



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**Programa de Maestría y Doctorado  
En Ingeniería**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

Evaluación de un bioreactor de lecho orgánico y  
membrana sumergida  
que trata agua residual textil con colorantes azo

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

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

PRESENTA:

**IQI. NOÉ TREJO VELA**

**DIRIGIDA POR: DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA**



MÉXICO D.F.

2012

**JURADO ASIGNADO:**

<b>Presidente:</b>	DR. PEDRO MARTÍNEZ PEREDA
<b>Secretario:</b>	DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
<b>Vocal:</b>	DR. GERMÁN CUEVAS RODRÍGUEZ
<b>Primer suplente:</b>	DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA
<b>Segundo suplente:</b>	DR. IVÁN MORENO ANDRADE

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE INGENIERÍA, CAMPUS UNAM

TUTOR

DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA

---

**FIRMA**

---

## AGRADECIMIENTOS

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

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

Al Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga, por todos sus consejos y apoyo incondicional brindado durante la realización del presente trabajo, por darme la fortaleza para afrontar las adversidades, por confiar en mí y sobre todo por brindarme su amistad, que ha hecho de mí un mejor profesionista y una mejor persona.

Al Dr. Germán Cuevas Rodríguez, por el apoyo brindado durante todo el proyecto.

A los integrantes del H. jurado:

Dr. Pedro Martínez Pereda  
Dra. Petia Mijaylova Nacheva  
Dr. Iván Moreno Andrade

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

---

## Dedicatoria Tesis

### **A mi madre Martha.**

Por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido pilares importantes, que me han ayudado a ser cada día una mejor persona.

### **A mi padre Raúl.**

Por nunca cortarme las alas y dejarme perseguir mis sueños, por más locos que parecieran. Hoy gracias a tu apoyo he logrado alcanzar mis objetivos.

### **A mi madre Rebeca**

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

### **A mi hermano Richard**

Por siempre estar ahí dándome muestras de amor fraternal. No me queda más que agradecerte por ser mi punto de referencia, mi pilar, mi apoyo, mi hermano del alma. Pero sobre todo gracias por permitirme ser parte de tu vida.

### **A la familia Figueroa Botello**

Por todo el apoyo brindado en mi estadía en Cuernavaca. Sobre todo a Emanuel, por ser un gran amigo y por comprender mis locuras.

### **Daniel**

Pareciera que fuera ayer, cuando vivimos tantas cosas en la universidad. Hoy por fin somos Maestros. Gracias por tu apoyo, comprensión, cariño y amor.

### **A José Angel**

Por enseñarme a nunca darme por vencido. Ahora una nueva etapa comienza para nosotros hermano.

### **A mis hermanos**

A Lot por ser el ejemplo de un hermano mayor y de quien aprendí aciertos y de momentos difíciles; a Judith y a Mónica, por participar directa o indirectamente en la elaboración de esta tesis. ¡Gracias a ustedes!

### **A mis sobrinas**

Yoko y Martha, espero vean en mi un ejemplo a seguir.

### **A Marco**

Por haber encontrado en ti a un amigo, por todo el apoyo brindado para poder alcanzar mi sueño. Sin duda esta relación creada durante la maestría perdurara por siempre.

A todos mis amigos Rodrigo, Jessica, Roxana, Omar, Juan Luis, Catalina, Alejandro, Sergio, Liliana, Edson, Albert, Tania, Cristina, Ernesto, Memo, Juventino, Alma y Marco, por compartir los buenos y malos momentos.

Todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto. Ustedes saben quiénes son.

