



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAestrÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**DEGRADACIÓN DE COLORANTES TIPO AZO POR MEDIO DE  
UN PROCESO ANAEROBIO/AEROBIO DISCONTINUO  
SECUENCIAL**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL-AGUA**

**P R E S E N T A:**

**I. Q. DAFNE GONZÁLEZ ALCARAZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ**

## **JURADO:**

Presidente: DRA. ROSA MARÍA MELGOZA ALEMÁN  
Secretario: DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ  
Vocal: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ  
1° suplente: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ  
2° suplente: DR. PANDIYAN S. THANGARASU

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

GRUPO TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE AGUAS RESIDUALES  
INDUSTRIALES  
COORDINACIÓN DE BIOPROCESOS AMBIENTALES  
INSTITUTO DE INGENIERÍA DE LA UNAM

## **DIRECTOR DE TESIS:**

---

DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ



# AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por la oportunidad de pertenecer al posgrado en ingeniería y permitirme formar parte de la comunidad universitaria.

A CONACYT por la beca obtenida para llevar a cabo los estudios de maestría.

Al financiamiento por medio del Proyecto 46093Y de CONACYT para la realización del proyecto de investigación.

Al Dr. Germán Buitrón Méndez,  
por permitirme formar parte del grupo de investigación,  
por su orientación durante la realización de la tesis,  
y apoyarme en todo momento.  
Mi más sincero agradecimiento...

A la Dra. Georgina Fernández Villagómez,  
miembro del comité tutorial, por su invaluable  
guía para el desarrollo del proyecto y su apoyo  
durante mi estancia en el posgrado

A la Dra. Rosa María Melgoza Alemán,  
miembro del comité tutorial,  
por los comentarios siempre acertados  
y asesoría durante la realización de la tesis.

A la Dra. Gabriela Moeller Chávez  
y al Dr. Pandiyan S. Thangarasu,  
miembros del jurado, por sus aportaciones  
en este proyecto de investigación.

A Jaime Pérez Trevilla  
y Gloria Moreno Rodríguez,  
por su asistencia en las técnicas analíticas  
y en la implementación de los reactores,  
y *sobretudo por la amistad...*

Al todos los integrantes del IINGEN,  
por la solidaridad siempre presente  
y momentos gratos vividos con ustedes...

 **CON CARIÑO...**

A mis papás, Flor y Elías Ciro,  
por su amor y apoyo incondicional,  
por alentarme a plantearme retos y alcanzarlos,  
por confiar siempre en mí,  
por dejarme volar...  
éste no es sólo un logro mío,  
sino de ustedes también...

A mis hermanos,  
Eric, Ever y Merit, por estar en mi vida,  
por sus coherencias e incoherencias,  
por alentarme en los momentos tristes  
y sonreír a pesar de todo,  
por vivir momentos siempre inolvidables,  
los adoro!!

A mi abuelita, Vedia,  
por tenerme siempre presente  
en sus oraciones, por su amor,  
comprensión y cariño...

A mis tíos, Guadalupe y Rogelio,  
por su apoyo y palabras de aliento  
en todo momento y sobre todo  
por quererme como una hija más...  
a mis primos por su cariño y momentos divertidos!

A la familia Alcaraz Alarcón,  
no tengo palabras para agradecer  
su cariño y apoyo, a cada uno de ustedes...

A Magali, Mónica e Hilda,  
por la diversidad de ideas,  
por las anécdotas vividas y las que aún faltan,  
por compartir nuestros demonios  
y encontrar nuevos horizontes que descubrir....

A Lucy, Marian y José Luis,  
Eduardo, Jorge y Mercedes,  
Juan Carlos, les agradezco su infinita amistad  
y los momentos que hemos pasado...

A mis amigos del grupo de Bioprocesos Ambientales,  
Mónica Arcos, Rodrigo Cervantes, Jaime González,  
Gastón Martínez, Diana Molina, Alfredo Montes,  
Iván Moreno, Claudia Rangel, Silvana Salazar,  
Francisco Torner, Francisco Velarde y Wilverth Villatoro,  
por la solidaridad, los momentos vividos y la increíble amistad...  
a Kadiya Calderón, Bertha Mercado...ha sido genial conocer a cada uno de ustedes!

*A ti, gracias por cada día y por las bendiciones que he recibido...*

# CONTENIDO

<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>CAPÍTULO 1</b>	
INTRODUCCIÓN	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Problemática ambiental actual	4
1.3 Colorantes	5
1.3.1 Clasificación de los colorantes	5
1.3.1.1 Clasificación química	5
1.3.1.2 Clasificación por el método de aplicación	7
1.3.2 Toxicidad de colorantes azo	10
1.4 Degradación de colorantes azo	11
1.4.1 Procesos fisicoquímicos	12
1.4.2 Procesos biológicos	13
1.4.2.1 Proceso anaerobio	13
1.4.2.2 Proceso aerobio	15
1.4.2.3 Procesos anaerobios/aerobios	15
1.4.2.4 Procesos acoplados anaerobio/aerobio	16
1.4.3 Problemática de la degradación de colorantes azo en sistemas acoplados	16
1.5 Sistema SBR	18
1.5.1 Etapas de un SBR	18
1.5.2 Ventajas y desventajas de un reactor SBR	20
1.5.3 Degradación de colorantes en un SBR	21

1.6	Control y automatización de procesos biológicos	21
1.6.1	Parámetros de control de procesos biológicos	22
1.6.2	Estrategias de control en SBR	24
1.6.3	Control del reactor anaerobio/aerobio	26
1.6.3.1	Control de la etapa anaerobia	26
1.6.3.2	Control de la etapa aerobia	29
1.7	Objetivos	31
1.7.1	Objetivo general	31
1.7.2	Objetivos específicos	31
1.8	Hipótesis	31

## **CAPÍTULO 2**

### **METODOLOGÍA**

2.1	Estrategia experimental	32
2.2	Sistema piloto	33
2.2.1	Selección del inóculo	35
2.2.2	Degradación de colorantes tipo azo	36
2.3	Inoculación y aclimatación	36
2.4	Alimentación y nutrientes	37
2.5	Técnicas analíticas	41
2.6	Estrategia de operación del reactor SBR	44
2.7	Estrategia de control	45

## **CAPÍTULO 3**

<b>RESULTADOS</b>		48
3.1	Selección del inóculo	48
3.1.1	Operación de los reactores	49
3.1.2	Selección del inóculo óptimo	49

3.2	Degradación de colorantes tipo azo	55
3.2.1	Naranja ácido 7	55
3.2.2	Azul ácido 113	61
3.2.2.1	Pruebas con mediador redox	63
3.3	Evaluación del programa de control	68
3.3.1	Selección del inóculo	69
3.3.2	Naranja ácido 7 (NA7)	70
3.3.3	Azul ácido 113 (AA113)	73
<b>CAPÍTULO 4</b>		
<b>CONCLUSIONES</b>		77
4.1	Conclusión general	77
4.2	Conclusiones específicas	78
4.3	Recomendaciones	80
4.4	Trabajo a futuro	81
	Artículos y publicaciones en congresos nacionales e internacionales	82
<b>REFERENCIAS</b>		83
<b>APÉNDICE I</b>		
<b>TÉCNICAS</b>		91
AI.1	Determinación de sólidos suspendidos	91
AI.2	Preparación del medio mineral aerobio	93
AI.3	Preparación del medio mineral anaerobio	94
AI.4	Montaje de pruebas de decoloración anaerobia del AA113	97
AI.5	Pruebas de actividad metanogénicas	97
<b>APÉNDICE II</b>		
<b>GRÁFICAS Y PANTALLAS</b>		99
All.1	Pruebas anaerobias con distintos lodos anaerobios como inóculo.	99
All.2	Determinación de las constantes cinéticas	101
All.3	Pantallas del programa de control del reactor anaerobio/aerobio	109



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura del colorante negro ácido 1	8
Figura 1.2 Estructura del colorante negro mordiente 11	8
Figura 1.3 Estructura del colorante de tina naranja 9	9
Figura 1.4 Estructura del colorante rojo básico 18	9
Figura 1.5 Estructura del colorante azul reactivo 19	10
Figura 1.6 Fases de operación de un reactor SBR	19
Figura 1.7 Diagrama de flujo del algoritmo de control de la etapa anaerobia	28
Figura 1.8 Diagrama de flujo del algoritmo de control de la etapa aerobia	30
Figura 2.1 Secuencia experimental	33
Figura 2.2 Esquema del sistema utilizado	33
Figura 2.3 Fotografía del reactor anaerobio/aerobio	34
Figura 2.4 Fórmula química del naranja ácido 7	38
Figura 2.5 Aminas formadas de la degradación del NA7	38
Figura 2.6 Fórmula química del azul ácido 113	39
Figura 2.7 Aminas formadas de la degradación del AA113	39
Figura 2.8 Operación del reactor SBR	44
Figura 2.9 Representación de la inflexión (“rodilla”) en la etapa anaerobia	46
Figura 2.10 Representación del ORP durante la etapa aerobia	47
Figura 3.1 Reacciones del p-nitrofenol en el sistema acoplado anaerobio/aerobio en un SBR	49
Figura 3.2 Degradación del PNF en ambos reactores	50
Figura 3.3 Degradación del PNP con inóculo anaerobio en el ciclo 75	51
Figura 3.4 Degradación del PNP con inóculo aerobio en el ciclo 63	52
Figura 3.5 Tiempos de reacción de ambos reactores	53
Figura 3.6 Evolución de la concentración de p-nitrofenol (PNP) durante el ciclo 83 del reactor con inóculo anaerobio	54
Figura 3.7 Análisis espectral del ciclo 74 del reactor con inóculo aerobio	54
Figura 3.8 Duración de los ciclos durante la aclimatación	55
Figura 3.9 Concentraciones del NA7 durante 143 ciclos	57
Figura 3.10 Porcentaje de remoción del colorante NA7 durante la operación del reactor	58
Figura 3.11 Cinética de eliminación del NA7 en el ciclo 140	58
Figura 3.12 Cinética de degradación del COT en el ciclo 140	59
Figura 3.13 Cinética de eliminación del colorante en el ciclo 140	59
Figura 3.14 Cinética de degradación del NA7 del ciclo 115 analizada por HPLC	60
Figura 3.15 Cinética de degradación del ciclo 140 por HPLC	60
Figura 3.16 Concentraciones de AA113 en el sistema anaerobio/aerobio con inóculo aerobio	62
Figura 3.17 Formación de aminas en el 4° ciclo durante la degradación del AA113	63
Figura 3.18 Degradación anaerobia del AA113 con medio anaerobio sin vitaminas	64
Figura 3.19 Degradación anaerobia del AA113 con medio anaerobio con vitaminas	66
Figura 3.20 Degradación anaerobia del AA113 con medio aerobio	67
Figura 3.21 Cinética de decoloración anaerobia del AA113 con el lodo 3 y medio mineral anaerobio sin vitaminas	68
Figura 3.22 Representación del ciclo 80 del sistema anaerobio/aerobio durante la degradación del PNF	69
Figura 3.23 Representación de tres ciclos consecutivos en el sistema anaerobio/aerobio del reactor SBR	70
Figura 3.24 Representación del ORP durante el ciclo 87 donde se observa la rodilla (NA7)	71

Figura 3.25 Comportamiento del ORP durante ciclos donde se observa la rodilla (NA7)	71
Figura 3.26 Representación del ORP durante ciclos donde no se observa la rodilla (NA7)	72
Figura 3.27 Representación del ORP durante la etapa aerobia (NA7)	73
Figura 3.28 Representación del ORP durante la etapa anaerobia con inóculo aerobio (AA113)	74
Figura 3.29 Representación del ORP durante la etapa aerobia con inóculo aerobio (AA113)	74
Figura 3.30 Representación del ORP durante la etapa anaerobia con inóculo anaerobio (AA113)	75
Figura 3.31 Representación del ORP durante la etapa aerobia con inóculo anaerobio (AA113)	75
Figura All.1 Degradación anaerobia del AA113 con lodo 1 y diferentes medios minerales.	99
Figura All.2 Degradación anaerobia del AA113 con lodo 2 y diferentes medios minerales.	100
Figura All.3 Degradación anaerobia del AA113 con lodo 3 y diferentes medios minerales.	100
Figura All.4 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos sin medio mineral del lodo 1	102
Figura All.5 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio aerobio del lodo 1	102
Figura All.6 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio sin vitaminas del lodo 1	103
Figura All.7 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio con vitaminas del lodo 1	103
Figura All.8 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos sin medio mineral del lodo 2	104
Figura All.9 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio aerobio del lodo 2	105
Figura All.10 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio sin vitaminas del lodo 2	105
Figura All.11 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio con vitaminas del lodo 2	106
Figura All.12 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos sin medio mineral del lodo 3	107
Figura All.13 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio sin vitaminas del lodo 3	107
Figura All.14 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio con vitaminas del lodo 3	108
Figura All.15 Pantalla del reactor anaerobio/aerobio durante la degradación del PNF	109
Figura All.16 Pantalla del reactor anaerobio/aerobio durante la degradación del NA7	109
Figura All.17 Pantalla del reactor anaerobio/aerobio durante la degradación del AA113	110

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Colorantes estudiados en reactores SBR	21
Tabla 2.1 Descripción del equipo empleado en el reactor piloto	34
Tabla 2.2 Nutrientes adicionados	40
Tabla 2.3 Parámetros medidos y técnicas analíticas	41
Tabla 3.1 Tiempos de los ciclos de ambos reactores	50
Tabla 3.2 Concentración de biomasa	51
Tabla 3.3 Duración de las etapas durante la degradación del NA7 en el proceso anaerobio/aerobio	56
Tabla 3.4 Concentración de biomasa	56
Tabla 3.5 Parámetros de los reactores en la degradación del AA113	62
Tabla 3.6 Actividad metanogénica de los inóculos utilizados	64
Tabla 3.7 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) obtenidas de los datos del medio mineral anaerobio sin vitaminas	65
Tabla 3.8 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) obtenidas de los datos del medio mineral anaerobio con vitaminas	66
Tabla 3.9 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) obtenidas de los datos del medio mineral aerobio	67
Tabla All.1 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) los datos del lodo 1 ajustadas a un modelo de orden cero	101
Tabla All.2 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) los datos del lodo 2 ajustadas a un modelo de orden cero	101
Tabla All.3 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) los datos del lodo 3 ajustadas a un modelo de orden cero	101
Tabla All.4 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) de los datos del lodo 1 ajustadas a un modelo de primer orden	104
Tabla All.5 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) obtenidas de los datos del lodo 2	106
Tabla All.6 Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R2) obtenidas de los datos del lodo 3	108

# RESUMEN

El sistema acoplado anaerobio/aerobio utilizado para degradar colorantes tipo azo ha sido estudiado en sistemas SBR con óptimos resultados. Los colorantes son compuestos empleados en la industria textil, de pigmentos, de pinturas, entre otras. Los procesos convencionales para el tratamiento de este tipo de aguas residuales no son eficientes ya que los colorantes son compuestos muy complejos debido a su estructura molecular que le confiere propiedades recalcitrantes. El principal objetivo de este trabajo fue el estudio de la degradación de colorantes tipo azo en un sistema anaerobio/aerobio acoplado en un SBR. La primera etapa fue la selección del inóculo óptimo para degradar colorantes tipo azo. Durante esta etapa, la comparación de dos inóculos se realizó en dos reactores, uno de ellos con inóculo anaerobio y el otro con inóculo aerobio. En ambos casos se utilizó un compuesto anteriormente estudiado, el p-nitrofenol. La segunda etapa se enfocó a la biodegradación del colorante monoazo, naranja ácido 7, utilizando inóculo aerobio. La tercera etapa consistió en la degradación anaerobia/aerobia del colorante azul ácido 113. Los resultados muestran que no hubo diferencias significativas entre los lodos anaerobios y aerobios utilizados como inóculos para el proceso. En cuanto a la degradación del naranja ácido 7, se encontró que la remoción del COT fue superior al 98% en 4.5 h, después de 8 meses de operación se encontró que el proceso aerobio fue la parte más significativa en la biodegradación. La decoloración del azul ácido 113 fue alcanzada en 30.5 h y la actividad metanogénica de los lodos utilizados como inóculo fue de 0.480 gCH<sub>4</sub>-DQO/SSV-día aproximadamente. En la cuarta etapa fue evaluado el algoritmo de control. El objetivo del algoritmo es controlar el proceso utilizando la señal del ORP. Este programa automatiza la operación del reactor acoplado anaerobio/aerobio indicando el final de la etapa anaerobia al detectar una inflexión en la señal del ORP que provoca el inicio de la etapa aerobia. Durante la etapa aerobia se espera un súbito incremento en la señal del ORP hasta su estabilización, al estabilizarse y cumplir ciertos valores del programa de control se determina el final del ciclo. Durante todo el proceso el ORP fue medido en línea. La evaluación se realizó en los experimentos con el p-nitrofenol, el naranja ácido 7 y el azul ácido 113. Se encontró que la utilidad de este algoritmo está fuertemente relacionada con la actividad de los lodos.

# ABSTRACT

An anaerobic-aerobic system used to biodegrade azo dyes compounds has been studied in SBR systems with optimal results. Dyes are compounds used in the textile, pigments and painting industry among many others. Traditional wastewater treatment processes for this kind of residues have not been efficient because dyes are very complex compounds due to its chemical structure which gives recalcitrant properties. The main objective of this work was to study the degradation of azo dyes in an anaerobic-aerobic system using a SBR. The first stage was the selection of the optimal sludge inoculum for azo dyes degradation. During this stage the comparison of two inocula was conducted in two reactors; one of them with anaerobic biomass and the other with aerobic one. In both cases, p-nitrophenol, a compound already studied, was used. The second stage was focused on the biodegradation of the mono azo dye acid orange 7, using an aerobic inoculum. The third stage consisted in the anaerobic-aerobic degradation of acid blue 113. The results showed that there were not significant differences between anaerobic or aerobic sludge used as inoculum for the processes. Regarding the degradation of the acid orange 7, it was found that the TOC removal was over 98% in 4.5 hours, and after 8 months of operation, it was found that aerobic process was the most significant part in the biodegradation. The decoloration of the acid blue 113 was achieved in 30.5 hours and the methanogenic activity of the used biomass as inoculum was of 0.480 gCH<sub>4</sub>-DQO/VSS-day approximately. In a fourth stage it was evaluated a control algorithm. The algorithm aims to control the process using the ORP signal as an input. This program automates the operation of the anaerobic-aerobic reactor by indicating the end of the anaerobic stage; this happens when an inflection in the ORP signal is detected triggering the start of the aerobic stage. Is during the aerobic stage when a sudden increase of the ORP is expected until its stabilization; this stabilization along with the achievement of some program values, expected as well, define the end of the cycle. During all the process the ORP was measured on-line. This evaluation was conducted in the experiments with p-nitrophenol, acid orange 7 and acid blue 113 as well. It was found that the utility of this algorithm is strongly correlated with the biomass activity of the sludge.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

Para satisfacer las necesidades actuales, el hombre, ha ocasionado un gran impacto en el planeta, tanto a nivel tecnológico como ambiental, dando como resultado el abuso en los recursos naturales considerándolos interminables y provocando la contaminación o desgaste de los mismos. Por esta razón, la contaminación ha sido un tema controversial y polémico en los últimos años, ya que los daños producidos a los ecosistemas debido a la tala excesiva de bosques y selvas, la pérdida de especies animales y la reducción de áreas verdes así como los efectos de la contaminación del agua, aire y suelo, tomando en cuenta también el calentamiento global y el daño a la capa de ozono han hecho que las personas, instituciones gubernamentales y organizaciones privadas busquen soluciones a estos hechos. Aunque se han realizado investigaciones, publicaciones y estudios planteando la solución a problemas ambientales también se han creado programas de prevención, tratamiento, reciclaje y reúso para minimizar los impactos de la generación de contaminantes. Un ejemplo claro, es la gran cantidad de agua residual producida en últimas

décadas, esto ha generado el interés a nivel mundial por el uso racional y eficiente de este recurso natural tan importante para la vida en el planeta. El agua es un recurso finito, el porcentaje del agua dulce (2.5%) es mínimo en comparación con el resto que es del 97.5% de agua salada (FAO, 2002). En México los depósitos naturales de agua dulce como lagos, lagunas, y pantanos representa el 4% del territorio continental y el 8% representa depósitos de agua salobre (INEGI, 2004). Por esto, el interés por solucionar o prevenir esta problemática ha ido en aumento.

## 1.2 Problemática ambiental actual

Uno de los grandes problemas son las descargas de aguas residuales de la industria textil. La industria textil genera contaminación debido a los diferentes procesos que se llevan a cabo, a la utilización de diversas materias primas, a la formación de productos intermedios durante el proceso y por consiguiente, la producción de agua residual proveniente de estas actividades (Nemerow, 1995). Las estadísticas en nuestro país demuestran que el porcentaje de agua residual producida por la industria textil es de 0.7 m<sup>3</sup>/segundo, esto representa 0.41% del agua total producida por segundo (INEGI, 2004) este porcentaje es pequeño en comparación con otros giros industriales, sin embargo por las características de estas descargas es que se considera de suma importancia su tratamiento para la preservación de los sistemas acuáticos. Las industrias textiles representan una de las áreas de mayor competitividad a nivel internacional en el mundo de la producción. Los materiales empleados son de algodón, lana, fibras sintéticas, entre otros (EPA, 1997). Cada uno de los procesos involucrados genera desechos característicos como el blanqueado y teñido, que generan aguas con alta alcalinidad, altas temperaturas, alta concentración de DBO y de sólidos suspendidos. Las aguas residuales son generalmente coloreadas, debido al uso de colorantes orgánicos y sintéticos, utilizados durante el proceso de teñido y son arrastrados con el agua restante (Supaka *et al*, 2004). Sin embargo, la mayor parte de las industrias tratan de reducir los costos de producción para obtener mayores ingresos empleando en ocasiones tecnología barata, nula inversión en programas de reducción de desechos sólidos ni en la puesta en marcha de una planta de tratamiento de aguas residuales eficiente. Debido a estos hechos, las industrias textiles requieren la aprobación de la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca por el artículo 111 bis de la Ley

General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA, 2007) para su operación y funcionamiento y se encuentran dentro del listado de orden de prioridades de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA, 2006) para vigilar el cumplimiento de la normatividad ambiental en materia de contaminación atmosférica, suelos contaminados con materiales peligrosos, manejo y disposición final de residuos peligrosos. Los efluentes de la industria textil están regulados por la norma mexicana NOM-CCA-014-ECOL/1993 que establece los límites máximos permisibles para cumplir con la norma.

### 1.3 Colorantes

Los colorantes son ampliamente usados en la industria, la producción de colorantes a nivel nacional en el año 2006 fue de 160 518 toneladas que representa 0.82% de la producción total de la industria química entre agroquímicos y fertilizantes, hules sintéticos, petroquímicos PEMEX, adhesivos, entre otros. Se adquirieron 110 416 toneladas de pigmentos y colorantes siendo el 1.58% de las importaciones nacionales y se exportaron 137 279 toneladas que representa el 4% de las exportaciones a nivel nacional (ANIQ, 2007). Los principales productores de pigmentos y colorantes en México son Ciba Especialidades Químicas México, S.A. de C.V., Dupont, S.A. de C.V., Sensient Colors, S.A. de C.V. y Nuodex, Mexicana S.A. de C.V., entre otras.

#### 1.3.1 Clasificación de los colorantes

##### 1.3.1.1 Clasificación química

Los colorantes se pueden clasificar debido a su estructura química (Christie, 2001), tomando en cuenta lo anterior se pueden dividir en familias como lo son las familias químicas azo (N=N), carbonilo (C=O), ftalocianina, ion arilcarbonio, sulfuro, polimetino y nitro, éstas se describirán a continuación:



- a) Azo. Éstos se caracterizan por la presencia de enlaces azo,  $N=N$ , en su estructura química. Se pueden subdividir de acuerdo al número de grupos azo que contengan: mono azo (un grupo), diazo (dos grupos), triazo (tres grupos), tetrakiazó (cuatro grupos) y poliazó (más grupos). El proceso de síntesis a nivel industrial es sencillo, con altos rendimientos y a temperatura ambiente. Los colorantes azo son un grupo de colorantes usados en la industria textil, cosmética y en publicidad; forman la familia más importante de colorantes orgánicos comerciales, representan entre el 60 y el 70% del total empleado en la industria. Tienen un rango de matiz completo, sin embargo su importancia radica en los colores amarillo, naranja y rojo. Los colorantes azo representan una pequeña parte de la gran variedad de colorantes existentes y empleados en la industria textil.
- b) Carbonilo. Éstos tienen dos o más grupos  $C=O$  que están unidos entre sí por medio de un sistema conjugado, frecuentemente un sistema aromático. Presentan una gran diversidad de disposiciones estructurales y un amplio rango de colores. Tienen gran solidez debido al grupo  $C=O$  para intervenir en enlaces de hidrógeno. La síntesis de estos colorantes involucra múltiples etapas y utilización de sustancias intermediarias. Un ejemplo de este tipo de colorantes son las antraquinonas.
- c) Ftalocianinas. La estructura de estos colorantes es plana, tienen cuatro grupos isondol unidos por cuatro átomos de nitrógeno. Éstos son los más estables entre los colorantes orgánicos y proporcionan los azules y verdes más importantes. Comúnmente no son utilizados en la industria textil, ya que el tamaño de las moléculas impide que pueda penetrar en las fibras.
- d) Polimetino. Involucra a los colorantes poliénicos y los polimetínicos, ambos están relacionados y contienen en su estructura química dos o más grupos metinos ( $-CH=$ ). Los carotenoides forman el grupo más conocido de colorantes poliénicos, se encuentra en los colorantes naturales. Los polimetínicos, proporcionan un amplio rango de colores pero las propiedades del colorante una vez aplicado son bastante pobres con respecto a otras familias.

- e) Aril carbonilo. Fueron los primeros colorantes sintéticos empleados en aplicaciones textiles, sin embargo actualmente su uso es menor. La característica estructural es un átomo de carbono unido a dos o tres anillos. Se utilizan generalmente en fibras acrílicas y del papel. Presentan colores extremadamente intensos y vivos pero carecen de las propiedades de las familias azo, carbonilo y ftalocianina.
- f) Sulfurados. Contienen una alta proporción de azufre en enlaces sulfuro y disulfuro. Generalmente son colores oscuros como el negro, azul marino, marrón, verde. Son insolubles al agua.
- g) Nitro. Este grupo se encuentra en casi todos los colorantes, da una mayor intensidad al color. La estabilidad a la luz de estos colorantes se puede atribuir al enlace entre el hidrógeno y los grupos o-nitro y amino. Esta familia da tonalidades rojo, naranja y amarillo brillante.

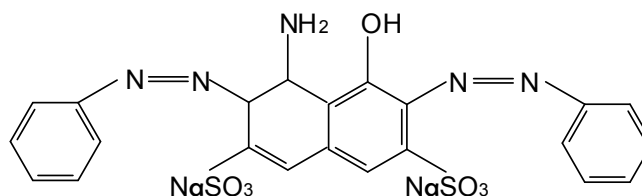
### 1.3.1.2 Clasificación por el método de aplicación

Otra clasificación se refiere al método de aplicación (Christie, 2001), ya que con la aplicación correcta se puede asegurar que las fibras presenten las características deseadas como son el matiz, la intensidad y el brillo, además de resistir los cambios a ciertas condiciones como son la luz, el calor, el lavado y los disolventes.

De acuerdo a su aplicación los colorantes se pueden clasificar de la siguiente manera:

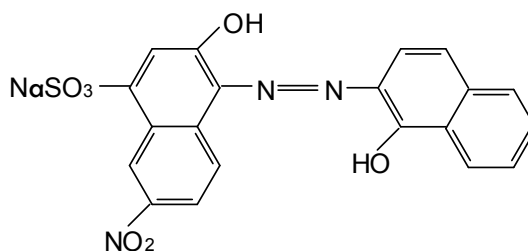
- a) Ácidos. El nombre procede de aplicar este colorante en condiciones ácidas (pH bajo). La característica de estos colorantes es la presencia de uno o más grupos sulfonatos ( $-\text{SO}_3^-$ ) normalmente como sales de sodio, estos grupos proporcionan solubilidad en medio acuoso y aseguran que el colorante sea aniónico. Los amarillos, naranjas y rojos pertenecen a la familia química azo y los azules y verdes a la familia carbonilo. Se emplean en el teñido de fibras de proteína, como la lana y la seda, y fibras sintéticas

como la poliamida. En la figura 1.1 se muestra la estructura química de un colorante ácido.



**Figura 1.1** Estructura del colorante negro ácido 1

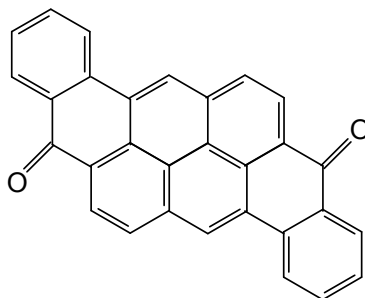
- b) Mordientes. Presentan las mismas características y aplicación que los colorantes ácidos, además se tratan con una fuente de cromo con el que forman un complejo estable. Su mayor uso es en fibras de proteína. En la figura 1.2 muestra un colorante mordiente.



**Figura 1.2** Estructura del colorante negro mordiente 11

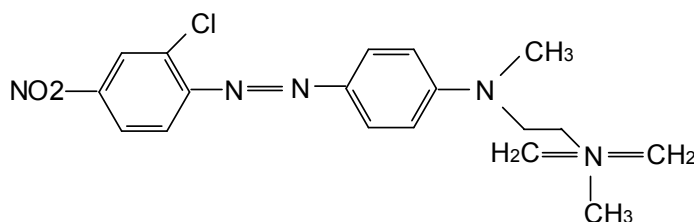
- c) Premetalizados. Como su nombre lo indica son colorantes basados en complejos metálicos formados previamente. La mayoría son de tipo azo, con uno de los átomos de nitrógeno del grupo azo interviniendo en el complejo metálico. El uso de estos colorantes es en el teñido de lana y seda.
- d) Directos. Estos colorantes son aplicados directamente a las fibras, de ahí su nombre, sin la necesidad de un proceso de fijado. Son colorantes aniónicos y solubles en agua. Son casi, sin excepción, tintes azoicos. Se utilizan en fibras como la celulosa.

