negativa los procesos bioquímicos involucrados en la remoción de DQO.

En comparación con los resultados obtenidos sólo para la etapa sin colorante, Valdivia (1998), con una carga de $37.4 \text{ gDQO/m}^2\cdot\text{d}$, obtuvo una remoción de 36 % de materia orgánica medida como DQO; Millán (2005) muestra que con cargas promedio de $1.2 \text{ gDQO/m}^2\cdot\text{d}$ se logró una remoción del 72 % y Cortés (1998), con una carga orgánica promedio de $3.3 \text{ gDQO/m}^2\cdot\text{d}$, obtuvo una remoción de 88 % en filtros similares.

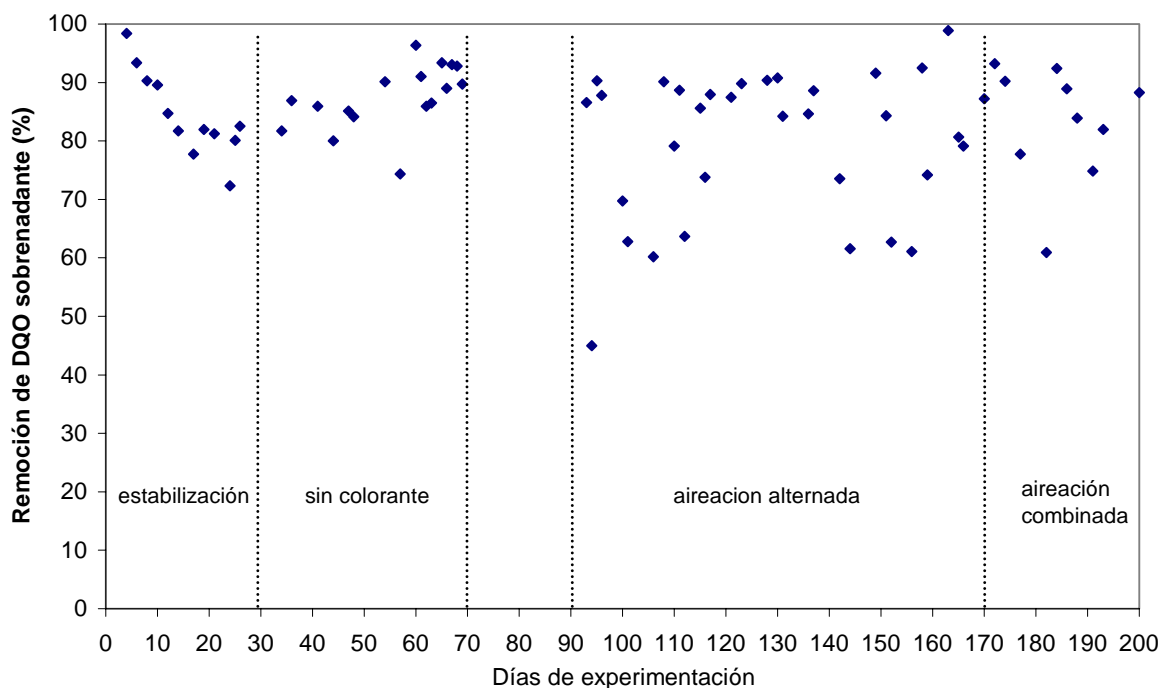


Figura 4.7. Comportamiento de la remoción de DQO sobrenadante.

Tabla 4.1 Resultados de las diferentes etapas de experimentación para la DQO sobrenadante

DQO (mg/L)	estabilización		sin colorante		aireación alternada		aireación combinada	
Carga orgánica	16 gDQO/m ² ·d		24 gDQO/m ² ·d		37 gDQO/m ² ·d		38 gDQO/m ² ·d	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
mínimo	108	2	108	5	137	5	194	22
máximo	281	56	232	38	502	139	403	77
promedio	145	23	170	20	278	52	282	49
desviación estándar	52	14	51	8	81	35	74	19
% remoción	84		87		81		81	
desviación estándar de la remoción	7		5		13		10	

La actividad microbiana se vio favorecida por tiempos de contacto altos. Valdivia (1998) encontró que con un tiempo de retención hidráulico de una hora es posible remover el 80 % de la DQO con cargas orgánicas de 8.8 g DQO/m²·d que son bajas comparado con las manejadas en este experimento. Todas las remociones determinadas por Valdivia son, en todos los casos, inferiores a las encontradas en este trabajo.

4.3.3 Sólidos suspendidos totales

Los sólidos suspendidos representan el material orgánico e inorgánico no disueltos en influente y efluente (Metcalf y Eddy, 2004). La cantidad de sólidos suspendidos totales en el filtro está directamente relacionada con su concentración en el influente, por los procesos de crecimiento de la película biológica y por las sustancias que son o no retenidas por el sistema.

En la etapa de estabilización de este experimento se presentaron mayores variaciones de las concentraciones debido a que el experimento apenas comenzaba y las concentraciones promedio de influente fueron de 79 mg/L con una desviación estándar de 48 mg/L mientras que para el efluente la concentración promedio de esta etapa fue de 15 mg/L con una desviación estándar de 13 mg/L. Posteriormente en la etapa sin colorante disminuyeron las concentraciones en el efluente a pesar de que las concentraciones en el influente aumentaron, en promedio, a 94 mg/L. Esto se puede apreciar en la figura 4.8 donde se muestra el comportamiento de los sólidos suspendidos totales a lo largo de toda la experimentación en influente y efluente.

Millán (2005) reporta una remoción del 85% con una concentración promedio en el efluente de 6 mg/L y Valdivia (1998) reporta concentraciones en el efluente de 34 mg/L y una remoción promedio de 20 %. En el presente trabajo se tuvieron remociones mayores (tabla 4.2) donde se observa que en la etapa sin colorante la remoción es de 84 % debido a que el filtro retuvo mayor cantidad de sólidos.

En la etapa de operación con colorante y aireación alternada se obtuvo que la concentración promedio del efluente fue de 13 mg/L mientras que para la etapa con aireación combinada la concentración promedio del efluente fue de 18 mg/L: Se puede afirmar que el filtro tuvo un buen desempeño en la retención de sólidos y mantuvo su tendencia a pesar del colorante, el cual solamente aportó sólidos disueltos.

En las figuras 4.8 y 4.9 y tabla 4.2 se aprecia que a partir del día de operación 91, cuando se agregó el colorante, el sistema no pierde su capacidad de retener sólidos. Además sigue un patrón en el cual se tiene una concentración más baja en el efluente que la que se presenta a la entrada del sistema con remociones del 91 % mientras que en la etapa de aireación combinada la remoción promedio fue de 86 %. De acuerdo con la figura 4.9 se aprecia que la remoción de SST en el filtro mejoró, de una manera marginal, durante las últimas dos etapas cuando se agregó el colorante.

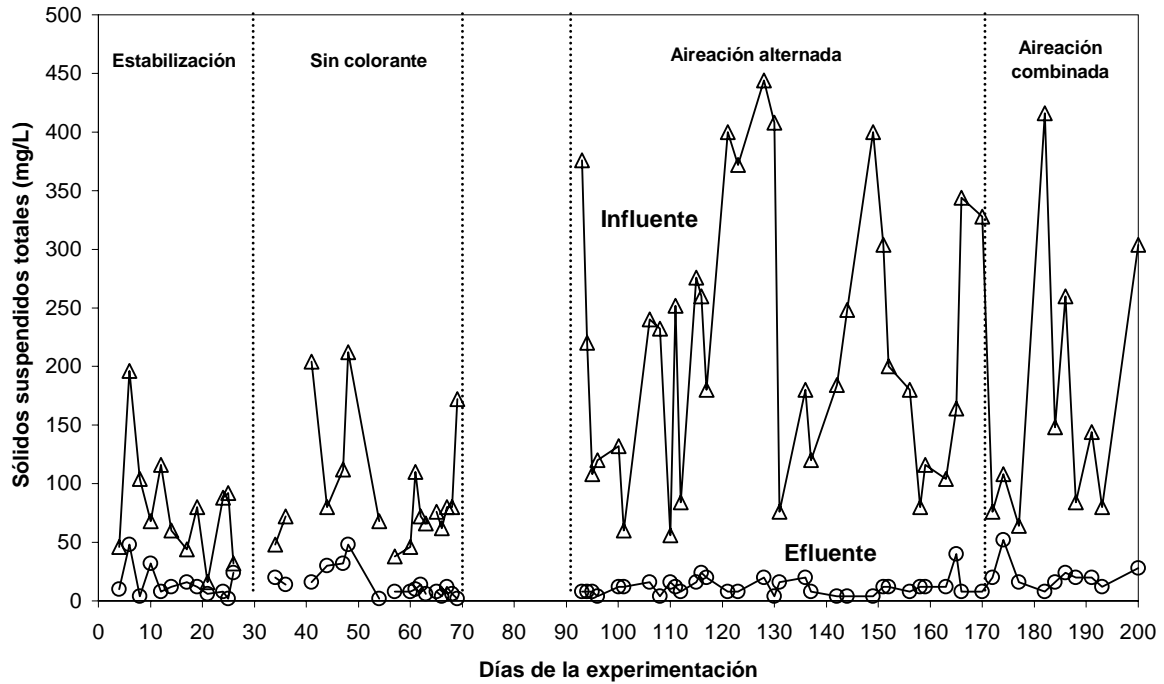


Figura 4.8 Comportamiento de los sólidos suspendidos totales

4.3.4 Nitrógeno amoniacal

La nitrificación en los sistemas de filtración combinada está limitada básicamente por el oxígeno disuelto, especialmente en la región de la entrada del agua residual al reactor, ya que la mayoría de los sustratos se consumen en esta parte del sistema (Beng *et al*, 1995). Se ha sugerido que debe mantenerse una concentración entre 4 y 5 mg/L para evitar la inhibición de las bacterias nitrificantes (Chen y Cheng, 1994).

Sedlack (1991) menciona que el nitrógeno presente en las aguas residuales puede ser transformado a amonio por descomposición del material proteico e hidrólisis de la urea. El 60 % del nitrógeno se encuentra en forma orgánica y el 40 % en forma de amonio.

Durante todo el experimento e independientemente de las condiciones a las que se expuso el sistema, se obtuvieron en el efluente valores de nitrógeno amoniacal inferiores a 5 mg/L, lo cual indica que hubo una significativa nitrificación tomando en cuenta que el nitrógeno amoniacal en el influente varió entre 15 y 21 mg/L. La figura 4.10 y la tabla 4.3 presentan los valores obtenidos de $N-NH_4$ en el influente y efluente.

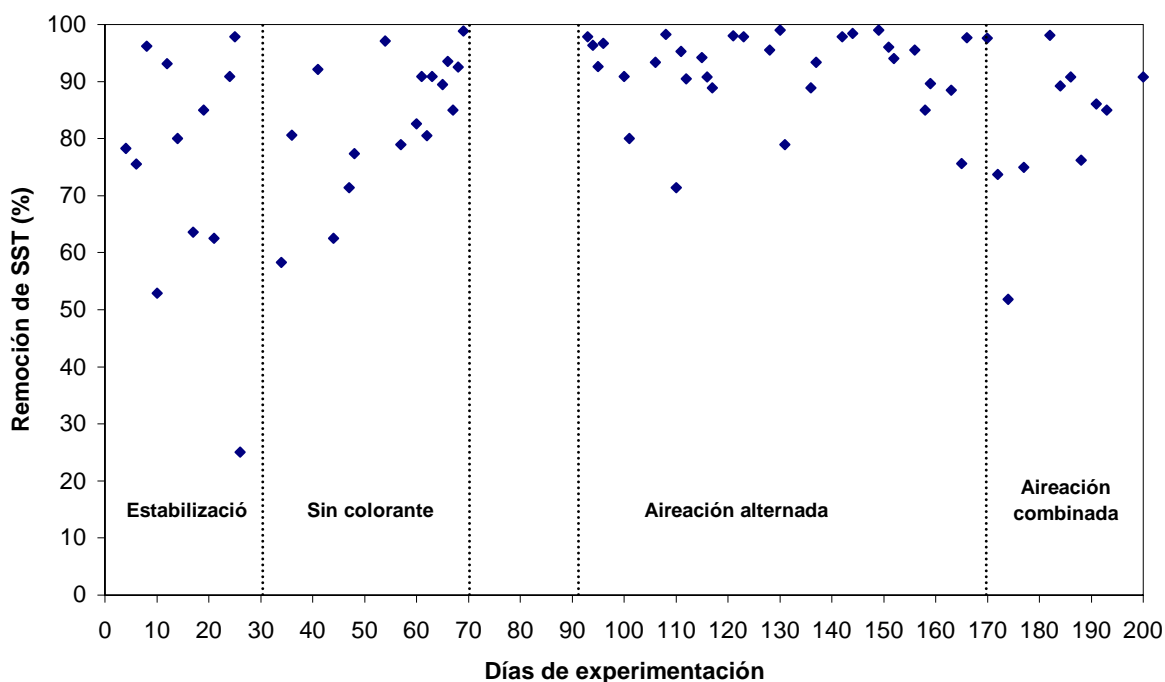


Figura 4.9. Remoción de SST durante toda la experimentación.

Tabla 4.2 Resultados de las diferentes etapas de experimentación para SST

SST (mg/l)	estabilización		sin colorante		aireación alternada		aireación combinada	
Carga orgánica	16 gDQO/m ² ·d		24 gDQO/m ² ·d		37 gDQO/m ² ·d		38 gDQO/m ² ·d	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
mínimo	16	2	38	2	56	4	64	8
máximo	196	48	212	48	444	52	416	28
promedio	79	15	94	14	212	13	188	18
desviación estándar	48	13	53	12	116	10	126	6
% remoción promedio	75		84		91		86	
desviación estándar de la remoción	21		12		10		8	

En las diferentes etapas de experimentación se puede apreciar que la concentración de N-NH₄ en el influente fue inferior a la del influente aunque con un comportamiento irregular sobre todo en la etapa de estabilización. Esto se debe principalmente a que el filtro aún no estaba totalmente poblado de bacterias capaces de remover nitrógeno amoniacal en esta etapa. El filtro se estabilizó hacia el final de la etapa *sin colorante* para proporcionar efluentes con bajos contenidos de nitrógeno amoniacal. Al principio de la etapa de aeración alternada se observan valores irregulares en el efluente del filtro, lo cual se debió a la inestabilidad causada por el colorante. Como se menciona en capítulos anteriores, al agregar el colorante se observó variaciones de DQO y nitrógeno

amoniaco en el efluente como producto de los efectos que el colorante tuvo sobre el metabolismo de los microorganismos. Durante la segunda parte del periodo de aireación alternada se observa gran estabilidad en los valores del efluente: el promedio indica que el efluente tuvo valores inferiores a 1.0 mg/L (1.9 mg/L como promedio para toda la etapa de aireación alternada).