---

## INDICE DE CONTENIDO

Glosario	10
Resumen	11
Abstract	12
1. Introducción	13
2. Justificación	15
3. Objetivo general	16
3.1 Objetivos específicos.....	16
3.2 Alcances.....	16
4. Estado del arte	17
4.1 Colorantes.....	17
4.1.1 Colorantes azo .....	19
4.2 Industria textil.....	20
4.3 Toxicidad de los colorantes y sus subproductos.....	22
4.4 Tratabilidad de las aguas residuales de la industria textil .....	25
4.5 Tecnologías de remoción de colorantes.....	26
4.5.1 Tratamiento por procesos físico – químicos.....	26
4.5.2 Tratamiento por procesos biológicos.....	32
4.5.3 Tratamiento por sistema combinados .....	46
5. Metodología	49
5.1 Proceso fotocatalítico .....	50
5.1.1 Preparación y acondicionamiento del agua sintética.....	50
5.1.2 Fotoreactor.....	53
5.1.3 Evaluación de operación del fotoreactor .....	54
5.2 Proceso de biofiltración.....	54
5.2.1 Obtención de material orgánico.....	54
5.2.2 Preparación del material de empaque orgánico.....	54
5.2.3 Arranque de un biofiltro para producción de biomasa aclimatada .....	54
5.2.4 Alimentación .....	55
5.3 Diseño del bioreactor con membranas (BRM) híbrido .....	57
5.4 Selección de membrana .....	58
5.4.1 Pruebas del módulo de membrana.....	59
5.3.2 Parámetros hidráulicos .....	62

---

5.5 Acoplamiento del sistema de biofiltración – membrana .....	63
5.6 Evaluación del desempeño del BRM híbrido .....	64
6. Resultados	66
6.1 Proceso fotocatalítico .....	66
6.1.1 Remoción de color en el fotoreactor ( $t = 2.5 \text{ h}$ , $0.89 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ) .....	66
6.1.2 Remoción de colorante y generación de aminas en el fotoreactor ( $t = 3.5 \text{ h}$ , $0.89 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ).....	67
6.2 Caracterización del material del lecho filtrante .....	68
6.3 Aclimatación de la biomasa.....	71
6.3.1 Evaluación de la aclimatación de la biomasa en términos de aminas aromáticas totales .....	71
6.3.2 Evaluación de la aclimatación de la biomasa en términos de $\text{DBO}_5$ .....	72
6.3.3 Evaluación de la aclimatación de la biomasa en términos de DQO .....	73
6.4 Pruebas hidráulicas en el módulo de membranas.....	75
6.5 Resultados de la evaluación de desempeño del BRM híbrido.....	82
6.5.1 Evaluación de la primera carga hidráulica superficial ( $0.063 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ).....	82
6.5.1.1 Proceso de fotólisis de peróxido.....	82
6.5.1.2 Módulo de biofiltración .....	85
6.5.1.2 Módulo de membranas .....	91
6.5.2 Evaluación de la segunda carga hidráulica superficial ( $0.158 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ) .....	98
6.5.2.1 Módulo de biofiltración .....	98
6.5.1.2 Módulo de membranas .....	103
6.6 Evaluación comportamiento hidráulico del módulo de membranas. ....	109
6.7 Evaluación del color en el BRM híbrido .....	112
6.8 Toxicidad.....	113
6.9 Genotoxicidad.....	114
7. Conclusiones	116
8. Recomendaciones	117
9. Referencias	119