- e) Tina. Son insolubles al agua y pertenecen a la familia química carbonilo. Durante el teñido se lleva a cabo un proceso de oxidación-reducción. También se emplean en fibras celulósicas. En la figura 1.3 se muestra un colorante de tina.



**Figura 1.3** Estructura del colorante de tina naranja 9

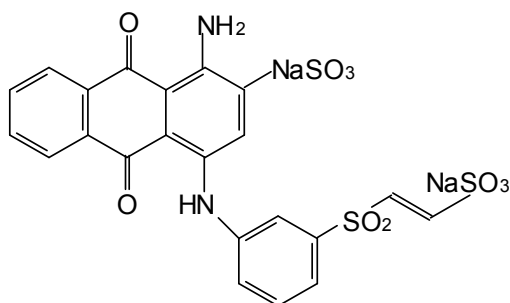
- f) Dispersos. Éstos colorantes son moléculas no iónicas, tienen baja solubilidad en agua, son solubles a altas temperaturas, y se aplican a fibras hidrófobas como una fina dispersión acuosa. Los colorantes azo es la familia más importante de los colorantes dispersos. Utilizados en fibras de poliéster y poliamida.
- g) Básicos. Son colorantes catiónicos solubles en agua. El proceso de teñido es en condiciones básicas o alcalinas. Se emplean en fibras acrílicas generalmente. Ejemplo: rojo básico 18 mostrado en la figura 1.4.



**Figura 1.4** Estructura del colorante rojo básico 18

- h) Reactivos. Estos colorantes son inducidos a formar enlaces covalentes entre el tinte y la fibra, debido a la formación de este enlace son persistentes una vez aplicados a la fibra. Estos colorantes son muy solubles y no todo se impregna en las fibras al momento del teñido (Supaka *et al*, 2004). Utilizados para teñir papel, lana, seda,

poliamida y en aplicaciones textiles. En la figura 1.5 se muestra la estructura química de un colorante reactivo.



**Figura 1.5** Estructura del colorante azul reactivo 19

Ambas clasificaciones son de igual importancia: se requiere de una estructura química que permita la afinidad entre el colorante y la fibra para que la molécula del colorante sea atraída fuertemente por las moléculas de la fibra así como lograr las óptimas condiciones para la aplicación del colorante y así obtener óptimos resultados; como puede notarse los colorantes azo es la familia química más importante debido a las características del colorante y presente en casi todos los tipos de aplicación de colorantes.

### 1.3.2 Toxicidad de colorantes azo

Los colorantes azo no son tóxicos al utilizarlos durante el proceso de teñido, sin embargo la toxicidad de los colorantes azo está asociada con altas concentraciones del colorante, la presencia de metales pesados y la presencia de grupos reactivos no hidrolizados (van der Zee y Villaverde, 2005), al ser sometidos a condiciones reductoras los enlaces N=N se rompen y se forman aminas.

Las aminas son compuestos identificados generalmente por tener en su estructura uno o más anillos aromáticos con uno o varios grupos amino. Algunos compuestos son transformados y en consecuencia cambia su estructura molecular originando compuestos genotóxicos o mutagénicos según estudios realizados por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC). Algunos de estos compuestos son tóxicos para la vida acuática y los seres humanos.

Las aminas son producidas durante los procesos de la industria química y farmacéutica, en la refinación del petróleo, la síntesis de polímeros, fabricación de plaguicidas entre otras. Los efluentes de la industria textil que contienen compuestos azo y que son sometidos a un tratamiento anaerobio se transforman en aminas, que en ocasiones son más tóxicas que el efluente en sí (van der Zee y Villaverde, 2005), algunas de ellas están catalogadas como carcinógenas por la IARC. Por otro lado, una fracción de aminas aromáticas consideradas ambientalmente relevantes se ha encontrado que son biodegradables, bajo ciertas circunstancias y ambientes favorables para la población bacteriana (Pinheiro *et al*, 2004).

Además de los compuestos presentes en el efluente textil y los formados durante el tratamiento de las aguas residuales, existen otros residuos peligrosos durante el proceso como son los lodos del proceso biológico. La norma mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 establece los residuos peligrosos provenientes de la industria textil.

#### **1.4 Degradación de colorantes azo**

El agua en su composición normal contiene sales y minerales, sin embargo, al usarse en alguna actividad como en el hogar, industria e instituciones adquiere compuestos que no se encontraban al inicio. Algunos de los compuestos presentes en el agua residual provenientes de la industria textil son los colorantes. Un amplio rango de ellos es usado por cortos periodos debido a las necesidades de la industria, es por eso que los efluentes son extremadamente variables en su composición y causan serios daños al ambiente. Los colorantes empleados son principalmente colorantes orgánicos sintéticos, entre ellos los colorantes tipo azo.

El tratamiento de aguas residuales de la industria textil es complicado, es por esto que se han empleado tratamientos fisicoquímicos y biológicos.

### 1.4.1 Procesos fisicoquímicos

Los tratamientos fisicoquímicos involucran las características físicas y químicas de las sustancias presentes en el agua residual, ya que en un proceso químico se transforman las sustancias contaminantes originales en otras completamente diferentes; por otro lado, los procesos físicos involucran un cambio de apariencia, mas no de sustancia. En un tratamiento fisicoquímico los cambios químicos pueden o no ocurrir (Sincero y Sincero, 2003). Los tratamientos físicos y químicos son costosos, tienen limitantes en cuanto a su versatilidad e interfieren con otros componentes del agua residual (van der Zee y Villaverde, 2005). Entre los tratamientos fisicoquímicos más utilizados para tratar este tipo de aguas se encuentran la precipitación, coagulación, floculación y procesos de oxidación avanzada (dos Santos *et al*, 2007), éstos a su vez causan contaminación por la gran cantidad de sustancias químicas usadas (Georgiou *et al*, 2003).

En los procesos de coagulación y floculación se adiciona una sustancia química para cambiar el estado físico de los componentes presentes en el agua residual (Metcalf & Eddy, 2003; Sincero y Sincero, 2003). Este proceso es eficiente al tener altos porcentajes de eliminación de color, sin embargo algunos de los inconvenientes es el alto costo y la producción de sólidos al final del tratamiento (Georgiou *et al*, 2003). En ocasiones se combinan los procesos fisicoquímicos para mejorar las eficiencias del proceso, como es la aplicación de ozono y coagulación a aguas residuales de la industria textil, la aplicación de ozono por si sola es un tratamiento efectivo para la remoción de compuestos azo. En la aplicación de ambos procesos se obtienen buenos resultados mas su aplicación da como resultado la formación de anilinas y otros subproductos no deseados (Sarasa *et al*, 1998).

Los procesos de oxidación avanzada tienen gran eficiencia en el tratamiento de este tipo de aguas residuales, ya que en este proceso los compuestos orgánicos presentes en el agua residual son oxidados para ser transformados a compuestos finales o intermedios que son degradados mediante un proceso biológico (Metcalf & Eddy, 2003). El inconveniente de un proceso de oxidación avanzada es el alto costo que involucra ponerlo en marcha en las industrias y los problemas de operación como la acumulación de sustancias utilizadas en este proceso (Peralta-Hernández *et al*, 2008) y que sea necesario aplicar la dosis óptima

para cada colorante (Behnajady *et al*, 2004): 1) lo que hace que este proceso sea específico para cada sustancia y poco viable para una industria textil. 2) a pesar de las limitaciones de estos procesos son los más utilizados en la industria.

#### 1.4.2 Procesos biológicos

Estos procesos son los más comúnmente utilizados a nivel mundial para el tratamiento de aguas residuales. En los procesos biológicos van implícitos cambios en la concentración de materia orgánica por la presencia de diversos microorganismos que responden de diferentes maneras a las condiciones a las que son sometidos.

Los microorganismos presentes en el agua residual necesitan condiciones óptimas en el medio para sobrevivir, cumplir ciertos requerimientos de nutrientes, minerales y fuentes de carbono y oxígeno. Éste es uno de los parámetros que está directamente involucrado para identificar las características específicas de un proceso biológico. Existen microorganismos que realizan sus funciones metabólicas en ausencia o presencia de oxígeno, de ahí que se identifican varios procesos: el proceso anaerobio, el proceso aerobio y la combinación de ambos (Schlegel, 1997).

Por otro lado, un tratamiento biológico puede ser una opción para tratar aguas residuales, ya que son de bajo costo en comparación con los procesos fisicoquímicos y tienen alta eficiencia en la remoción de los contaminantes del agua.

##### 1.4.2.1 Proceso Anaerobio

El proceso anaerobio se caracteriza por la ausencia de oxígeno molecular o nitratos. Los microorganismos degradan la materia orgánica y el material particulado, para producir metano, ácidos volátiles grasos y dióxido de carbono. Los microorganismos que solo pueden desarrollarse en un medio sin la presencia del oxígeno ( $O_2$ ) se les llama anaerobios estrictos, el  $O_2$  se convierte en un factor restrictivo para llevar a cabo sus funciones. En un proceso anaerobio van a predominar dos tipos de bacterias, las fermentadoras y las



metanogénicas, las primeras van a producir ácidos grasos volátiles debido al proceso incompleto del ciclo de los ácidos tricarbónicos de su metabolismo, y las bacterias metanogénicas que van a utilizar los productos de las bacterias fermentadoras como fuente de carbono y como receptores de electrones. Los productos de un proceso anaerobio son evidentes, la presencia de metano ( $\text{CH}_4$ ) y la formación de compuestos nitrogenados ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) ya que son gases y se identifican las burbujas, además el ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) que tiene un olor característico (Schlegel, 1997). Este tipo de procesos se emplean para aguas residuales con alta concentración de materia orgánica, sin embargo en un proceso anaerobio no se logra la completa degradación de ésta por lo que, en ocasiones, se utiliza un proceso aerobio al final del proceso anaerobio para eliminar la materia orgánica aún existente (Metcalf & Eddy, 2003).

Diversos factores afectan el desempeño de un sistema de tratamiento anaerobio como el tiempo de retención de sólidos, la carga volumétrica orgánica, pH, temperatura, presencia de compuestos tóxicos, factores operacionales así como la composición del agua residual. Históricamente la estabilidad de los tratamientos anaerobios ha sido considerada baja en comparación con los tratamientos aerobios; sin embargo, al entender los factores que lo afectan es posible lograr un buen desempeño de un tratamiento anaerobio (Foresti *et al*, 2006).

La aplicación de los tratamientos anaerobios a los efluentes de la industria textil ha ido en aumento ya que se ha demostrado la alta eficiencia de eliminación de color (Melgoza *et al*, 2004) al igual que continúan los estudios para colorantes azo específicos (Manu y Chaudhari, 2002, Ong SA *et al*, 2008 y Méndez-Paz *et al*, 2005) en los que se logra la remoción del colorante y de la DQO. El inconveniente de utilizar un proceso anaerobio para degradar los colorantes tipo azo es la formación de subproductos (Manu y Chaudhari, 2002) con cierto nivel de toxicidad que no se eliminan del efluente y que se acumulan en el sistema (Méndez-Paz *et al*, 2005).

#### 1.4.2.2 Proceso Aerobio

El proceso aerobio está caracterizado por la presencia de oxígeno, en éste la materia orgánica es oxidada e hidrolizada y convertida a materia biodegradable soluble liberando nutrientes; los microorganismos presentes realizan sus funciones metabólicas en presencia de oxígeno. Esta materia es convertida a dióxido de carbono, agua y biomasa por la acción de bacterias heterótrofas. Existen microorganismos que sólo pueden obtener energía mediante la respiración y necesitan de oxígeno molecular, a estos se les llama organismos aerobios estrictos (Schlegel, 1997).

La popularidad de estos procesos se incrementó por su simplicidad y el bajo costo relativo en comparación con los tratamientos anaerobios hasta ser los de mayor aplicación para eliminar la materia orgánica presente en aguas residuales residenciales o municipales (Metcalf & Eddy, 2003), ya que estos efluentes contienen menor materia orgánica comparados con efluentes industriales.

#### 1.4.2.3 Procesos anaerobios/aerobios

En estos sistemas se encuentran dos reactores unidos en serie, uno anaerobio posteriormente un reactor aerobio (Cruz y Buitrón, 2001). Esto se hace para eliminar la mayor parte de materia orgánica en la primera etapa y posteriormente un proceso de pulimento, lo que quiere decir que el proceso aerobio degrada la materia orgánica que aún se encuentre en el efluente del reactor anaerobio (Khehra *et al*, 2006; Foresti *et al*, 2006; Sponza e Işik, 2002). El inconveniente de este proceso es el espacio utilizado para tener ambos reactores funcionando al mismo tiempo así como la inversión inicial, sin embargo en ciertos tipos de giros industriales como las industrias productoras de alimentos en las que es mayor la cantidad de materia orgánica presente en los efluentes un proceso anaerobio ayuda a eliminar un gran porcentaje de la materia orgánica y posteriormente un proceso aerobio que logre un efluente que cumpla con las normas mexicanas en descargas de aguas residuales. En el caso de efluentes de la industria textil, se alcanza un gran porcentaje de decoloración utilizando un proceso anaerobio seguido de un proceso aerobio

que logre degradar los compuestos aún presentes en el agua residual (Sponza e Işik, 2002). La presencia de compuestos que pueden ser tóxicos o inhibitorios para los microorganismos así como la variabilidad de los efluentes debido a los diversos procesos que se llevan a cabo en las industrias, por ejemplo la industria farmacéutica (Buitrón *et al*, 2003b), los microorganismos, logran degradar dichos compuestos después de un periodo de adaptación.

#### 1.4.2.4 Procesos acoplados anaerobio/aerobio

En un sistema acoplado anaerobio/aerobio es posible combinar ambos procesos, en donde se lleva a cabo la adaptación de bacterias facultativas (Supaka *et al*, 2004). Estos microorganismos realizan sus funciones metabólicas tanto en condiciones anaerobias como en condiciones aerobias, permitiendo así la degradación de compuestos difíciles de mineralizar por un solo proceso. Además se ha demostrado que un proceso anaerobio/aerobio es capaz de la remoción y transformación de compuestos tóxicos y recalcitrantes (Buitrón *et al*, 2003b y Supaka *et al*, 2004) por esta razón, es necesario contar con un reactor que sea lo suficientemente flexible en su operación para alternar ambas etapas durante el proceso de degradación.

#### 1.4.3 Problemática de la degradación de colorantes azo en sistemas acoplados

Los colorantes reactivos azo son recalcitrantes al ataque microbiano debido a su estructura molecular en la que el grupo azo defiende el ataque de las oxigenasas, es por eso que un tratamiento aerobio no es eficiente.

Con un tratamiento anaerobio, se reduce el color del influente (Panswad y Luangdilok, 2000) pero se forman aminas que tienen propiedades tóxicas y cancerígenas que en algunos casos son altamente reactivas e inestables en presencia de oxígeno (Manu y Chaudhari, 2002; van der Zee *et al*, 2005). Cuando es utilizado un tratamiento anaerobio para efluentes de la industria textil, el efluente del proceso anaerobio resulta más tóxico que el efluente mismo; esto se debe a la formación de aminas producidas por el rompimiento de los enlaces -N=N- incrementando la toxicidad (Pinheiro *et al*, 2004).

Estudios han demostrado que la mayoría de la materia orgánica se remueve en la etapa anaerobia (Supaka *et al*, 2004). Los nitratos presentes podrían interferir en la remoción del colorante ya que son mejores receptores de protones (Panswad y Luangdilok, 2000).

Van deer Zee y Villaverde (2005) concluyeron, al comparar los estudios realizados en la degradación de colorantes que: i) existe una relación favorable entre el tiempo de retención hidráulico de la etapa anaerobia y la eficiencia de remoción del colorante; ii) sistemas con capacidad de retención de biomasa pueden adaptarse mejor para remover el colorante; iii) en una reacción de oxidación-reducción, el compuesto azo actúa como el receptor de electrones. La presencia de un aceptor de electrones alternativo compite con el compuesto azo en la reacción de reducción. iv) la presencia de un donador de electrones es un requisito indispensable para la reducción del colorante azo. v) altas concentraciones del colorante afectan negativamente la eficiencia de remoción del colorante durante la etapa anaerobia; excediendo la capacidad biológica del reactor de reducción del compuesto o causando la intoxicación de la biomasa anaerobia, vi) toxicidad del colorante, la intoxicación de la biomasa anaerobia está asociada a altas concentraciones del colorante, presencia de metales pesados y la presencia de grupos reactivos no hidrolizados (Colorantes reactivos). vii) resultados demuestran que las aminas formadas de la reducción en la etapa anaerobia son asimiladas en la etapa aerobia, sin embargo, no todas las aminas son degradadas (van der Zee y Villaverde, 2005, Shaw *et al*, 2002 y Lourenço *et al*, 2000).

Se estudió la remoción de los colorantes provenientes de la industria textil y se determinó la degradación biológica y procesos de bioabsorción durante el proceso (Sirianuntapibonn *et al*, 2006). El proceso combinado anaerobio/aerobio ofrece una respuesta para la remoción de compuestos azo de las aguas residuales, donde hay una remoción por reducción (etapa anaerobia) seguida por una oxidación (etapa aerobia) de las aminas formadas (Luangdilok y Panswad, 2000; Albuquerque *et al*, 2005; Martínez *et al*, 2005b). El proceso llevado a cabo en un SBR es conveniente para el proceso de biodegradación, debido a los compuestos orgánicos formados y a la alta eficiencia en la remoción de compuestos azo (Sirianuntapibonn *et al*, 2006 y Lourenço *et al*, 2000).

## 1.5 Sistema SBR

Los reactores donde se llevan a cabo las transformaciones biológicas son de diversos tipos dependiendo del tipo de crecimiento de los microorganismos: biomasa suspendida –se requiere agitación para que continúe suspendida (Martínez *et al*, 2005a y 2005b) o biomasa fija (Buitrón *et al*, 2003b; Melgoza y Buitrón, 2001).

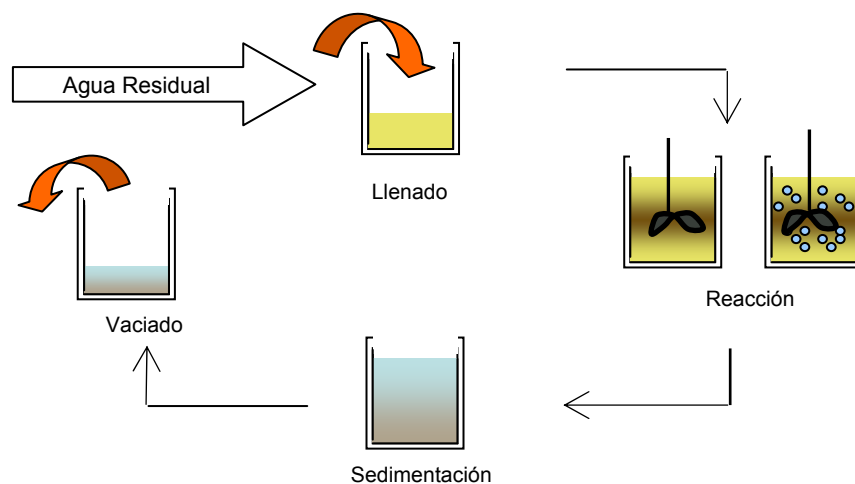
El proceso anaerobio/aerobio puede llevarse a cabo en unidades separadas, pero esta situación puede presentar problemas operacionales. Los reactores conectados en serie presentan inconvenientes, ya que el volumen de los tanques es fijo y en ocasiones el tiempo de reacción en un tanque es menor que en el otro, la variación de los tiempos requiere la alteración en el volumen y tamaño de los siguientes tanques, tales modificaciones no son sencillas de realizar considerando también que los costos se elevan. Por esta razón, la opción es alternar ambas fases en un reactor discontinuo secuencial, ya que permite tratar el mismo volumen en ambas etapas hasta degradar las sustancias presentes en el agua residual.

### 1.5.1 Etapas de un SBR

Un reactor discontinuo, como su nombre lo indica, es una secuencia de etapas para llevar a cabo la remoción de contaminantes en las que el reactor se llena con el agua residual, sigue una etapa de reacción, otra de sedimentación y la siguiente de vaciado. Estas etapas se llevan a cabo en un solo reactor. A continuación se describe cada una de estas etapas (Metcalf & Eddy, 2003 y Buitrón *et al*, 2006):

- Llenado. El ciclo empieza con la etapa de llenado en la que el agua se introduce al reactor. El tiempo de llenado va a depender de diversos factores, entre ellos el volumen del reactor, de las características del agua residual y del objetivo del tratamiento, ya que el agua residual puede tener una alta concentración de materia orgánica y/o presentar un alto contenido de compuestos tóxicos que pueden inhibir a los microorganismos.

- **Reacción.** Durante esta etapa se lleva a cabo la remoción de materia orgánica por los microorganismos presentes, el tiempo de reacción estará determinado por la velocidad de degradación de las bacterias y por las condiciones a las que estén sometidos los microorganismos (anaerobia, anóxica o aerobia). Se mantiene agitado para lograr una homogeneidad en el medio. Al final de esta etapa no existe materia orgánica presente en el sistema o es mínima con respecto al influente.
- **Sedimentación.** Se detiene la agitación y en consecuencia empieza a sedimentar la biomasa, generalmente la duración de esta etapa depende de la velocidad de sedimentación de los microorganismos. Una vez identificada la velocidad y el tiempo en que sucede se pueden mantener fijos los tiempos.
- **Vaciado.** Al terminar con la sedimentación, empieza el vaciado para concluir el ciclo y empezar uno nuevo.
- **Tiempo muerto.** El tiempo muerto es el tiempo en el que el sistema se estabiliza o tiene una espera programada para empezar un nuevo ciclo. Esta etapa depende de la estrategia de operación si es que lo incluyen o empieza una vez más el llenado. En este proyecto no se emplea la opción de operar con tiempo muerto.



**Figura 1.6** Fases de operación de un reactor SBR

### 1.5.2 Ventajas y desventajas de un reactor SBR

Al utilizar este tipo de reactores se encuentran ventajas y desventajas, a continuación se mencionan ambas.

#### Ventajas:

- Flexible en su operación, permite ajustar la duración de las fases antes mencionadas. La flexibilidad del reactor SBR es una de las mayores ventajas con respecto a otro tipo de reactores ya que permite que la operación sea sincronizada para mantener al máximo las eficiencias (Buitrón *et al*, 2006 y EPA, 1999).
- Adecuado para la variación de concentraciones de los influentes (Buitrón *et al*, 2006) debido a la capacidad de los microorganismos a adaptarse a las condiciones de altas o bajas concentraciones de sustrato y adaptables en el cambio de parámetros del efluente (eliminación de nutrientes) (EPA, 1999).
- Puede trabajar con biomasa fija o suspendida (Buitrón *et al*, 2006).
- Pequeña área superficial empleada (EPA, 1999), útiles donde se tienen limitaciones de espacio.
- Bajo costo de inversión, ya que elimina el uso de sedimentadores y otros equipos (EPA, 1999).

#### Desventajas:

- La duración de las fases está determinada por la experiencia del operador y por análisis complejos y costosos (Buitrón *et al*, 2006).
- Proceso más sofisticado (válvulas automáticas, interruptores electrónicos, uso de electricidad, programación temporal, etc.) (EPA, 1999) y requiere mantenimiento más detallado (Buitrón *et al*, 2006).
- Taponamiento de los dispositivos de aeración (EPA, 1999).
- Posibilidad de descarga de biomasa al sedimentar o al decantar el efluente (EPA, 1999).

### 1.5.3 Degradación de colorantes en un SBR

La flexibilidad de los reactores discontinuos secuenciales permite acoplar las etapas anaerobia y aerobia en el mismo tanque de reacción, esta combinación da como resultado que se busquen tratamientos eficaces para aguas residuales que son difíciles de tratar por procesos convencionales. La opción es alternar etapas para lograr la remoción de los colorantes (Panswad y Luangdilok, 2000). El proceso de degradación de colorantes se divide en dos etapas, una anaerobia, donde se lleva a cabo la reducción del compuesto, y otra aerobia, donde se oxida el compuesto y se mineraliza (Buitrón *et al*, 2003a), es posible llevar a cabo este proceso en un reactor discontinuo secuencial, como se ve en la tabla 1.

**Tabla 1.1** Colorantes estudiados en reactores SBR

CICLO		CICLO TOTAL (HRS)	COLORANTE	REFERENCIAS
Ana (h)	Aer(h)			
13	8	24	h- Violeta Reactivo 5	Lourenço <i>et al</i> , (2001)
10.5	10	24	h- Violeta Reactivo 5	Albuquerque <i>et al</i> , (2005)
17	3.5	24	Naranja Ácido 7	Albuquerque <i>et al</i> , (2005)
18	5	24	Negro Reactivo 5	Luangdilok y Panswad,(2000)
<8	<11	variable	Negro Reactivo 5	Panswad <i>et al</i> , (2001)
18.5	0.5	24	h- Negro Reactivo 5	Shaw <i>et al</i> , (2002)

## 1.6 Control y automatización de procesos biológicos

### Principios del Control

El control y automatización de un proceso biológico es una tarea compleja ya que la composición del efluente, variación de la población microbiana, el proceso utilizado y tipo de reactor utilizado son factores que deben considerarse para obtener los óptimos resultados de la automatización del proceso (Olsson *et al*, 2005).



Los procesos biológicos tienen un mayor número de variables y factores que pueden influir en el desempeño del proceso así como diversos objetivos (Olsson *et al*, 2005). El control de un proceso biológico es complicado debido a las reacciones que se llevan a cabo y las condiciones de operación.

El objetivo operacional de una planta de tratamiento de aguas residuales es lograr los estándares de calidad del efluente y obtenerlo a bajo costo (Olsson *et al*, 2005 y Barnett *et al*, 1998), lograr esto es un desafío al encontrar los parámetros óptimos para desarrollar la estrategia de control además de considerar lo siguiente:

- Conocer los requerimientos del efluente
- Descartar la presencia de interferencias que influyan en el control
- Optimizar al proceso y disminuir los costos de operación

El control del proceso entre otras tareas tiene como objetivo la detección de interferencias, filtración del ruido producido, cálculo de las variables no medidas, recopilación de la información y la creación de la estrategia de control (Barnett *et al*, 1998).

### 1.6.1 Parámetros de control de procesos biológicos

Las reacciones biológicas y químicas que se llevan a cabo en un proceso biológico durante la degradación de la materia orgánica como el crecimiento de la población microbiana y los factores que influyen en un proceso biológico como la variabilidad del influente, la diversidad de microorganismos, la presencia de nutrientes y/o microcontaminantes y la toxicidad entre otras, hacen que la automatización del proceso sea compleja. Debido a la complejidad del proceso se puede encontrar un número limitado de variables manipulables (temperatura, flujos, etc.) y variables medibles (pH, oxígeno disuelto, etc.), sin embargo son contadas las que pueden definir el óptimo funcionamiento del proceso. En otros casos se han utilizado sensores para determinar nutrientes (nitratos, fósforo, etc.) y que pueden monitorear en línea el fin del proceso de nitrificación y desnitrificación (Olsson *et al*, 2005).

## Parámetros de control

- *Oxígeno Disuelto (OD)*

El principal problema en los sistemas aerobios es mantener el ajuste correcto del valor del oxígeno disuelto y la medición en línea para garantizar el buen desempeño del proceso (Betancur *et al*, 2004), como consecuencia la reducción o ausencia de oxígeno puede afectar la eficiencia del proceso.

Los gastos de operación en un proceso aerobio se incrementan por el gasto de energía involucrado en la aeración del tanque o reactor, ya que en ocasiones se mantiene el flujo de aire al máximo para evitar que exista una reducción del oxígeno en el medio y en consecuencia disminuya la eficiencia o produzca fallas en el proceso. Las investigaciones para determinar el punto óptimo de oxígeno disuelto continúan para lograr procesos eficientes cuando se tienen aguas residuales complejas, es decir, compuestos tóxicos o recalcitrantes presentes en el agua residual (Betancur *et al*, 2004). La estabilización del OD se logra mediante el flujo de aire que a su vez determina la cantidad de oxígeno presente en el medio.

- *pH*

Este parámetro indica la acidez o alcalinidad, al igual que se ven reflejados las reacciones biológicas y químicas (Drinan, 2001) que se llevan a cabo en el agua residual. Las relaciones de equilibrio se ven fuertemente influenciadas por el pH, por esta razón se toma como variable para controlar un reactor anaerobio. Un ejemplo es el monitoreo de un reactor UASB para degradar aguas domésticas (Vashi y Kantawala, 2006), donde por el valor del pH se determina la alcalinidad y se estabiliza para no colapsar el sistema.

- *Potencial óxido reducción (ORP)*

En un proceso biológico los microorganismos llevan a cabo reacciones de reducción y oxidación de la materia orgánica durante la biodegradación del sustrato, durante el proceso biológico hay un intercambio de electrones que se ve reflejado en el valor del ORP. Específicamente en un proceso anaerobio/aerobio se puede observar dicho

cambio en el ORP y así utilizarlo como variable de control para el proceso (Martínez *et al*, 2005a y 2005b, Melgoza y Buitrón, 2001). Se ha realizado el seguimiento en línea del ORP en conjunto con el pH para un proceso aerobio/anóxico en un SBR, en donde se ven bien definidas la etapa de nitrificación y desnitrificación con el seguimiento de estas dos variables (Olsson *et al*, 2005).

### 1.6.2 Estrategias de control en SBR

El control de los reactores biológicos es una tarea compleja por los constantes cambios debidos a la carga orgánica, los microorganismos y el tipo de reactor, es por eso que se ha buscado la forma de controlar y aumentar las eficiencias del proceso desarrollando programas de control que cumplan con el propósito requerido. Para lograr dicho cometido, se ha creado un programa de control en el Instituto de Ingeniería de la UNAM llamado BioReC, usando el software LabView 7.0 que permite mostrar en pantalla el esquema del reactor y componentes del mismo así como ajustar los parámetros de operación, permitiendo que el operador pueda definir los valores de éstos y así lograr mejores resultados.

El programa BioRec utiliza los valores de algunos parámetros como OD, ORP y pH medidos en línea como variables de control para automatizar el proceso en un reactor SBR y así determinar el final de la reacción. Las estrategias de control del programa BioReC se mencionan a continuación:

1. *Control de tiempos fijos (FTC Fixed Timing control)*. Esta estrategia es la empleada comúnmente en los reactores SBR industriales: llenado del reactor en el menor tiempo posible, tiempo de reacción fijo generalmente con tiempos largos para asegurar la eliminación del mayor porcentaje de materia orgánica; se lleva a cabo el vaciado del reactor con una duración fija y posteriormente empieza un nuevo ciclo. El tiempo de reacción generalmente está determinado por la experiencia del operador (Moreno y Buitrón, 2002; Betancur *et al*, 2005).