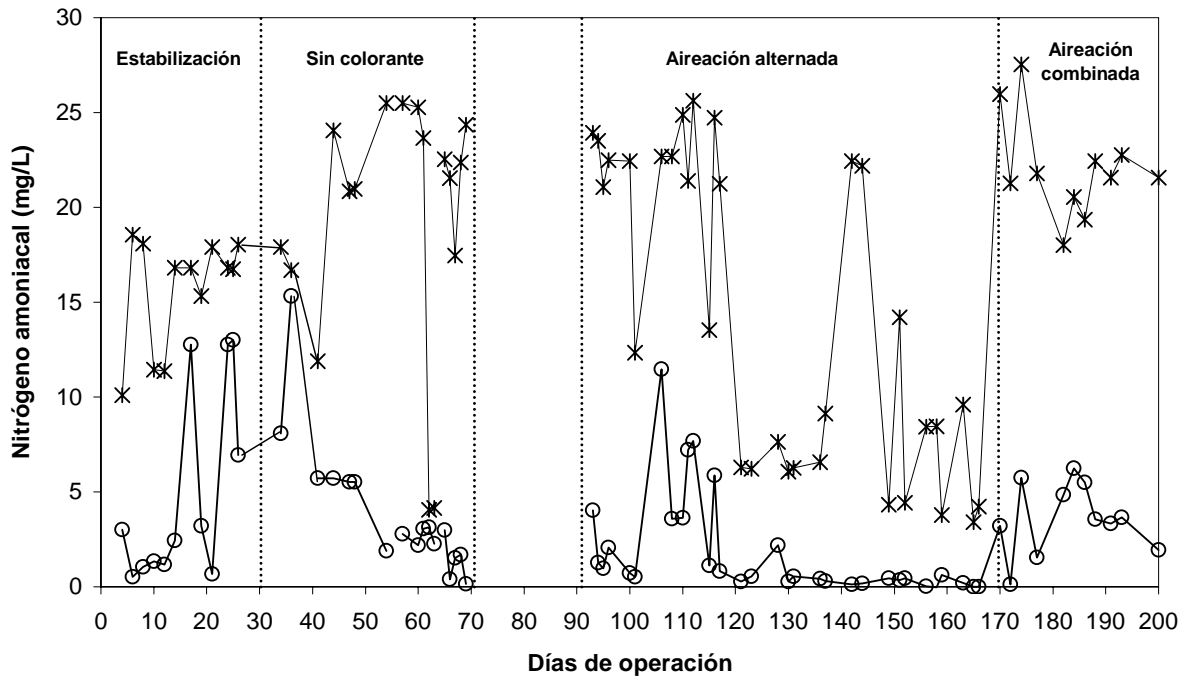


Figura 4.10. Comportamiento del nitrógeno amoniacal.

En la etapa de aireación alternada se observan remociones de amonio elevada si se considera que la mitad del tiempo no hubo suministro de oxígeno. Esta situación no resultó tan realista como se hubiera deseado ya que el oxígeno disuelto no se agotó hasta aproximadamente 3.5 horas después de que se suspendió el suministro, lo cual redundó en tiempos aerobios de aproximadamente 16 horas en vez de las 12 deseadas (ver capítulo 4.3.7).

Al cambiar las condiciones de operación de aireación alternada a aireación combinada se observa nuevamente inestabilidad y elevados valores de nitrógeno amoniacal en el efluente. Coincidentemente se observa también que la concentración de nitrógeno amoniacal en el influente aumentó de una manera importante el día 170 y así continuó hasta la terminación de la experimentación. Por conceptos de la cinética de reactores y filtros se espera que, al aumentar la concentración en el influente, también aumente en el efluente y esta es una de las explicaciones posibles de por qué aumentó la concentración del nitrógeno amoniacal en el efluente durante la etapa de aireación combinada. La tabla 4.3 muestra que los valores promedio más bajos obtenidos en el

efluente corresponden a la etapa de aireación alternada con 2.7 mg/L y una remoción promedio de 90 %. El mejor siguiente valor de remoción es para la etapa de aireación combinada con un 81 % de remoción y efluentes promedio de 3.8 mg/L. La etapa de operación sin colorante produjo remociones promedio de 73 % y concentraciones promedio de 4.0 mg/L en el efluente.

Tasas de remoción similares a las de este estudio obtuvieron Valdivia *et al* (1998) para cargas orgánicas superiores a 2.5 gDQO/m²·d donde alcanzan una remoción de N-NH₄ del 40 %.

Debido a la gran superficie de contacto y a una aireación continua, los filtros combinados tienen las condiciones favorables para el desarrollo de bacterias autótrofas. Millán (2005) obtuvo remociones de nitrógeno amoniacal del 75% con 1.25 horas de tiempo de contacto y con aireación continua a una concentración de 4.5 mg/L de oxígeno disuelto.

Tabla 4.3 Resultados de las diferentes etapas de experimentación para N-NH₄.

N-NH ₄ (mg/L)	estabilización		sin colorante		aireación alternada		aireación combinada	
	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente	influyente	efluente
Carga orgánica	16 gDQO/m ² ·d		24 gDQO/m ² ·d		37 gDQO/m ² ·d		38 gDQO/m ² ·d	
mínimo	10.1	0.5	4.1	0.1	3.4	0.0	18.0	1.5
máximo	18.6	13.0	25.5	15.3	27.5	11.5	22.8	6.2
media	15.7	4.9	19.3	4.0	15.2	1.9	21.0	3.8
desviación estándar	3.0	5.1	6.8	3.6	8.4	2.7	1.6	1.6
% remoción	69		73		90		81	
desviación estándar de la remoción	30		27		11		9	

En este experimento, con aireación 12 horas y 12 horas de anaerobiosis se obtuvieron remociones promedio de 90 % y en la etapa de aireación combinada se obtuvieron remociones promedio del 81 % utilizando solamente los últimos (parte superior del filtro) 120 cm del lecho del filtro. Lo anterior indica que con mayores tiempos de retención hidráulica se obtienen mejores remociones de amonio.

4.3.5 Nitratos

Garzón (2004) y Valdivia (2005) comentan que la nitrificación es un proceso de oxidación de amonio a nitratos pasando por nitritos como producción intermedia. La

reducción de nitratos puede darse por dos vías: la anabólica y la catabólica. La reducción anabólica (amonificación) conduce a la formación de amonio mientras que la reducción catabólica (desnitrificación) consiste en la reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular.

El proceso de desnitrificación requiere tanto de la presencia de nitratos como la de una fuente de carbono orgánico disponible como sustrato a las bacterias heterótrofas responsables de este proceso. En ocasiones la materia orgánica ya fue consumida en las fases anteriores del sistema, por lo que, para asegurar sustrato suficiente a las bacterias, se recomienda adicionar metanol o acetato. Temmink *et al* (1996), con cargas orgánicas bajas y bajo condiciones anóxicas, observaron un incremento en la concentración de nitratos en el efluente, lo cual fue atribuido a bajos tiempos de contacto o bajas concentraciones de material orgánico que sirviera como donador de electrones.

Se observa en este trabajo que la actividad de bacterias nitrificantes es relativamente elevada pero que la producción de nitratos no aumentó debido a que la aeración nunca fue continua a lo largo del filtro durante todo el tiempo y a la interferencia provocada por el colorante sobre los procesos bioquímicos. También se debe considerar que el colorante pudo haber causado interferencia durante la lectura fotométrica de las determinaciones. La figura 4.11 muestra el comportamiento de los nitratos a lo largo del periodo experimental.

4.3.6 Fósforo de ortofosfatos

La remoción de este nutriente es importante ya que es causante de los procesos de eutrofización en cuerpos receptores como ríos y lagos. De acuerdo con la literatura especializada la concentración promedio de fósforo en aguas residuales municipales está entre 4 y 16 mg/L (Metcalf y Eddy, 2003).

En la figura 4.12 se observa el comportamiento de los ortofosfatos a lo largo de toda la experimentación. En la etapa de estabilización las concentraciones de efluente fueron ligeramente inferiores a las de influente para, posteriormente, disminuir a lo largo del experimento. En la etapa de operación sin colorante las concentraciones de efluente fueron en promedio de 10 mg/L.

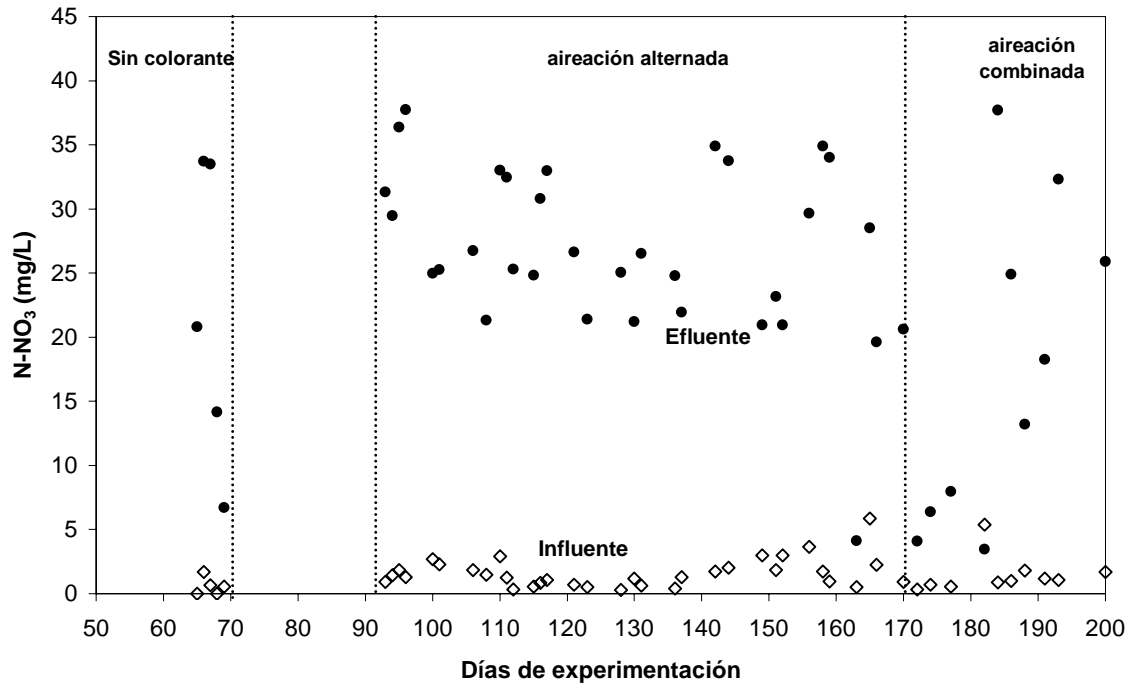


Figura 4.11. Comportamiento de N-NO₃ a lo largo del periodo experimental con colorante

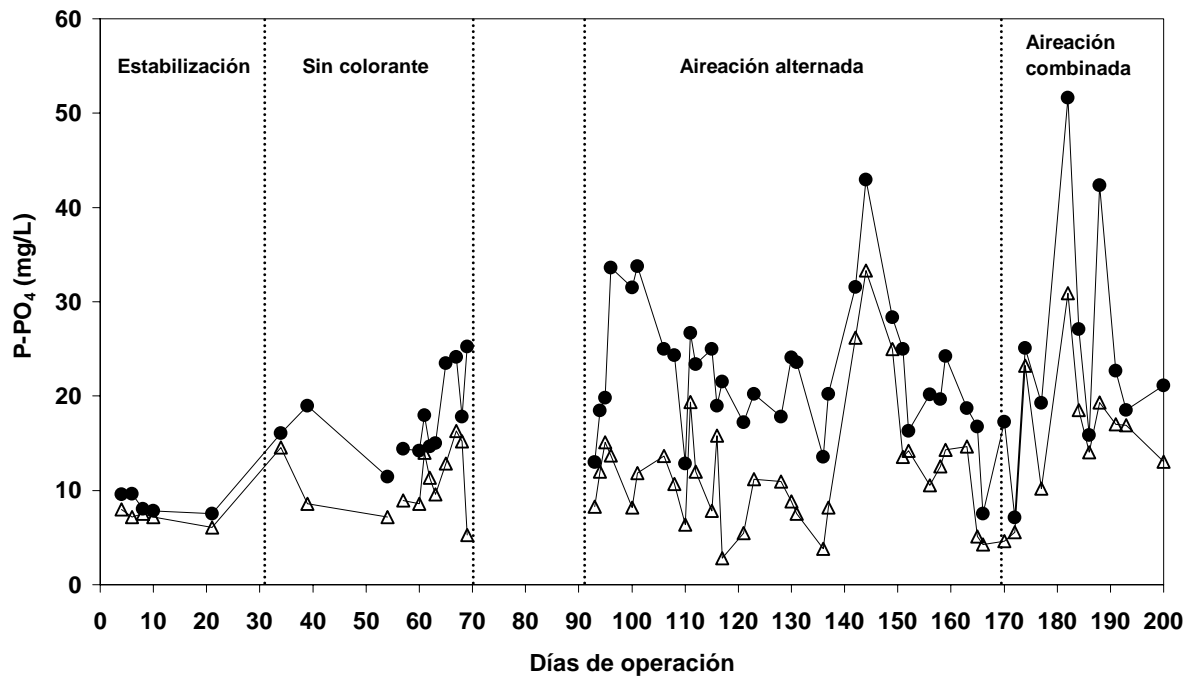


Figura 4.12. Comportamiento de los ortofosfatos a lo largo de toda la experimentación

Se observan invariablemente valores inferiores de ortofosfatos en el efluente con respecto al influente sin identificar una tendencia y haciendo notar que las remociones más bajas se obtuvieron a cargas orgánicas bajas. Millán (2005) obtuvo remociones de entre 25 y 33 % debido a la captura de fósforo por bacterias aerobias y como fuente de

energía para almacenamiento celular, aunque en el caso de este experimento su remoción fue por crecimiento celular ya que no hay indicios del comportamiento típico de las bacterias acumuladoras de fósforo.

Durante la etapa de estabilización la concentración promedio de efluente estaba en los 7.2 mg/L con una remoción promedio de 15 %. Posteriormente, sin colorante, la concentración promedio de efluente fue de 11 mg/L con una remoción promedio de 36 %. Valdivia (2005) obtiene concentraciones inferiores a 1 mg/L en el efluente con cargas orgánicas inferiores de 1g DQO/m²·d.

En el presente trabajo, en la etapa de aireación alternada, la concentración promedio del efluente estuvo en 12 mg/L con una remoción promedio de 45 %, mientras que en la etapa de aireación combinada la concentración promedio en el efluente fue de 17.5 mg/L y una remoción promedio de 32 %. En ningún caso fue posible identificar una tendencia por lo que se puede decir que la disminución del efluente con respecto al efluente fue únicamente por asimilación de fosfatos para crecimiento celular.

4.3.7 *Oxígeno disuelto*

La concentración de saturación de oxígeno disuelto es función de la temperatura, presión atmosférica y salinidad del agua. La cantidad de oxígeno que se transfiere al agua residual en un proceso de tratamiento de aguas residuales debe ser suficiente para satisfacer la demanda de la masa microbiana existente en el sistema de tratamiento. La experiencia indica que una concentración aproximada de 2 mg/L es suficiente para mantener el sistema bajo condiciones aerobias (Romero 2004).

En el presente experimento se determinó la concentración de oxígeno disuelto utilizando un electrodo colocado en la parte superior del filtro, en la región cercana a la salida del agua tratada. De manera general los valores de oxígeno disuelto en la parte superior del filtro se mantuvieron por encima de 3 mg/L durante las 12 horas aerobias de la etapa experimental de aireación alternada.

La figura 4.13 se basa en la medición del oxígeno disuelto en la parte superior del filtro, en una posición cercana a la salida del agua. Esto significa que, al suspender la alimentación de aire, el agua conteniendo oxígeno disuelto será desplazada hacia arriba por el agua residual fresca que entra desde la parte inferior del filtro y que, teórica y prácticamente no contiene oxígeno disuelto. Esto permite asumir que la parte inferior del filtro entra rápidamente en condiciones anaerobias y que, conforme entra el agua al reactor, el oxígeno disuelto que se encontraba en el agua dentro del filtro, es desplazado

hacia la salida. Debido a que las determinaciones de oxígeno disuelto se hicieron en la parte superior del filtro, solamente es posible conocer la concentración del oxígeno disuelto en esta región. Esto no implica que las condiciones en la parte inferior del filtro fueran aerobias.

La figura 4.13 indica que durante las primeras 12 horas del día las concentraciones de oxígeno disuelto durante el periodo de aireación se mantuvieron cercanas a los 3 mg/L y así, durante este tiempo, se garantizaron los procesos de nitrificación.