---

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Grupos cromóforos y sustituyentes auxocromos de colorantes azo y antraquinonas (Dos Santos <i>et al.</i> , 2007).....	17
<b>Figura 1.2.</b> Diagrama de flujo de un proceso textil típico (EPA, 1997).....	20
<b>Figura 1.3.</b> Producción anual de la industria de colorantes y pigmentos (INEGI, 2000)....	22
<b>Figura 1.4.</b> Comparación de tamaños de componentes encontrados en aguas residuales y rangos de operación para tecnologías con membranas (Metcalf y Eddy, 2003). ....	27
<b>Figura 1.5.</b> Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Domènech <i>et al.</i> , 2001). .....	31
<b>Figura 1.6.</b> Resumen de las dos etapas de la glucólisis. ....	36
<b>Figura 1.7.</b> Panorama general de las rutas de degradación de los colorantes azo y las aminas aromáticas durante el tratamiento anaerobio – aerobio (van der Zee y Villaverde, 2005).....	37
<b>Figura 1.8.</b> Representación esquemática de la sección transversal de una película biológica en un filtro percolador (Metcalf y Eddy, 2003).....	41
<b>Figura 1.9.</b> Efecto de la dosificación de la carga hidráulica en el lecho filtrante: (a) 1 dosis/día, (b) 4 dosis/día y (c) 24 dosis/día (Metcalf y Eddy, 2003). ....	42
<b>Figura 1.10.</b> Metodología general de desarrollo del proceso de arranque, operación, diseño y acoplamiento del sistema biofiltro con empaque de material orgánico-membranas. ....	50
<b>Figura 2.11.</b> Estructura química del colorante amarillo triactive DF-RL.....	51
<b>Figura 2.12.</b> Grupos funcionales base para el colorante rojo triactive DF-4BL.....	52
<b>Figura 2.13.</b> Estructura química del colorante rojo triactive DF-4BL. ....	52
<b>Figura 2.14.</b> Fotoreactor de radiación ultravioleta. ....	53
<b>Figura 2.15.</b> Biofiltro empacado con material de empaque orgánico.....	55
<b>Figura 2.16.</b> Prototipo de filtración tipo BRM híbrido.....	57
<b>Figura 2.17.</b> Instalación de las membranas en el módulo y montaje del módulo de membranas en el reactor de membranas. ....	59
<b>Figura 2.18.</b> Dimensiones del módulo de membranas. ....	59
<b>Figura 2.19.</b> Bioreactor con membrana híbrido.....	61
<b>Figura 2.20.</b> Prototipo BRM híbrido, construido. ....	61
<b>Figura 3.21.</b> Fracción remanente del color en las 10 corridas experimentales a dosis óptima de peróxido de hidrógeno. ....	67
<b>Figura 3.22.</b> Comportamiento de la generación de aminas aromáticas totales (●) y remoción de color (□). ....	68
<b>Figura 3.23.</b> Trituración del material orgánico de empaque de biofiltro. A, B, C y D muestran el proceso de trituración realizado en el centro de composteo de la UAEM. ....	68
<b>Figura 3.24.</b> Tamizado del material orgánico. En la figura A y B ilustran el proceso de tamizado del ficus. C) muestra las tres granulometrías obtenidas después del tamizado. D) es la fotografía del tamaño de partícula a utilizar.....	69
<b>Figura 3.25.</b> Tamaño de partícula de lecho filtrante.....	69
<b>Figura 3.26.</b> Distribución de tamaños de astillas. Para su tres dimensiones: A (lado a $X = 6.63$ mm); B (lado b $X = 4.05$ mm) y C (altura $X = 41.5$ mm). ....	70
<b>Figura 3.27.</b> Comportamiento de las aminas aromáticas totales. Influyente biofiltro (■) y efluente biofiltro (▲).....	71