2. *Control de tiempos variables (VTC Variable Timing Control)*. Esta estrategia es parecida a la anterior, sin embargo en ésta el tiempo de reacción no es fijo ni extenso. Se emplea el oxígeno disuelto como variable para controlar el proceso biológico. El oxígeno disuelto se encuentra en un valor durante la reacción, al encontrar un valor mínimo fijo asociado a la máxima actividad de los microorganismos y a la tasa máxima de degradación, el programa detecta el fin de la reacción, agrega un tiempo extra como margen del fin de la reacción y sedimenta para continuar con otro ciclo (Betancur *et al*, 2005).
3. *Control de tiempos variables basados en un observador (OB-TOC Time Optimal Control Observed Based)*. El control del proceso requiere de la medición de biomasa, sustrato y volumen, sólo éste último puede medirse. En esta estrategia se utiliza el OD disuelto medido en línea para estimar las otras dos variables con un observador de estado no lineal (Moreno y Buitrón, 2002). En esta estrategia el reactor es llenado gradualmente hasta la concentración de sustrato óptima, en la cual la velocidad de degradación permanece en el punto máximo. El problema de esta estrategia es la medición en línea del sustrato inicial, es por eso que el tiempo de degradación es definido por la concentración estimada de sustrato usando un filtro de Kalman extendido (Betancur *et al*, 2005).
4. *Control de tiempo óptimo por eventos controlados (ED-TOC Event Driven Time Optimal Control)*. En esta estrategia se utiliza la variable  $\gamma$  para ser estimada en tiempo real tomando en cuenta el oxígeno disuelto y el volumen del reactor, esta variable está relacionada con la velocidad de reacción. El propósito de la estrategia es controlar el flujo de alimentación del reactor para mantenerse a la mayor rapidez de degradación de los microorganismos y operar el reactor SBR de una manera óptima (Betancur *et al*, 2005 y Buitrón *et al*, 2004).
5. *Control AnA-VTC*. La estrategia AnA-VTC tiene como base un algoritmo que toma como variable de control el potencial de óxido reducción (ORP) para determinar el final de las etapas anaerobia y aerobia de un proceso acoplado anaerobio/aerobio (Vargas *et al*, 2005b).

### 1.6.3 Control del reactor Anaerobio/Aerobio

Los efluentes que contienen colorantes en algunos casos se tratan en procesos con etapa anaerobia y posteriormente una etapa aerobia en reactores secuenciados (dos reactores en serie) (Khehra *et al*, 2006) o acoplados (un mismo reactor) (Lourenço *et al*, 2001, Albuquerque *et al*, 2005; Luangdilok y Panswad, 2000). Ambos procesos en un mismo reactor complican el encontrar una variable para determinar la duración de las etapas que permita obtener el efluente con la calidad deseada.

El propósito de la estrategia AnA-VTC es automatizar y controlar un proceso acoplado anaerobio/aerobio en un reactor SBR utilizando un algoritmo de control que permite identificar el final de las etapas anaerobia y aerobia utilizando el ORP y sus derivadas, en que estas señales son utilizadas para determinar el final de ambas etapas. Estos dos valores son utilizados para detectar el final de la etapa anaerobia y el principio y el final de la etapa aerobia. El fin de la etapa anaerobia se detecta con una inflexión conocida como “rodilla” (Melgoza y Buitrón, 2001). La rodilla se detecta con un punto mínimo negativo hasta un valor aún más negativo en el que la primera derivada sea alrededor de cero, el programa identifica el fin de la primera etapa por lo que empieza la aeración y por consiguiente la etapa aerobia. El fin de la etapa aerobia se detecta al incrementarse los valores del ORP y dORP y estabilizarse a un punto en el que el ORP sea un valor constante y la dORP tenga un valor alrededor de cero (Martínez *et al*, 2005a). Estudios anteriores muestran que durante la degradación del p-nitrofenol, el ORP puede ser medido en línea logrando controlar el proceso (Melgoza y Buitrón, 2001; Martínez *et al*, 2005a).

#### 1.6.3.1 Control de la etapa anaerobia

El seguimiento en línea del ORP ha dado resultados satisfactorios al identificar el final de la etapa anaerobia (Melgoza y Buitrón, 2001) al degradar un compuesto fenólico (nitrofenol). El objetivo del algoritmo de control es identificar la inflexión denominada “rodilla” en la señal del ORP al igual que la señal de la primera derivada. Este algoritmo permite identificar más de dos inflexiones demostrando su robustez, esto es debido a la variación de los efluentes industriales donde puede haber varios compuestos que

son degradados a velocidades diferentes lo que puede resultar en una o más “rodillas” (Vargas *et al*, 2005b).

El diagrama de flujo del algoritmo creado para la detección del final de la etapa anaerobia se muestra en la figura 1.7. El algoritmo tiene 5 subetapas (Vargas *et al*, 2005b):

- An-0. El programa enciende bombas de llenado para alimentar el reactor con agua sintética hasta alcanzar el volumen deseado. El agitador se enciende. Se espera a que se estabilicen los filtros.
- An-1. Empieza a registrarse la señal del ORP. La señal del ORP y la primera derivada son registradas (en el programa y en pantalla) y se espera la estabilización de ambas.
- An-3. Esta es la subetapa crítica, empieza inmediatamente después de An-1 (An-2 es saltada por un momento). Espera la aparición de la “rodilla”, esto quiere decir, un valor máximo y mínimo de la primera derivada es buscado y al existir una diferencia significativa entonces empieza la subetapa An-2. Si durante un tiempo máximo fijo no se observa la “rodilla” se salta a la subetapa An-4.
- An-2 Se espera el final de la rodilla, esto sucede con la detección de un valor mínimo absoluto negativo en dORP que se aproxima a cero. Se fija un valor mínimo a dORP el cual se acerca al valor real de dORP, al comparar ambos valores se finaliza la etapa anaerobia. Si existen variaciones en los dos valores, el programa regresa a la etapa An-3.
- An-4 El algoritmo en esta subetapa espera un intervalo de seguridad determinado por el operador.

Al determinar el fin de la etapa anaerobia, empieza el control de la etapa aerobia.

**ETAPA ANAEROBIA**

**Variables medidas:**

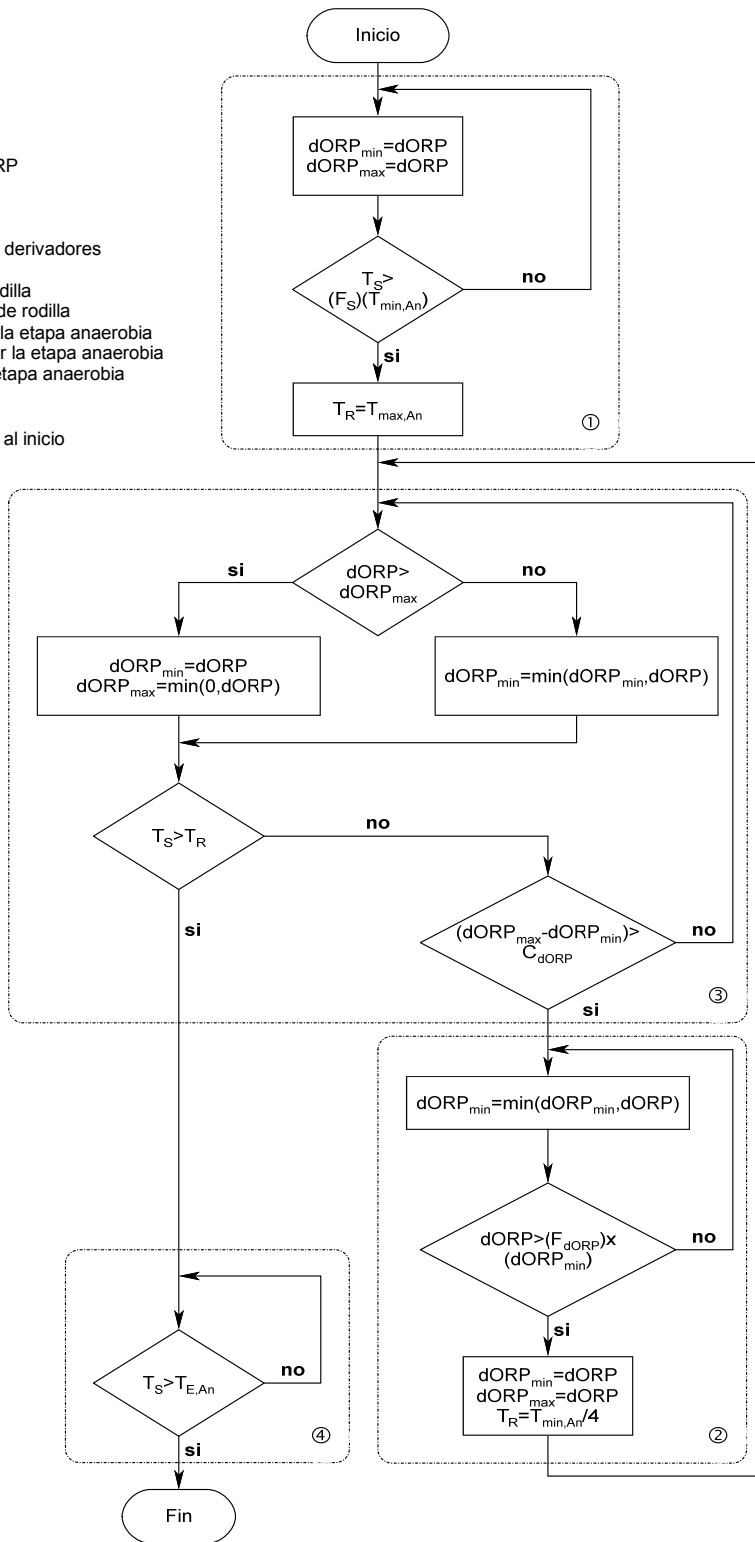
dORP: derivada numérica filtrada del ORP  
(dORP = dORP/dt)

**Parámetros de control:**

$F_S$  : factor para esperar estabilización de derivadores numéricos ( $F_S \sim 0.3$ )  
 $F_{dORP}$  : factor para determinar el fin de rodilla  
 $C_{dORP}$  : cota mínima para detectar inicio de rodilla  
 $T_{min,An}$  : tiempo mínimo que puede durar la etapa anaerobia  
 $T_{max,An}$  : tiempo máximo que puede durar la etapa anaerobia  
 $T_{E,An}$  : tiempo extra antes de finalizar la etapa anaerobia

**Variables internas:**

$T_S$  : tiempo transcurrido de subetapa (=0 al inicio de cada subetapa)  
dORP<sub>min</sub> : valor mínimo de dORP  
dORP<sub>max</sub> : valor máximo de ORP



**Figura 1.7** Diagrama de flujo del algoritmo de control de la etapa anaerobia

### 1.6.3.2 Control de la etapa aerobia

El propósito de este control es determinar el fin de la etapa aerobia al identificar un aumento en el valor del ORP y la estabilización del mismo. La fase aerobia empieza con la inyección de aire dentro del reactor y un aumento del ORP debido a al cambio de la etapa anaerobia a la aerobia. En la figura 1.8 se muestra el diagrama de flujo del algoritmo de control de la etapa aerobia (Vargas *et al*, 2005b). Las subetapas del algoritmo son las siguientes:

- Ae-0 Una vez más se espera a que se estabilicen los filtros. Esta subetapa dura un cuarto del tiempo mínimo aerobio.
- Ae-1 Durante esta subetapa la reacción aerobia se lleva a cabo. El algoritmo espera por un segundo súbito incremento en la señal de la derivada del ORP.
- Ae-2 En esta subetapa la mineralización se ha llevado a cabo, la señal del ORP busca un valor constante que tienda a cero y en esta subetapa se espera a que esto suceda, la dORP tiende a un límite mínimo. Si durante el período de estabilización sucede otro incremento en el valor de dORP, el algoritmo espera una vez más que se estabilice el sistema.
- Ae-3 Se espera un tiempo extra de seguridad para finalizar la reacción.

Se ha estudiado el desempeño del programa de control con cambios en la concentración de biomasa, de cosustrato y en presencia de sulfuros durante la degradación del p-nitrofenol (Moreno *et al*, 2005); se ha probado la robustez del programa al no presentar cambios significativos al variar las concentraciones antes mencionadas con excepción de una baja concentración de cosustrato, pues una proporción de 1:5 (sustrato:cosustrato) presenta problemas operacionales, ya que el cosustrato provee la energía necesaria a los microorganismos para llevar a cabo sus funciones metabólicas y síntesis de enzimas además de ser el receptor de electrones; con este análisis se determina que el programa de control identifica el final de ambas etapas independientemente de las concentraciones de los parámetros mencionados.



**ETAPA AEROBIA**

**Variables medidas:**

ORP: potencial redox medido y filtrado  
 dORP: derivada numérica filtrada del ORP  
 (dORP = dORP/dt)

**Parámetros de control:**

$C_{min,dORP}$  : cota mínima de curva de histéresis  
 $C_{max,dORP}$  : cota máxima de curva de histéresis  
 $Ct_{max}$  : máximo valor del contador interno  
 $\square ORP_{min}$  : diferencia mínima en ORP medido para termin.  
 $T_{min,Aer}$  : tiempo mínimo que puede durar la etapa aerobia  
 $T_{max,Aer}$  : tiempo máximo que puede durar la etapa aerobi  
 $T_{E,Aer}$  : tiempo extra antes de finalizar la etapa aerobia

**Variables internas:**

$T_S$  : tiempo transcurrido de subetapa (=0 al inicio de cada subetapa)  
 Ct: valor de un contador interno  
 $ORP_{inic}$  : valor de ORP inicial

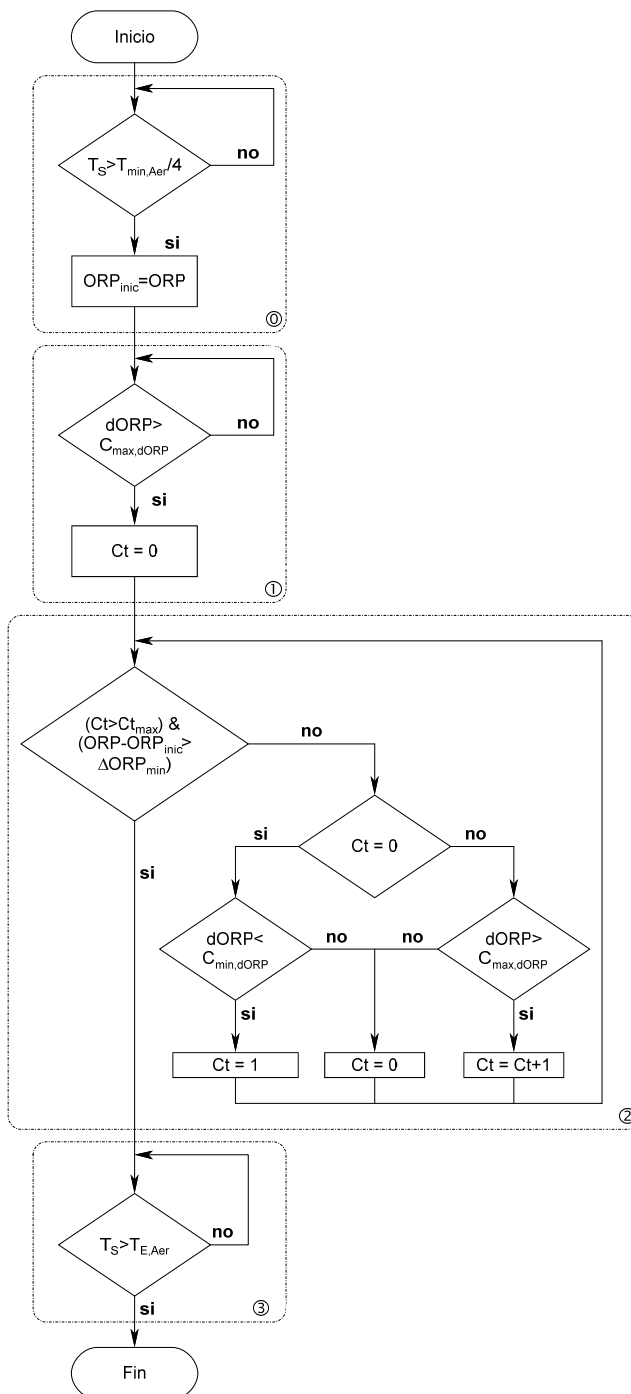


Figura 1.8 Diagrama de flujo del algoritmo de control de la etapa aerobia

## 1.7 Objetivos

### 1.7.1 Objetivo General

Evaluar la degradación de colorantes tipo azo por medio de un proceso anaerobio/aerobio en un reactor discontinuo secuencial utilizando un programa de control durante el proceso de degradación.

### 1.7.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar el mejor inóculo (aerobio o anaerobio) para la degradación de compuestos tóxicos considerando el tiempo de degradación.
- Analizar la degradación del naranja ácido 7 en un sistema anaerobio/aerobio utilizando inóculo aerobio
- Analizar la degradación del colorante azul ácido 113 en un sistema anaerobio/aerobio utilizando inóculo aerobio e inóculo anaerobio
- Evaluar el algoritmo de control basado en el ORP para el control de las etapas anaerobia y aerobia durante la degradación de los colorantes tipo azo

## 1.8 Hipótesis

El proceso anaerobio/aerobio es una opción viable para la degradación de colorantes tipo azo.

Las etapas anaerobia y aerobia se podrán controlar por medio de la variable de control (ORP) y esto permitirá que el proceso anaerobio /aerobio disminuya el tiempo de reacción.



## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

A continuación se describe el sistema experimental empleado, las técnicas analíticas utilizadas en el análisis del sistema acoplado anaerobio/aerobio así como el programa de control.

### **2.1 Estrategia experimental**

El estudio se dividió en tres etapas: la primera etapa fue la selección del inóculo, la segunda etapa fue el estudio de la degradación de agua sintética conteniendo colorantes tipo azo, la degradación de un colorante diazo en condiciones anaerobias y la tercera etapa fue la evaluación del programa de control. El trabajo de investigación se llevó a cabo en la Coordinación de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

La estrategia experimental se puede observar en la figura 2.1:

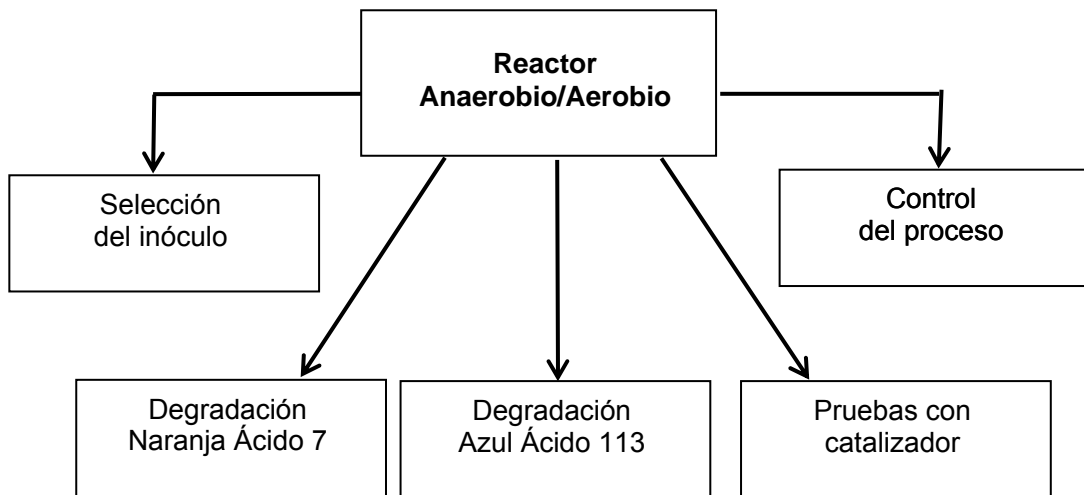


Figura 2.1 Secuencia experimental

## 2.2 Sistema Piloto

El sistema está compuesto por un reactor piloto de 8 litros como se muestra en la figura 2.2, equipado con dos bombas peristálticas utilizadas para alimentar y vaciar el reactor; un agitador colocado en el centro del reactor para homogenizar el medio. Para mantener el reactor a una temperatura constante ( $27 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se recirculó agua a través de la chaqueta del reactor con una bomba peristáltica. Para la etapa aerobia, un difusor de aire se colocó en el fondo del reactor esto permitió que las burbujas de aire atravesaran el reactor hasta la superficie. El aire fue controlado a través de un medidor de flujo másico que mantuvo el flujo de aireación a 3.5 L/min.

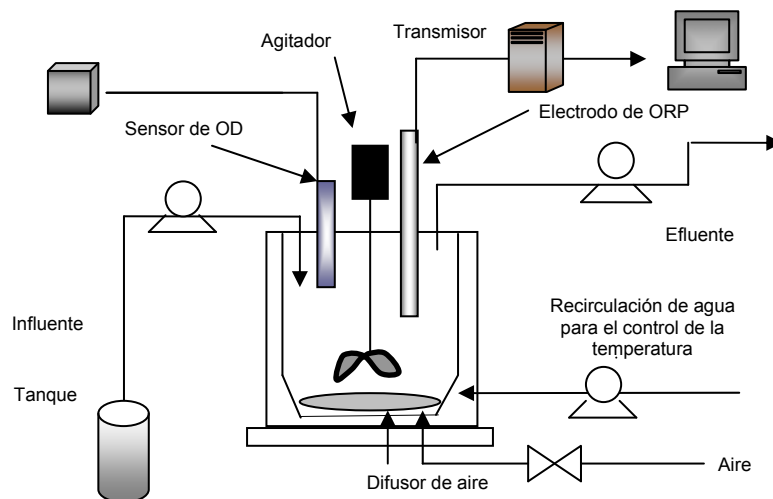


Figura 2.2 Esquema del sistema utilizado

Las características del equipo empleado se mencionan en la tabla 2.1:

**Tabla 2.1** Descripción del equipo empleado en el reactor piloto

EQUIPO	MODELO	CARACTERÍSTICAS/CONDICIONES DE OPERACIÓN
Reactor		Material: Acrílico con doble chaqueta
Bombas peristálticas	Cole Parmer	6-600rpm
Medidor de flujo másico	Aalborg, modelo CGF 17	3.5 L/min
Agitador	Cole Parmer Servodyne	150 rpm
Controlador de temperatura	Cole Parmer 60061	
Electrodo	CPF 81, Endress-Hauser	Electrodo de platino (Pt) con un sistema de referencia doble de KNO <sub>3</sub> y KCl/AgCl



**Figura 2.3** Fotografía del reactor anaerobio/aerobio

### 2.2.1 Selección del inóculo

La selección del inóculo se llevó a cabo para determinar la mejor fuente (lodos anaerobios o aerobios) para el sistema anaerobio/aerobio para degradar colorantes tipo azo.

Se utilizaron dos reactores con las mismas características, denominados **In-An** e **In-Aer**, utilizando *lodos anaerobios* y *aerobios* respectivamente como inóculo para degradar el compuesto seleccionado (p-nitrofenol) siendo éste el compuesto modelo utilizado ya que se ha probado en este sistema con resultados satisfactorios (Melgoza y Buitrón, 2001; Martínez *et al*, 2005a). Ambos reactores se montaron simultáneamente para poder realizar la comparación durante su operación.

#### Reactor con inóculo anaerobio (In-An)

El reactor, **In-An**, tuvo un volumen de trabajo de 8 litros y volumen de intercambio de 6 litros. La operación del SBR fue: llenado (6 min), reacción (tiempo variable), sedimentación (40 min) y vaciado (6 min). La temperatura se mantuvo constante a  $27 \pm 1^\circ\text{C}$ . El mezclado y la aeración fueron controlados por una tarjeta de adquisición de datos colocada en una computadora. Se utilizó un electrodo de Ag y Ag/Pt colocado dentro del reactor para medir el potencial de óxido reducción (ORP).

El reactor anaerobio estuvo monitoreado con un programa de control desarrollado en el Instituto de Ingeniería de la UNAM, el cual toma como variable de control el ORP.

#### Reactor con lodos aerobio (In-Aer)

El volumen de trabajo del reactor **In-Aer** fue de 8 litros y el de intercambio fue de 5 litros. El volumen de intercambio fue diferente en ambos casos debido a que los reactores tienen leves diferencias geométricas. El reactor operó de la siguiente manera: llenado (6 min), reacción (tiempos fijos), sedimentación (30 min) y vaciado (6 min).

El reactor aerobio estuvo monitoreado por un controlador programable, esto es, al identificar el inicio y final de cada etapa se programó el controlador para llevar a cabo las etapas del SBR. Este reactor no contó con monitoreo en línea del ORP.

### 2.2.2 Degradación de colorantes tipo azo

El reactor utilizado es el sistema piloto descrito en el inciso 2.2 Dentro del reactor se colocó un electrodo de platino (Pt) con un sistema de referencia doble de  $\text{KNO}_3$  y  $\text{KCl/AgCl}$  para dar seguimiento al potencial de óxido reducción.

## 2.3 Inoculación y aclimatación

### Selección del inóculo

En el trabajo de investigación de la selección del inóculo se utilizaron lodos anaerobios como inóculo del reactor **In-An** provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales ubicada en la ciudad de Toluca. El reactor **In-Aer** se inoculó con lodos provenientes de una planta de lodos activados de la Ciudad de México. La aclimatación de ambos reactores se realizó por la estrategia de ciclos variables (eficiencias fijas, tiempos variables) (Melgoza y Buitrón, 2001), permitiendo así la adaptación, selección y desarrollo de los microorganismos presentes en el agua residual que estuvieron sometidos a cambios y condiciones extremas en el proceso anaerobio/aerobio. La duración de los primeros ciclos fue variable y se determinó el final de cada etapa y del ciclo por análisis del espectro de absorbancia de las muestras tomadas periódicamente del reactor y analizadas en seguida (Vargas *et al*, 2006). Al alcanzar ciclos de duración constante se consideró aclimatada la biomasa.

### Naranja Ácido 7 (NA7)

El reactor utilizado para degradar el colorante monoazo, naranja ácido 7, se inoculó con lodos aerobios provenientes del tanque de aireación de una planta de aguas residuales de la ciudad de México D.F. con una concentración de biomasa de 3 g/L dentro del reactor. El reactor se aclimató con la estrategia de ciclos variables (Melgoza y Buitrón, 2001); para garantizar que hubiera una degradación mayor al 60% del compuesto tóxico durante los primeros ciclos.

### Azul Ácido 113 (AA113)

El objetivo de esta parte experimental es analizar la degradación del azul ácido 113 en un reactor SBR utilizando inóculo aerobio y anaerobio. La secuencia experimental fue la siguiente: primero se realizó la prueba con el inóculo aerobio posteriormente se utilizó inóculo anaerobio. El reactor se inoculó con lodos aerobios provenientes del tanque de aeración de una planta de aguas residuales de la ciudad de México con una concentración de biomasa de 3 g/L dentro del reactor. El inóculo anaerobio provino de una planta de tratamiento de una industria cervecera ubicada en la ciudad de Toluca. Al igual que en los casos anteriores, la aclimatación del reactor se realizó por la estrategia de ciclos variables (Melgoza y Buitrón, 2001).

## 2.4 Alimentación y nutrientes

### Selección del inóculo

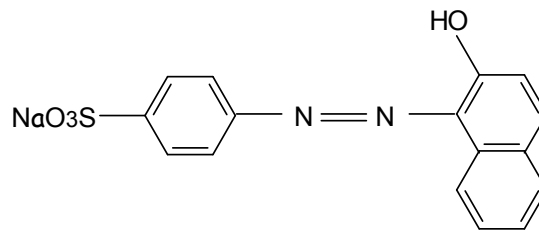
El agua sintética para esta parte experimental se preparó con p-nitrofenol, utilizado como compuesto modelo, de tal manera que al diluirse y mezclarse en el reactor se tuvo una concentración inicial de 25 mg/L dentro del reactor. Se adicionó ácido propiónico como cosustrato, que suministró a los microorganismos la energía y carbono necesarios para llevar a cabo sus funciones metabólicas, en una relación 1:20 además de



nutrientes mostrados en la tabla 2.2 para su desarrollo. La temperatura se mantuvo constante en  $27 \pm 1$  °C durante la operación de los reactores.

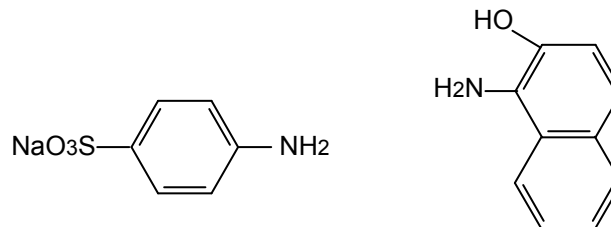
### Naranja Ácido 7 (NA7)

La alimentación fue agua sintética preparada con colorante naranja ácido 7 (fig. 2.4) como fuente única de carbono, con una concentración inicial de 25 mg/L dentro del reactor y nutrientes. Después del ciclo 98 se adicionó glucosa como cosustrato en una proporción 1:40 para mejorar las eficiencias de remoción. Se ha demostrado que la glucosa es el mejor donador de protones para la degradación del NA7 (Méndez-Paz *et al*, 2005 y Martínez *et al*, 2005b).



**Figura 2.4** Fórmula química del naranja ácido 7

Durante la degradación del NA7 se forman dos aminas características de la ruptura del doble enlace N=N. Estos compuestos se muestran en la figura 2.5:



**Figura 2.5** Aminas formadas de la degradación del NA7

## Azul Ácido 113 (AA113)

La alimentación del reactor fue de agua sintética, preparada con colorante azul ácido 113 (AA113) con concentración de 25 mg/L dentro del reactor, nutrientes y adición de glucosa, como cosustrato en una relación 1:25 (sustrato:cosustrato). La temperatura se mantuvo constante en  $28 \pm 1$ . En la figura 2.6 se muestra la estructura química del colorante azul ácido 113.