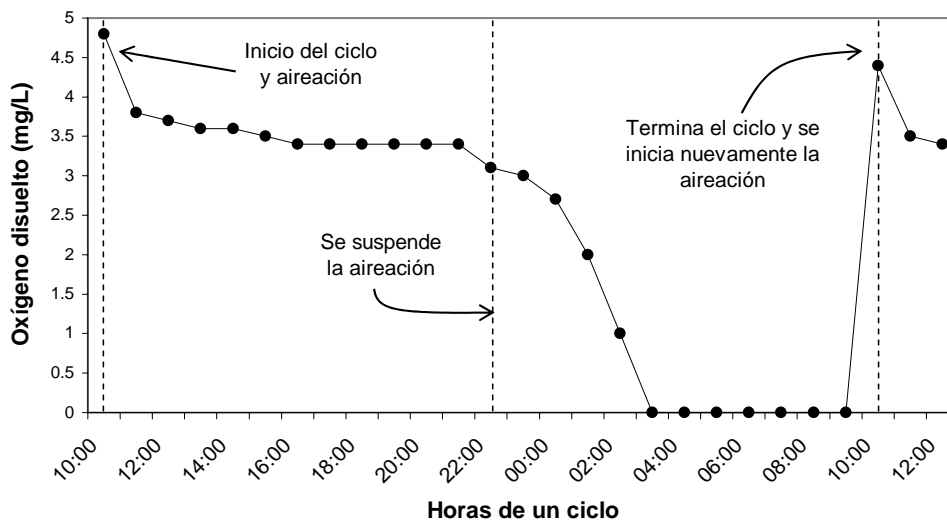


Figura 4.13. Perfil de oxígeno disuelto dentro del filtro durante la fase de aireación alternada

Durante la etapa de aireación combinada se observó, de manera constante, una concentración de oxígeno disuelto de 2.4 mg/L. Debido a que el suministro de oxígeno se proporcionó a una altura de 1.8 m del fondo (alimentación del agua residual) se garantizó que la parte superior se mantuviera bajo condiciones aerobias y que la región inferior estuviera bajo condiciones anaerobias.

4.3.8 Temperatura

La temperatura es también un parámetro importante en los sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales. La importancia estriba en que los cambios de temperatura en el agua residual pueden modificar la rapidez de las reacciones bioquímicas que se llevan a cabo en el proceso, incluida la rapidez de crecimiento de los microorganismos, además de afectar la difusión de nutrientes y la solubilidad del oxígeno (Metcalf y Eddy, 2003).

Millán (2005) reporta un rango de temperatura entre 19 y 22 °C. Con objeto de reducir la influencia de los cambios de temperatura entre día y noche y el reactor se cubrió con 3 cm de material aislante de polietileno de baja densidad. Durante todo este estudio la temperatura en el reactor varió entre 15 y 23 °C.

4.3.9 *Remoción de color*

La eliminación de los colorantes se reconoce con la disminución del valor de la absorbancia al máximo de absorción de la sustancia específica. No es suficiente su desaparición para aseverar la degradación de los mismos. En el caso de los colorantes tipo azo se sabe que se puede lograr, bajo condiciones anaerobias, una degradación parcial con la pérdida del color pero sin la eliminación de las moléculas remanentes, como pueden ser algunas aminas aromáticas altamente tóxicas. Sin embargo, el concepto de eliminación de la materia orgánica presente en el efluente aunado a la desaparición del color y absorbancia a 597 nm apoya el concepto de que hubo una decoloración en el sistema del colorante azul directo 2.

La figura 4.14 describe el comportamiento de la concentración del colorante a lo largo del periodo experimental. Se puede observar que, invariablemente, las concentraciones en el efluente fueron inferiores a las del influente, denotando una degradación del color, ya que las determinaciones se hicieron por medio de espectrofotometría (comparar con figuras 4.1 y 4.2).

En la figura 4.14 se observa que la concentración del colorante en el influente presentó valores entre 50 y 60 mg/L. Las variaciones son efecto de la alimentación del sistema con agua residual municipal, la cual presentó variaciones con respecto a las horas del día, a la semana y a la estación del año (incluidos los períodos vacaciones en Ciudad Universitaria). Los valores del efluente presentan también grandes variaciones, algunas de ellas no aparentan tener una relación con la forma de operar del filtro piloto. Durante la etapa de aireación alternada, del día 90 al 130, la concentración del efluente se mantuvo en valores entre 12 y 30 mg/L e, inmediatamente después, a partir del día 132, las concentraciones en el efluente aumentaron de manera significativa reduciendo la remoción (ver figura 4.15).

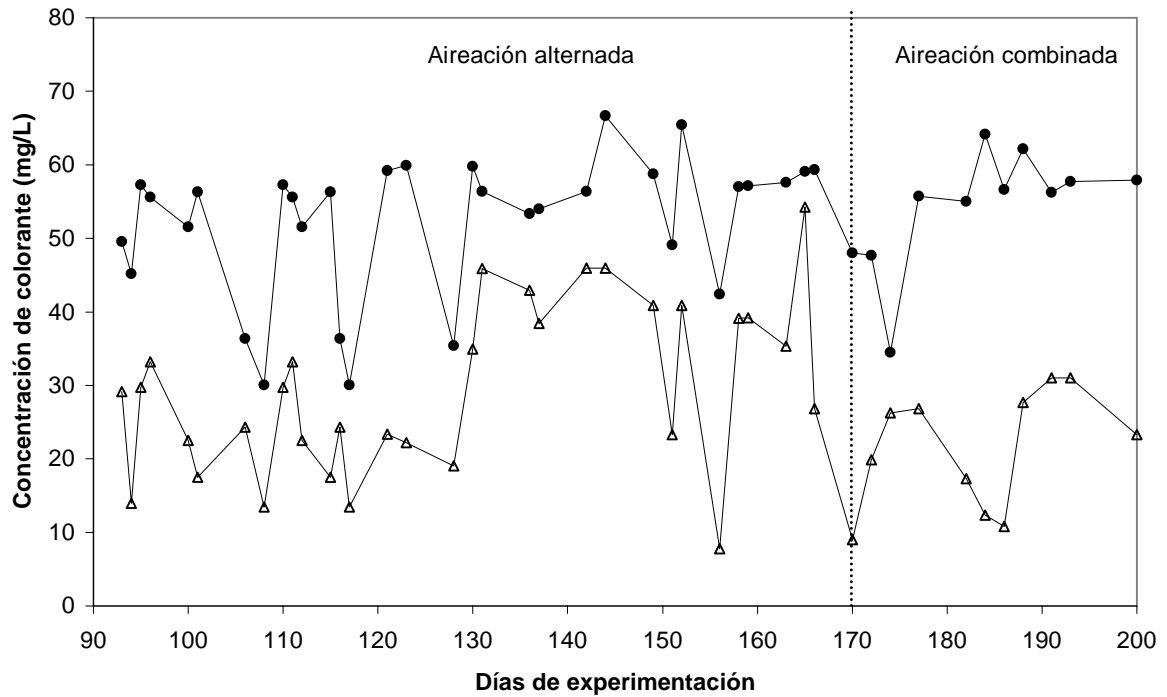


Figura 4.14. Concentración del colorante azul directo 2 durante el período experimental.

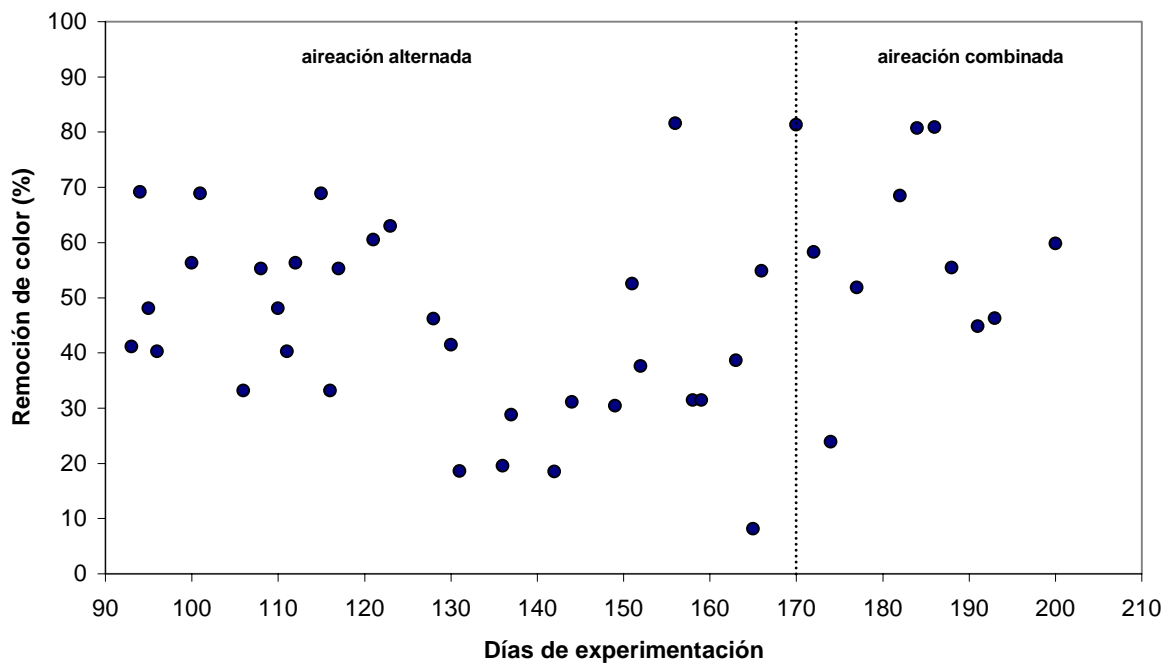


Figura 4.15. Remoción del colorante azul directo 2.

Hasta el día 170, que fue cuando se cambió la forma de operación del filtro, se mantuvieron bajas las remociones de color. Durante la etapa de aireación combinada se observan valores, en el efluente, inferiores a los de la etapa previa con concentraciones entre 10 y 30 mg/L en el efluente. En la figura 4.15 se observa que las remociones

durante la etapa de aireación combinada son superiores a las de la etapa previa con valores sobre el 50 % de remoción. Durante la etapa de aireación alternada se alcanzó una remoción promedio de 45 %, notándose una reducción entre los días 125 y 150. Durante la etapa de aireación combinada los valores en el efluente aumentaron a un promedio de 61 %.

La figura 4.16 muestra una fotografía del agua residual antes (izquierda) y después (derecha) de su paso por el filtro. Esta figura corresponde a la apariencia del agua residual en la entrada al filtro y a su salida en la etapa de aireación combinada, en la que se alcanzó una remoción promedio del colorante del 61 %.

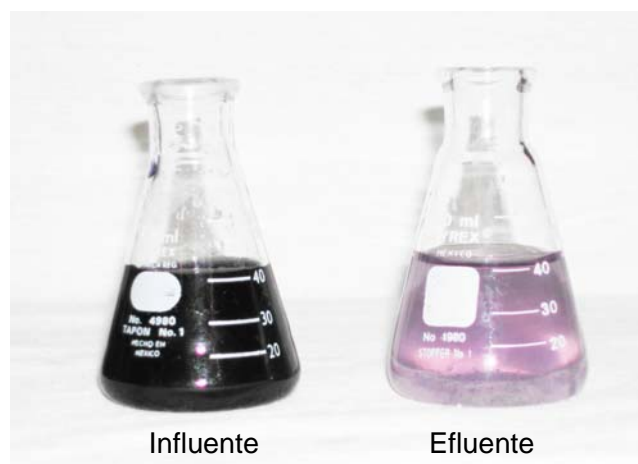


Figura 4.16. Apariencia del colorante en influente y efluente durante la etapa de aireación combinada.

4.3.10 *Tiempo de retención celular*

El tiempo medio de retención celular es el tiempo promedio que los microorganismos permanecen dentro del sistema. En el proceso de filtración combinada la mayor parte de los microorganismos que forman la biopelícula son retirados del material de soporte mediante la operación de retrolavado. Por esta razón se puede esperar que el tiempo de retención celular sea aproximado al ciclo de retrolavado.

En los sistemas biológicos para tratamiento de aguas residuales los microorganismos predominantes encuentran su medio de vida en el sistema dependiendo, en gran medida, por el tiempo de retención celular (TRC). Las bacterias heterótrofas tienen un tiempo de duplicación menor que las autótrofas (nitrificantes) y las bacterias acumuladoras de fosfato de tal forma que si la biomasa permanece cortos tiempos en el sistema las

bacterias de lento crecimiento no podrán proliferar ya que serían “lavadas” del sistema a una tasa mayor a la de su duplicación.

El tiempo de residencia aparente de los sólidos se iguala al tiempo de retención celular siempre y cuando la pérdida por procesos endógenos pueda despreciarse. El tiempo real de retención celular se puede obtener por medio de los sólidos suspendidos totales con la siguiente relación:

TRC= Masa total en el reactor (kgNK)/ flujo másico de sólidos que salen del reactor (kgNK/d)

Si se utiliza el nitrógeno Kjeldahl (NK) de los sólidos en el filtro como indicador de biomasa viva ya que, debido a la forma irregular de las piedras de tezontle, no es posible hacer una cuantificación de la biomasa utilizando la masa seca sobre las piedras. Los valores utilizados para hacer los cálculos se indican en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores promedio utilizados para calcular el tiempo de retención celular en el filtro.

Nitrógeno Kjeldahl promedio en las piedras	0.07	mgNK/piedra
Número de piedras en el filtro piloto	156,570	-
Volumen de agua de retrolavado	120	litros
Nitrógeno Kjeldahl de los sólidos en el agua de retrolavado	3.16	mgNK/L
Nitrógeno Kjeldahl de los sólidos en el efluente del filtro	0.093	mgNK/L
Caudal de agua residual procesada en el filtro	774	litros/día

Entonces el tiempo de retención celular observado se calcula por medio de:

$$TRC = \frac{NK \cdot en \cdot las \cdot piedras}{NK \cdot en \cdot el \cdot retrolavado / d + NK \cdot en \cdot el \cdot efluente / d}$$

$$TRC = \frac{1.4 \frac{mgNK}{20 \text{ piedras}} * 156570 \text{ piedras}}{\left(3.16 \frac{mgNK}{L}\right) * \left(120 \frac{L}{7 d}\right) + \left(0.093 \frac{mgNK}{L}\right) * 774 \frac{L}{d}} = 87 \text{ d}$$

4.3.11 Coeficiente de rendimiento

Al realizar una relación del balance de masa para la DQO y SST es posible obtener el coeficiente de rendimiento (Y) el cual se define como la cantidad de microorganismos (SST) producidos con respecto a la cantidad de sustrato (DQO) consumido.

El coeficiente de rendimiento promedio de 0.19 gSSTproducidos/gDQOremovida fue bajo comparando con el coeficiente de rendimiento de un sistema de lodos activados convencional que es de 0.5 gSST/gDQOremovida (González-Martínez, 2004). Es de esperarse que a cargas orgánicas altas se obtenga un mayor coeficiente de rendimiento y viceversa.

González (2000) ha reportado que la producción de biomasa en los procesos de biopelícula, incluida la biofiltración, es relativamente pequeña. La biomasa producida en el tratamiento por biofiltración de un agua residual diluida se encuentra en el intervalo de 0.13 a 0.32 gSST/gDQO. En este trabajo se obtuvo un valor de 0.19 gSST/gDQO que está dentro del intervalo referido. La biomasa producida por biofiltración ha demostrado excelentes características de sedimentación.

La biomasa adherida al material de soporte se determinó de forma indirecta por medio del nitrógeno Kjeldahl (NK). Considerando que la composición media de los microorganismos es $C_5H_7NO_2$, el 12% corresponde a nitrógeno (Ramalho, 1991).

Se determinó nitrógeno Kjeldahl a los sólidos contenidos en el agua producto del retrolavado (muestra homogénea de 100 mL) ya que esta agua contiene la biomasa desprendida del material de soporte mediante la operación de retrolavado, obteniéndose un valor de 3.16 mg/L.

Orantes y González (2003), utilizando un reactor de lecho móvil tratando agua residual municipal (material de soporte tubo de polietileno de 1.2 cm de longitud y diámetro interno de 1.1cm), reportan que para una carga orgánica de 2.8 g DQO/m²·d la concentración de biomasa por unidad de superficie fue de 0.56 gNK/m² y Cortés (2003) obtuvo una concentración de 0.75 gNK/m².