<b>Figura 3.28.</b> Evolución de los flujos de permeado con respecto al tiempo en el modulo comercial de membrana usando agua desionizada. ....	76
<b>Figura 3.29.</b> Relación entre el flux, PTM y $R_T$ en las pruebas con agua desionizada. ....	77
<b>Figura 3.30.</b> Determinación del flujo crítico y sub-crítico en la membrana, utilizando agua efluente del proceso de biofiltración. ....	78
<b>Figura 3.31.</b> Comportamiento de la resistencia en la determinación de las condiciones críticas y sub-críticas. ....	80
<b>Figura 3.32.</b> Comportamiento de la permeabilidad de las membranas trabajando bajo diferentes presiones transmembranales. ....	81
<b>Figura 3.33.</b> Evolución de los flujos de permeado con respecto al tiempo. ....	82
<b>Figura 3.34.</b> Comportamiento de la concentración del colorante en el módulo de fotólisis. IF= Influyente fotólisis; EF= Efluente fotólisis. ....	83
<b>Figura 3.35.</b> Espectros de absorbancia del rojo brillante antes y después del proceso de fotólisis. Realizados a diferentes días de operación: A (0 días); B (45 días); C (91 días). IF= Influyente fotólisis; EF= Efluente fotólisis. ....	84
<b>Figura 3.36.</b> Espectros de absorbancia del efluente del fotoreactor y el influente del biofiltro. Realizados a diferentes días de operación: (A) 0 días; (B) 45 días y (C) 91 días. EF= Efluente fotólisis. ....	85
<b>Figura 3.37.</b> Variación de la concentración de colorante en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro. ....	86
<b>Figura 3.38.</b> Concentración de las aminas aromáticas totales en el módulo de biofiltración aplicando la carga de $3.3 \text{ g AAT.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ . IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro. ..	86
<b>Figura 3.39.</b> Variación de la $\text{DBO}_5$ en el influente y efluente en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro. ....	87
<b>Figura 3.40.</b> Valores de DQO total en el influente y efluente al sistema BRM híbrido. IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro. ....	88
<b>Figura 3.41.</b> Espectros de absorbancia del influente y el efluente del biofiltro. Realizados a diferentes días de operación: A (3 días); B (15 días); C (29 días) y D (40 días). ....	89
<b>Figura 3.42.</b> Carbón orgánico total (COT) en el módulo de biofiltración. ....	90
<b>Figura 3.43.</b> Variación de la conductividad en el módulo de biofiltración. ....	90
<b>Figura 3.44.</b> Comportamiento del colorante entre el EB y CM. ....	91
<b>Figura 3.45.</b> Comportamiento del color en el módulo de membranas. ....	92
<b>Figura 3.46.</b> Comportamiento de las aminas aromáticas en el módulo de membranas. Dividido por puntos de muestreo: A (EB-CM) y B (CM-PM). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana. ....	93
<b>Figura 3.48.</b> Comportamiento de la DQO en el módulo de membranas. Dividido por puntos de muestreo: A (EB-CM) y B (CM-PM). ....	93
<b>Figura 3.49.</b> Espectros de absorbancia del efluente del biofiltro y concentrado de membrana, realizados a diferentes días de operación: A (3 días); B (15 días); C (29 días); D (31 días) y E (40 días). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana. ....	96
<b>Figura 3.50.</b> Espectros de absorbancia del concentrado y permeado de membrana realizados a diferentes días de operación: A (3 días); B (17 días); C (24 días) y D (43 días). ....	96
<b>Figura 3.51.</b> Comportamiento del COT en el módulo de membranas. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana. ....	97
<b>Figura 3.52.</b> Comportamiento de la conductividad en el módulo de membranas. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana. ....	98



---

<b>Figura 3.53.</b> Comportamiento del colorante en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; Efluente biofiltro .....	99
<b>Figura 3.54.</b> Comportamiento de las AAT en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EB= Efluente biofiltro .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.56.</b> Variación de la DQO en el BRM híbrido. IB= Influyente biofiltro; EB=Efluente biofiltro. ....	100
<b>Figura 3.57.</b> Espectros de absorbancia del influente y el efluente del biofiltro realizadas a diferentes días de operación: A (57 días); B (73 días); C (85 días) y D (91 días). IB= Influyente biofiltro; EB= Efluente biofiltro .....	101
<b>Figura 3.58.</b> Comportamiento del COT en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EB= Efluente biofiltro .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.59.</b> Comportamiento de la conductividad en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EB= Efluente biofiltro.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.60.</b> Comportamiento del colorante en el EB y CM. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.61.</b> Comportamiento del colorante en el módulo de membranas. CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.62.</b> Comportamiento de las aminas aromáticas en el módulo de membranas. Dividido por puntos de muestreo: A (EB – CM) y B (CM – PM). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana. ....	104
<b>Figura 3.64.</b> Comportamiento de la DQO en el módulo de membranas. Dividido por puntos de muestreo: A (EB-CM) y B (CM-PM). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana. ....	105
<b>Figura 3.65.</b> Espectros de absorbancia del efluente del biofiltro y concentrado de membrana, realizados a diferentes días de operación: A (57 días); B (66 días); C (78 días) y D (91 días). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana. ...	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.66.</b> Espectros de absorbancia del concentrado y permeado de membrana realizados a diferentes días de operación: A (55 días); B (71 días); C (84 días) y D (91 días). CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.....	107
<b>Figura 3.67.</b> Comportamiento de la COT en el módulo de membranas. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana. .	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.68.</b> Comportamiento de la conductividad eléctrica en el módulo de membranas. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana. .	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.69.</b> Comportamiento hidráulico de la membrana durante la etapa experimental de BRM híbrido.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.70.</b> Evolución de la resistencia en el BRM híbrido.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 3.71.</b> Evolución de la permeabilidad de la membrana con respecto al tiempo. ....	112