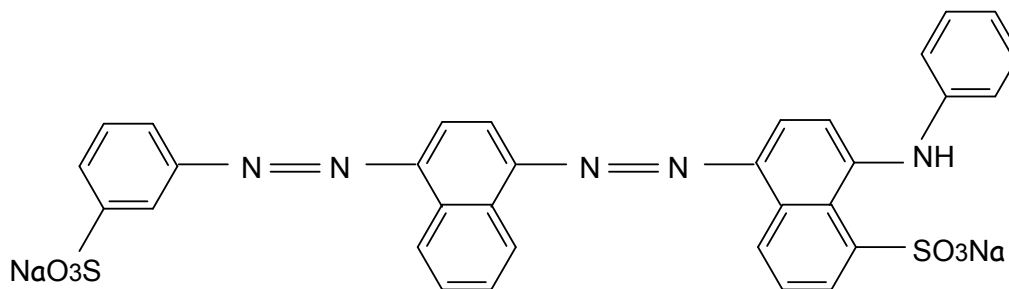


Figura 2.6 Fórmula química del azul ácido 113

Durante la etapa anaerobia, se esperó la ruptura de los enlaces N=N formándose aminas características (fig.2.7) y que durante la etapa aerobia serían mineralizadas.

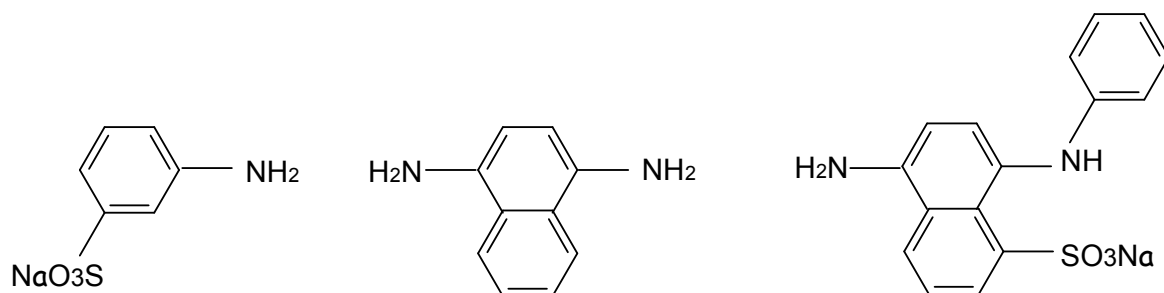


Figura 2.7 Aminas formadas de la degradación del AA113

Los nutrientes utilizados en el reactor anaerobio/aerobio para la degradación del p-nitrofenol, naranja ácido 7 y azul ácido 113 se muestran en la tabla 2.2 de acuerdo a la norma AFNOR (1985):

**Tabla 2.2** Nutrientes adicionados

<i>Solución</i>	<i>Nutrientes</i>	<i>Concentración (mg/L)</i>
A	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8.5
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	10.875
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	25.152
	NH <sub>4</sub> Cl	2.5
B	MgCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	8.67
C	CaCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	36.4
D	FeCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	0.25
E	MnCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	0.0353
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.0572
	ZnCl <sub>2</sub>	0.0203
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	0.0347
	EDTA	0.0555
	FeCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	0.0540

La relación de las soluciones es 3:1:1:1:1 de A, B, C, D y E (mg/L), respectivamente.

### Pruebas anaerobias con AA113 y disulfonato de antraquinona como catalizador

Para demostrar que el AA113 es biodegradable bajo condiciones específicas, se realizó un experimento en condiciones anaerobias utilizando disulfonato de antraquinona (DSAQ) como catalizador para minimizar el tiempo de reacción.

Se realizaron pruebas en pequeños reactores para degradar el colorante azul ácido 113 (AA113) con un mediador redox, disulfato de antraquinona, que funciona como catalizador de la reacción (Jiménez-Tovar, 2004). Para demostrar la degradación del colorante en condiciones anaerobias se montaron pruebas en botellas serológicas con volumen de 60 mL.

Se prepararon reactores con 3 g/L de biomasa, colorante con concentración de 25 mg/L y glucosa como cosustrato en una relación 1:25 (las condiciones antes mencionadas dentro de cada botella). Se adicionó DSAQ en una concentración de 230  $\mu\text{M}$ , ya que se ha probado que esta concentración cataliza la reacción reduciendo los tiempos de decoloración (Jiménez-Tovar, 2004).

Se realizaron las pruebas con diferentes medios minerales: aerobio, anaerobio, anaerobio con vitaminas y en ausencia de medio mineral para conocer el medio óptimo para llevar a cabo la degradación.

El inóculo anaerobio, *lodo 1*, utilizado se obtuvo de un reactor anaerobio de una industria cervecera ubicada en la ciudad de Toluca; el *lodo 2* se obtuvo de un reactor anaerobio utilizado por el Grupo de Tratamiento Anaerobio del Instituto de Ingeniería de la UNAM. El *lodo 3* se obtuvo de la planta de tratamiento anaerobio de una industria cervecera ubicada en la ciudad de Monterrey.

## 2.5 Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas que se emplearon para analizar las muestras durante toda la experimentación se resumen en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Parámetros medidos y técnicas analíticas

PARÁMETRO	TÉCNICA
SST y SSV	Técnicas gravimétricas (APHA 1992)
Oxígeno disuelto	Oxímetro
Temperatura	----
pH	----

La concentración de biomasa se determinó de acuerdo a los métodos estándar (APHA 1992) con análisis gravimétricos, utilizando horno (110°C) y mufla (550°C).

A continuación se detallan los análisis desarrollados durante cada parte experimental:

#### Selección del inóculo

Las cinéticas de degradación fueron monitoreadas usando una técnica no-lineal para la estimación en línea de la concentración del p-nitrofenol (Vargas *et al*, 2005a y 2006) usando un espectrofotómetro UV/Vis (Lambda 25, Perkin-Elmer). Las muestras se tomaron durante diferentes tiempos del ciclo. Se centrifugaron a 3000 rpm por 3 min, el sobrenadante se filtró para eliminar interferencias por los sólidos aún suspendidos. Se colocaron las muestras en la celda de cuarzo del espectrofotómetro para realizar el análisis utilizando agua destilada como referencia. El final de la fase anaerobia se determinó al desaparecer el pico característico del p-nitrofenol que aparece a 400 nm y observar un pico correspondiente al p-aminofenol entre 230 y 300 nm (Melgoza y Buitrón, 2001; Martínez-Pérez, 2005c), posteriormente al finalizar la fase aerobia no se observó la presencia de algún otro compuesto dentro del biorreactor, así que se consideró completa la mineralización. El espectro obtenido fue analizado por el software Matlab utilizando la técnica de deconvolución no-lineal (Vargas *et al*, 2005a y 2006). Esta técnica descompone cada espectro en la suma ponderada de los espectros base, de esta manera las concentraciones del p-nitrofenol y p-aminofenol pueden ser estimadas.

#### Naranja Ácido 7 (NA7) y Azul Ácido 113 (AA113)

Las técnicas analíticas utilizadas durante la degradación de los colorantes azo se detallan a continuación:

##### a) *Determinación del colorante*

La determinación del colorante se realizó por pruebas espectrofotométricas. La muestra se analizó en un espectrofotómetro HACH, en el que se realizaron previamente curvas de calibración del colorante en agua y metanol para poder analizarlas en el espectrofotómetro con concentración de 25 mg/L como valor máximo tanto del NA7 como del AA113.

La evolución del colorante se analizó de la siguiente manera: se tomó una muestra de 10 mL se centrifugó a 3500 rpm por 6 min. La concentración del colorante se determinó analizando el sobrenadante en la longitud de onda máxima (484 nm para el NA7 y 730 nm para el AA113) con la curva de calibración del colorante en agua. Posteriormente para extraer el colorante adsorbido en la biomasa, 1) para el NA7, a la pastilla resultado de la centrifugación se le adicionaron 8 mL de metanol, se agitó en el vortex por 1 min y se realizó la lectura en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 480nm. 2) Para la evaluación del colorante AA113 adsorbido en la biomasa, se tomaron 3 mL de la muestra se centrifugaron y se eliminó el sobrenadante, se adicionaron 5 mL de metanol. Se agitó un minuto en el vortex y se centrifugó por 5 min a 3500 rpm y se hizo la lectura a 640 nm.

*b) Determinación de carbono orgánico total (COT)*

El carbono orgánico total (COT) se analizó en un equipo TOC-5050 SHIMADZU determinando así los valores de carbono orgánico en las muestras.

*c) Determinación de oxígeno disuelto*

El oxígeno disuelto se determinó con un oxímetro, equipo portátil obteniendo los datos en mg/L. El equipo se calibró con agua destilada saturada.

*d) Determinación de las aminas*

El análisis de la formación de los metabolitos formados en la etapa anaerobia, en este caso las aminas, se determinaron por cromatografía de líquidos (HPLC, Hewlett Packard Series 1100). Se ha reportado en otros estudios (Melgoza *et al*, 2004 y Supaka *et al*, 2004) que es posible identificar los subproductos formados en la etapa anaerobia y darles seguimiento hasta su mineralización. Las aminas no se lograron detectar por espectrofotometría UV/Vis al trabajar con el colorante NA7 en una concentración de 25 mg/L, por esta razón se utilizó el análisis por HPLC. La fase móvil utilizada fue buffer, metanol y acetonitrilo en una proporción 50:40:10 (adaptada de Dávila-Jiménez *et al*, 2000). La solución buffer se preparó con  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (pH= 5). Se realizó el análisis del estándar del ácido sulfanílico, amina producida durante la ruptura del enlace en la molécula del colorante NA7.

Se realizaron curvas de calibración a 220 nm con el NA7 y con el ácido sulfanílico para determinar las concentraciones en el sistema.

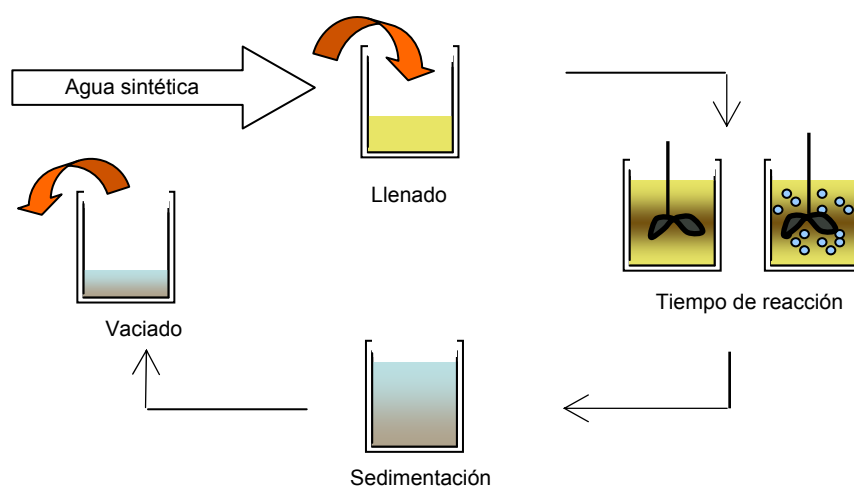
e) *Extracción del AA113 con tolueno en las pruebas anaerobias*

Se realizó previamente una curva de calibración del colorante disuelto en tolueno en el espectrofotómetro HACH a 646 nm (Jiménez-Tovar, 2004). Se extrajeron 3 mL de muestra de cada botella, se colocaron en un vial y se adicionaron 3 mL de tolueno. Se agitaron en el vortex por 3 minutos y se centrifugó por 4 min a 3500 rpm. Se realizó la lectura en el HACH a 646 nm y se registró el valor obtenido.

## 2.6 Estrategia de operación del reactor SBR

El reactor discontinuo secuencial estuvo operado de la siguiente manera:

- Llenado 6 min
- Tiempo de reacción
  - Etapa anaerobia
  - Etapa aerobia
 } Ambas determinadas por el tiempo de degradación los microorganismos
- Sedimentación 60 min
- Vaciado 6 min



**Figura 2.8** Operación del reactor SBR

La etapa de llenado, sedimentación y vaciado se mantuvieron fijas. El tiempo de reacción fue determinado por la rapidez de degradación de los microorganismos y por el programa de control que detecta el final de la etapa anaerobia y la etapa aerobia.

## 2.7 Estrategia de control

El control de los reactores se llevó a cabo con el programa de control, con excepción del reactor In-Aer utilizado durante la selección del inóculo.

El reactor In-Aer se mantuvo operado con tiempos fijos, es decir, que una vez detectado el final de cada etapa y que existiera una degradación mayor del 90% del tóxico - determinada por método espectrofotométrico y la técnica de deconvolución (Vargas *et al*, 2006)- se fijó el tiempo de cada etapa; esto se llevó a cabo por un controlador programable llamado "Chrontol". De esta manera el reactor se operó con tiempos fijos, la duración de las etapas fue monitoreada de manera constante.

### Control de los reactores

El reactor estuvo controlado y monitoreado por el programa de control, AnA-VTC, para determinar la duración de cada etapa. Este programa controla la operación del agitador, aireación, llenado y vaciado de las bombas peristálticas de manera que el programa de control trabaja de manera automática. El programa AnA-VTC usa el potencial de óxido reducción (ORP) como variable de control para determinar la duración de ambas fases. El programa está dividido en dos etapas; la primera detecta el fin de la etapa anaerobia y la segunda, el fin de la etapa aerobia. A continuación se explicará el funcionamiento del programa de control:

- Control de la etapa anaerobia

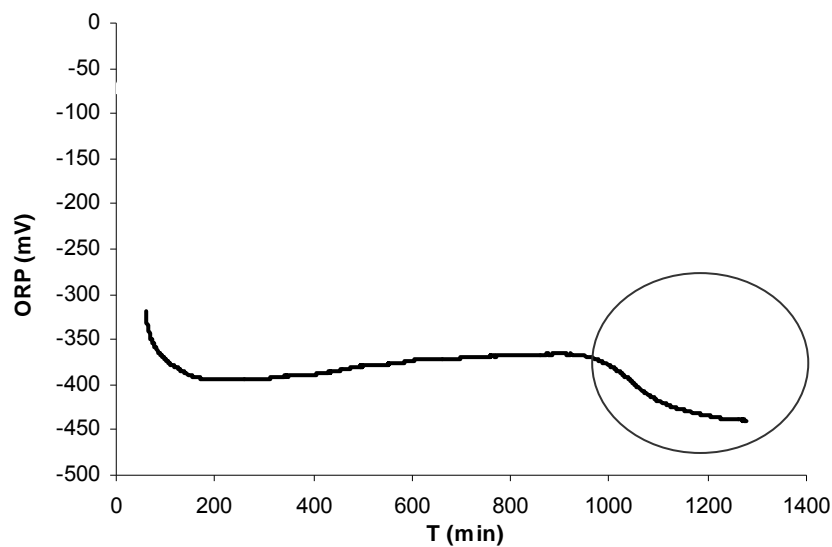
El algoritmo de la etapa anaerobia monitorea el ORP y utiliza la segunda derivada para determinar el fin de la etapa anaerobia.



El objetivo de este algoritmo es detectar dos puntos durante la medición en línea del ORP: el primero es detectar una inflexión en la señal, a lo que llamaremos “rodilla”, caracterizada por una disminución en el ORP y es el punto en que la primera derivada llega a un valor mínimo negativo; una vez identificado, el segundo punto es detectar el fin de la rodilla, que se determina después de una estabilización del ORP, en el que el valor de la primera derivada tiende a cero (Buitrón, *et al.* 2003a).

Las etapas del algoritmo de control, DORP, para la fase anaerobia, son las siguientes:

- Subetapa 0            Llenado
- Subetapa 1            Estabilización
- Subetapa 3            Espera inicio de rodilla
- Subetapa 2            Espera fin de rodilla
- Subetapa 4            Tiempo extra



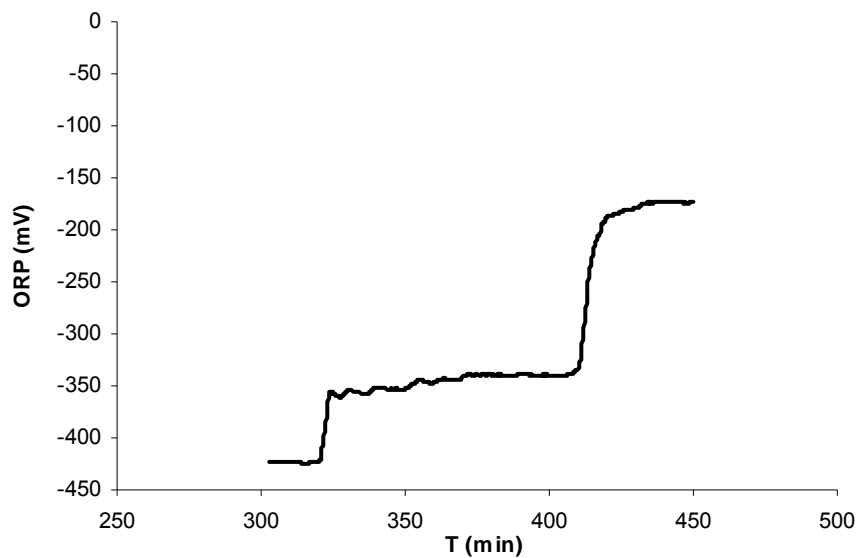
**Figura 2.9** Representación de la inflexión (“rodilla”) en la etapa anaerobia

- Control de la etapa aerobia

El propósito de este algoritmo es determinar el final de la etapa aerobia. Esta fase está caracterizada por dos incrementos súbitos desde un valor negativo inicial del ORP hasta mantenerse en un valor constante (Martínez *et al*, 2005a).

Este algoritmo tiene cuatro subetapas:

- Subetapa 0           Estabilización
- Subetapa 1           Espera subida
- Subetapa 2           Espera bajada
- Subetapa 3           Tiempo extra



**Figura 2.10** Representación del ORP durante la etapa aerobia



## CAPÍTULO 3

# RESULTADOS

Estudios anteriores han demostrado que se puede degradar compuestos tóxicos y recalcitrantes por medio de un proceso acoplado anaerobio/aerobio acoplado en un SBR utilizando como inóculo lodos aerobios (Martínez *et al*, 2005a); sin embargo, no se tienen reportes sobre trabajos con lodos anaerobios como inóculo en sistemas SBR ni reportes sobre su eficiencia para degradar este tipo de compuestos.

### **3.1 Selección del inóculo**

El presente trabajo fue realizado para determinar cual tipo de lodo tiene un menor tiempo de reacción para degradar el compuesto seleccionado y mejor desempeño en las mismas condiciones, utilizando como compuesto modelo uno ya ampliamente estudiado en el mismo sistema: el p-nitrofenol (Melgoza y Buitrón, 2001; Buitrón *et al*, 2003a y Martínez *et al*, 2005a).

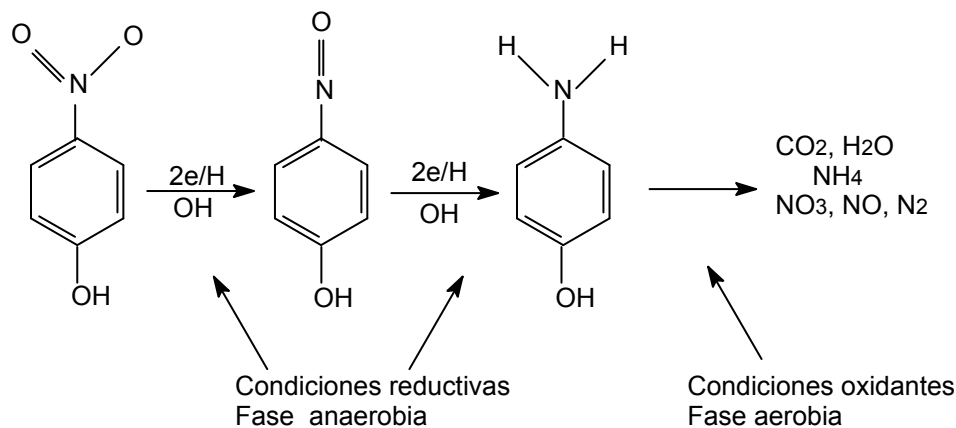
### 3.1.1 Operación de los reactores

Al completarse la aclimatación y que la duración de los ciclos fuera constante; el reactor **In-An** se operó con el programa de control AnA-VTC para detectar el final de cada etapa.

El reactor **In-Aer** se operó con tiempos fijos, una vez detectado el final de cada fase y que existiera una degradación mayor del 90% del tóxico se fijó el tiempo de duración de ambas etapas utilizando un controlador programable.

### 3.1.2 Selección del inóculo óptimo

La degradación del p-nitrofenol (PNF) se llevó a cabo cuando en condiciones anaerobias la molécula es reducida a p-aminofenol (PAF), la cual durante la etapa aerobia se degradó hasta la mineralización del PAF. Las reacciones que tienen lugar durante el ciclo se muestran en la figura 3.1.



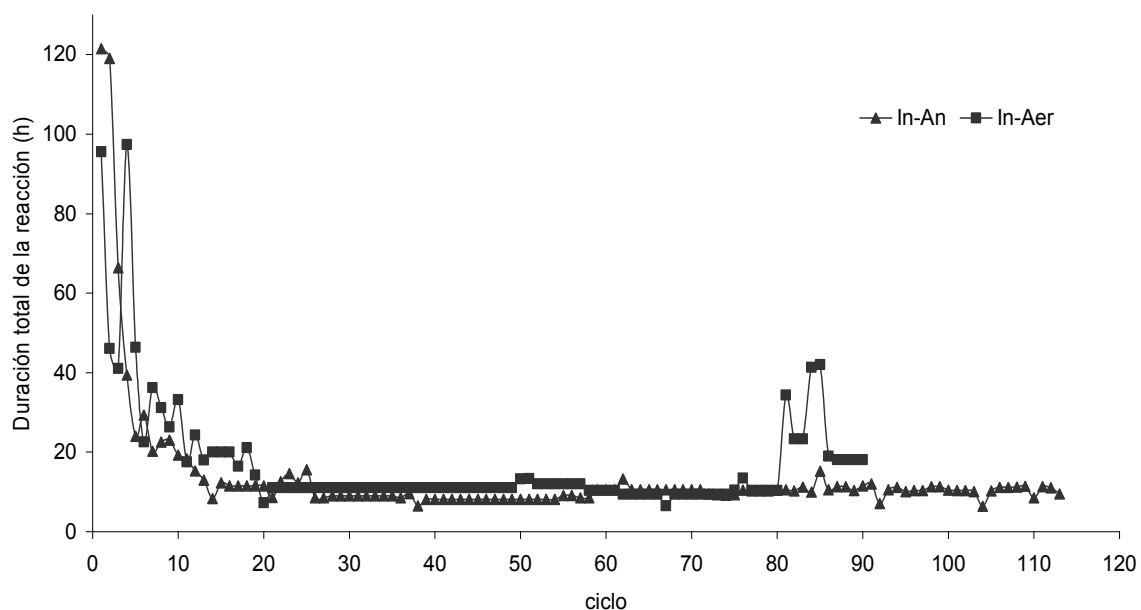
**Figura 3.1** Reacciones del p-nitrofenol en el sistema acoplado anaerobio/aerobio en un SBR

Los tiempos de degradación de ambos reactores después de 3 meses de operación se resumen en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Tiempos de los ciclos de ambos reactores

	<b>Etapa Anaerobia (h)</b>	<b>Etapa Aerobia (h)</b>	<b>Ciclo total (h)</b>
<b>Reactor In-Aer</b>	6.24 ± 0.25	3.71 ± 0.35	9.95 ± 0.72
<b>Reactor In-An</b>	6.78 ± 0.48	3.53 ± 0.35	10.26 ± 0.90

En la gráfica 3.2 se muestra la duración total de los ciclos, considerando las etapas anaerobia y aerobia de los reactores **In-An** e **In-Aer**. El reactor In-Aer tuvo pérdida de biomasa después del ciclo 80, lo que ocasionó cambio en el volumen del reactor y en consecuencia el paro operacional del mismo.

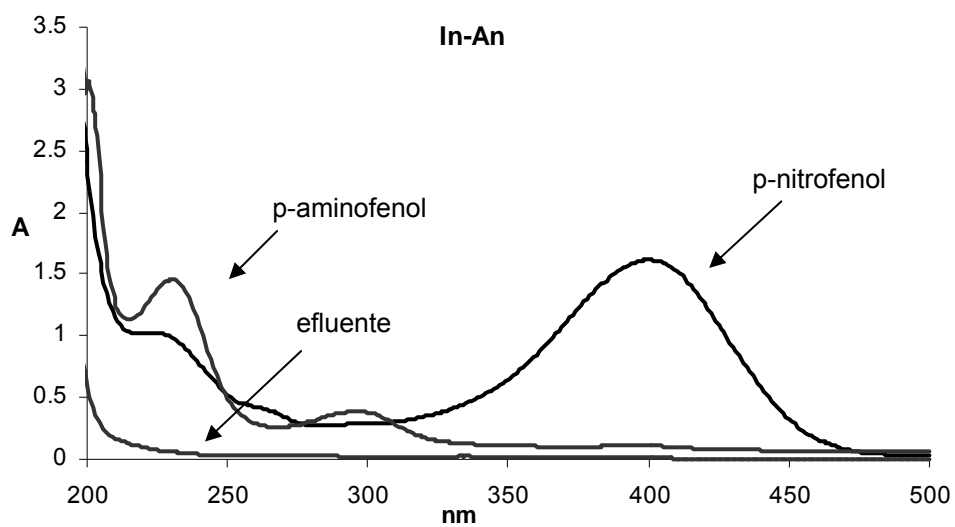
**Figura 3.2** Degradación del PNF en ambos reactores

La biomasa se mantuvo en valores constantes durante la operación de los reactores. La tabla 3.2 indica la concentración de biomasa en los reactores **In-Aer** e **In-An**:

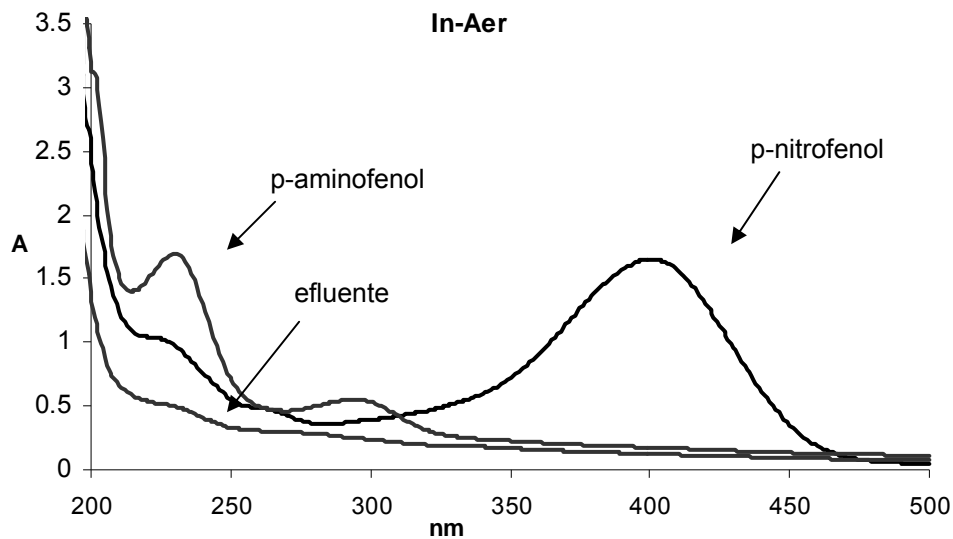
**Tabla 3.2** Concentración de biomasa

	<b>SST (g/L)</b>	<b>SSV (g/L)</b>
<b>Reactor In-Aer</b>	4.26 ± 1.53	2.98 ± 0.55
<b>Reactor In-An</b>	3.37 ± 0.22	2.52 ± 0.03

La degradación del p-nitrofenol se determinó por métodos espectrofotométricos (Vargas y Buitrón, 2005a; Vargas *et al*, 2006). En la figura 3.3 y 3.4 se puede observar la concentración de p-nitrofenol (PNF) al inicio de la etapa anaerobia, otra línea indica la presencia de p-aminofenol (PAF) al término de la etapa anaerobia y principio de la aerobia. La última línea es representativa de la mineralización del compuesto.



**Figura 3.3** Degradación del PNP con inóculo anaerobio en el ciclo 75



**Figura 3.4** Degradación del PNP con inóculo aerobio en el ciclo 63

En la figura 3.5 se representa la duración de la fase anaerobia y el ciclo completo de ambos reactores donde se observa que, aunque difieren un poco en la etapa anaerobia, al final del ciclo ambos tienen una duración semejante de cada ciclo.

El reactor con inóculo aerobio (**In-Aer**) se representa del ciclo 61 al ciclo 80, ya que por un problema operativo hubo pérdida de biomasa, ocasionando que disminuyera la eficiencia del mismo y en consecuencia el volumen del reactor, para mantener la concentración de 25 mg/L dentro del reactor.

El reactor con inóculo anaerobio (**In-An**) continuó trabajando normalmente hasta el ciclo 110 en que se consideró terminada la experimentación.