4.3.12 Observaciones al microscopio óptico

Para evitar una deformación de la matriz de la biopelícula las muestras de piedra volcánica se sumergieron en agua y se tomaron fotos (figuras 4.17 y 4.18). Se tomaron muestras de piedra volcánica del filtro desde el inicio del trabajo experimental, y al cabo de unos días ya era notoria la presencia de película biológica, observando los poros del

material ocupados por una película de color gris y una capa mucosa en el resto de la superficie.

En la figura 4.17 se observa en los poros del material de soporte. La imagen del lado izquierdo se muestra el material nuevo sin poblar y del lado derecho se observa el material poblado con biopelícula (capa gelatinosa de biomasa de color oscuro). El tamaño de los poros varió desde 10 hasta 2,000 μm . En todos los poros, independientemente de su tamaño, se observó la formación de una biopelícula.

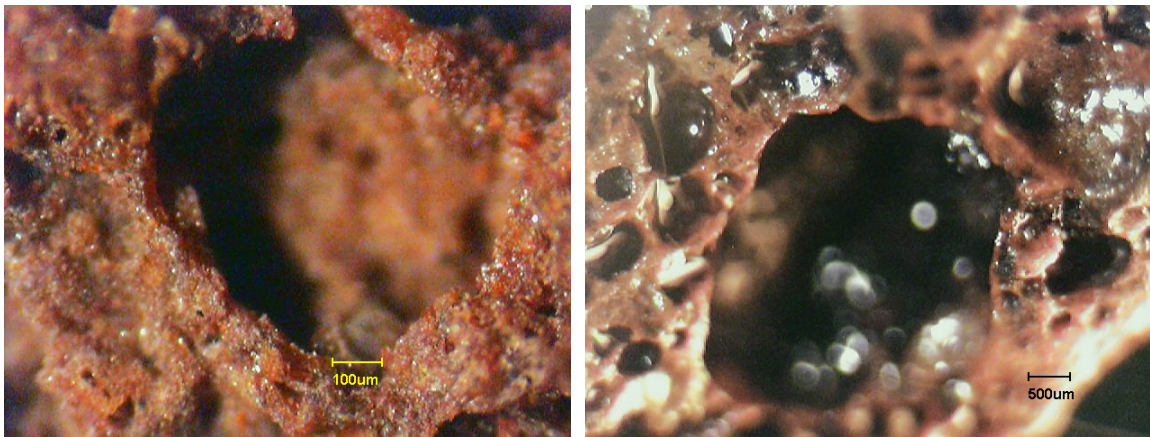


Figura 4.16. Fotografía de los poros del material de soporte (izquierda, material limpio; derecha, material con biopelícula)

En la figura 4.18 se observa la superficie del material de soporte. El lado derecho muestra el material antes de ser usado en el experimento y donde se puede apreciar su rugosidad y porosidad; del lado izquierdo se observa el material poblado de biopelícula que es de color oscuro y con consistencia gelatinosa.

Por medio de otras observaciones se pudo apreciar que el material filtrante sufre un ligero desgaste por el efecto de la abrasión durante el retrolavado. Se pudo observar que las aristas del tezontle tienden a suavizarse después de algunos meses de uso. Es posible afirmar que, a pesar del desgaste sufrido por el material, después de 200 días de uso no perdió sus características para retener los sólidos y como soporte de una biopelícula.

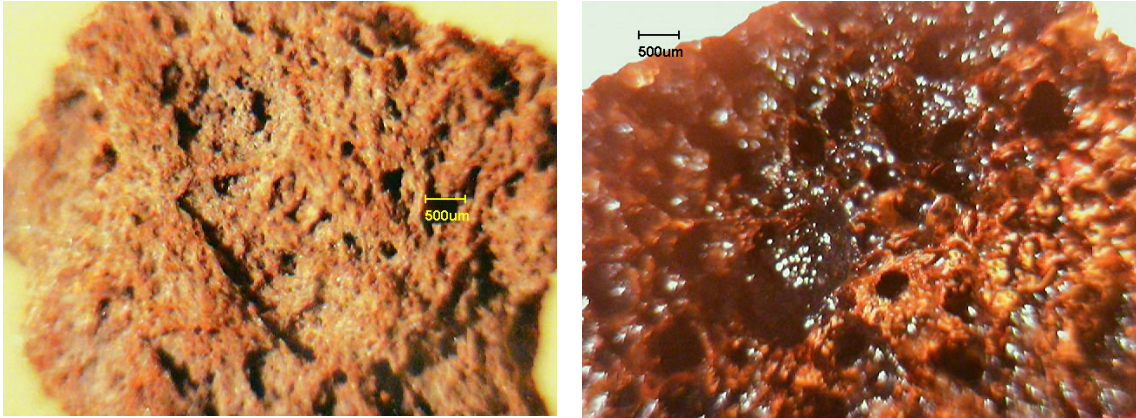


Figura 4.18. Fotografía de la superficie del material de soporte (izquierda, material limpio; derecha, material con biopelícula)

4.4 Perfiles de concentraciones durante la etapa de *aireación alternada*

Los perfiles se construyeron tomando muestras de agua a diferentes alturas del filtro, como se describe en el capítulo de metodología. Durante el proceso de aireación alternada se tomaron muestras 2 horas antes de iniciar la aireación y 2 horas después. De esta manera se tuvieron muestras del agua en el filtro sometida a condiciones anaerobias durante 10 horas y de muestras sometidas a condiciones aerobias durante 2 horas después de que se inició el proceso de aireación.

4.4.1 *Demanda química de oxígeno (DQO)*

En la figura 4.19 se muestra el comportamiento de la DQO a diferentes profundidades del filtro. En esta figura solamente se presentan las curvas más representativas de esta etapa. Los mayores valores se presentan en el influente, en la parte inferior del filtro. El valor promedio en el influente fue de 377 mg/L. Se observa que en los primeros 60 cm del filtro se lleva a cabo la mayor remoción de la DQO y el efluente sale con valores promedio de 55 mg/L, independientemente si la curva fue determinada bajo condiciones aerobias o anaerobias. La remoción promedio de DQO fue de 85 %. Kapdan (2005), con una DQO de 1,000 mg/L en el influente obtuvo una remoción de 30 % y asevera que la remoción de color es independiente de la remoción de DQO.

En la mayor parte de las curvas, aproximadamente a los 1.2 m de profundidad, los valores de DQO tienden a estabilizarse. Es de esperarse que, de acuerdo con la cinética enzimática, las mayores remociones de DQO se identifiquen con los puntos más cercanos a la entrada del agua residual, ya que es ahí donde se encuentran las mayores concentraciones de material orgánico. De las curvas de la figura 4.19 no es posible concluir si la remoción de DQO es más eficiente durante la fase anaerobia o la fase

aerobia. Se observa que hay un grupo de curvas provenientes de la etapa anaerobia que alcanzan los valores mínimos de aproximadamente 40 mg/L en los primeros 60 cm de profundidad y en las que los valores de DQO en las zonas superiores ya no sufren disminuciones significativas.

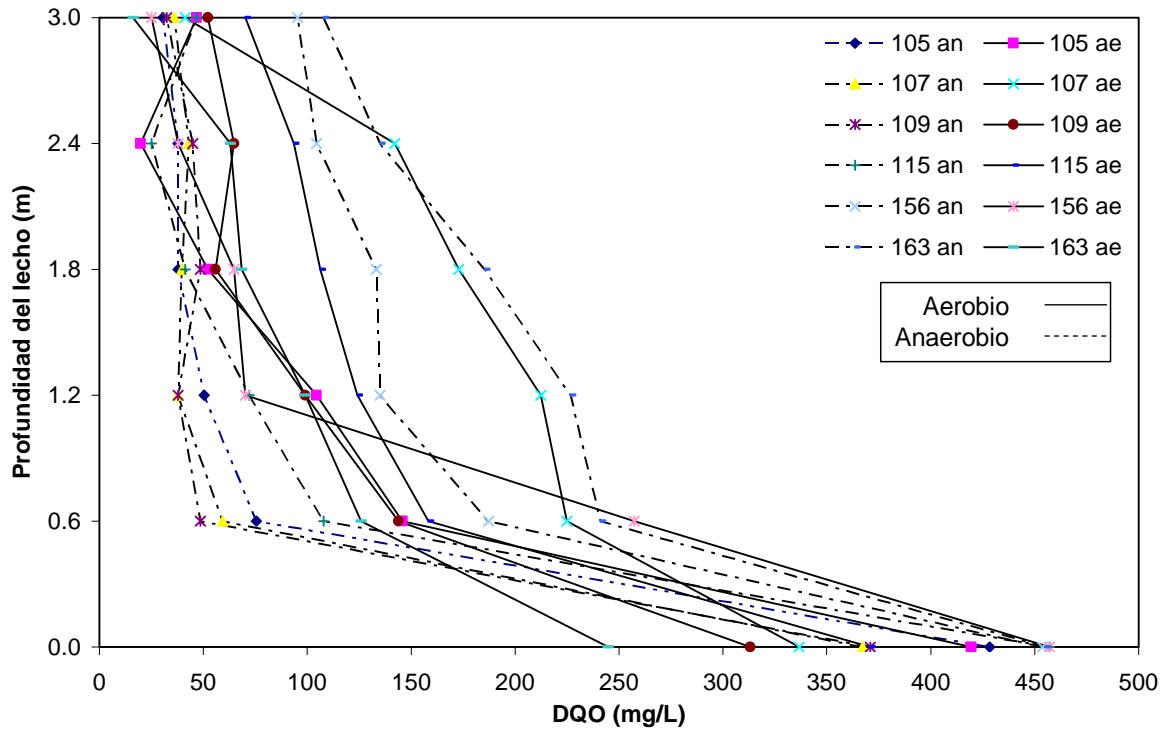


Figura 4.19. Perfiles de DQO durante la etapa de aireación alternada.

4.4.2 Sólidos suspendidos totales

En la figura 4.20 se observa el comportamiento de los sólidos suspendidos totales a diferentes profundidades del filtro. Las curvas que inician el proceso con las menores concentraciones alcanzan valores estables de SST en aproximadamente 1.2 m de profundidad. De manera diferente se observa que las curvas con los valores iniciales mayores presentan una disminución paulatina de la concentración de SST para llegar todas a valores mínimos en el efluente. Es de esperarse que los sólidos sean retenidos como una acción física por el lecho filtrante y que sea, también, independiente de la actividad microbiana de las biopelículas.

El valor promedio del influente es de 260 mg/L, el del efluente es de 20 mg/L, lo cual resulta en una remoción promedio de 92 %. En la figura 4.20 no se observa que la remoción de sólidos suspendidos totales sea afectada por la alternancia de las condiciones anaerobias/aerobias.

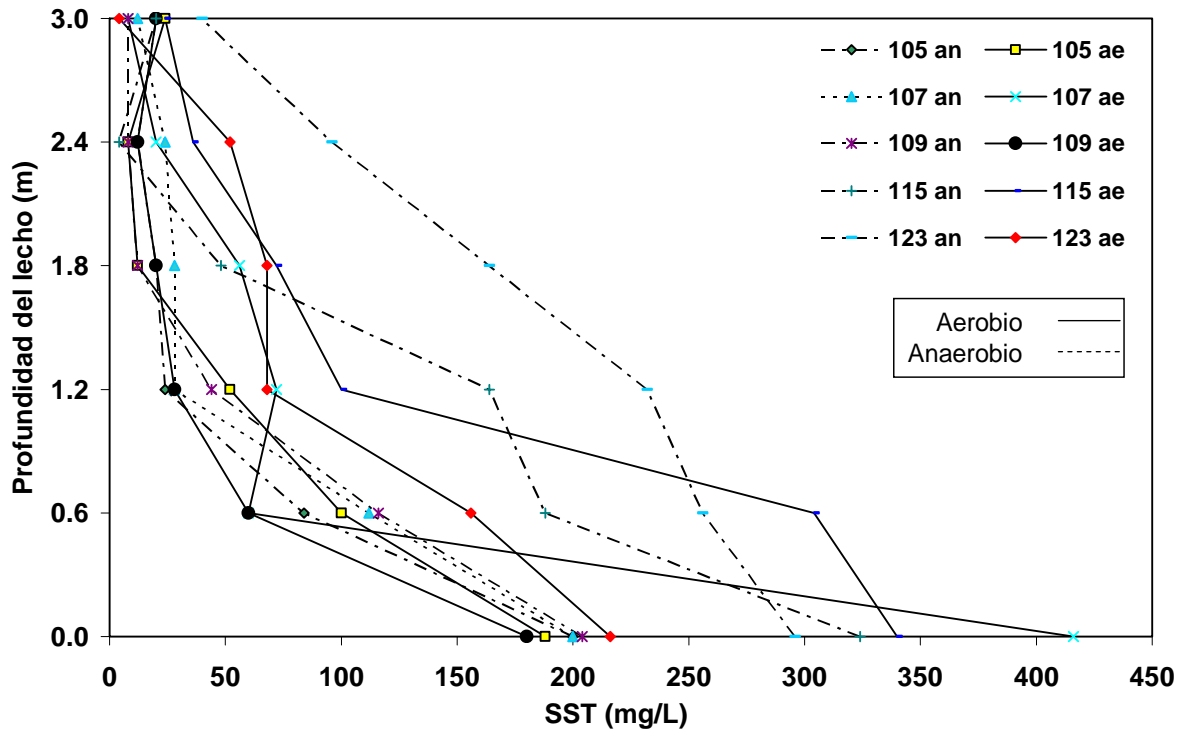


Figura 4.20. Perfiles de sólidos suspendidos totales durante la etapa de aireación alternada.

4.4.3 Nitrógeno amoniacal

En la figura 4.21 se observa que, durante la fase anaerobia (líneas punteadas) las concentraciones de nitrógeno amoniacal disminuyen a lo largo del filtro. Las mayores concentraciones se observan en el influente y la mayor parte de las curvas, en condiciones aerobias, alcanzan valores muy bajos, cercanos a cero, en el efluente. Cuatro de las seis curvas muestran valores de cero en el efluente. Las otras dos curvas alcanzan valores de 4 y 6 mg/L en el efluente.

Las curvas correspondientes a la fase anaerobia muestran un comportamiento completamente diferente ya que las concentraciones de amonio a lo largo del filtro no varían de manera significativa: La actividad de las bacterias nitrificantes es nula bajo condiciones anaerobias.

Se puede afirmar que las condiciones de operación del filtro, a pesar de haber estado 12 horas bajo condiciones anaerobias, permitieron el buen desarrollo de las bacterias nitrificantes. Valdivia (2003) afirma que a cargas orgánicas bajas la concentración de oxígeno disuelto en el reactor tiende a ser mayor y el crecimiento de las bacterias nitrificantes aumenta.

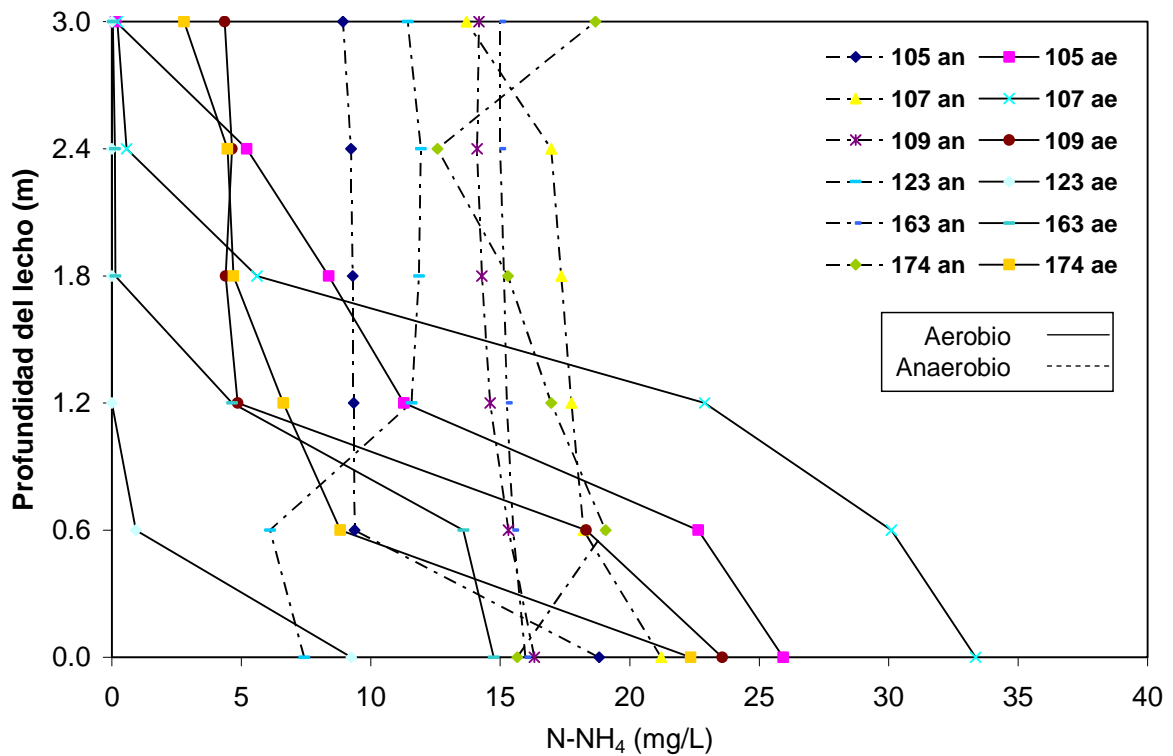


Figura 4.21 Comportamiento de los perfiles del nitrógeno amoniacal en la etapa de aireación alternada.

4.4.4 Fósforo de ortofosfatos

En la figura 4.22 se observa una disminución de los ortofosfatos bajo condiciones aerobias y anaerobias. En todas las curvas de la figura se observa que la concentración en el influente es mayor que el efluente. En algunas curvas, independientemente de si fueron obtenidas en condiciones aerobias o anaerobias, se observa una rápida reducción de la concentración en los primeros 0.6 m del filtro para alcanzar valores estables a partir de una profundidad de 1.2 m. En otros casos se observa que las curvas difieren poco entre los valores de entrada y los de salida. En el caso de los ortofosfatos no es posible identificar una tendencia del comportamiento a lo largo del filtro.

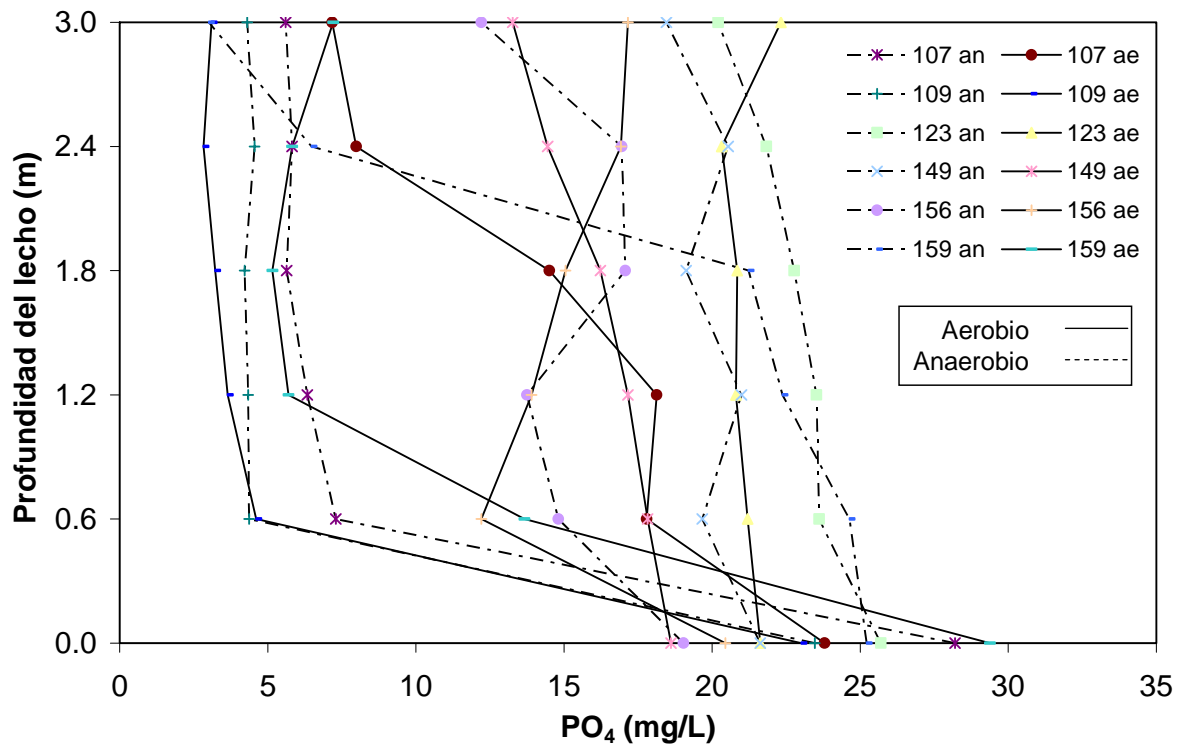


Figura 4.22. Perfiles de ortofosfatos en la etapa de aireación alternada.

4.4.6 Color

Dentro de los objetivos más importantes de este trabajo se planteó la remoción del color. La figura 4.23 muestra los perfiles de la concentración del colorante a lo largo del filtro durante la etapa de aireación alternada. Se observa que la mayor parte de las curvas obtenidas bajo condiciones anaerobias presentan valores inferiores a las curvas obtenidas bajo condiciones aerobias. Considerando que las reacciones bioquímicas bajo condiciones anaerobias tienden a romper las uniones azo para producir aminas aromáticas es que el color, como tal, tiende a desaparecer más rápidamente bajo condiciones anaerobias que bajo condiciones aerobias (ver capítulo 2).

En la figura 4.23 se observa que la mayor parte de las curvas correspondientes a la fase anaerobia se encuentran en la región de las menores concentraciones de colorante, mientras que las curvas determinadas durante períodos aerobios se encuentran en la región de las mayores concentraciones. Esto se explica cuando se considera que las uniones azo se rompen preferentemente bajo condiciones anaerobias aunque no se lleve a cabo la degradación de todas las moléculas que componen los colorantes. Entonces lo que se detecta en la figura es que el color disminuye mejor bajo condiciones anaerobias.

En la figura 4.23 se observa que las curvas que inician (influyente) con concentraciones relativamente bajas de colorante, tienden a alcanzar un valor estable a una profundidad de 0.6 m y otros a 1.2 m. Las curvas que inician con concentraciones superiores no tienden a alcanzar un valor estable en todo su recorrido por el filtro.

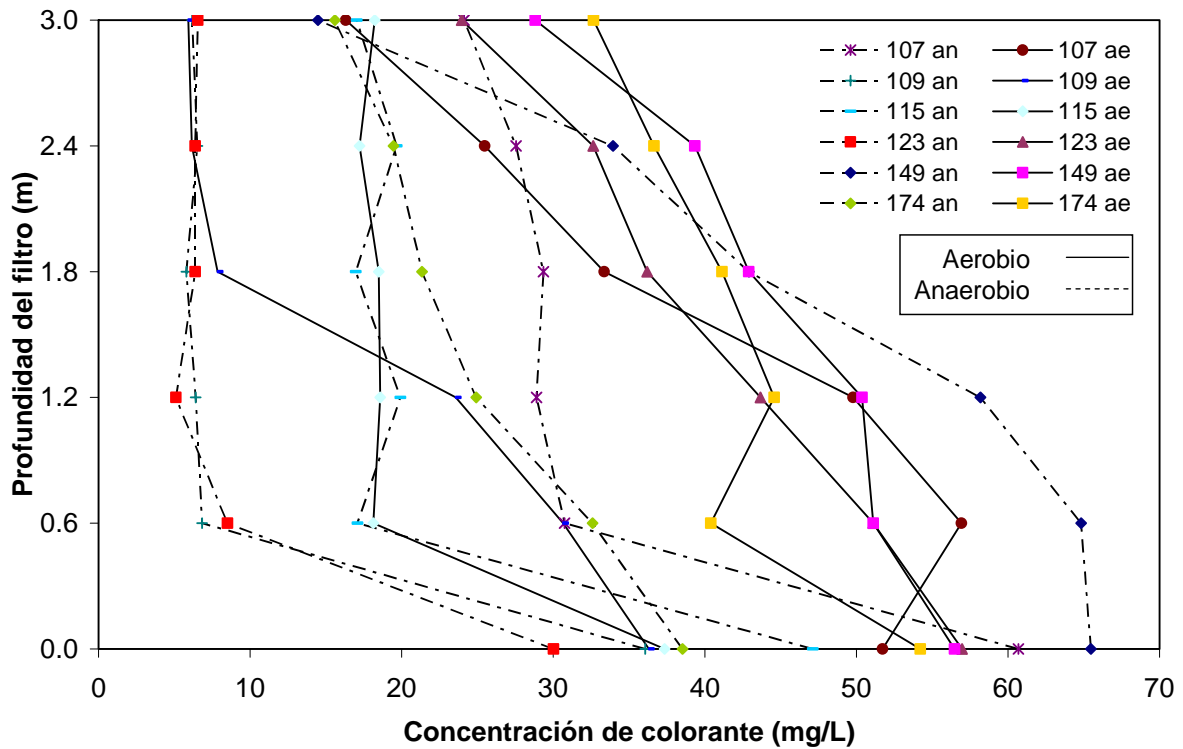


Figura 4.23. Perfiles de color a lo largo del filtro durante la etapa de aireación alternada.

Los resultados de Basibuyuc y Forester (1997) indican que, con tiempos de retención hidráulico de 6 h para el filtro anaerobio y 7.7 h para el filtro aerobio y degradando el colorante amarillo ácido 17 con una concentración de 25 mg/L, no hubo remoción alguna. Cruz y Buitrón (2001) obtuvieron remociones del 100% degradando el azul disperso 79 utilizando tiempos de retención hidráulico de 8 h para el filtro anaerobio y 12 a 24 h para el filtro aerobio. Sarsour *et al* (2001), degradando rojo reactivo 198 en una concentración de 5000 mg/L, obtuvieron una remoción de 97 %. Los trabajos mencionados fueron realizados en unidades experimentales independientes y se considera de mayor importancia a la etapa anaerobia, ya que es en esta donde se da la decoloración por la ruptura del enlace azo.

4.4.7 pH

La figura 4.26 muestra los perfiles de pH a lo largo del filtro durante la experimentación de aeración alternada. Esta figura muestra que la mayor parte de los puntos, independientemente de si fueron determinados bajo condiciones aerobias o anaerobias, caen en un intervalo entre 7.0 y 8.3. De la figura 4.26 es posible afirmar que las condiciones anaerobias producen valores de pH ligeramente inferiores que los de las condiciones aerobias. Esto es de esperarse si se considera que las condiciones anaerobias favorecen las reacciones bioquímicas hidrolíticas y producen ácidos grasos volátiles que desplazan el valor del pH hacia valores ligeramente ácidos.

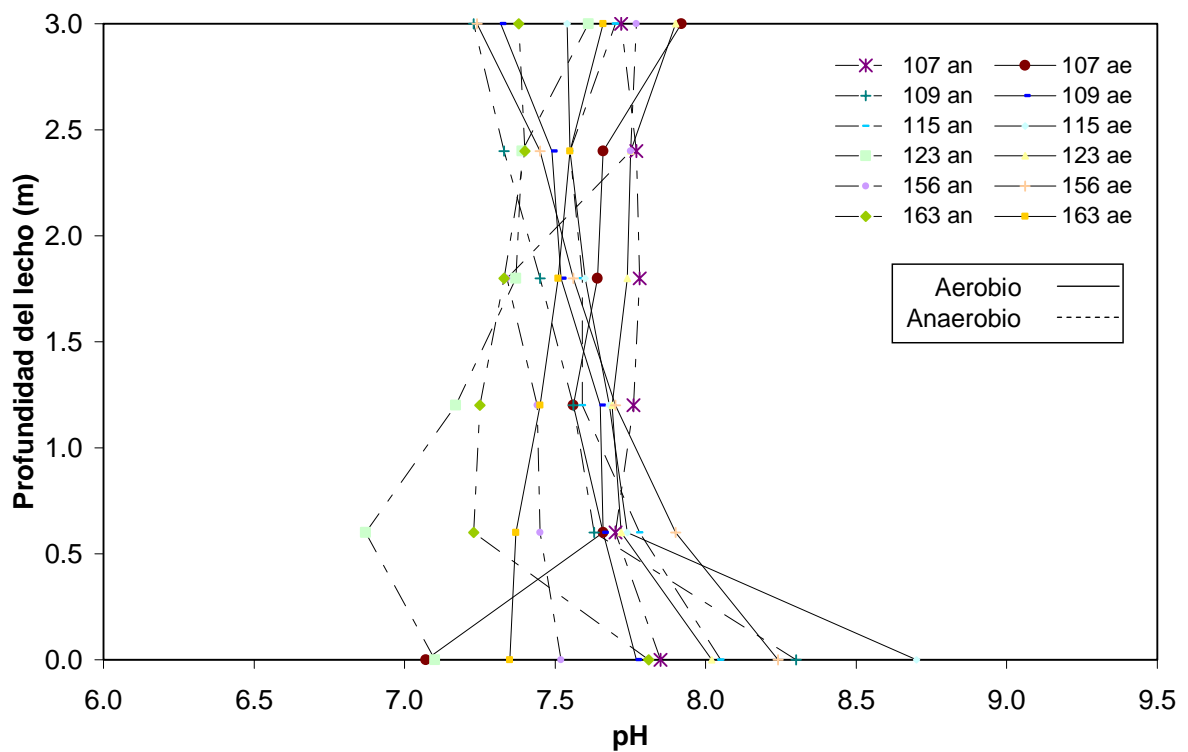


Figura 4.26. Perfiles de pH durante la etapa de aeración alternada.

4.5 Perfiles durante la etapa aireación combinada

En esta etapa de experimentación la aireación se mantuvo continua a partir de 1.8 m de altura de tal forma que la parte inferior de 1.8 m se mantuvo en condiciones anaerobias y las parte superior, los últimos 1.2 m se mantuvieron en condiciones aerobias.

4.5.1 Demanda química de oxígeno (DQO)

La figura 4.27 indica los perfiles de la DQO durante la etapa de aireación combinada. En ella se aprecia que en el efluente hay una disminución de la concentración con respecto al influente. La figura muestra perfiles con curvas que tienden a líneas rectas. Todas las curvas muestran un comportamiento similar y tampoco que exista una mayor o menor reducción de los valores de DQO en la zona anaerobia o en la aerobia. Este comportamiento puede indicar reacciones de orden de reacción cero en un reactor de flujo pistón. Este comportamiento es diferente al de la DQO durante la etapa de aireación alternada (figura 4.19) en la que se observa una súbita disminución de la DQO durante los primeros 60 cm del filtro.