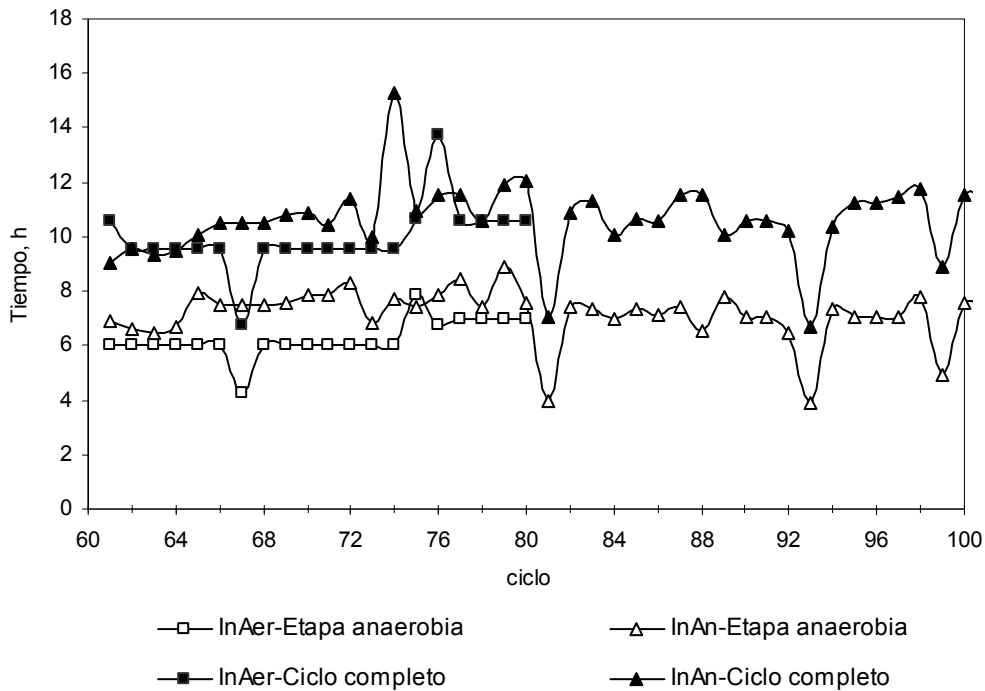
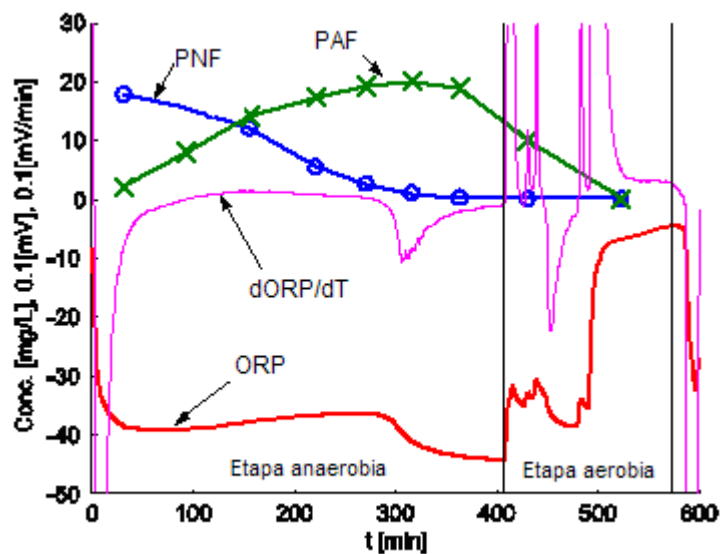


Figura 3.5 Tiempos de reacción de ambos reactores

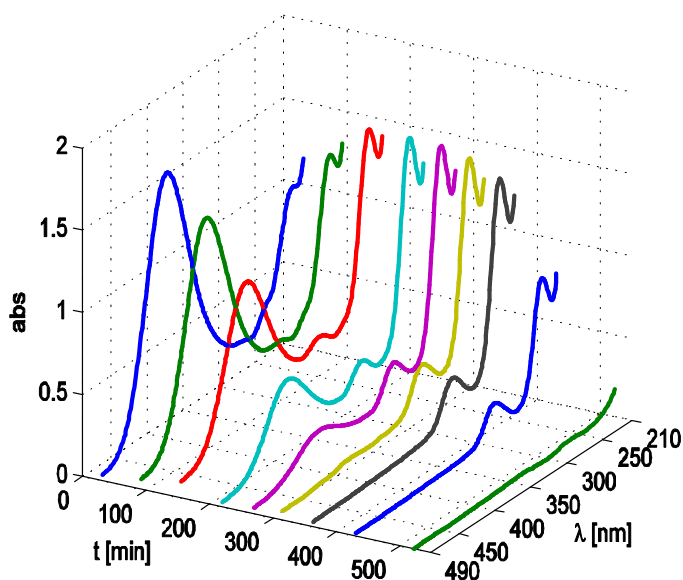
En la figura 3.6 se muestra la evolución de las concentraciones durante un ciclo representativo del inóculo anaerobio (**In-An**), el tiempo cero indica el inicio de un ciclo. En la gráfica se muestra la disminución de la concentración de p-nitrofenol (PNF), la formación del p-aminofenol (PAF) durante la fase anaerobia, muestra también el ORP y la primera derivada que determinan el final de la fase anaerobia. La etapa aerobia está caracterizada por dos incrementos en la medición del ORP donde la concentración final del PAF es nula, indicando su mineralización. Después de detectar el fin de la fase aerobia el programa de control da por terminado el ciclo y empieza a sedimentar, para posteriormente vaciar y empezar otro ciclo.





**Figura 3.6** Evolución de la concentración de p-nitrofenol (PNP) durante el ciclo 83 del reactor con inóculo anaerobio (t = 0, inicio del ciclo)

La figura 3.7 muestra la cinética de degradación de un ciclo donde se muestra la eliminación del p-nitrofenol y la consecutiva formación del p-aminofenol hasta llegar a su completa mineralización.



**Figura 3.7** Análisis espectral del ciclo 74 del reactor con inóculo aerobio

## 3.2 Degradación de colorantes tipo azo

### 3.2.1 Naranja Ácido 7

Con los resultados obtenidos de la comparación entre los inóculos se concluyó que ambos tienen las mismas eficiencias al degradar compuestos tóxicos, por esta razón se eligió inocular el reactor con lodos aerobios debido a la disponibilidad de éstos. Se adaptó un sistema anaerobio/ aerobio para la degradación del colorante.

El reactor utilizado se describió en la metodología y se utilizó el programa de control para dar seguimiento al reactor anaerobio/aerobio.

En la figura 3.8 se pueden observar los tiempos de degradación del proceso anaerobio/aerobio durante la aclimatación de los microorganismos al colorante NA7.

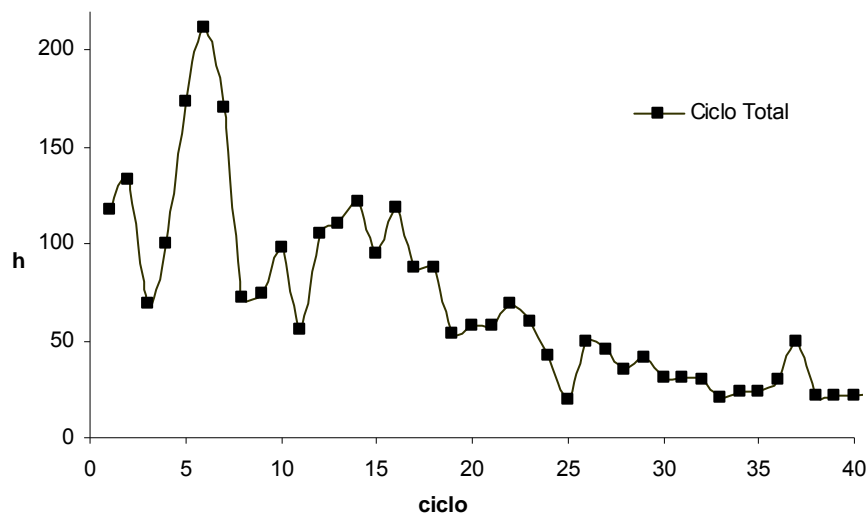


Figura 3.8 Duración de los ciclos durante la aclimatación

La aclimatación de los microorganismos al colorante en un proceso anaerobio/aerobio se completó cuando la duración de los ciclos fue constante y las eficiencias superiores a 90%.

El reactor anaerobio/aerobio se operó durante 8 meses (143 ciclos), en los cuales el reactor se operó con tiempos fijos en las etapas anaerobia y aerobia durante 98 ciclos hasta la adición de un cosustrato, los tiempos de ambas etapas se muestran en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Duración de las etapas durante la degradación del NA7 en el proceso anaerobio/aerobio

	Etapa Anaerobia (h)	Etapa Aerobia (h)	Ciclo total (h)
<b>Naranja Ácido 7</b>	11.8 ± 3.4	10.6 ± 2	22.4 ± 4.4

La concentración de biomasa se vio afectada al inicio de la aclimatación por la poca adaptación de la población microbiana al colorante ya que hubo disminución de la misma, sin embargo después de la reinocular el reactor, la biomasa se mantuvo en valores promedio. La concentración de biomasa en el reactor se observa en la tabla 3.4, considerando desde el ciclo 9 hasta el 143.

**Tabla 3.4** Concentración de biomasa

Reactor	SST (g/L)	SSV (g/L)
<b>Anaerobio/Aerobio</b>	4.70 ± 1.11	2.92 ± 0.67

Estudios anteriores han demostrado que la ruptura del doble enlace de la molécula del colorante NA7 se lleva a cabo en condiciones anaerobias, en la cual la molécula es reducida a aminas (Martínez *et al*, 2005b) y durante la etapa aerobia se mineraliza el compuesto.

El proceso se inició con una etapa anaerobia y posteriormente una etapa aerobia así como con periodos de ausencia de cosustrato hasta el ciclo 98, en el que se adicionó un cosustrato para mejorar el proceso anaerobio/aerobio.

El sistema anaerobio/aerobio no redujo el tiempo de reacción al degradar del colorante NA7 como fuente única de carbono, por esta razón se adicionó glucosa como cosustrato (Méndez-Paz *et al*, 2005 y Martínez *et al*, 2005b) en proporción 1:40 para reducir el tiempo de reacción. Después de la adición del cosustrato no se observó la eliminación

total del colorante durante la etapa anaerobia; éste se eliminó en la segunda etapa, dando como resultado la degradación del NA7 en condiciones aerobias.

En la figura 3.9 se muestra la eliminación del colorante durante 143 ciclos de operación del sistema, se muestran las concentraciones iniciales y finales considerando el colorante que se quedó adsorbido en la biomasa.

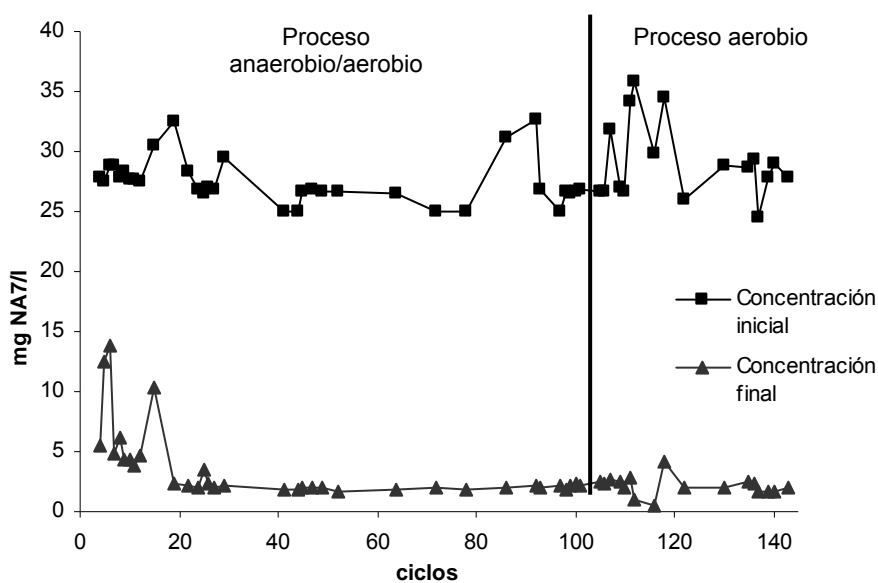
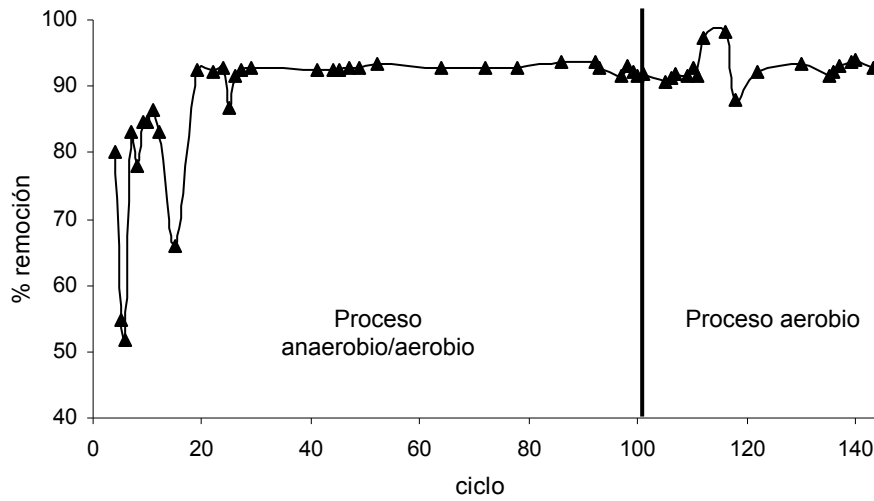


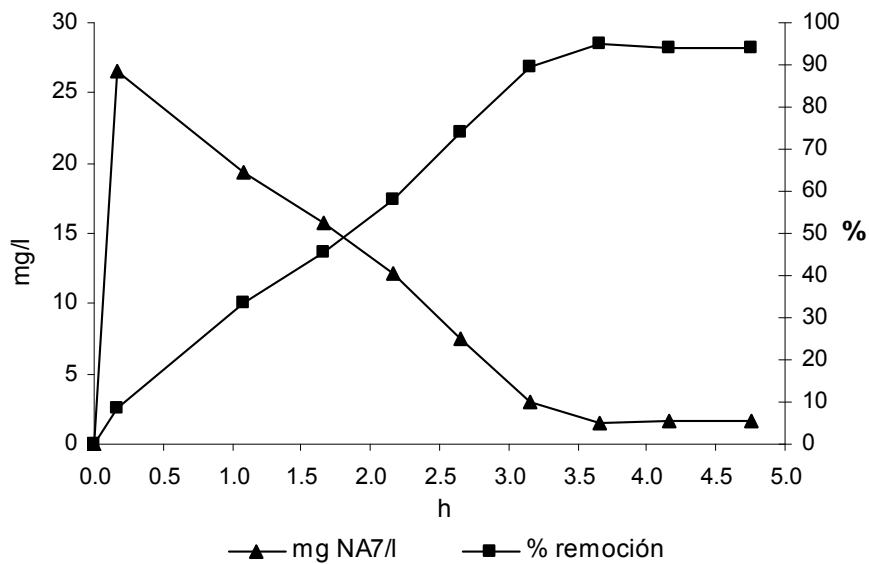
Figura 3.9 Concentraciones del NA7 durante 143 ciclos

Los porcentajes de remoción del colorante antes de la adición del cosustrato fueron  $92.34 \pm 1.44\%$  del ciclo 22 al 97 y de  $92.58 \pm 2.15\%$  del ciclo 98 al 143 en cuanto a eliminación del colorante como se muestra en la figura 3.10. El porcentaje de remoción del COT fue de  $93 \pm 4.42\%$  después de adicionarse el cosustrato.



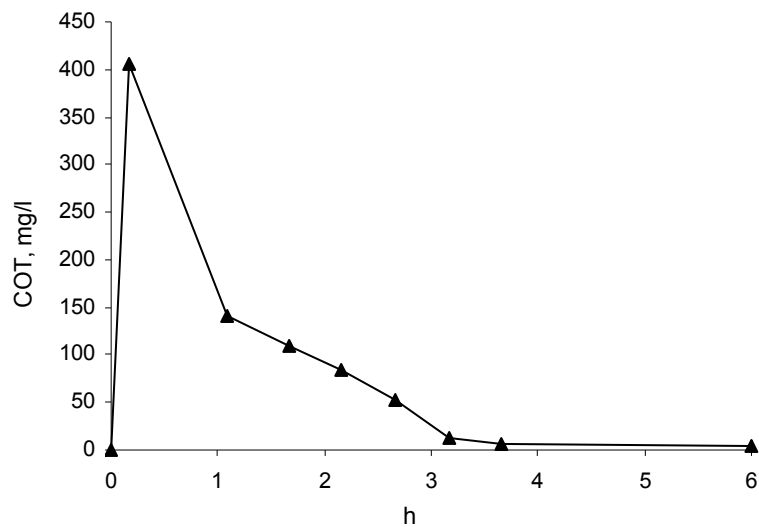
**Figura 3.10** Porcentaje de remoción del colorante NA7 durante la operación del reactor

La degradación del naranja ácido 7 (NA7) se llevó a cabo en condiciones aerobias. El tiempo de degradación disminuyó hasta alcanzar un tiempo de 4.5 h. En la figura 3.11 se muestra la cinética de eliminación del colorante durante el proceso aerobio.



**Figura 3.11** Cinética de eliminación del NA7 en el ciclo 140

En la figura 3.12 se muestra la degradación del carbono orgánico total durante un ciclo representativo del proceso aerobio.



**Figura 3.12** Cinética de degradación del COT en el ciclo 140

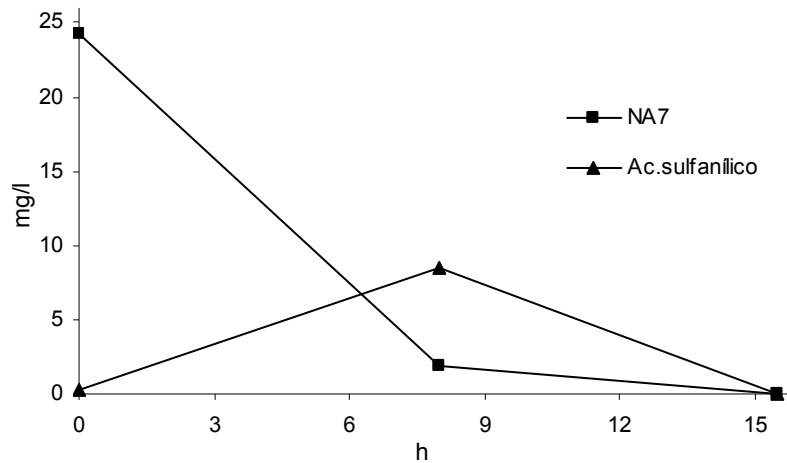
La degradación del colorante no se determinó por el método espectrofotométrico utilizado en la selección del inóculo, ya que sólo detecta la disminución de la concentración del colorante y no detecta la presencia de subproductos. Para esta parte experimental se utilizó un espectrofotómetro HACH para determinar las concentraciones del NA7 durante el proceso. En la figura 3.13 se puede observar la decoloración del NA7 durante el proceso aerobio.



**Figura 3.13** Cinética de eliminación del colorante en el ciclo 140

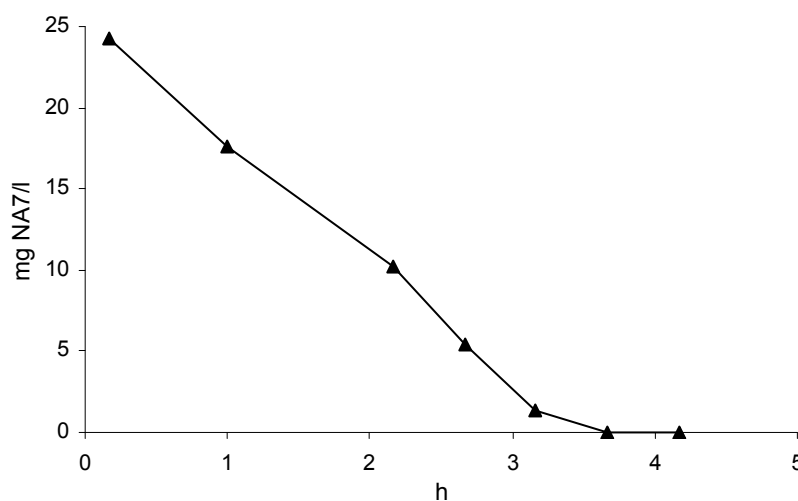
Durante la operación con tiempos fijos en el proceso anaerobio/aerobio se realizó el análisis de las muestras por cromatografía de líquidos (HPLC). Se analizaron muestras al inicio del ciclo, intermedio (fin de la etapa anaerobia y principio de la aerobia) y al final del ciclo completo. Se puede observar en la figura 3.14 la concentración inicial del NA7,

la concentración del ácido sulfanílico y el fin de ciclo, la concentración del 1-amino-2 naftol no pudo ser cuantificada ya que sólo se contaba con el estándar del ácido sulfanílico.



**Figura 3.14** Cinética de degradación del NA7 del ciclo 115 analizada por HPLC

La eliminación del colorante por el proceso aerobio se detectó por cromatografía de líquidos y no se observó la formación de aminas o subproductos de la degradación aerobia. La figura 3.15 muestra la eliminación del colorante NA7, en la que se observa la disminución de la concentración inicial de 25 mg/L aproximadamente hasta la degradación del colorante.



**Figura 3.15** Cinética de degradación del ciclo 140 por HPLC

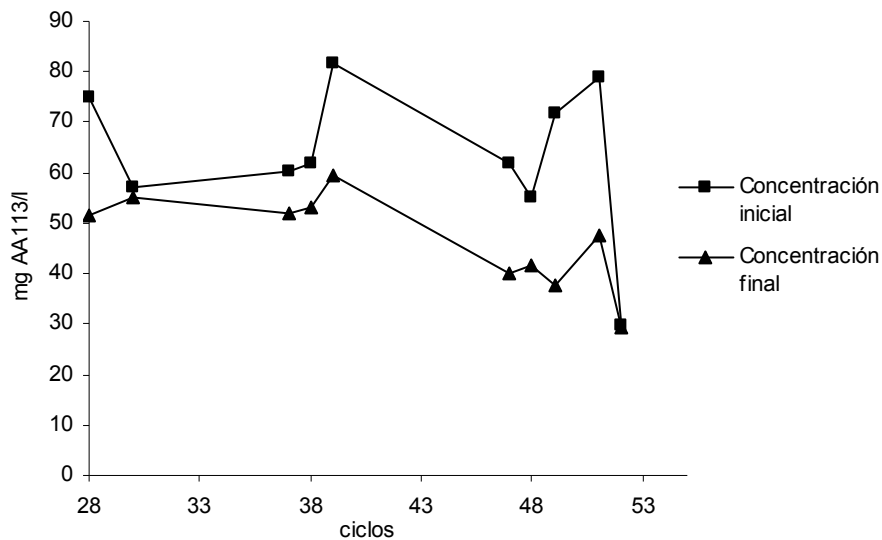
Estudios realizados por Coughlin (2002) demuestran la formación de subproductos en un biofiltro aerobio, al analizar las muestras y encontrar las aminas producidas de la ruptura de los enlaces del colorante, puede asumirse que se encuentran estos subproductos debido a que en los biofiltros se forman capas en donde se encuentran bacterias facultativas y anaerobias que realizan la ruptura de los enlaces, que posteriormente son degradadas lentamente por bacterias aerobias. En el este estudio no se encontraron subproductos debido, probablemente, a la velocidad de degradación del colorante llevado a cabo por las bacterias presentes.

### 3.2.2 Azul ácido 113

En esta parte experimental, se estudió la degradación del colorante AA113 con inóculo aerobio y posteriormente con inóculo anaerobio. Durante la operación del reactor con inóculo aerobio no se detectó la degradación del colorante. El reactor operó con una concentración inicial de 25 mg/L de AA113 posteriormente se incrementó la concentración a 50 mg/L a partir del ciclo 28. Las muestras tomadas del reactor se analizaron en un espectrofotómetro UV/Vis para detectar la presencia de subproductos, sin embargo no se detectó la formación de las aminas durante los ciclos de operación. Se observó la acumulación del mismo en la biomasa como se muestra en la figura 3.16.

El reactor estuvo trabajando durante 67 ciclos y no se determinó la formación de las aminas durante la etapa anaerobia como se ha reportado en estudios realizados en condiciones anaerobias (Jiménez-Tovar, 2004), al acumularse el colorante dentro del reactor se decidió el paro operacional del reactor.





**Figura 3.16** Concentraciones de AA113 en el sistema anaerobio/aerobio con inóculo aerobio

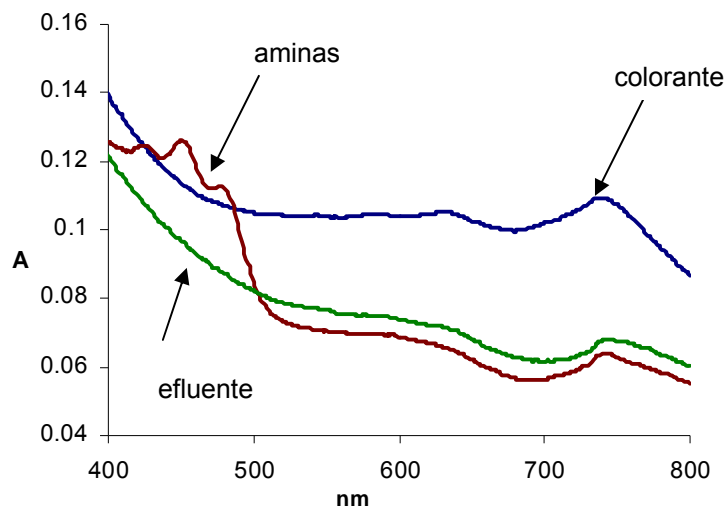
Posteriormente se inoculó el reactor con lodo anaerobio para estudiar la degradación del AA113. El reactor con inóculo anaerobio estuvo operando por 3 meses. Los porcentajes de remoción del AA113 en el sistema aerobio fueron de  $24.17 \pm 15.79 \%$  durante dos meses de operación y de  $42.31 \pm 5.85 \%$  en el sistema con inóculo anaerobio en un mes de operación, mas la eficiencia empezó a disminuir hasta llegar a  $34.66 \pm 20.65 \%$  después de 106 días de operación. Los porcentajes de remoción, concentración de biomasa y otros parámetros de ambos inóculos se muestran en la tabla 3.5:

**Tabla 3.5** Parámetros de los reactores en la degradación del AA113

INÓCULO	% REMOCIÓN	SST (g/L)	SSV (g/L)
Aerobio	$24.17 \pm 15.79$	$4.51 \pm 0.75$	$3.63 \pm 0.49$
Anaerobio	$34.66 \pm 20.65$	$4.18 \pm 0.96$	$3 \pm 0.76$

La degradación del azul ácido 113 se siguió por métodos espectrofotométricos, en la figura 3.17 se muestra la formación de aminas únicamente durante el 4º ciclo de operación del reactor con inóculo anaerobio, las muestras se analizaron en el espectrofotómetro UV/Vis.

Los análisis realizados demostraron que la acumulación fue paulatina dentro del sistema y sólo se degradó un pequeño porcentaje de la concentración inicial en el reactor anaerobio/aerobio durante dicho ciclo de operación.



**Figura 3.17** Formación de aminas en el 4° ciclo durante la degradación del AA113

Se realizaron análisis de las muestras por HPLC sin la obtención de resultados satisfactorios.

### 3.2.2.1 Pruebas con mediador redox

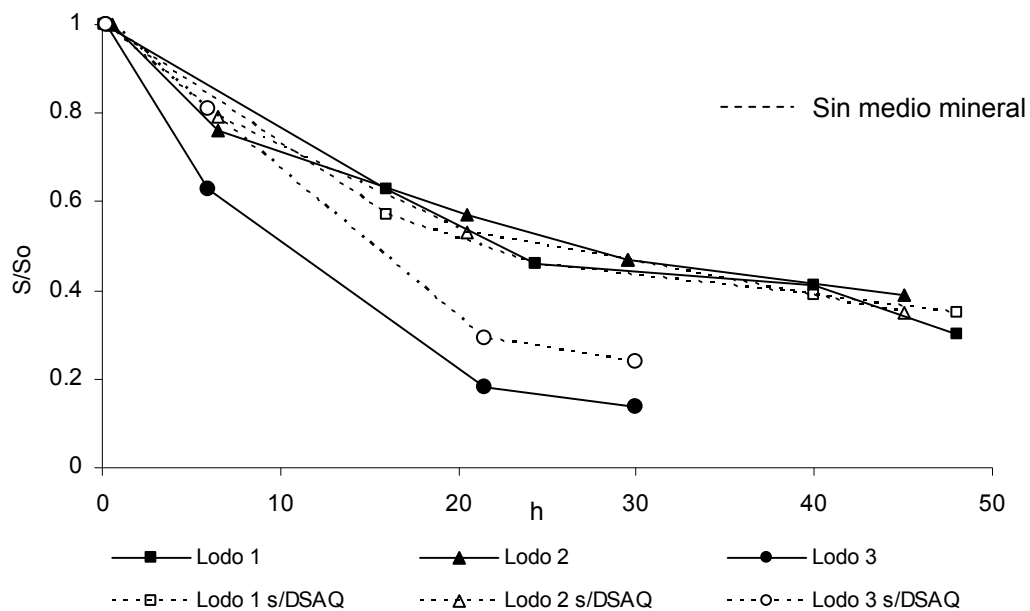
Las pruebas llevadas a cabo para demostrar la degradación del AA113 bajo condiciones anaerobias, se realizaron en botellas serológicas con diversos medios minerales y en ausencia del mismo, y se utilizó disulfonato de antraquinona (DSAQ) como catalizador para minimizar el tiempo de reacción. La concentración utilizada de DSAQ fue de 230  $\mu\text{M}$ , ya que estudios han probado que esta concentración cataliza la reacción reduciendo los tiempos de decoloración (Jiménez-Tovar, 2004). Las pruebas se llevaron a cabo en ausencia de medio mineral y con diferentes medios minerales: aerobio, anaerobio y anaerobio con vitaminas para determinar el medio mineral óptimo para llevar a cabo la degradación del colorante.

Los lodos utilizados como inóculo, como se mencionó, provienen de un reactor anaerobio (lodo 2) del grupo anaerobio del Instituto de Ingeniería y de plantas cerveceras ubicadas en la ciudad de Toluca (lodo 1) y en la ciudad de Monterrey (lodo 3). La actividad metanogénica de los inóculos utilizados se resume en la tabla 3.6 donde se indican dichos valores.

**Tabla 3.6** Actividad metanogénica de los inóculos utilizados

Actividad Metanogénica	Lodo 1	Lodo 2	Lodo 3
$\text{gCH}_4\text{-DQO/SSV} \cdot \text{día}$	0.285	0.195	0.480

Se realizaron las pruebas con los inóculos antes mencionados en idénticas condiciones, la prueba muestra que la concentración del AA113 durante la prueba con el lodo 1 y lodo 2 es semejante (figura 3.18), sin embargo al utilizar el lodo 3 cuya actividad metanogénica es superior, la degradación se lleva a cabo en menor tiempo que los inóculos anteriores. Se realizaron pruebas con los lodos sin medio mineral y sin la presencia del catalizador encontrando que sólo existe una pequeña diferencia con las pruebas realizadas con medio mineral y en presencia del catalizador.