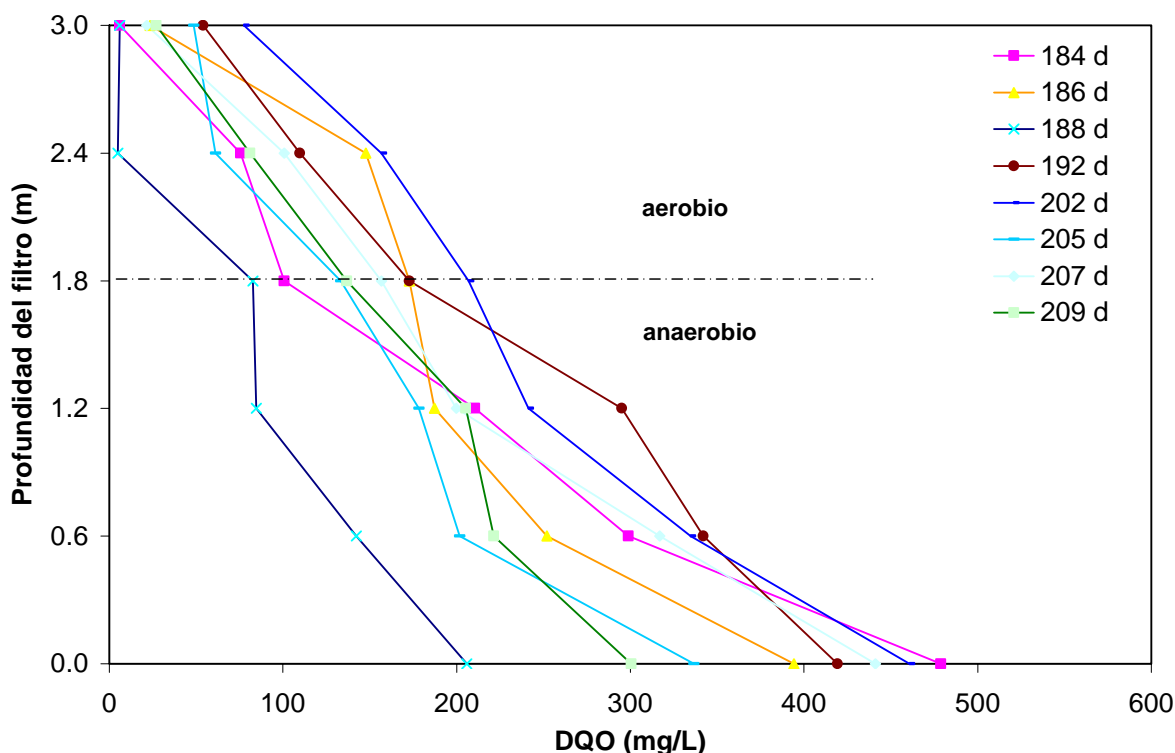


Figura 4.27 Perfiles de DQO durante la etapa de aireación combinada.

Las concentraciones de entrada en promedio fueron de 396 mg/L y de efluente de 63 mg/L con una desviación estándar de 14.4. La remoción promedio durante esta etapa, utilizando los valores de los perfiles, es de 84 %.

4.5.2 Sólidos suspendidos totales

La figura 4.28 muestra el comportamiento de los SST durante la etapa de aireación combinada. Las curvas muestran un comportamiento con reducciones de concentración en los primeros 1.2 m del filtro para después disminuir con menor intensidad. Este proceso no se relaciona con los procesos biológicos ya que es únicamente de tipo físico.

Los valores en el influente varían entre 170 y 330 mg/L en el influente y entre 10 y 35 mg/L en el efluente. El valor promedio en el influente es de 254 mg/L y de 21 mg/L en el efluente para dar una remoción promedio de 91 % con una desviación estándar de 8.8.

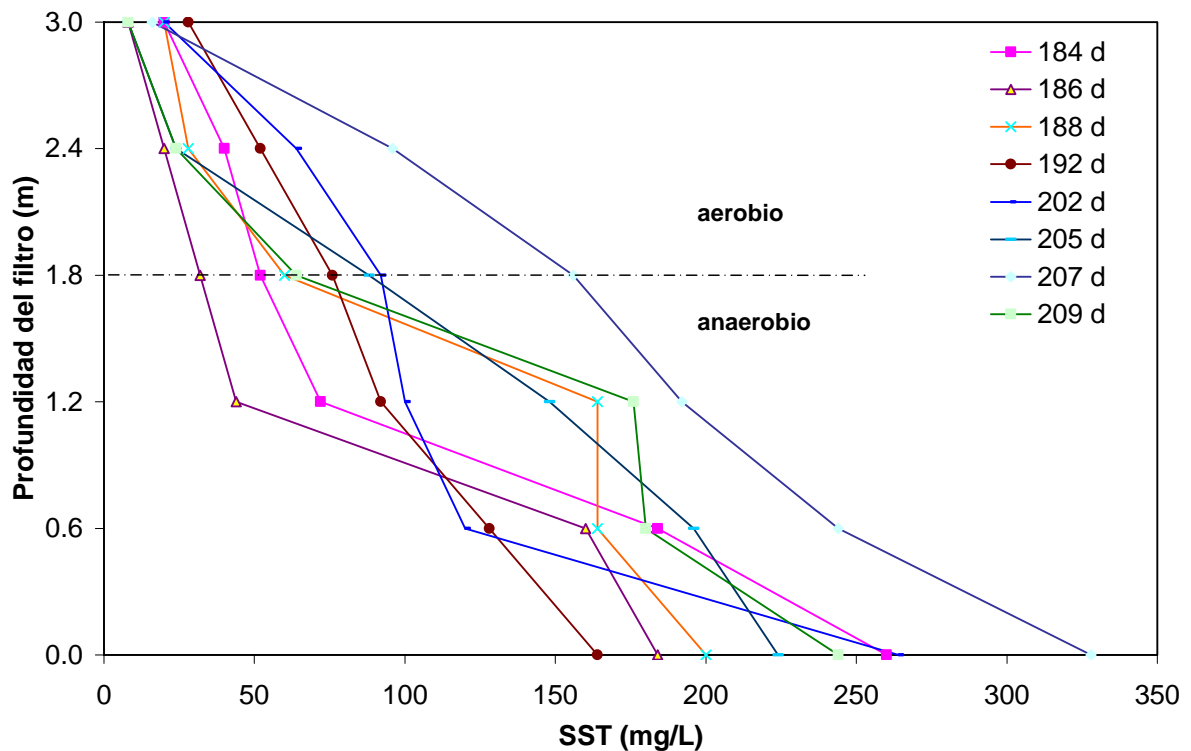


Figura 4.28 Perfiles de SST durante la etapa de aireación combinada.

4.5.3 Comportamiento del nitrógeno amoniacal

La figura 4.29 muestra el comportamiento del nitrógeno amoniacal durante la etapa de aireación combinada. En todas las curvas se observa que en la parte inferior del filtro, bajo condiciones anaerobias, la concentración de nitrógeno amoniacal no sufre cambios significativos. En la parte superior, bajo condiciones aerobias, la oxidación del nitrógeno amoniacal por bacterias nitrificantes es significativa. La concentración promedio del nitrógeno amoniacal en el influente fue de 30 mg/L y en el efluente fue de 7 mg/L para dar una remoción promedio de 77 %. Algo importante que se observa es la intensidad de las bacterias nitrificantes en la zona aerobia y que la remoción antes indicada se llevó a cabo únicamente en la parte superior del filtro de 1.2 m de profundidad.

Se puede concluir que la concentración de 50 mg/L de colorante y las concentraciones de las aminas aromáticas que se producen durante la etapa anaerobia no afectaron negativamente la actividad de las bacterias nitrificantes.

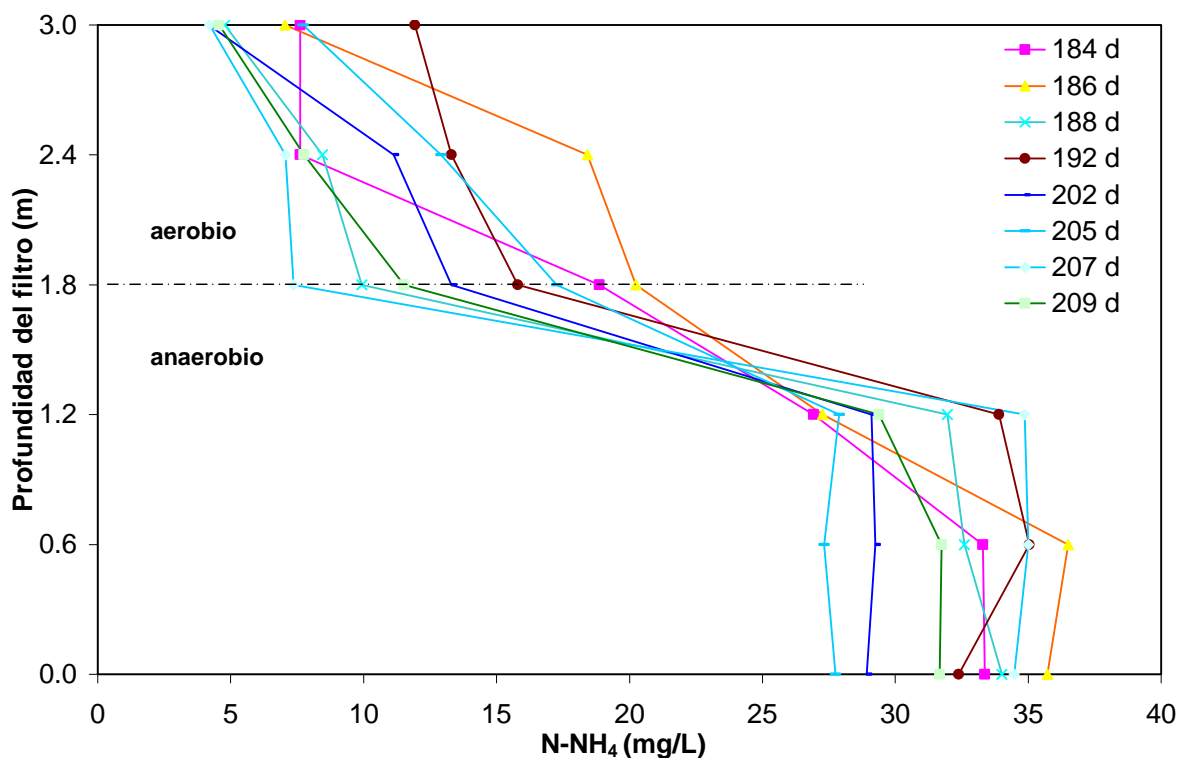


Figura 4.29 Perfiles de nitrógeno amoniacal durante la etapa de aireación combinada.

Millán (2005) obtuvo concentraciones en el efluente de 25 mg/L con una carga orgánica de 1.35 gDQO/m³·d. En este trabajo se aplicó una carga orgánica promedio de

1.19gDQO/m³·d y se obtuvieron concentraciones promedio en el efluente de 7 mg/L. La nitrificación también se ve afectada por el pH. Los valores que van de 5.0 a 8.5, corresponden a la máxima actividad de los organismos oxidantes de amoníaco (Villaverde *et al*, 1995). Para el caso de este trabajo los valores de pH variaron entre 7.3 y 8.4 por lo que no se considera que el pH haya tenido efectos negativos sobre la nitrificación (ver capítulo 4.5.5).

4.5.4 *Comportamiento de los nitratos*

Como consecuencia de los procesos de nitrificación descritos en el capítulo anterior se producen los nitratos. La figura 4.30 muestra los perfiles de la producción de nitratos. Se observa, en general y como se comentó en el anterior capítulo que la oxidación de nitrógeno amoniacal a nitratos se lleva a cabo únicamente en la etapa superior del filtro bajo condiciones aerobias. Aunque en la zona anaerobia se detectó presencia de nitratos, se relaciona este hecho con las posibles interferencias del colorante sobre otras determinaciones colorimétricas, como son los nitratos y considerando que la longitud de onda de ambas determinaciones es cercana. Se sabe bien que los nitratos son rápidamente reducidos a nitrógeno amoniacal en ausencia de oxígeno molecular.

La concentración promedio del nitrógeno amoniacal en el influente fue de 30 mg/L y de 7 mg/L en el efluente, lo cual indica que 23 mg/l de nitrógeno amoniacal fueron transformados a nitratos o a nitrógeno orgánico. Si, por otro lado, la producción promedio de nitratos fue de 19 mg/L (promedio del efluente), entonces la diferencia de 4 mg/L es la cantidad que los microorganismos utilizaron como fuente de nitrógeno para síntesis celular.

4.5.5 *Comportamiento de fosfatos*

La figura 4.31 muestra el comportamiento de los ortofosfatos durante la etapa de aireación combinada: invariablemente se observa una disminución de los valores del efluente con respecto a los del influente. Como es de esperarse, el consumo de fosfatos por crecimiento de microorganismos es relativamente bajo en sistemas biológicos. El valor promedio del influente fue de 27 mg/L y de 14 mg/L en el efluente para dar una remoción promedio de 50 %. De las curvas en la figura 4.31 no se aprecia una diferencia entre el comportamiento de la fase anaerobia y la aerobia.

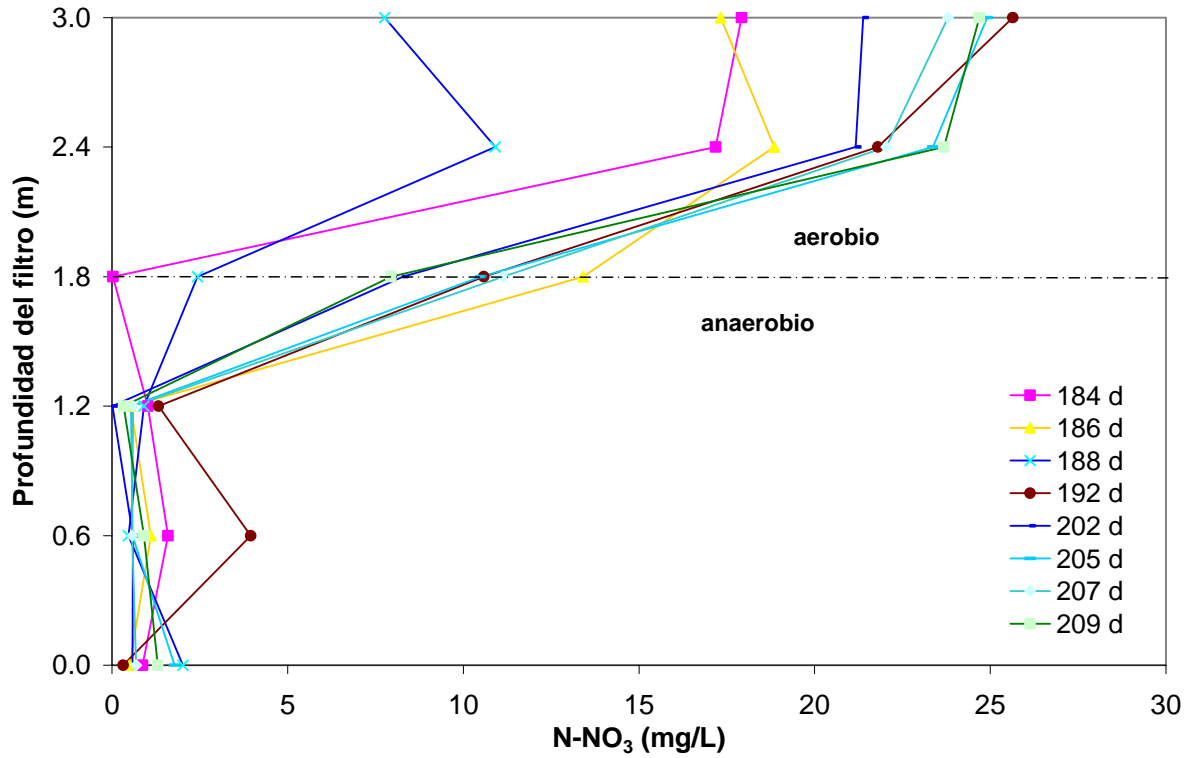


Figura 4.30 Perfiles de los nitratos durante la etapa de aireación combinada.

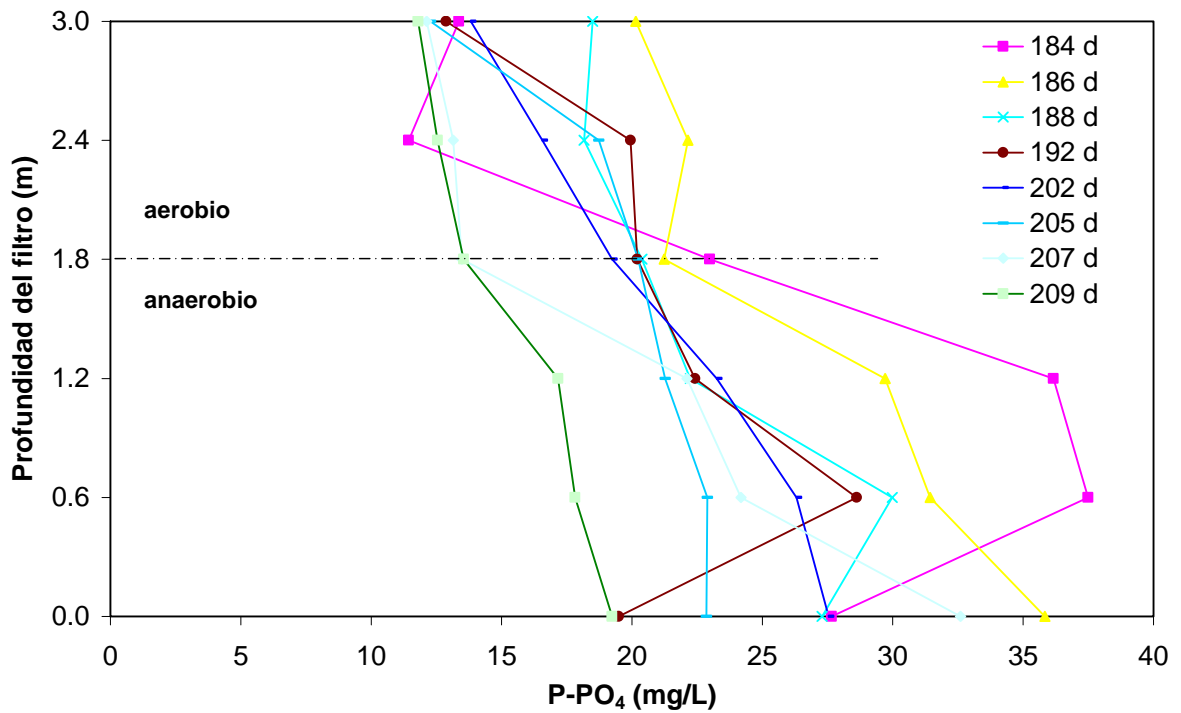


Figura 4.31 Perfiles de ortofosfatos durante la etapa de aireación combinada.

4.5.6 Comportamiento del pH

El valor promedio de pH en el influente fue de 8 unidades mientras que en el efluente fue de 7.7. En la figura 4.32 se observa que, en prácticamente todas las curvas, en la parte inferior del filtro hay una importante disminución de los valores provocada por los procesos anaerobios que tienden a formar ácidos grasos volátiles. En la zona superior del filtro los valores de pH tienden a aumentar nuevamente ya que los ácidos grasos volátiles son degradados en condiciones aerobias con gran rapidez.

En el capítulo 4.5.3 se menciona que la actividad de las bacterias nitrificantes es importante; entonces para los valores de pH en la zona aerobia debe considerarse que el agua debe tener una buena capacidad de amortiguación del pH porque por una parte, la degradación de los ácidos grasos volátiles hace que el pH aumente y, por otra parte, la nitrificación tiende a disminuirlo ya que requiere “consume” alcalinidad para la formación de nitritos y nitratos.

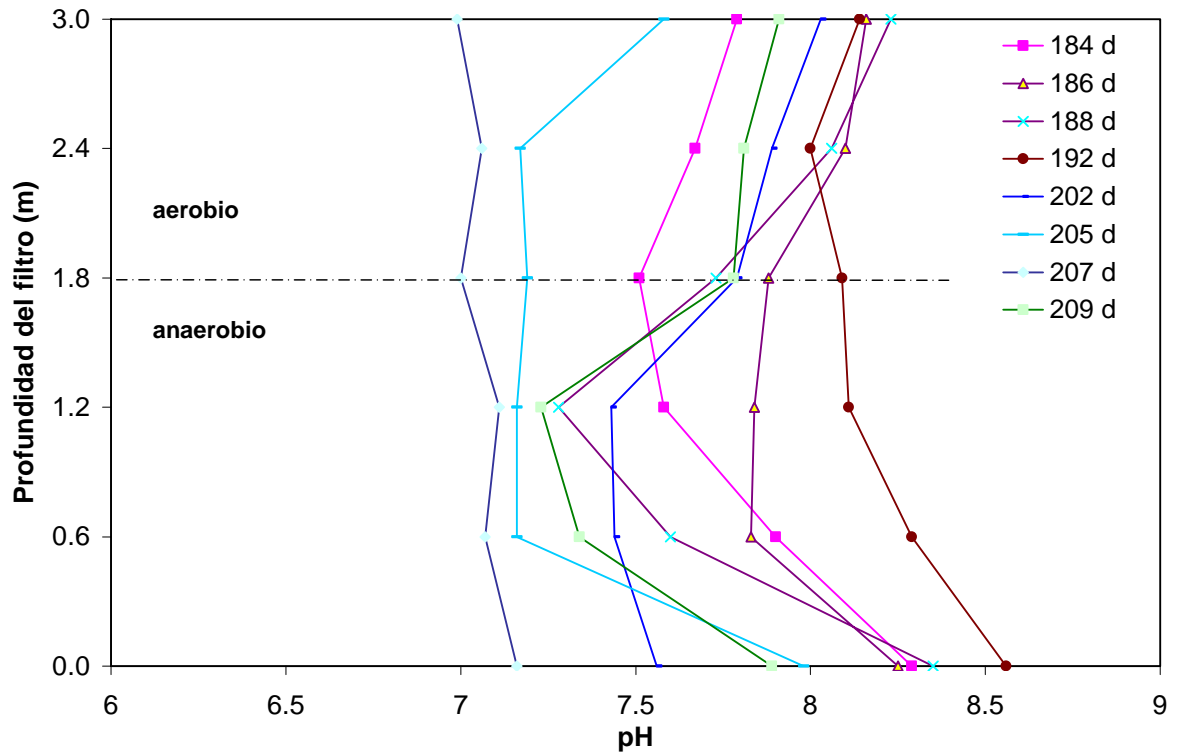


Figura 4.32 Perfiles de pH a lo largo del filtro durante la etapa de aireación combinada.

4.5.7 Decoloración en la etapa de aireación combinada

Las curvas en la figura 4.33 muestran que la decoloración siguió un patrón constante a lo largo del filtro y que no hay diferencias significativas entre las zonas anaerobia y aerobia. La mayor parte de las curvas indican una decoloración casi constante a lo largo del filtro. Algunas de las curvas muestran un comportamiento irregular que no permiten derivar conclusiones.

Cruz y Buitrón (2001) obtuvieron una remoción de 100 % para el colorante azul disperso 79 utilizando una combinación de 2 reactores: una unidad anaerobia y una unidad aerobia. La ventaja de este trabajo con respecto al de Cruz y Buitrón es que la decoloración se realizó en una sola unidad y con tiempos de contacto inferiores.

La concentración promedio del colorante en el influente fue de 56 mg/L y en el efluente fue de 13 mg/L para dar una remoción promedio de 75 %.

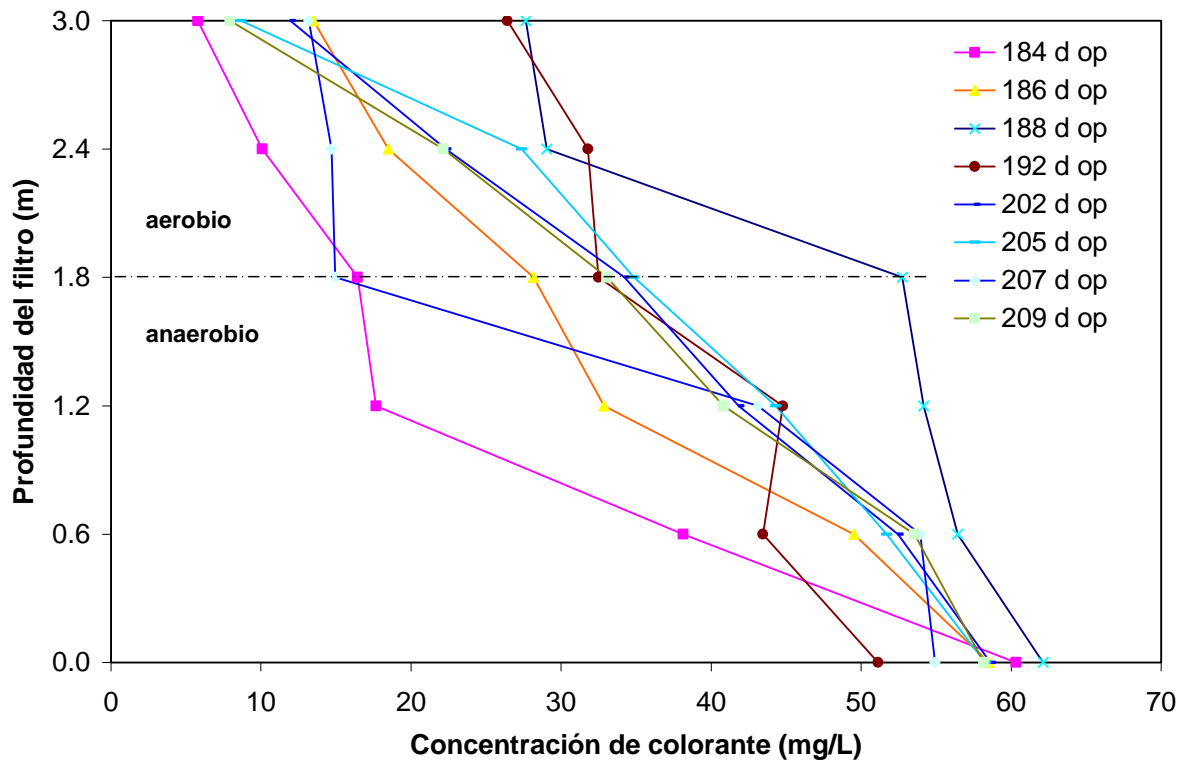


Figura 4.33 Comportamiento de la decoloración a lo largo del filtro

Si se comparan las figuras 4.25 con la 4.34 es posible observar que en la etapa de aireación combinada el color del agua en el efluente es menos intenso que el agua de la etapa de aireación alternada. En resumen, comparando los resultados de la etapa de aireación combinada con los de la etapa de aireación alternada, se observa que la etapa

de aireación combinada produce mejores remociones de color que la etapa de aireación alternada.

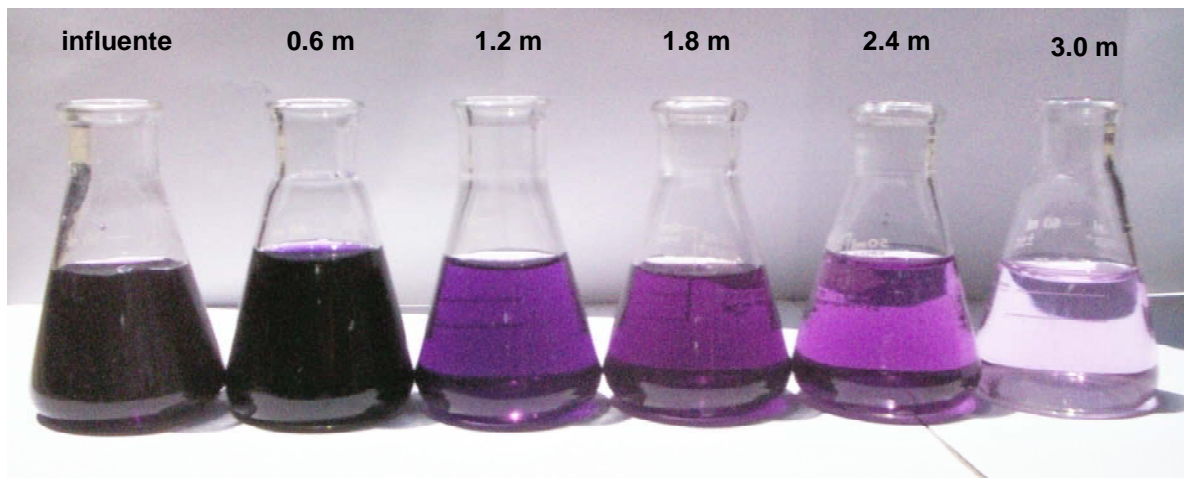


Figura 4.34 Muestras del agua del filtro provenientes de los seis puntos de muestreo durante las fase de aeración combinada.

5. CONCLUSIONES

1. La longitud de onda a la que se observó la máxima absorbancia del colorante Azul Directo 2 fue de 571 nm en la zona visible del espectro electromagnético. Con esta longitud de onda se determinó la transformación del colorante en las diferentes partes del filtro.
2. La caída de presión en el filtro debida a la colmatación del medio filtrante tuvo un comportamiento lineal después de tercer día de iniciada cada corrida antes del retrolavado. Por comodidad se seleccionó la frecuencia del retrolavado cada 7 días al alcanzarse una caída de presión de 10 cm de columna de agua.

5.1 Conclusiones con respecto a las muestras compuestas de 24 horas

3. A pesar de que se procuraron mantener constantes los parámetros de operación del filtro, la DQO del influente aumentó con el transcurso de los días como consecuencia de las actividades en Ciudad Universitaria. Lo anterior tuvo como consecuencia un ligero aumento de la carga orgánica a lo largo de los 200 días de experimentación. La diferencia de la carga orgánica promedio fue de 16 gDQO/m²·d durante el arranque hasta 24 gDQO/m²·d durante las últimas etapas experimentales.
4. Los valores de pH fueron, como regla general, ligeramente superiores en el efluente con respecto al influente. Con la adición del colorante los valores de pH en influente

y efluente presentaron variaciones entre 7.0 y 8.5 que no se observaron durante la etapa sin adición de colorante.

5. La DQO sobrenadante en el agua residual cruda tendió a aumentar a lo largo del experimento. A pesar de dicho aumento, la remoción de DQO presentó cambios al agregar el colorante. Las dos etapas con adición de colorante presentaron remociones de DQO de 81 %, lo cual significa una reducción de la remoción con respecto a la etapa sin colorante que fue de 87 %.
6. Al ser el sistema un proceso de filtración, la remoción de sólidos en suspensión fue buena durante todo el experimento. Los valores de remoción de SST durante las etapas de arranque, estabilización, aeración alternada y aeración combinada fueron de 75, 84, 91 y 86 %, respectivamente. Las concentraciones en el efluente fueron siempre inferiores a 20 mg/L.
7. La nitrificación se presentó con grandes variaciones en las diferentes etapas del experimento. Durante la etapa de estabilización se observó nitrificación parcial con una remoción del 69 % y, durante la etapa sin colorante, la nitrificación mejoró hasta alcanzar valores promedio de nitrógeno amoniacal en el efluente de 4.0 mg/L. Al iniciar la dosificación del colorante el sistema presentó una fase de baja estabilidad con remociones aproximadas de 70 % y, después de algunos días, mejoró considerablemente para alcanzar la nitrificación casi completa. El sistema redujo la remoción de amonio al 81 % al cambiar la forma de operación de aireación alternada a aireación combinada.
8. La remoción de fosfatos se mantuvo entre el 30 y 50 %, obteniendo las mejores remociones durante el periodo de aeración alternada y las más bajas durante la etapa de aireación combinada.
9. Durante la etapa de aireación combinada se obtuvieron mejores remociones de color (61 %) que en la etapa de aireación alternada (45 %).