**Figura 3.18** Degradación anaerobia del AA113 con medio anaerobio sin vitaminas

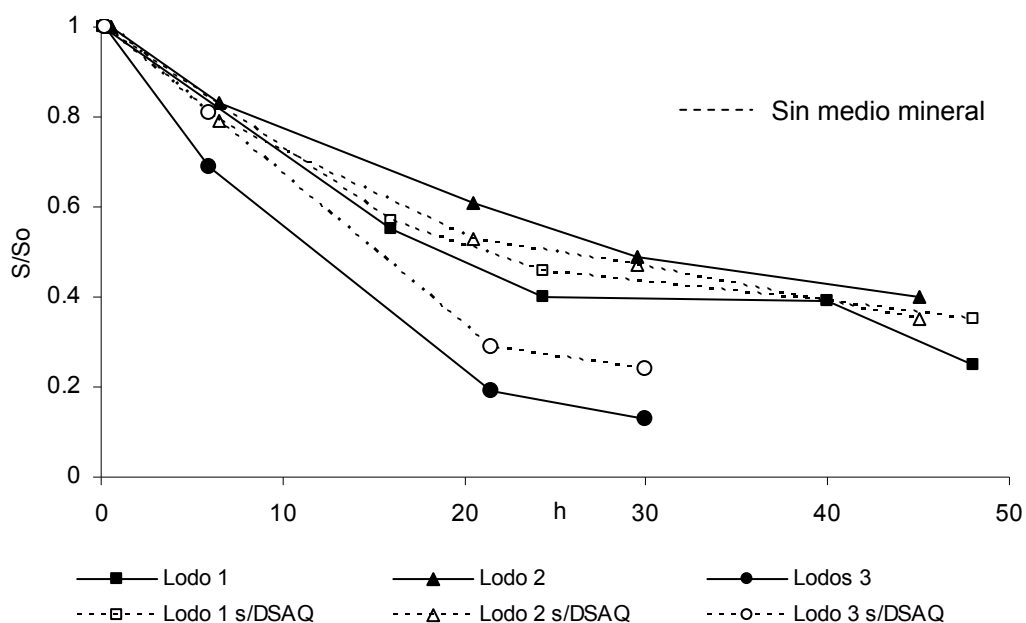
Los datos obtenidos se ajustaron a un modelo de orden cero y de primer orden; con los resultados se concluyó que los datos se ajustan de manera óptima a un modelo de 1° orden. Los datos de orden cero se anexan en el apéndice AII.2. En la tabla 3.7 se muestran las constantes cinéticas obtenidas al relacionar gráficamente a LN (CA) y tiempo de reacción, para posteriormente ajustar los datos obtenidos de la figura 3.18 a un modelo cinético de primer orden. El mayor ajuste a un modelo de primer orden lo da el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) si se acerca a la unidad.

**Tabla 3.7** Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidas de los datos del medio mineral anaerobio sin vitaminas

	<b>k (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Lodo 1	0.0236	0.9585
Lodo 2	0.0206	0.9555
Lodo 3	0.0692	0.9831
Lodo 1 s/DSAQ y s/medio mineral	0.0210	0.9256
Lodo 2 s/DSAQ y s/medio mineral	0.0231	0.9751
Lodo 3 s/DSAQ y s/medio mineral	0.0520	0.9777

El valor de las constantes cinéticas en la decoloración del AA113 para el modelo de primer orden al utilizar medio mineral sin vitaminas y catalizador es mayor con el lodo 3 y por debajo de este valor se encuentra la k obtenida al utilizar el lodo 3 sin medio mineral y sin catalizador, para los demás experimentos la k se encontró en valores similares. Se realizaron pruebas adicionando vitaminas al medio mineral anaerobio, ya que estudios han demostrado que las vitaminas, varias o una sola, pueden funcionar como catalizadores de la reacción (Cervantes *et al*, 2007), debido a esto se realizaron pruebas con adición de vitaminas. La composición del medio mineral se anexa en el apéndice 2.

En los lodos 1 y 2 como se observa en la figura 3.19 la degradación es semejante, no así con el lodo 3 en el que la degradación del AA113 es más rápida que los lodos 1 y 2. En este experimento la adición de medio mineral y del catalizador al lodo 3 reduce en 87% la concentración del colorante y sin medio mineral y ausencia del catalizador se obtiene el 76% de remoción.



**Figura 3.19** Degradación anaerobia del AA113 con medio anaerobio con vitaminas

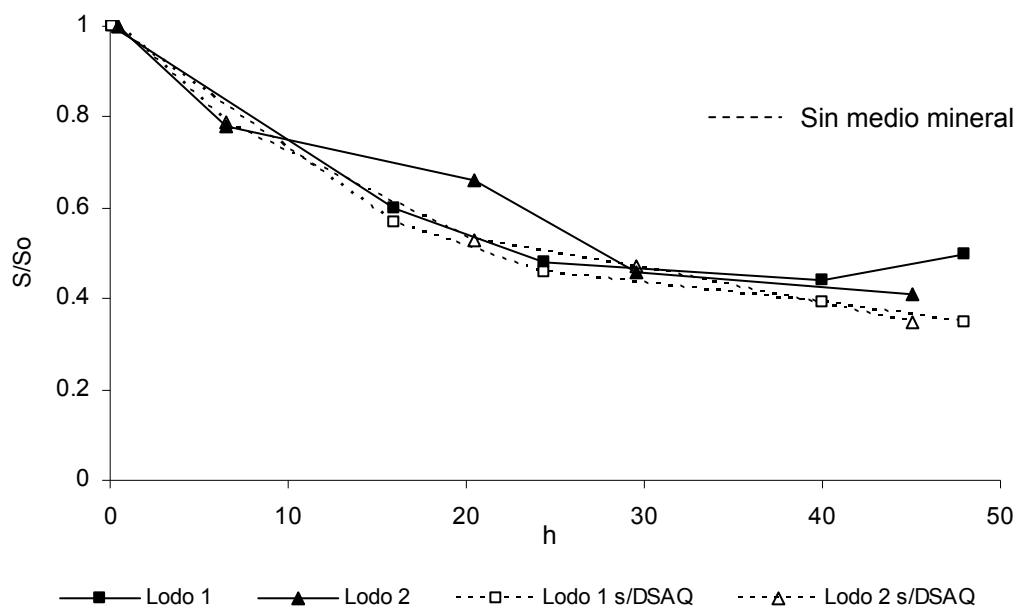
Las constantes ( $k$ ) obtenidas del ajuste de los datos obtenidos con medio mineral anaerobio con vitaminas a un modelo de primer orden se muestran en la tabla 3.8.

**Tabla 3.8** Constantes cinéticas ( $k$ ) y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidas de los datos del medio mineral anaerobio con vitaminas

	$k$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$
Lodo 1	0.0256	0.8959
Lodo 2	0.0207	0.9803
Lodo 3	0.0725	0.9932
Lodo 1 s/DSAQ y s/medio mineral	0.0210	0.9256
Lodo 2 s/DSAQ y s/medio mineral	0.0231	0.9751
Lodo 3 s/DSAQ y s/medio mineral	0.0520	0.9777

El mayor valor de la constante cinética en este caso se obtiene al utilizar el lodo 3, es ligeramente mayor al emplear el DSAQ y el medio mineral con vitaminas, ambas

condiciones aceleran el tiempo de reacción. Se observa que al utilizar los lodos 1 y 2 los valores permanecen muy cercanos sin mostrar diferencia entre las condiciones empleadas. En la figura 3.20 se muestra el experimento con medio mineral aerobio y catalizador así como en ausencia del medio mineral y catalizador. La eliminación del colorante es semejante en las condiciones empleadas, en este caso no se realizaron pruebas con el lodo 3.



**Figura 3.20** Degradación anaerobia del AA113 con medio aerobio

Las constantes (k) obtenidas del ajuste de los datos obtenidos con medio mineral aerobio a un modelo de primer orden se muestran en la tabla 3.9.

**Tabla 3.9** Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidas de los datos del medio mineral aerobio

	$k$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$
Lodo 1	0.0146	0.7223
Lodo 2	0.0199	0.9477
Lodo 1 s/DSAQ y s/medio mineral	0.0210	0.9256
Lodo 2 s/DSAQ y s/medio mineral	0.0231	0.9751

Las pruebas montadas con medio mineral aerobio se realizaron únicamente con lodos 1 y 2, como se muestra en los casos anteriores los valores son semejantes y no se observa que se haya acelerado la reacción con la adición del medio mineral y DSAQ.

En la figura 3.21 se muestra una cinética de degradación del AA113, a la izquierda se colocó un blanco con tolueno y posteriormente la cinética en donde se observa la eliminación paulatina del colorante una vez realizada la extracción con tolueno.



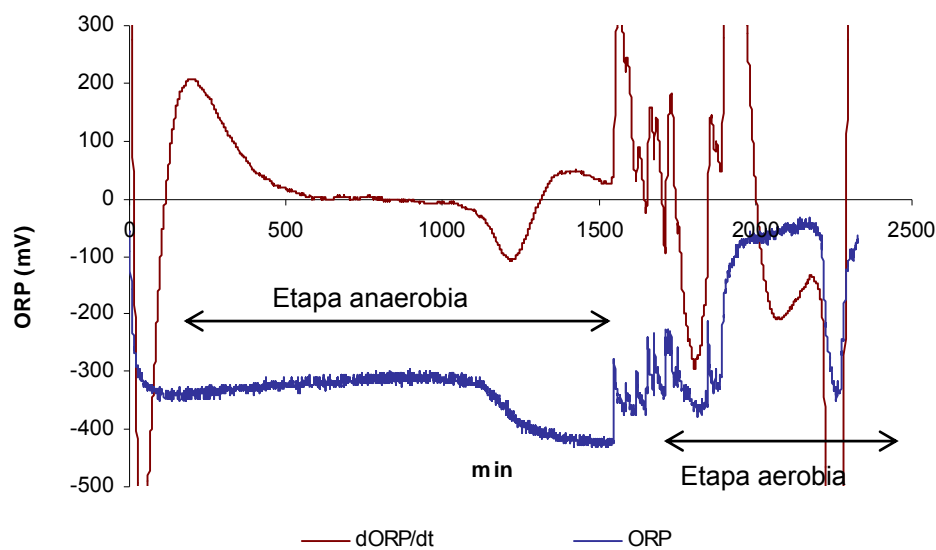
**Figura 3.21** Cinética de decoloración anaerobia del AA113 con el lodo 3 y medio mineral anaerobio sin vitaminas

### 3.3 Evaluación del programa de control

La detección del término de las fases anaerobia y aerobia es una labor complicada, ya que se requieren análisis para identificar el final de cada una, además de costosos instrumentos analíticos y de monitorear constantemente el avance de la reacción, por esta razón es importante conocer el final de cada fase de manera sencilla. Debido a las reacciones de reducción y oxidación que se llevan a cabo dentro del reactor y que se ven reflejadas en la disminución y aumento del valor del ORP; éste se ha tomado como variable de control para monitorear el final de la fase anaerobia (Melgoza y Buitrón, 2001; Buitrón *et al*, 2003a) y de la fase aerobia (Martínez *et al*, 2005a). A continuación se discutirán los resultados obtenidos del programa de control.

### 3.3.1 Selección del inóculo

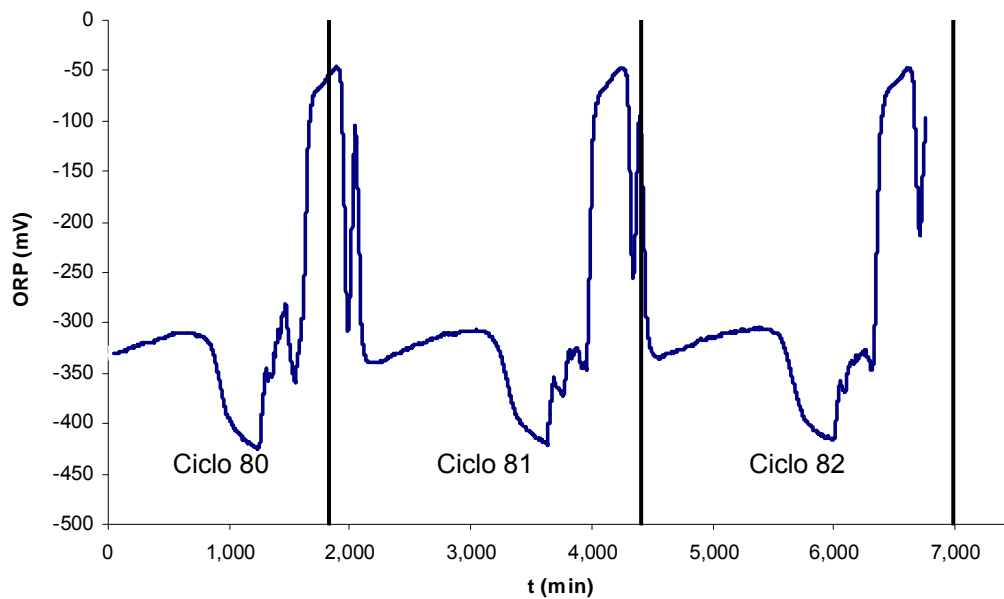
Durante la parte experimental de la selección del inóculo, el reactor con inóculo anaerobio (**In-An**) fue monitoreado por el programa de control. En la figura 3.22 se puede observar un ciclo del reactor anaerobio/aerobio al degradar el p-nitrofenol utilizando el programa de control. Se pueden observar las dos etapas, anaerobia y aerobia, bien definidas.



**Figura 3.22** Representación del ciclo 80 del sistema anaerobio/aerobio durante la degradación del PNF

Como se ha mencionado anteriormente las etapas de llenado, sedimentación y vaciado son fijadas por el operador; únicamente las fases anaerobia y aerobia serán de tiempo variable, en base al tiempo de reacción. A continuación se muestra el comportamiento del ORP durante la operación del reactor anaerobio/aerobio durante la degradación del p-nitrofenol en tres ciclos consecutivos (figura 3.23). El programa detecta el fin de la etapa anaerobia e inmediatamente empieza la aeración. Una vez que el algoritmo identifica el final de la etapa aerobia, el programa sigue con la siguiente fase, y así sucesivamente.



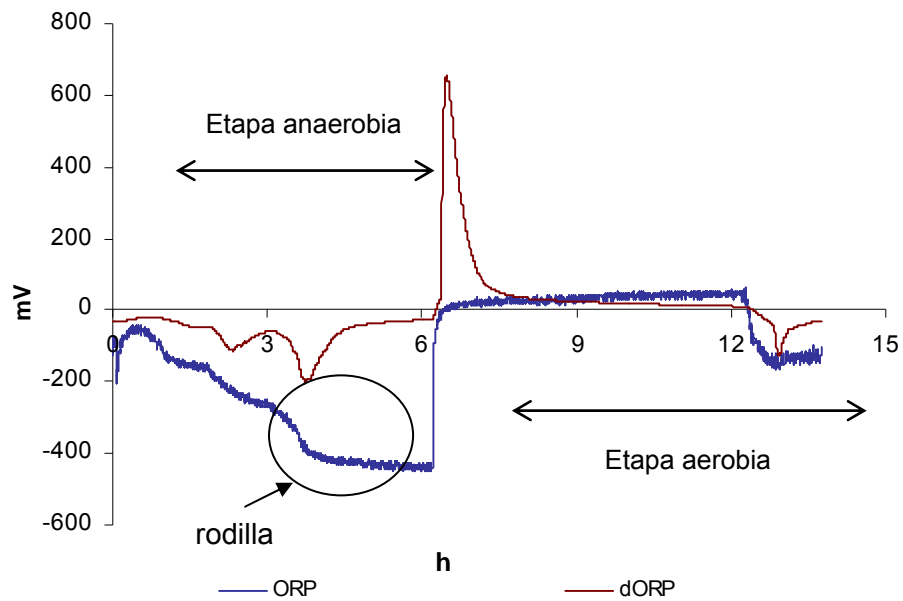


**Figura 3.23** Representación de tres ciclos consecutivos en el sistema anaerobio/aerobio del reactor SBR

El programa de control operó satisfactoriamente al degradar el p-nitrofenol. El programa determinó el inicio y fin de cada etapa y de esta manera se logró automatizar el proceso.

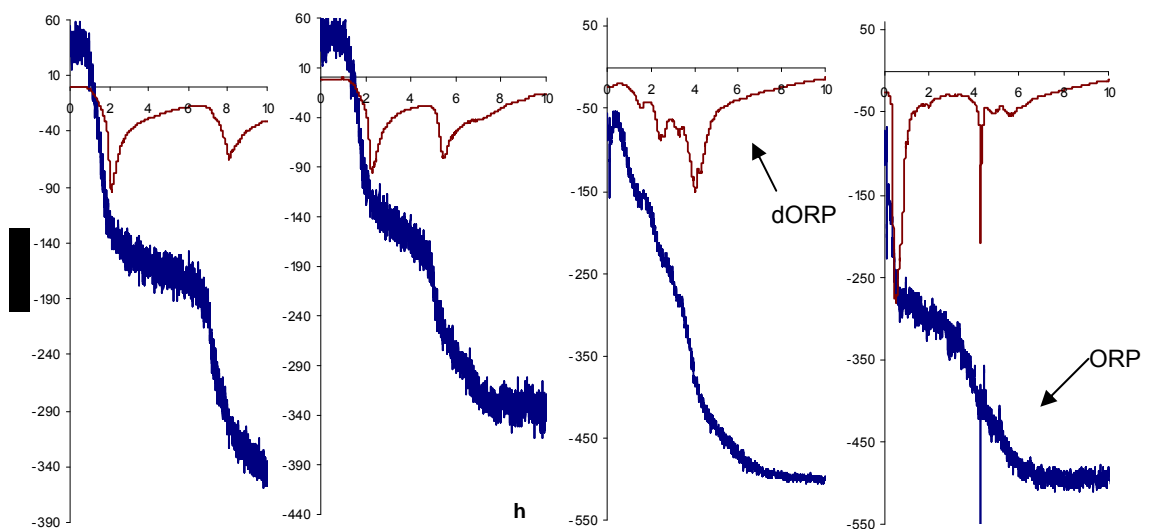
### 3.3.2 Naranja Ácido 7 (NA7)

El programa de control durante la degradación del NA7 no tuvo resultados satisfactorios. En algunos ciclos durante la operación con tiempos fijos, se detectó la rodilla en la etapa anaerobia (figura 3.24), sin embargo no se identificó el final de la etapa aerobia.



**Figura 3.24** Representación del ORP durante el ciclo 87 donde se observa la rodilla (NA7)

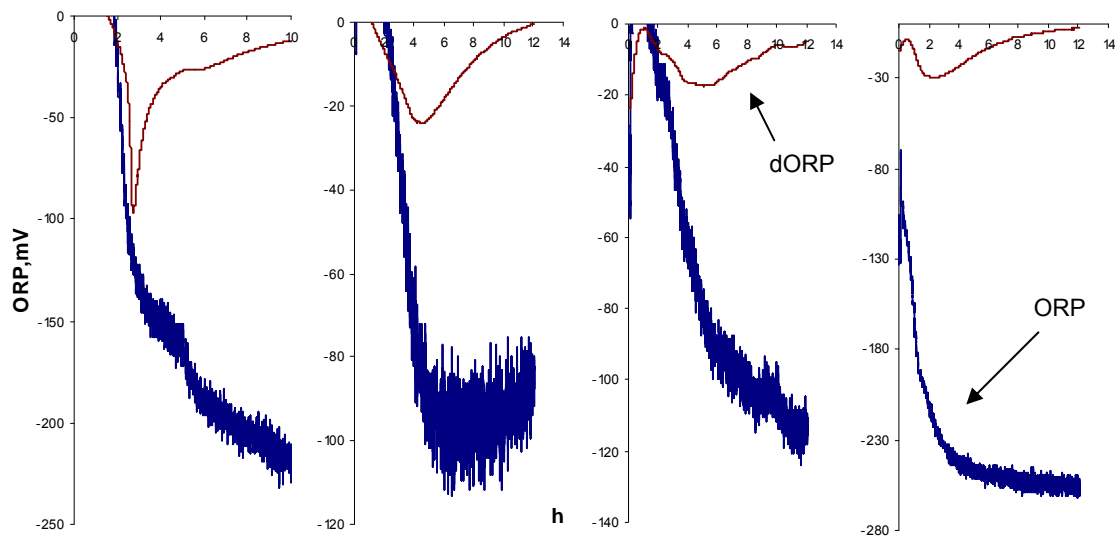
En la figura 3.25 se muestra el comportamiento del ORP durante la etapa anaerobia donde se detectó la aparición de la inflexión denominada “rodilla”. La primera derivada del ORP (dORP) determina el fin de la etapa anaerobia e inmediatamente empieza la aeración para dar inicio la etapa aerobia.



**Figura 3.25** Comportamiento del ORP durante ciclos donde se observa la rodilla (NA7)

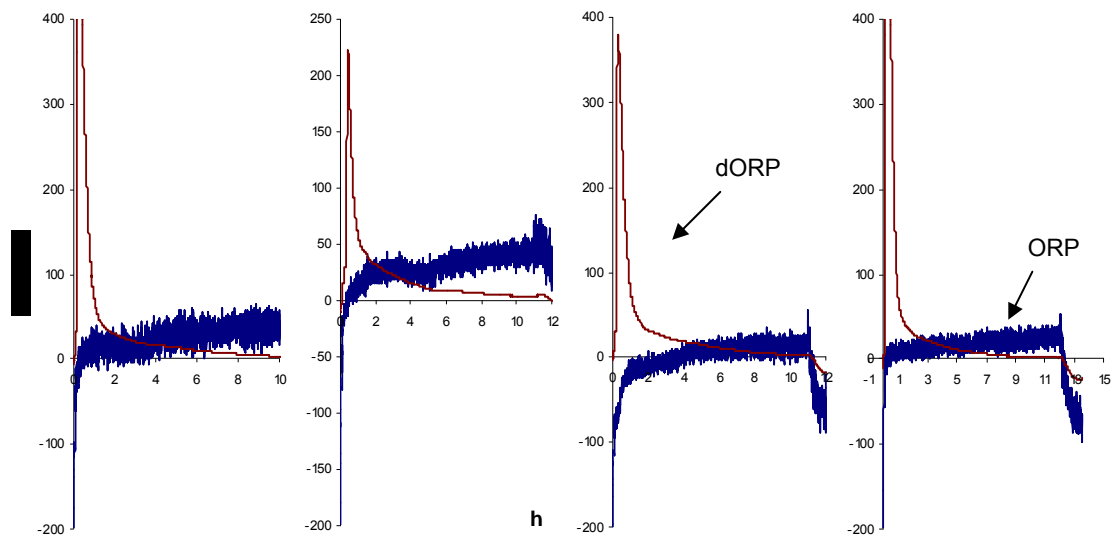
En la mayoría de los casos no se observó la inflexión que detecta el final de la etapa anaerobia.

En la figura 3.26 se muestra el comportamiento del ORP durante algunos ciclos de operación de la etapa anaerobia después de adicionarse el cosustrato, en este caso puede observarse que los valores del ORP no son tan negativos como en los ciclos donde se detecta la rodilla. Esto probablemente se debe al cambio en el metabolismo de las bacterias ya que finalmente la degradación del colorante NA7 se llevó a cabo en condiciones aerobias.



**Figura 3.26** Representación del ORP durante ciclos donde no se observa la rodilla (NA7)

El comportamiento del ORP no indicó el fin de la etapa aerobia, como se muestra en la figura 3.27 fue constante durante los ciclos de operación del reactor. La señal registrada del ORP incrementó desde el valor negativo de la etapa anaerobia hasta un valor inmediato positivo lo que impidió al programa de control determinar el fin de la etapa aerobia.

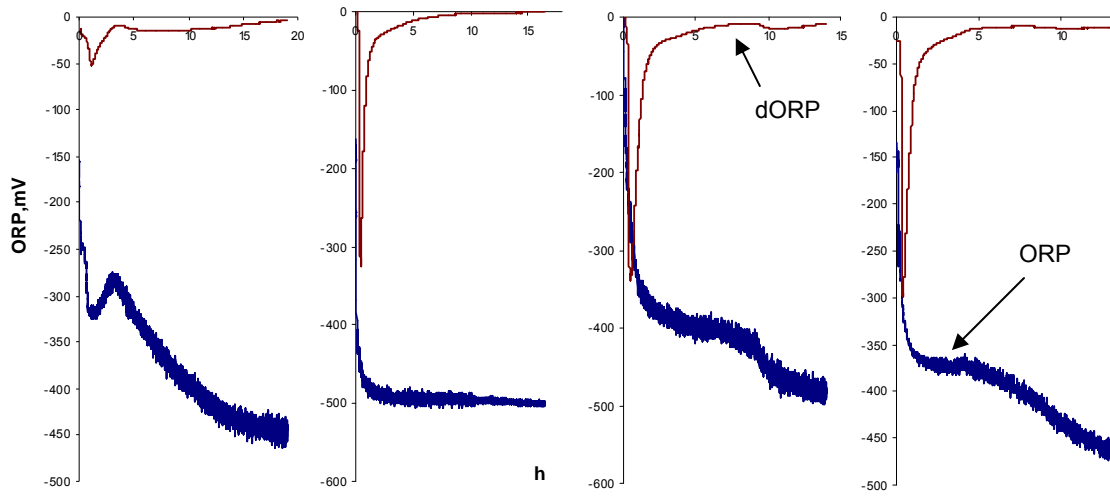


**Figura 3.27** Representación del ORP durante la etapa aerobia (NA7)

### 3.2.3 Azul ácido 113 (AA113)

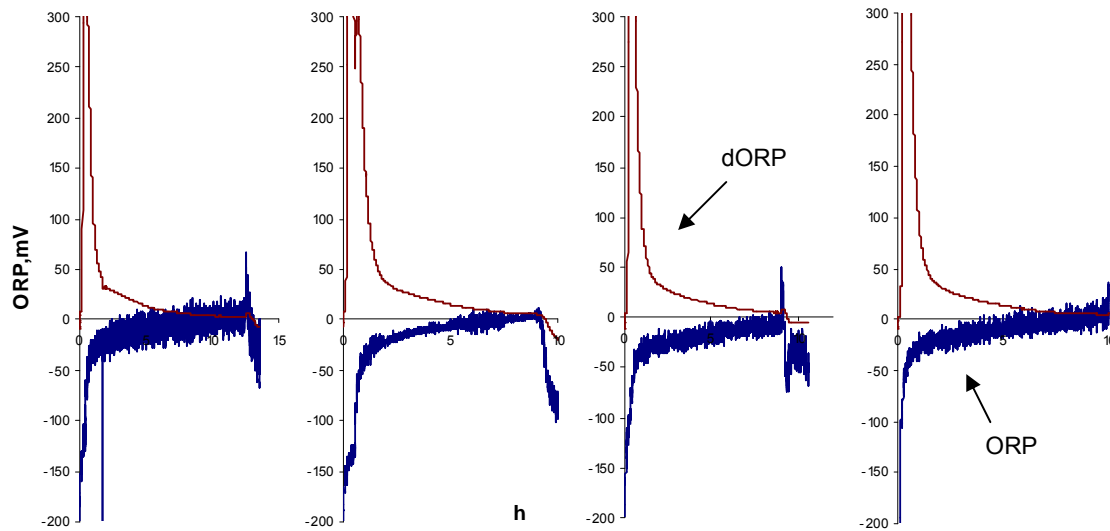
La parte experimental de la degradación del colorante AA113 se llevó a cabo con inóculo aerobio e inóculo anaerobio. Como se mencionó anteriormente este colorante se acumuló en las bacterias ocasionando que la degradación fuera nula o demasiado lenta.

El comportamiento del ORP durante la degradación con inóculo aerobio se muestra en la figura 3.28. Esta figura muestra valores representativos del ORP durante la etapa anaerobia, sin embargo no se observa ningún cambio que indique el fin de esta etapa.



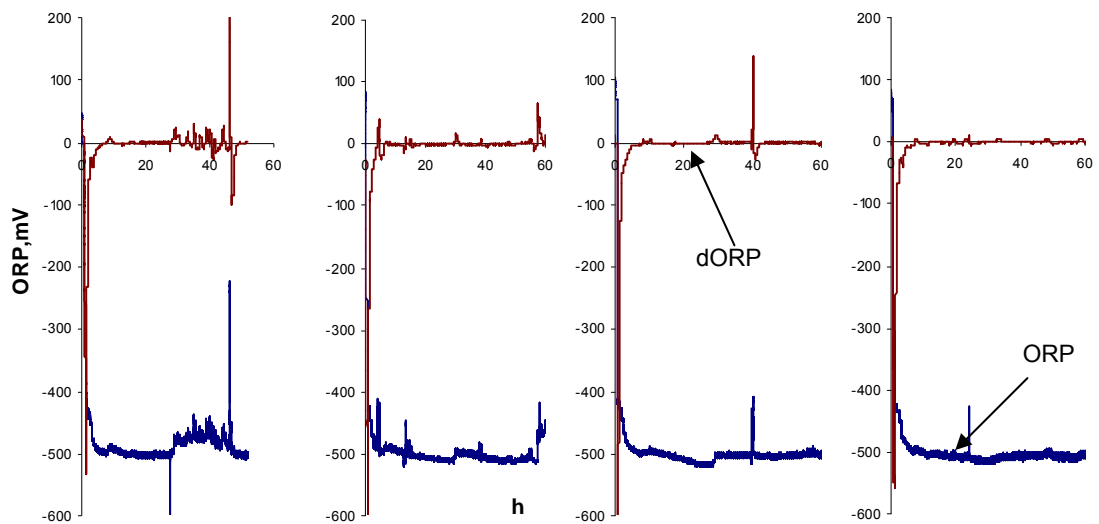
**Figura 3.28** Representación del ORP durante la etapa anaerobia con inóculo aerobio (AA113)

La señal registrada del ORP durante la etapa aerobia se observa en la siguiente figura (3.29), en ésta se muestra el incremento súbito de valores negativos a valores positivos y mantenerse en ese intervalo sin cambios significativos.