5.2 Conclusiones con respecto a los perfiles de concentraciones

10. Los perfiles de remoción de DQO durante las dos fases con colorante tienen comportamientos bien distintos. Durante la fase de aireación alternada la DQO disminuye drásticamente durante los primeros 120 cm del filtro continuando con valores sin variaciones significativas hasta la salida. En el caso de los perfiles de aireación combinada las curvas tienden a rectas desde que el agua entra al filtro

hasta que sale. En ninguna de las dos etapas se nota que las condiciones anaerobias o aerobias hagan una diferencia en el comportamiento de las curvas.

11. Los sólidos suspendidos totales presentan un comportamiento similar al de la DQO pero con variaciones menos drásticas. La remoción de sólidos suspendidos totales durante la fase de aireación alternada fue de 91 % y de 92 % en la fase de aireación combinada. Se concluye que las condiciones de operación no afectaron la remoción de sólidos en el filtro.
12. En el caso de los perfiles de nitrógeno amoniacal se presentaron comportamientos completamente diferentes por la forma de suministro de oxígeno. Durante la fase aerobia de la aireación alternada los perfiles muestran curvas en las que las bacterias nitrificantes son activas a todo lo largo del filtro. Como contraste y de manera esperada, durante la fase anaerobia los perfiles de nitrógeno amoniacal son curvas casi verticales desde la entrada hasta la salida. La remoción durante esta etapa fue de 56 %. El otro caso, el de la aireación combinada muestra que en la parte inferior del filtro, en la zona anaerobia, no hay actividad de las nitrificantes pero, en los últimos 120 cm del filtro, las nitrificantes reducen significativamente la concentración de nitrógeno amoniacal para salir con valores promedio de 8 mg/L. La remoción durante esta etapa fue de 77 %.
13. De los perfiles de aireación alternada se observa que las condiciones anaerobias son las mejores para reducir el color del agua residual con una remoción promedio del 67 %. Los perfiles de esta misma etapa bajo condiciones aerobias muestran un comportamiento tendiente a una recta desde la entrada hasta la salida presentando remociones del 44 %. En el caso de la aireación combinada, el promedio de la remoción fue de 75 %. Con esto se concluye que los resultados obtenidos durante la etapa de aireación combinada son las mejores para remover color.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Albuquerque, M.G.E., Lopes, A.T., Serralheiro, M.L., Novais, J.M., Pinheiro, H. M., (2005). Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic aerobic sequencing batch reactors. *Enzyme Microbiological Technology*; **36** (5-6), 790-799.
- An, U., Qian, Y., Gu, X. S., Tang, W. Z.,(1996). Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic oxic system. *Chemosphere*; **33** (12), 2533-2542.
- Arboleda, J. (2000). Teoría y práctica de la purificación del agua. Asociación colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental ACODAL. Tercera Edición. Tomo II. Mc. Graw Hill. Bogotá Colombia.
- Banat M., Nigam P., Singh D. y Marchant R. (1996) Microbial decolorization of textile dye-containing effluents: a review., *Biosource Technology*; **58** (3),217-227.
- Baugman G. 1988. Fate of dyes in aquatic systems: I. Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds, *Enviromental Toxicology and Chemistry*; **7**, 183-199.
- Beydilli M., Matthews R. y Pavlostathis S. (2000). Decolorization of a rective copper-phthalocyanine dye under methanogenic conditions, 1st. World Water Congress of the

- International Water Association (IWA), Paris 2000, 3-7 July, Book 1. *Industrial Wastewater Treatment*, 215-222.
- Beydilli M. I. Pavlostathis, S.G. (1998). Decolorisation and toxicity screening of selected reactive azo dye under methanogenic conditions. *Water Science and Technology*; **38** (4-5), 225-232.
- Brown, D. and Laboureur, P. (1983). The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere*; **12** (3), 405-414.
- Bishop P. L, Coughlin M.F., Kinkle B.K.(1998). Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm. *Chemosphere*; **46** (1) 11-19.
- Carliell, C.M., Barclay, S.J., Naidoo, N., Buckley, C.A., Mulholland, D:A., Senior, E. (1995). Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water Science and Technology*; **21** (1), 61-69
- Carliell, C. M., Barclay, S.J., Shae, C., Weatley, A.D., Buckley, C.A., (1998). The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of reactive azo dye. *Environmental Technology*; **19** (11), 1133-1137.
- Carliell, M. Barclay, J., Buckley, A., (1996). Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: laboratory and full-scale trials, *Water Science and Technology*; **22**, 225-234.
- Cervantes, F., Van der Zee, P., Lettinga, G., y Field, J., (2000). Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as Redox mediators. *Water Science and Technology*. **44** (4) 123-128.
- Cruz Ojeda Arturo. (2000) Degradación de colorantes dispersos tipo monoazo a través de un proceso anaerobio/aerobio. Tesis
- Chung, K.T., Cerniglia, C.F., (1992). Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutation. Research*; **277** (3) 201-220.
- Chung, K.T., Stevens, S.E.J., (1993). Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environmental Toxicology*; **12** (11), 2121-2132.
- Collishaw P. Cunningham D. y Lindsay P. (1992) The changing world textile market, in Book of papers, international Conference and Exhibition, October 4-7 Atlanta Georgia, **American Association of Textile Chemist and Colorists**; 63-69.
- Comisión Nacional del Agua (CNA) (2004). www.cna.gob.mx

- Comisión Nacional del Agua (CNA) (2004). Estadísticas del agua en México.
- Cooper, P., (1993). Removing colour from dyehouse waste waters- a critical review of technology available. *Journal of Society Dyers Colourists* ;109 97-100.
- Coughlin, M. F., Kinkle, B.K., Bishop, P.L., (2002). Degradation of acid orange 7 in an anaerobic biofilm. *Chemosphere*; **46**, 11-19.
- Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Bishop, P.L., (2003). High performance degradation of azo dye acid orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultured bacterial strains. *Water Research*; **37** (11), 2757-2763.
- Coughlin F., Kinkle K. Tepper A. y Bishop L. (1997). Characterization of aerobic azo dye containing aminonaphthol by *Sphingomonas* sp. Strain 1CX, *Industrial Microbiology Biotechnology*; **23**, 341-346.
- Collishaw P. Cunningham D. y Lindsay P. (1992). The changing world textile market in Book of papers, *International Conference and Exhibition*; October 4-7, Atlanta Georgia. *American Association of textile Chemist and Colorist*; 63-69.
- Cruz, A. and Buitrón, G. (2000). Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/ aerobic biofilters. *Water Science Technology*. **44** (4), 159-166.
- Cruz, A. and Buitrón, G. (2001). Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. *Water Science and Technology*. 44 (4), 159-166.
- Garzón Zúñiga Marco Antonio. (2004) Eliminación Biológica de fósforo y nitrógeno en un reactor discontinuo con biomasa adherida. Tesis
- González-Martínez Simón, Millán Salazar Tatiana, González Barceló Oscar. Biological aerated filtration of municipal wastewater using a low-cost filtration media.
- González Barceló, O., Valdivia, C., González- Martínez , S. 1998. Mejoramiento del sistema de filtración combinada para el tratamiento de aguas residuales. Informe de proyecto Número 7390 del *Instituto de Ingeniería*, elaborado para el Programa Universitario de Medio Ambiente, UNAM.
- González-Martínez, S., González-Barceló, O., y Maldonado-Orozco, L. E.,(2001). Filtración combinada para el tratamiento integral de aguas residuales. Informe técnico. *Instituto de Ingeniería*. UNAM.
- González-Martínez, S. (2004). Biopelículas aerobias en tratamiento de aguas residuales. Apuntes de clase. Instituto de Ingeniería.

- González-Martínez, S. (2000). Parámetros de diseño de los equipos de filtración combinada. Apuntes de clase. *Instituto de Ingeniería*; UNAM.
- E. Razo-Flores, B.A. Donlon, J.A. Field and G. Lettinga, (1996). Biodegradability of N-substituted aromatics and alkylphenols under methanogenic conditions using granular sludge. *Water Science and Technology*; **33** (3) 47–57.
- Field, J.A., Stams, A.J.M., Kato, M., Schraa, G. (1995). Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacteria consortia. Antoine van Leeuwenhoek. *Journal of Genetic. Molecular; Microbiology*, **67**, 43-47.
- Field, J.A., Cervantes, F.J., Van der Zee, F.P., Lettinga, G. (2000). Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review. *Water Science and Technology*. **42** (5-6), 215-222.
- Fu Yon-Chang, Jiang, H., Bishop, P. (1994). An inhibition study of the effect of azo dyes on bioactivity of biofilms. *Water Science and Technology*; **29** (7) 365-372.
- Fu, Y., Viraraghavan, T. 2000, Removal of a dye from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Water Quality Research Journal*; Canadá. **35** (1) 95-111.
- Isik M, Sponza DT. (2003) Effect of different oxygen conditions on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp. and fate of aromatic amines. *Process Biochemistry* ; **38** (8) 1183-1192
- Isik, M., Sponza, D.T., (2003). Aromatic amine degradation in a UASB/CSTR sequential system treating Congo red dye. *Journal of Environmental Science*. **38** (10) 2301-2315.
- Isik, M., Sponza, D.T., (2004). Decolorization of azo dyes under batch anaerobic/aerobic sequential conditions. *Journal of Environmental Science health, Part A. Toxic/hazard Substances. Environmental . Engineering*; **39** (4) 1107-1127.
- Kapdan, I.K., Alparslan, S., (2005). Application of anaerobic aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. *Enzyme Microbiology Technology*; **36** (2-3) 273-279.
- Kapdan, I. K., Oztekin, R., (2003). Decolorization of textile dyestuff reactive orange 16 in fed-batch reactor under anaerobic condition. *Enzyme Microbiology Technology*; **33**(2-3) 231-235.
- Keck, A., Klein, J., Kudlich, M., Stolz, A., Knackmuss, U., Matters; (1997). Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalenesulfonic acid degradation

- pathway of Sphingomonassp. Strain BN6. *Applied Environmental Microbiology*; **63** (9) 3684-3690.
- Kudlich M, Bishop P. Knackmuss y Stolts A. (1996). Simultaneous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by immobilized cells from a naphthalensulfonated-degrading mixed culture. *Applied and Environmental Microbiology*; **63** (9) 3691-3694.
- Kudlich, M., Hertheridge, M., Knackmuss, H.J., y Stoiz, A. (1999). Autoxidation reactions of different aromatic, o-aminohydroxynaphthalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes. *Environmental. Water Science and Technology*; (33), 896-901.
- Kumar, K., Saravana D.S., Hrishnamurthi K. Decolorisation, biodegradation and detoxification of benzidine based azo dye. *Bioresource Technology* **97** (22) 407-413.
- Kirk-Othmer. (1993) Azo dyes. *Encyclopedia of Chemical Technology*; (3,4,8 and 9), Editorial John Wiley & Son, 74-82, 753-773 y 857-863.
- Kalyuzhni S. Skylar V., Mosolova T., Kurechenko I. Russkova y Degtyaryova N. (2000). Methanogenic biodegradation of aromatic amines. *Water Science and Technology*; **42** (12) 23-30.
- Lourenco, D., Novais, M., Pinheiro, H. (2000). Reactive textile dye color removal in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*; **42** (5-6) 321-328.
- Manu B, Chaudhari S. (2002) Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*; **82** 225-231
- Melgoza, R.M., and Buitrón, G. (2000) Anaerobic/aerobic treatment of colorants present in textile effluents. *Water Science of Technology*; **50** (2) 149-155.
- Metcalf & Eddy. (2000) *Wastewater Engineering Treatment and reuse*. Mc. Graw Hill.
- Millán Salazar Tatiana Carolina. (2005). Filtración biológica aerada de aguas residuales en un lecho profundo. Tesis
- Moreno G., Cruz A, Buitrón G. (1999) Influence of So/Xo ratio on anaerobic activity test, *Water Science and Technology*; **40** (8) 9-15
- Jiang H. Bishop P. (1994) Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science and Technology*; **29** (10,11) 525-530.

- O'Neill C., Hawkes, F.R., Estevez, S., Hawkes D. y Wilcox S. (1999). Anaerobic and aerobic of simulated textile effluent; *Journal Chemical Technology and Biotechnology*; **74**, 993-999.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Estevez, S., Wilcox, S., (2000). Anaerobic-Aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye. *Water Research* **34** (8) 2355-2361.
- Peternel, I., Koprivanac N., Kusic H. (2006). UV- Based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research*; **40** 525-532
- Quezada Cruz Maribel. (2000) Biodegradación aerobia de colorants tipo azo. Tesis
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R. And Smyth, W.F. (2001). Mini review: microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied microbiology biotechnology*; **56** (1-2), 81-87.
- Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W. Removal of azo- dye Acid Red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process. 2nd Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA), Polanica Zdroj, Poland, 18–22 September 2005
- Rogalla, F., Badard, M., Hansen, F., Dansholm, P., (1992). Upscaling a compact nitrogen removal process. *Water Science and Technology*; **26** (5-6) 1067-1076.
- Seshandri S, Bishop P. y Mourad A. (1994). Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater, *Waste Management*; **14**(2), 127-137
- Smyth, W.F. (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology*; **15** 233-245
- Sneppen Van der L., Ariese F. (2006). Improving the sensitivity of HPLC absorption detection by cavity ring-down spectroscopy in a liquid-only cavity. *Analytica Chimica acta*. **558** 2-6.
- Stoltz A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiological Biotechnology* **56** 69-80.

- Tan N., Borger A., Slenders P., Lettinga G. y Field J (2000). Degradation of azo dye mordant yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor, *Water Science and Technology*; **42**(5-6) 337-344.
- Tan, N., Slenders, P., Svitelskaya, A., Field, J.A., (2000). Degradation of azo dye mordant yellow 10 in a sequential anaerobic an bioaugmented aerobic bioreactor. *Water science and technology* **42** (5-6) 337-344.
- Terzis, E., Yuan, Y. (1997). Anaerobic degradation of selected azo-dyes in a CSTR reactor, Proc. 8th International, *Conference on anaerobic degestion*, **2** 422-428.
- Valdivia Soto Cruz Alberto. (1998). Filtración combinada en lechos de tezontle para el tratamiento de aguas residuales. Tesis
- Valdivia Soto Cruz Alberto. (2005). Tratamiento de aguas residuales municipales utilizando tres diferentes medios de soporte en lechos empacados. Tesis
- Van der Zee, F.P., Bouwman, R.H.M., Strik, D.P.B.T.B., Lettinga, G., Field, J.A., (2001). Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnology Bioengineering*; **75** (6) 691-701.
- Van der Zee, F.P., Lettinga, G., Field, A.J. (2001). Azo dyedecolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere* **44**(5) 1169-1176.
- Van der Zee, F. P. Lettinga, G., Field A. J. (2000). The role of (auto) catalysis in the mechanism of aerobic reduction bioreactors. *Water Science and Technology*; **42** (5-6) 301-308.
- Van der Zee, F.P., Bisschops, I.A.E., Blanchard, V.G., Bouwman, R.H.M., Lettinga, G., Field, J.A., (2003) The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. *Water research*; **37** (13) 3098-3109.
- Van der Zee, F.P., Bisschops, I.A.E., Lettinga, G., Field, J.A., (2003). Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environmental Science Technology*; **37**(2) 402-408.
- Van der Zee, F. P. Villaverde S. (2005) Combinated anerobic-aerobic treatment of azo dyes – A short revió of birreactor studies. *Water Research* **39** 1425-1440
- Weber, E.J., Adams, R.L., (1995). Chemical and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79. *Environmental Science and Technology*. **29** (5) 1163-1170.

- Wong, Y.X., and Yu, J. (1999). Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Research*; **33** (16). 3512–3520.
- Zaoyan, Y., Ke, S., Guangliang, S., Fan, Y., Jinshan, D., Huanian, M. (1992). Anaerobic-aerobic treatment of a dye wastewater by combination of RBC with activated sludge. *Water Science and Technology*; **26**(9-11) 2093-2096.
- Zhang F. Knapp S. Tapley N. (1999). Decolourization of cotton bleaching effluent with wood rotting fungus, *Water Research*; **33** (4), 919-928