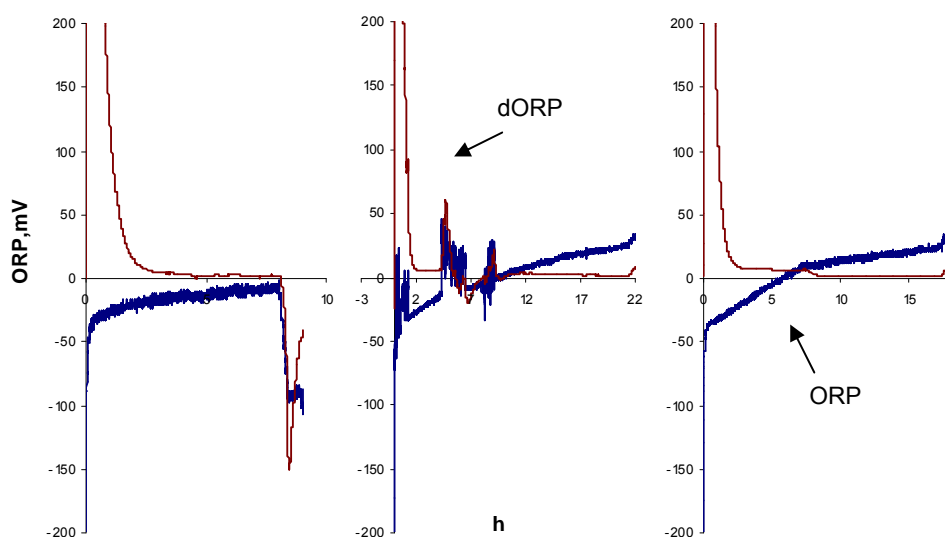
**Figura 3.29** Representación del ORP durante la etapa aerobia con inóculo aerobio (AA113)

La degradación del colorante AA113 con inóculo anaerobio dio resultados similares a los anteriores, en la figura 3.30 se muestra el ORP durante la etapa anaerobia de algunos ciclos del reactor anaerobio/aerobio.



**Figura 3.30** Representación del ORP durante la etapa anaerobia con inóculo anaerobio (AA113)

En la figura 3.31 se observa el comportamiento del ORP durante la degradación del colorante AA113 durante la etapa aerobia con inóculo anaerobio. Como se puede observar la señal del ORP es similar a la registrada con inóculo aerobio.



**Figura 3.31** Representación del ORP durante la etapa aerobia con inóculo anaerobio (AA113)

El ORP está relacionado con las reacciones de óxido reducción y con el intercambio de electrones dentro del reactor, por lo tanto, al no llevarse a cabo dicho intercambio no se observan cambios significativos en la señal que pueda indicar el fin o inicio de las etapas.

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES

### 4.1 Conclusión general

- El proceso anaerobio/aerobio es complejo y se puede utilizar para la degradación de colorantes tipo azo de acuerdo a la estructura del colorante determinando las condiciones óptimas para su degradación, por otra parte el ORP puede ser monitoreado para precisar si es una variable de control viable para controlar el proceso.



## 4.2 Conclusiones específicas

### *Primer objetivo*

- No existe una diferencia significativa en la degradación del p-nitrofenol con los tipos de inóculo utilizados, tanto anaerobio como aerobio tienen tiempos de degradación similares.
- Se realizó un análisis de varianza para comparar los inóculos, y con un 95% de confianza se puede concluir que ambos inóculos son parecidos sin presentar gran diferencia entre ellos.
- Los lodos aerobios son fáciles de obtener y más económicos que los lodos anaerobios por esta razón se inoculó el reactor con lodos aerobios para degradar el NA7.

### *Segundo objetivo*

- La degradación del colorante naranja ácido 7 (NA7) se llevó a cabo en condiciones anaerobias/aerobias con un tiempo de reacción de  $11.8 \pm 3.4$  h en la etapa anaerobia,  $10.6 \pm 2$  h en la etapa aerobia y  $22.4 \pm 4.4$  h del ciclo total. Las eficiencias de eliminación del colorante fueron de  $92.34 \pm 1.44\%$ .
- Sin embargo, como consecuencia de los cambios en la metodología, la degradación del colorante NA7 se llevó a cabo en condiciones aerobias, con esto se concluye que el proceso aerobio fue la parte más significativa en la biodegradación.
- El NA7 fue degradado con tiempo de reacción de 4.5 h en condiciones aerobias disminuyendo el tiempo de reacción considerablemente. El porcentaje de remoción del colorante fue de  $92.58 \pm 2.15\%$  y la remoción de COT fue de  $93 \pm 4 \%$  durante el proceso aerobio.

- Los resultados obtenidos demuestran que la biodegradación del colorante naranja ácido 7 puede llevarse a cabo mediante un proceso aerobio, comprobando su eficiencia al alcanzar altos porcentajes de remoción de COT y del colorante.

#### *Tercer objetivo*

- La degradación del azul ácido 113 con inóculo aerobio no demostró la presencia de subproductos formados y se determinó la acumulación del colorante en el sistema.
- El inóculo anaerobio demostró la biotransformación del colorante a aminas durante un ciclo en la etapa anaerobia, mas la degradación fue muy lenta y no se transformó todo el colorante a productos intermedios, el colorante quedó adsorbido en la biomasa lo que ocasionó la acumulación paulatina en el sistema y que posteriormente colapsara.
- El uso del mediador redox, disulfonato de antraquinona (DASQ), funcionó al utilizar lodos anaerobios con alta actividad metanogénica (lodo 3, 0.480 gCH<sub>4</sub>-DQO/SSV·día) disminuyendo el tiempo de reacción de 48 a 30.5 h alcanzando remociones del 87%, independientemente del tipo de medio mineral utilizado para suministrar nutrientes a las bacterias.
- El experimento con lodos anaerobios con actividad metanogénica de 0.285 gCH<sub>4</sub>-DQO/SSV·día (lodo1) y 0.195 gCH<sub>4</sub>-DQO/SSV·día (lodo 2) tienen tiempo de reacción semejante, con lo que se concluye que no es significativo el uso de un medio mineral específico, ni en este caso, del catalizador, sino depende de la actividad de los microorganismos.
- Los datos obtenidos de la degradación anaerobia del colorante al utilizar disulfonato de antraquinona se ajustaron a un modelo cinético de orden cero y de primer orden, con los resultados se concluye que se ajustan de manera óptima al modelo de primer orden.

- La correcta selección del tipo de inóculo influye en la degradación de colorantes tipo azo.

#### *Cuarto Objetivo*

- El proceso puede ser automatizado utilizando el potencial redox para determinar la duración de las etapas anaerobia y aerobia, el programa de control funcionó durante la degradación de compuestos sencillos como el p-nitrofenol.
- El control del proceso al degradar compuestos complejos, como lo son los colorantes tipo azo, solo logró determinar el fin de la etapa anaerobia en algunos ciclos de operación durante la degradación del colorante NA7; con el colorante AA113 no se logró determinar el fin de ambas etapas, esto se adjudica al funcionamiento del proceso biológico ya que no se logró degradar el colorante por el sistema anaerobio/aerobio.
- En los casos donde no se observa la rodilla, se puede suponer sea por la nula transformación del colorante. Durante la degradación del p-nitrofenol se alcanzaron altos porcentajes de remoción durante la etapa anaerobia.
- En los ciclos durante la degradación del NA7 en que no se llevó la decoloración al 100% durante la etapa anaerobia, se observó la ausencia de la rodilla. En otros casos donde se eliminó el colorante se observaron dos sucesos: la presencia de la rodilla y ausencia de la misma a pesar de haberse llevado a cabo la decoloración.

### **4.3 Recomendaciones**

- ✓ Seleccionar la mejor fuente de inóculo de acuerdo a las características del agua residual a degradar.

- ✓ Determinar la actividad respirométrica de los lodos aerobios así como la actividad metanogénica de los lodos anaerobios utilizados antes de inocular el sistema.
- ✓ Monitorear las condiciones del proceso con el fin de evitar interferencias de factores externos como temperatura, pH, limitación en el oxígeno disuelto, entre otras.

#### **4.4 Trabajo a futuro**

- ✓ Continuar la experimentación para determinar las mejores condiciones de degradación de colorantes tipo azo
- ✓ Aplicar el proceso acoplado anaerobio/aerobio en combinación con un pretratamiento para eliminar interferencias en el proceso biológico.
- ✓ Estudiar el comportamiento del ORP durante la degradación de colorantes tipo azo una vez que el proceso biológico funcione adecuadamente.

# APÉNDICE I TÉCNICAS

## **AI.1 Determinación de sólidos suspendidos**

La técnica esta basada en APHA, 1992 para la determinación de los sólidos suspendidos totales (SST) y los sólidos suspendidos volátiles (SSV). Éstos dan una medida indirecta de la concentración de biomasa presente en el reactor.

### Preparación de los filtros

- Colocar el sistema de filtración al vacío. Los filtros se enjuagan por ambos lados con 30 mL de agua destilada con aproximadamente. Se colocan en una charola de aluminio.
- Colocar los filtros dentro de la estufa a 110 °C durante una hora posteriormente se pasan a una mufla a 550°C durante 15 minutos.

## Determinación de SST y SSV

- Una vez listos los filtros a peso constante, se registra el peso de los filtros sin muestra, esta lectura se considera el peso inicial.
- Se colocan los filtros en el sistema de vacío y se pasa por los filtros un volumen conocido (entre 5 y 10 mL con una pipeta para obtener una medida precisa), en este caso se utilizaron 5 mL de la muestra.
- Al tener la muestra ya seca sobre los filtros se colocan dentro de la estufa a 110°C durante una hora. Después de ese tiempo, se sacan de la estufa y se dejan enfriar en el desecador y se registra la lectura de la balanza.
- El valor de los sólidos suspendidos totales se obtiene con esta lectura, el valor de los SST se determina de la siguiente manera: al valor obtenido de los filtros al salir de la estufa se resta el valor inicial de los filtros (sin la muestra) y se divide entre el volumen utilizado de la muestra. Se reporta en g/L o mg/L.
- Después de sacarlos de la estufa y obtener la lectura, se colocan dentro de la mufla a 550°C durante 15 min, al transcurrir el tiempo determinado se dejan enfriar en el desecador y se toma la última lectura.
- El valor de los SSV se obtiene como se describe a continuación: al valor obtenido al salir de la estufa se resta el valor obtenido al salir de la mufla y se divide entre el volumen de la muestra. Al igual que los SST, los SSV se reportan en g/L o mg/L.

## AI.2 Preparación del medio mineral aerobio

Las soluciones minerales aerobias se preparan de la siguiente manera:

### Solución Mineral A

Compuesto	Peso (g)
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (Fosfato Monobásico de Potasio)	8.5
$\text{K}_2\text{HPO}_4$ (Fosfato Dibásico de Potasio)	10.875
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fosfato Dibásico de Sodio Heptahidratado)	25.152
$\text{NH}_4\text{Cl}$ (Cloruro de Amonio)	2.5

→ Se afora a un litro con agua destilada. Se adicionan 3 mL/L.

### Solución Mineral B

Compuesto	Peso (g)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sulfato de Magnesio)	8.67

→ Se afora a un litro con agua destilada. Se adiciona 1 mL/L.

### Solución Mineral C

Compuesto	Peso (g)
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Calcio Dihidratado)	36.4

→ Se afora a un litro con agua destilada. Se adiciona 1 mL/L.

### Solución Mineral D

Compuesto	Peso (g)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro Férrico Hexahidratado)	0.25

→ Se afora a un litro con agua destilada. Se adiciona 1 mL/L.

### Solución Mineral E

Compuesto	Peso (g)
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de manganeso Tetrahidratado)	0.0353
$\text{H}_3\text{BO}_3$ (Ácido Bórico)	0.0572
$\text{ZnCl}_2$ (Cloruro de Zinc)	0.0203
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Molibdato de Amonio)	0.0347
EDTA	0.0555
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro Férrico Hexahidratado)	0.0540

→ Se afora a un litro con agua destilada. Se adiciona 1 mL/L.

## AI.3 Preparación del medio mineral anaerobio

Las soluciones minerales se preparan con agua destilada (neutralizada previamente con KOH).

### Solución mineral 1

Compuesto	Peso (g)
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	6.0

→ Se afora a un litro con agua destilada.



### Solución mineral 2

Compuesto	Peso (g)
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	6.0
$\text{NH}_4\text{Cl}$	2.4
$\text{NaCl}$	12.0
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.1
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.16
$\text{CaCl}_2$ (cuando no hay la anterior)	0.12

→ Se afora a un litro con agua destilada.

### Solución de vitaminas

Compuesto	Peso (mg)
Biotina	2.0
Ácido fólico	2.0
Piridoxina	10.0
Tiamina	5.0
Riboflavina	5.0
Ácido nicotínico	5.0
Pantotenato de calcio	5.0
Vitamina B12	1.0
Ácido p-aminobenzoico	5.0
Ácido lipoico	5.0

→ Se afora a un litro con agua destilada.

### Solución de oligoelementos

Compuesto	Peso (g)
Ácido nitrilotriacético	1.5
Ajustar el pH a 6.5 con KOH, enseguida se agregan los siguientes compuestos:	
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	3.0
MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	0.5
NaCl	1.0
FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0.1
CoSO <sub>4</sub>	0.1
CoCl <sub>2</sub> (cuando no hay la anterior)	0.1
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.1
ZnSO <sub>4</sub>	0.1
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	0.01
AlK (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.01
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.01
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.01

→ Se afora a un litro con agua destilada.

### Preparación del medio mineral anaerobio

Cantidades para preparar 1 litro.

Solución mineral 1	50 mL
Solución mineral 2	50 mL
Solución de oligoelementos	10 mL
Solución de vitaminas	10 mL
Resarzurina (0.1%) en agua destilada	1.0 mL
Extracto de levadura	1.0 g
Peptona de caseína	1.0 g
Bicarbonato de sodio	3.0 g
Sol. FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O (2%)	1.0 mL
Sol. NiCl <sub>2</sub> (5 mg/100 mL)	10.0 mL
Cisteína	0.5 g

### Procedimiento para la preparación del medio mineral anaerobio

- (1) Los reactivos se colocan en un matraz de 2 litros excepto la cisteína y se afora a 1 litro. Se disuelve y mezcla perfectamente y se adiciona un excedente del 20% de agua destilada del volumen total. El color de la solución es violeta claro.
- (2) Poner a ebullición la solución antes preparada hasta que cambie a un color rosa pálido. Adicionar agua destilada para mantener el volumen deseado.
- (3) Dejar enfriar el medio. Cuando esté tibio se agrega la cisteína por las paredes del matraz y se tapa con un tapón de goma.

### **AI.4 Montaje de pruebas de decoloración anaerobia del AA113**

- Para realizar las pruebas anaerobias se utilizaron botellas serológicas con un volumen de 60 mL.
- Se coloca el lodo, el medio mineral utilizado (ya sea aerobio, anaerobio o anaerobio con vitaminas), el catalizador (si es necesario), el colorante y la glucosa. Se sellan las botellas con septos de hule y arillos de aluminio.
- Se burbujea con N<sub>2</sub> por un lapso de 3 ó 4 minutos. Se colocan dentro de la cámara caliente y se toman muestras periódicamente para realizar el análisis.

### **AI.5 Pruebas de actividad metanogénica**

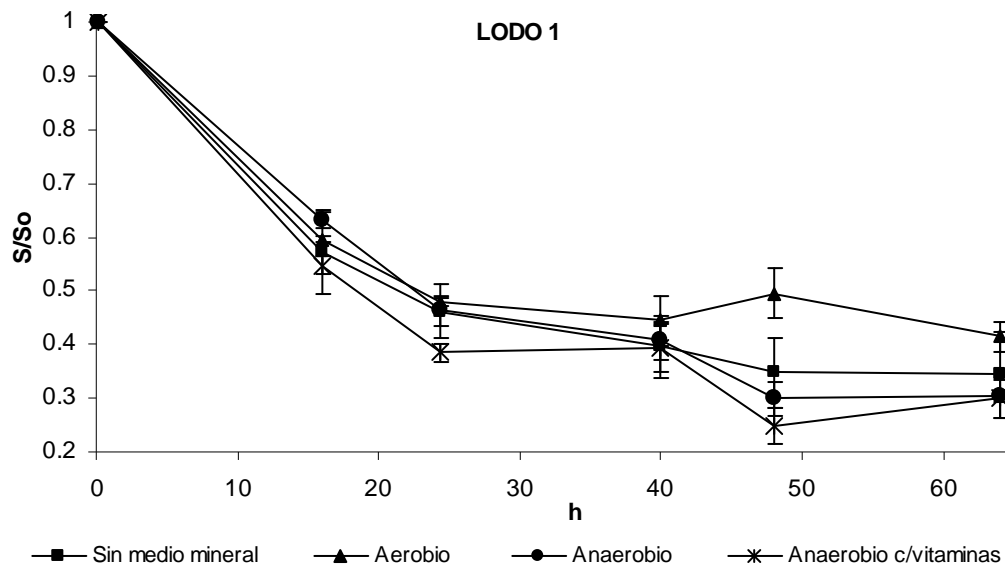
- Se llevan a cabo los puntos (1), (2) y (3) para preparar el medio anaerobio para realizar la prueba de actividad metanogénica.

- Así que una vez preparado el medio anaerobio se colocan 16 mL en las botellas serológicas y se sellan con septos de hule y aros de aluminio.
- Se burbujan las botellas serológicas con una corriente de N<sub>2</sub>. Se abre la llave de paso, se colocan dos agujas en el septo de hule de las botellas una de entrada del N<sub>2</sub> y otra de salida permitiendo un burbujeo completo dentro de las botellas. Se pasa la corriente de N<sub>2</sub> durante 3 min.
- Después del cambio de atmósferas, se espera que el medio cambie del color rosa pálido a transparente. Si no cambia de color, se realiza nuevamente el burbujeo de N<sub>2</sub> por 3 min más.
- Se esterilizan las botellas en el autoclave durante 15 min con una presión de 15 psi y 120 °C.
- Al concluir este procedimiento, pueden ser utilizadas de inmediato o almacenadas hasta la siguiente prueba.
- Para montar las pruebas de actividad metanogénica, se colocan dentro de la cámara anaerobia las botellas serológicas con el medio mineral, los lodos a analizar y el sustrato utilizado, que en este caso fue metanol.
- Una vez que se tengan condiciones anaerobias dentro de la cámara, se agrega el lodo y el sustrato a las botellas con el medio mineral anaerobio y se sella las botellas con tapones de hule y sellos de aluminio.
- Se sacan de la cámara anaerobia y se burbujan con N<sub>2</sub> por 3 minutos más. Se colocan dentro de la cámara caliente a una temperatura de 35°C y se toman las lecturas cuando se considere necesario.

# APÉNDICE II

## GRÁFICAS Y PANTALLAS

### All.1 Pruebas anaerobias con distintos lodos anaerobios como inóculo.



**Figura All.1** Degradación anaerobia del AA113 con lodo 1 y diferentes medios minerales.

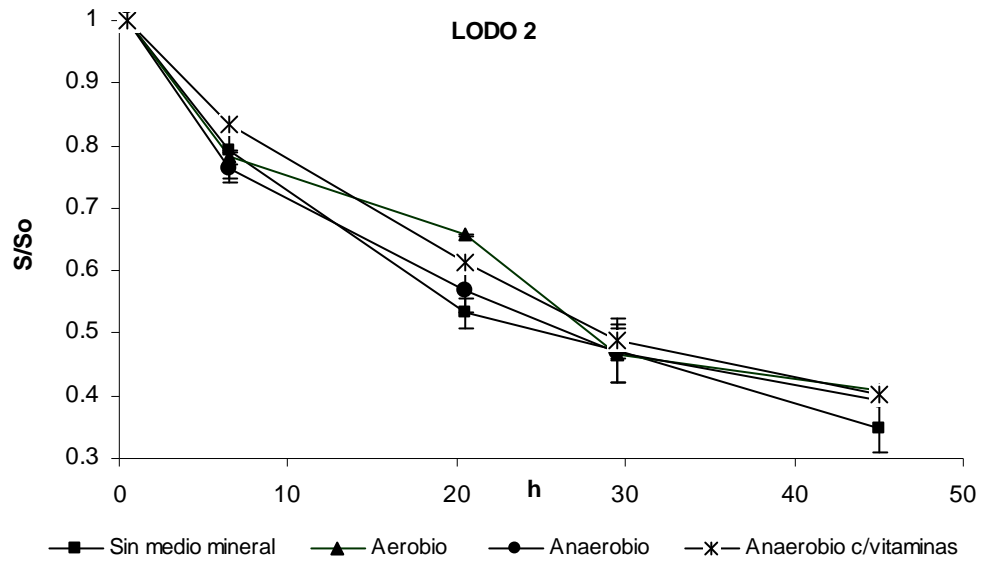


Figura AII.2 Degradación anaerobia del AA113 con lodo 2 y diferentes medios minerales.

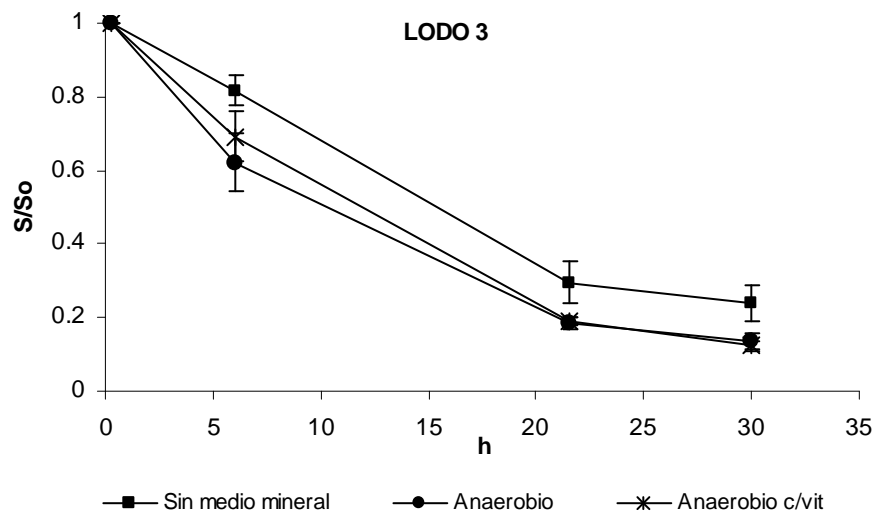


Figura AII.3 Degradación anaerobia del AA113 con lodo 3 y diferentes medios minerales.

## All.2 Determinación de las constantes cinéticas

A) Valores de las constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) obtenidas del ajuste al modelo cinético de orden cero para las pruebas de decoloración anaerobia del AA113

**Tabla All.1** Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) los datos del lodo 1 ajustadas a un modelo de orden cero

	k (mg/L-h)	R <sup>2</sup>
Sin medio mineral	0.2396	0.8404
Aerobio	0.1916	0.6969
Anaerobio s/vitaminas	0.2494	0.9024
Anaerobio c/vitaminas	0.2682	0.8312

**Tabla All.2** Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) los datos del lodo 2 ajustadas a un modelo de orden cero

	k (mg/L-h)	R <sup>2</sup>
Sin medio mineral	0.2856	0.9144
Aerobio	0.2506	0.9102
Anaerobio s/vitaminas	0.2925	0.8900
Anaerobio c/vitaminas	0.2581	0.9391

**Tabla All.3** Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) los datos del lodo 3 ajustadas a un modelo de orden cero

	k (mg/L-h)	R <sup>2</sup>
Sin medio mineral	0.6234	0.9614
Anaerobio s/vitaminas	1.00	0.9160
Anaerobio c/vitaminas	0.6962	0.9485

B) Valores de las constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) obtenidas del ajuste al modelo cinético de primer orden para las pruebas de decoloración anaerobia del AA113

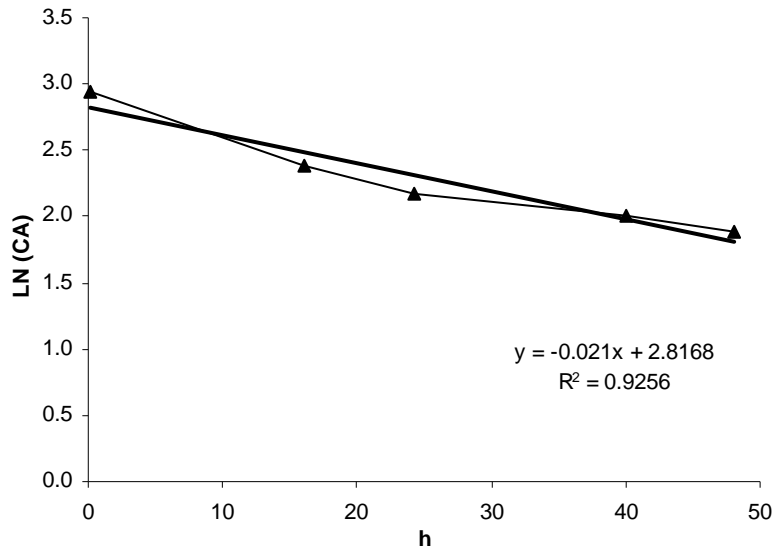


Figura AII.4 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos sin medio mineral del lodo 1

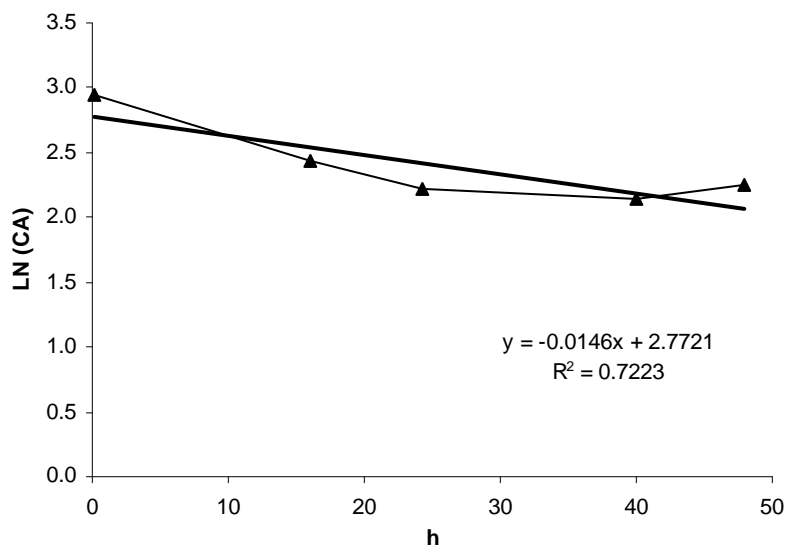
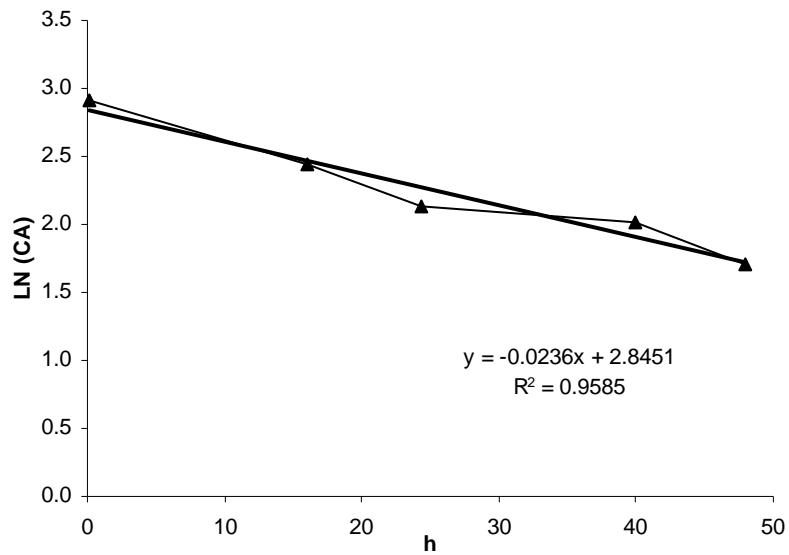
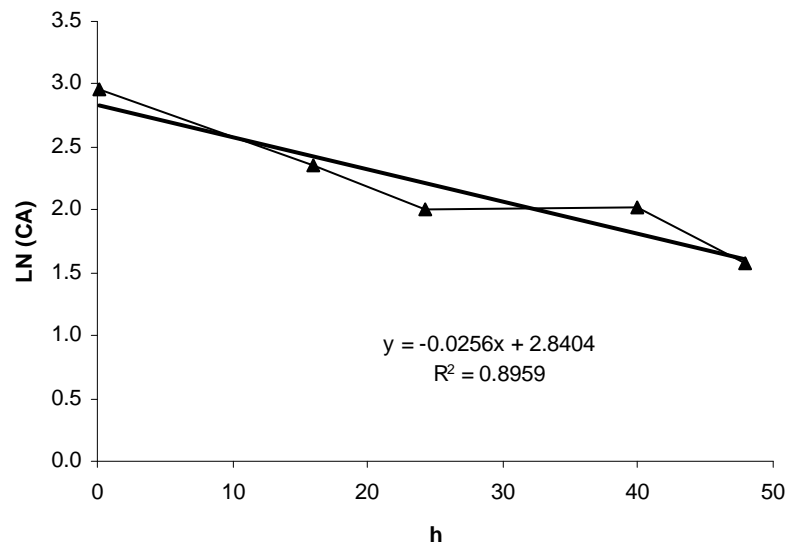


Figura AII.5 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio aerobio del lodo 1





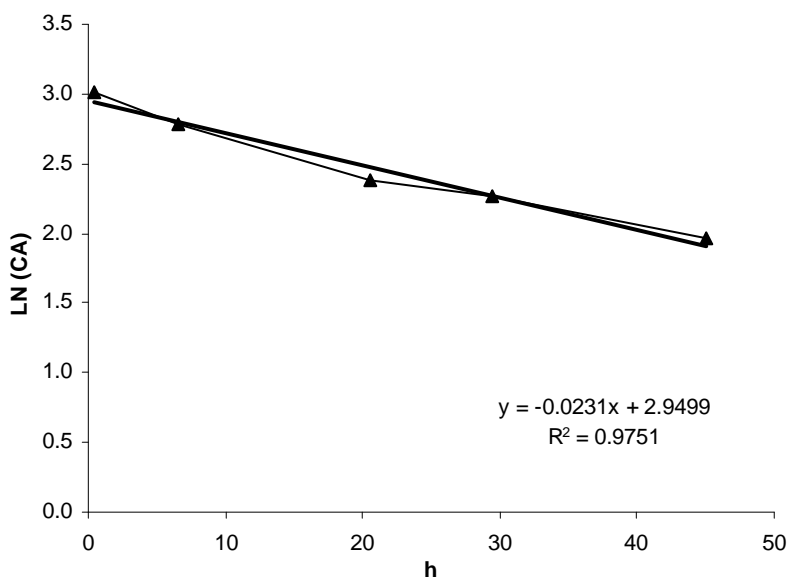
**Figura AII.6** Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio sin vitaminas del lodo 1



**Figura AII.7** Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio con vitaminas del lodo 1

**Tabla AII.4** Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) de los datos del lodo 1 ajustadas a un modelo de primer orden

	k (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Sin medio mineral	0.0210	0.9256
Aerobio	0.0146	0.7223
Anaerobio s/vitaminas	0.0236	0.9585
Anaerobio c/vitaminas	0.0256	0.8959



**Figura AII.8** Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos sin medio mineral del lodo 2

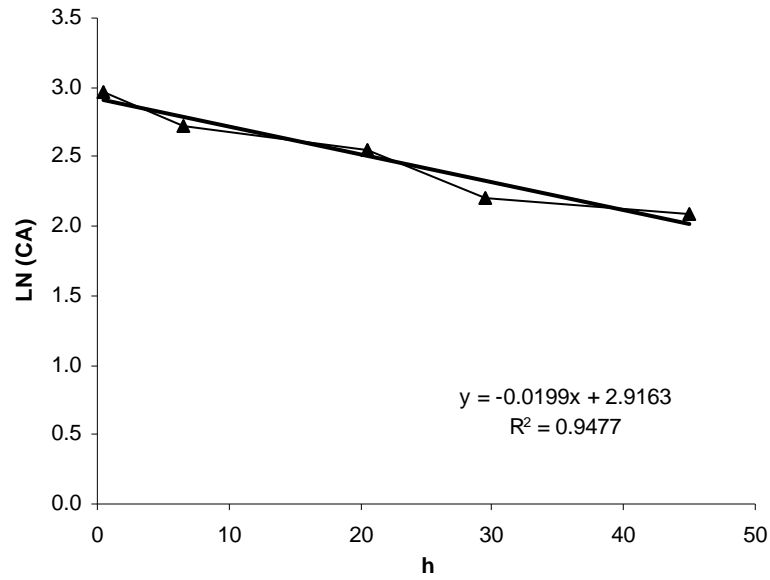


Figura AII.9 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio aerobio del lodo 2

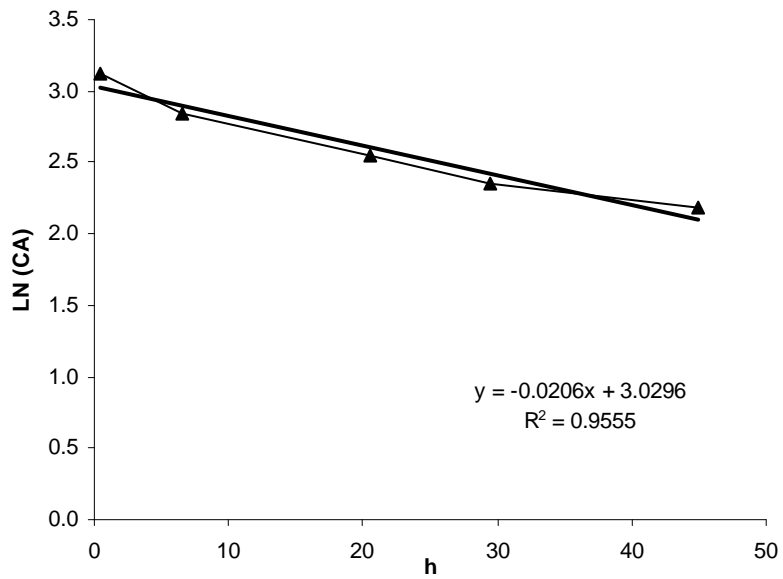
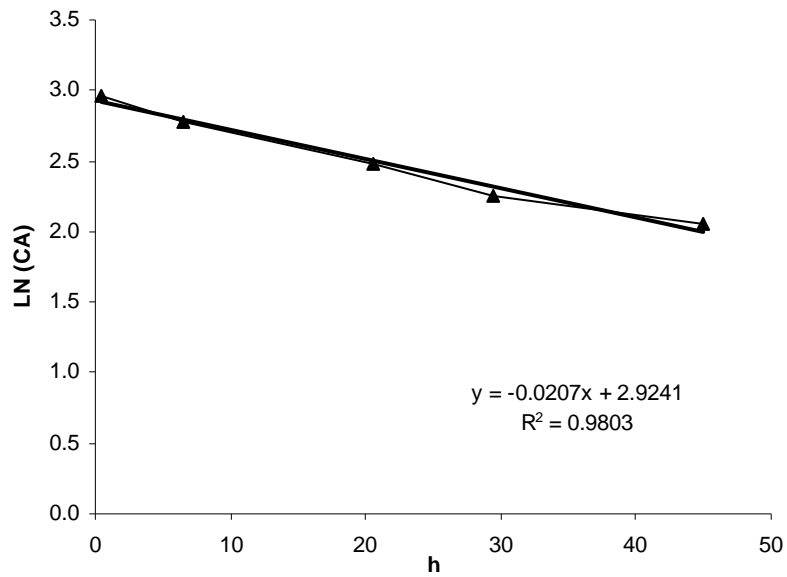


Figura AII.10 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio sin vitaminas del lodo 2



**Figura AII.11** Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio con vitaminas del lodo 2

**Tabla AII.5** Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidas de los datos del lodo 2

	<b>k (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Sin medio mineral	0.0231	0.9751
Aerobio	0.0199	0.9477
Anaerobio s/vitaminas	0.0206	0.9555
Anaerobio c/vitaminas	0.0207	0.9803

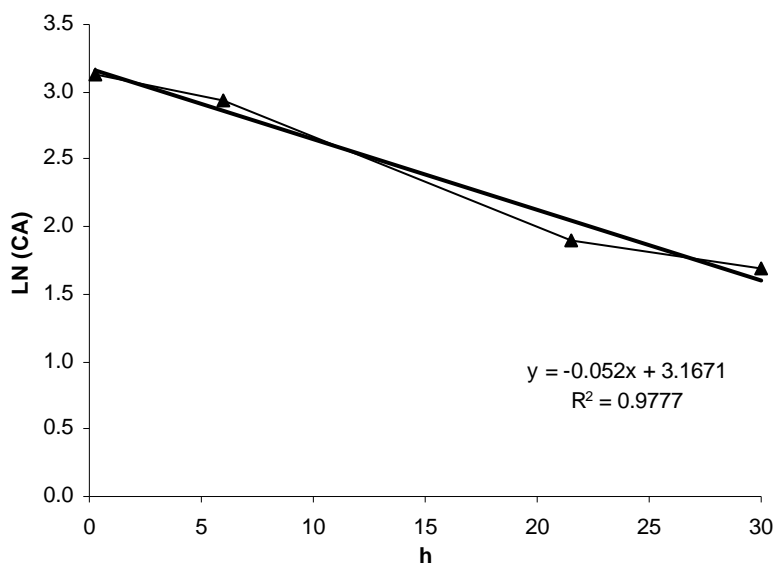


Figura AII.12 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos sin medio mineral del lodo 3

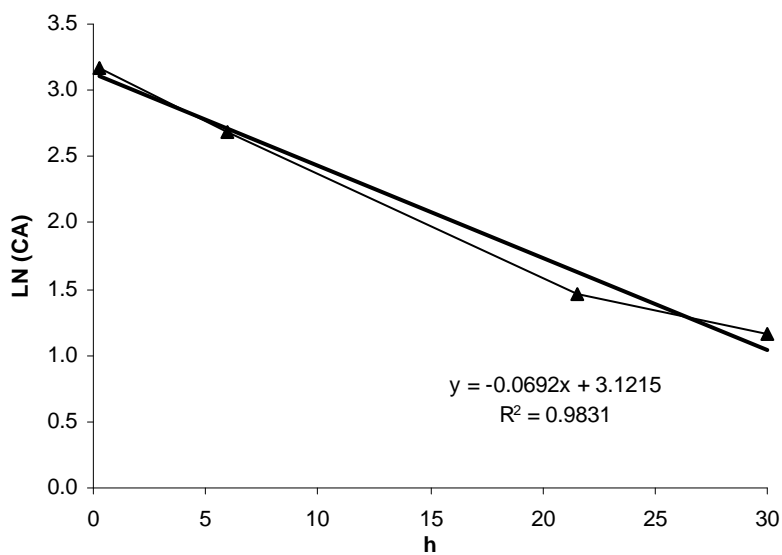
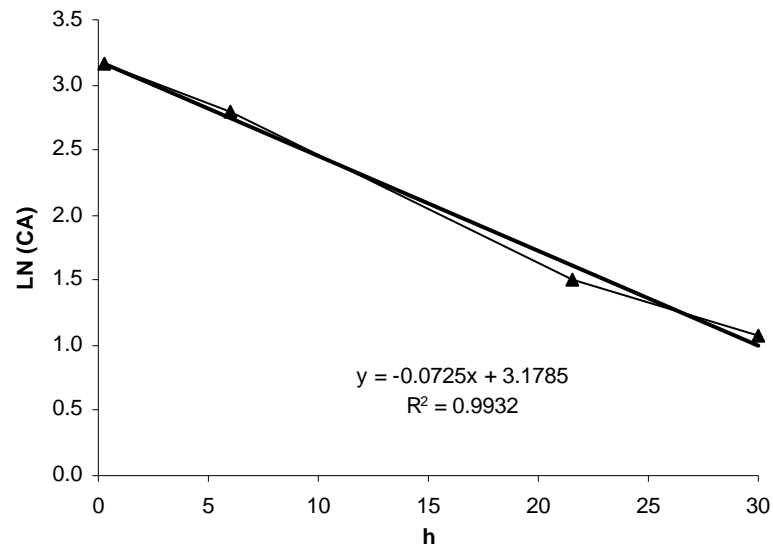


Figura AII.13 Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio sin vitaminas del lodo 3



**Figura AII.14** Aplicación del modelo cinético de primer orden a los datos del medio anaerobio con vitaminas del lodo 3

**Tabla AII.6** Constantes cinéticas (k) y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidas de los datos del lodo 3

	<b>k (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Sin medio mineral	0.0520	0.9777
Anaerobio s/vitaminas	0.0692	0.9831
Anaerobio c/vitaminas	0.0725	0.9932

### All.3 Pantallas del programa de control del reactor anaerobio/aerobio

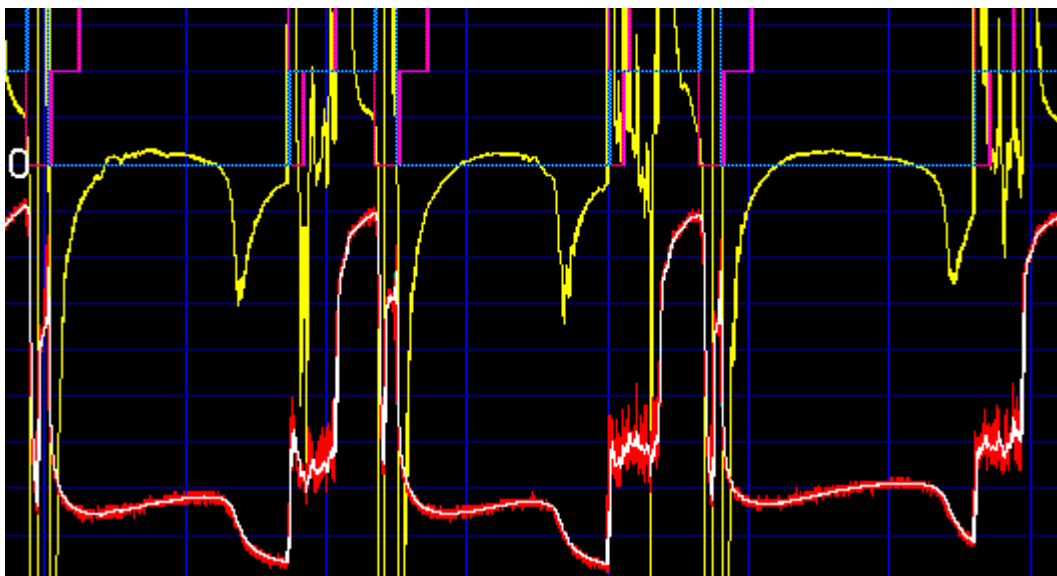


Figura All.15 Pantalla del reactor anaerobio/aerobio durante la degradación del PNF

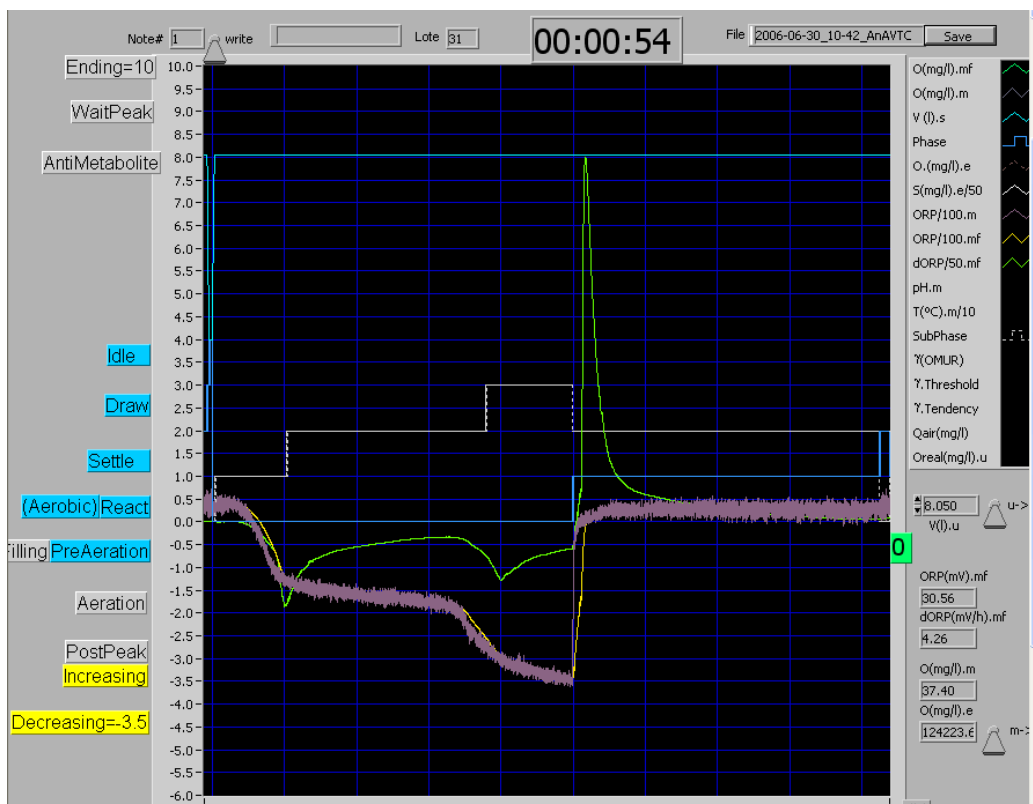


Figura All.16 Pantalla del reactor anaerobio/aerobio durante la degradación del NA7

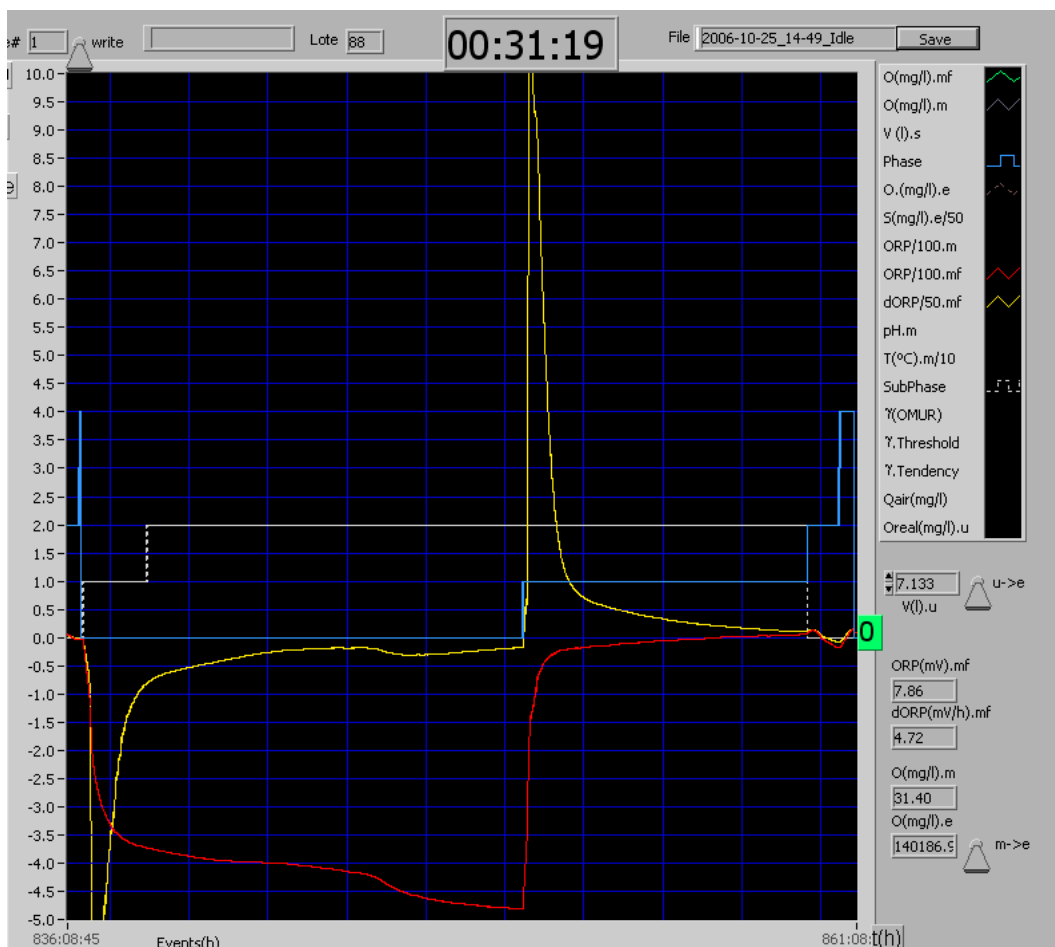


Figura AII.17 Pantalla del reactor anaerobio/aerobio durante la degradación del AA113



# REFERENCIAS

Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC) (2006) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. World health organization international agency for research on cancer. Lyon, France.

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 Microb. Technol.* **36**(5-6) 790-799

Association Française de Normalisation, AFNOR (1985). Evaluation en milieu aqueux de la biodégradabilité aérobie « ultime » des produits organiques solubles. Norme Française NFT 90-312

Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ). 2007. Estadísticas 2005 y 2006 de producción química anual.

Barnett, Michael W., Stenstrom Michael K., Andrews, John F. (1998) Dynamics and control of wastewater systems. Water Quality Management Library. Technomic Publishing Company. Vol.6 Segunda edición.

Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M. (2004) Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters. Chemosphere. **55** (1) 129-134

Betancur, J.M., Moreno, J.A., Buitrón, G. (2004) Event-driven control for treating toxicants in aerobic sequencing batch bioreactors. 9<sup>th</sup> International Symposium on Computer Applications in Biotechnology (CAB9). March 28-31. Nancy, France.

Betancur, J.M., Moreno, J.A., Moreno-Andrade, I., Buitrón, G. (2005) Control strategies for treating toxic wastewater using bioreactors. Conference of the International Federation of Automatic Control (IFAC). Julio 4-8, Praga, República checa.

Buitrón, G., Betancur, M., Moreno, G., Moreno, J. (2003a) Oxidation-reduction potencial as a control variable for the anaerobic stage during anaerobic-aerobic p-nitrophenol degradation. Biothechnol. Prog.2003, **19**, 1822-1827

Buitrón, G., Melgoza, R.M., Jiménez, L. (2003b) Pharmaceutical wastewater treatment using an anaerobic/aerobic sequencing batch biofilter. Journal of Environmental Science and Health. Part A- Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering. **38**(10) 2077-2088

Buitrón, G., Moreno-Andrade, I., Betancur, M.J., Moreno, J.A. (2004) Application of the event-driven time optimal control strategy for the degradation of inhibitory wastewater in a discontinuous bioreactor. Proceedings of 4<sup>th</sup> IWA World Water Congress, Marrakech. 19-24 Septiembre 2004. Paper ID: 28156

Buitrón, G., Razo-Flores, E., Meraz, M. Alatríste-Mongragón, F. (2006) Biological wastewater treatment systems. IWA Publishing. *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters*.

Cervantes, F.J., Enríquez, J.E., Galindo-Petató, E., Arvayo, H., Razo-Flores, E., Field, J.A. (2007) Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate –reducing conditions. *Chemosphere* **68** (6) 1082-1089

Christie, Robert M. (2001). *La química del color*. Acribia, S.A. Zaragoza (España). Traducción de “Colour Chemistry” (2001) edit. The Royal Society of Chemistry.

Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Bishop, P.L. (2002) Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm. *Chemosphere*. **46** (1) 11-19

Cruz, A., Buitrón, G. (2001) Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. *Wat. Sci. Technol.* **44**(4) 159-166

Dávila-Jiménez, M.M., Elizalde-González, M.P., Gutiérrez-González, A., Peláez-Cid, A.A. (2000) Electrochemical treatment of textile dyes and their analysis by high-performance liquid chromatography with diode array detection. *Journal of Chromatography A*, **889** (1-2) 253–259

Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., van Lier, J.B. (2007) Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bio. Tech.* 98 (12) 2369-2385

Drinan, Joanne E. (2001) *Water & Wastewater Treatment: A guide for the nonengineering professional*. Technomic Publishing Company, Inc. pp. 122

EPA. United States, Environmental Protection Agency. September 1997. Profile of the Textile Industry. EPA/310-R-97-009

EPA. United States, Environmental Protection Agency. September 1999. Folleto informativo de tecnología de aguas residuales: Reactores secuenciales por tandas. EPA 832-F-99-073

Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, 2002) *Dirección de Fomento de Tierras y Aguas, Agua y Cultivos.*

Foresti, E., Zaiat, M., Vallero, M. (2006) Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives and challenges. Environmental science and biotechnology. (2006) In press. Doi 10.1007/s11157-005-4630-9

Georgiou, D., Aivazidis, A., Hatiras, J., Gimouhopoulos, K. (2003) Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Wat. Res.* **37** (9) 2248-2250.

INEGI, (2004) Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Estadísticas del Agua en México, 2004. México, D.F.

Jiménez-Tovar, B. J. (2004). Empleo de un mediador redox (quinona) para catalizar la transformación anaerobia de colorantes azo. Tesis de maestría. Programa de maestría y doctorado en ingeniería ambiental. Universidad Autónoma de México (UNAM).

Khehra, M.S., Saini, H.S., Sharma D.K., Chadha, B.S. Chimmi, S.S. (2006) Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor. *Dyes and pigments.* **70** (1) 1-7

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA). Diario Oficial de la Federación 28 de enero de 1988. Última reforma publicada DOF 19 de junio de 2007.

Lourenço, N.D., Novais, J.M., Pinheiro, H.M. (2000) Reactive textile dye colour removal in a sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Technol.* **42**(5-6) 321-328

Lourenço, N.D., Novais, J.M., Pinheiro, H.M. (2001) Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *J. of Biotech.* **89** (2-3) 163-174

Luangdilok, W., Panswad, T. (2000) Effect of chemical structures of reactive dyes on color removal by anaerobic-aerobic process. *Wat. Sci. Technol.* **42** (3-4) 377-382

Manu, B., Chaudhari, S. (2002) Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bio. Tech.* **82** (3) 225-231

Martínez, K.M., Vargas, A. and Buitrón, G. (2005a) Using ORP as control variable in an anaerobic/aerobic SBR for p-nitrophenol biodegradation. 3<sup>rd</sup> IWA Saporó, Japón. 6-8 Junio, 2005. Memorias en CD.

Martínez, K.M., Vargas, A. and Buitrón, G. (2005b) Degradation of acid orange 7 by a controlled anaerobic/aerobic sequencing batch reactor. VIII Taller y Simposio Latinoamericano sobre digestión anaerobia, Punta del Este, Uruguay. Octubre, 2005, 304-309.

Martínez-Pérez, K.M. (2005c) Automatización y control de un proceso anaerobio-aerobio acoplado para la degradación de efluentes industriales. Tesis de maestría. Programa de maestría y doctorado en ingeniería ambiental. Universidad Autónoma de México (UNAM).

Melgoza R.M. and Buitrón, G. (2001) Degradation of p-nitrophenol in a batch biofilter under sequential anaerobic/aerobic environments. *Wat. Sci.Tech.* **44**(4) 151-157

Melgoza, R.M., Cruz, A., Buitrón, G. (2004) Anaerobic/aerobic treatment of colorants present in textile effluents. *Wat. Sci. Technol.* **50** (2) 149-155

Méndez-Paz, D., Omil, F., Lema, J.M. (2005) Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. *Enzyme and Microbial Technol.* **36** (2005) 264-272

Metcalf & Eddy. (2003) Wastewater Engineering. Treatment and Reuse. Cuarta edición. Editorial McGraw-Hill. pp. 720-733

Moreno, G., Buitrón, G., García, M., Moreno, J. (2005) Effect of co-substrate, biomass and sulfate concentration on the performance of a control strategy used to determine the anaerobic stage length of an anaerobic/aerobic SBR degrading p-nitrophenol. *Wat. Sci. Tech.* **52**(1-2), 441-447

Moreno, J., Buitrón, G. (2002) Optimización de un biorreactor aerobio para el tratamiento de aguas residuales industriales. *Computación y Sistemas. Revista Iberoamericana de Investigación. Número especial, diciembre* pp. 074-082

Nemerow, N.L. (1995). Zero Pollution for Industry. Waste Minimization Through Industrial Complexes. John Wiley & Sons, Inc. pp. 18, 140-149

Ong, S., Toorisaka, E., Hirata, M., Hano, T. (2008) Granular activated carbon-biofilm configured sequencing batch reactor treatment of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and pigments.* **76**(1) 142-146

Olsson, G., Nielsen M. K., Yuan, Z., Lynggaard-Jensen, A., Steyer, J. P. (2005) Instrumentation, control and automation in wastewater systems. Scientific and technical report No.15. IWA Publishing.

Panswad, T., Luangdilok, W. (2000). Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Wat. Res.* **34** (17), 4177-4184.

Panswad, T., Techovanich, A., Anotal, J. (2001) Comparison of dye wastewater treatment by normal and anoxic+anaerobic/aerobic SBR activated sludge processes. *Wat. Sci. Technol.* **43**(2) 355-362

Peralta-Hernández, J.M., Meas-Vong, Y., Rodríguez, F.J., Chapman, T.W., Maldonado, M.I., Godínez, L. A. (2008) Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating

dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. *Dye Pigm.* **76** (3) 656-662

Pinheiro, H.M., Touraud, E., Thomas, O. (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dye Pigm.* **61**(2) 121-139

PROFEPA, (2006) Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, Inspección Ambiental. Gobierno de México.

Sarasa, J., Roche, M.P., Ormand, M. P., Gimeno, E., Puig, A., Ovelleiro, J. L. (1998) Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Wat. Res.* **32** (9) 2721-2727

Schlegel, H.G., (1997). *Microbiología General*. Omega. 193-195

Shaw, C.B., Carliell, C.M., Wheatley, A.D. (2002) Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. *Wat. Res.* **36**(8) 1993-2001

Sincero, A. P., Sincero, G. A. (2003). *Physical-Chemical Treatment of water and wastewater*. CRC PRESS. 3-9, 125-129

Sirianuntapiboon, S., Chairattanawan, K., Jungphongsukpanich, S. (2006). Some properties of a sequencing batch reactor system for removal of vat dyes. *Bioresource Tech.* **97**(10) 1243-1252

Sponza, D.T., Işik, M. (2002) Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. *Enzyme and Microbial Technol.* **31** (1-2) 102-110

Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M-L., Strehaiano, P. (2004) Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chemical Engineering Journal.* **99** (2) 169-176

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992) American Public Health Association (APHA), AWWA, WPCF. In: Greenberg, A.E., Trusell, R.R., Clesceri, A.E. 17th ed. American Public Health Association, Washington, DC.

Van der Zee, F. P. Villaverde, S., (2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes- A short review of bioreactor studies. *Wat. Res* **39**(8) 1425-1440.

Vargas, A. Buitrón, G. (2005a) On-line concentration measurements in wastewater using nonlinear deconvolution and partial least squares of spectrophotometric data. International Congress of Automation (ICA), Korea

Vargas, A., Martínez, K., Buitrón, G. (2005b) Automation and control of anaerobic-aerobic sequencing batch reactor using the ORP signal for toxic wastewater treatment. *Memorias del congreso del AMCA*.

Vargas, A., González, D., Estival, A., Buitrón, G. (2006) Comparison of two types of inocula during acclimation and stable operation for nitrophenol biodegradation in an anaerobic-aerobic SBR. *Wat. Sci. Technol.* **54** (10) 39-45

Vashi, A.N., Kantawala, D. (2006) Anaerobic treatment of sewage by UASB reactor: a pilot-scale study. IWA World Water Congress. Beijing, China. *Memorias en CD*, archivo 594652

## **NORMATIVIDAD**

NOM-CCA-014-ECOL/1993

NOM-052-SEMARNAT-1993



---

Artículo internacional. Autores: A. Vargas, D. González, A. Estival, G. Buitrón  
“Comparison of two types of sludge during acclimation and stable operation for nitrophenol biodegradation in an anaerobic-aerobic SBR”, (2006) **Water Science & Technology**, Vol.54 No.10 pp. 39-45.

---

Presentación de los resultados en el IWA Young Water Professionals Programme, 3<sup>rd</sup> Young Researchers Conference, que se llevó a cabo en la Universidad Tecnológica de Nanyang, Singapur los días 24-26 mayo de 2006, con el título “Automation of an anaerobic/aerobic SBR for toxic wastewater treatment using ORP”, siendo los mismos autores que el artículo anterior.

---

Presentación de los resultados del trabajo realizado sobre la comparación de los inóculos en el Congreso Nacional de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, S.A. llevado a cabo los días 24-26 de mayo del año 2006 en la Ciudad de Guadalajara, Jalisco; el trabajo técnico se envió con el título “Selección del inóculo adecuado para la degradación de compuestos tóxicos en un reactor anaerobio/aerobio”, con los autores antes mencionados.

---

Presentación del trabajo “*Aerobic biodegradation of orange acid 7 in a sequencing batch reactor*” en el congreso de DECHEMA, “5th IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants / Hazardous Substances in Water” que se llevó a cabo en la ciudad de Frankfurt, Alemania en junio de 2007. Autores: Dafne González, Germán Buitrón.

---

Presentación del trabajo “Biodegradación aerobia del naranja ácido 7 en un reactor discontinuo secuencial” en el XII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería en la ciudad de Morelia, Michoacán en junio, 2007. Autores: Dafne González Alcaraz, Germán Buitrón.

---

---