---

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Tipos de colorantes y su aplicación (O'Neill <i>et al.</i> , 1999a). .....	18
<b>Tabla 1.2.</b> Grado de fijación estimado para diferentes combinaciones de colorantes fibra y pérdidas para el efluente (O'Neill <i>et al.</i> , 1999a). .....	21
<b>Tabla 1.3.</b> Toxicidad biológica de los colorantes azo medidas con la prueba flash de la bacteria luminiscente ( <i>Vibrio fischeri</i> ) y prueba de inhibición de crecimiento algal ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ) (Novotný <i>et al.</i> , 2006). .....	23
<b>Tabla 1.4.</b> Efectos mutagénicos de los colorantes determinado con la prueba de AMES (Novotný <i>et al.</i> , 2006). .....	24
<b>Tabla 1.5.</b> Prueba $Ec_{50}$ con diferentes aminas aromáticas A: anilina; 3,4-CMA: 3-Cloro-4-metilamina; 3,4-DCA: 3,4 Dicloroanilina; 3-CA: 4-Cloroanilina; 2,4-DCA: 2,4-dicloroanilina (Urrestarazu <i>et al.</i> , 2002). .....	25
<b>Tabla 1.6.</b> Resumen de descargas potenciales emitidas durante la fabricación de textiles (EPA, 1996). .....	26
<b>Tabla 1.7.</b> Tratamiento mediante procesos de membranas (Marmagne y Coste, 1996). .....	29
<b>Tabla 1.8.</b> Tratamiento con carbón activado (Marmagne y Coste, 1996). .....	29
<b>Tabla 1.9.</b> Tratamiento con coagulación – floculación (Marmagne y Coste, 1996). .....	30
<b>Tabla 1.10.</b> Datos sobre diversas células de hongos vivos capaces de llevar a cabo la decoloración de los colorantes azo (Fu y Viraraghavan 2001). .....	33
<b>Tabla 1.11.</b> Datos sobre diversas células de hongos muertos capaces de llevar a cabo la decoloración de los colorantes azo (Fu y Viraraghavan 2001). .....	34
<b>Tabla 1.12.</b> Sistema secuencial anaerobio aerobio para tratar contaminantes azo en agua residual (van der Zee y Villaverde, 2005). .....	39
<b>Tabla 2.13.</b> Composición y concentración de los colorantes utilizados para la preparación del agua sintética. ....	51
<b>Tabla 2.14.</b> Cronograma de alimentación mezcla efluente fotólisis más agua residual municipal. ....	56
<b>Tabla 2.15.</b> Propiedades físicas de las membranas. ....	58
<b>Tabla 2.16.</b> Propiedades físicas de las membranas de acuerdo con el proveedor. ....	60
<b>Tabla 2.17.</b> Técnica a utilizar para cada parámetro de respuesta. ....	65
<b>Tabla 3.18.</b> Eficiencia de remoción de colorante. ....	66
<b>Tabla 3.19.</b> Determinación de $DBO_5$ en el proceso de aclimatación. ....	73
<b>Tabla 3.20.</b> Concentraciones de DQO en el proceso de aclimatación. ....	74
<b>Tabla 3.21.</b> Problemas asociados en la medición de los parámetros hidráulicos y acciones realizadas para su solución. ....	75
<b>Tabla 3.22.</b> Prueba con agua residual municipal. ....	76
<b>Tabla 3.23.</b> Evolución del la remoción del colorante en el proceso experimental. ....	113
<b>Tabla 3.24.</b> Toxicidad en cada etapa de tratamiento. ....	114
<b>Tabla 3.25.</b> Genotoxicidad en cada etapa de tratamiento. ....	115

---

## Glosario

AAT: Aminas aromáticas totales  
ARM: Agua residual municipal  
BRM: Bioreactor con membrana  
CHS: Carga hidráulica superficial  
CM: Concentrado membrana  
DBO<sub>5</sub>: Demanda biológica de oxígeno  
DQO: Demanda química de oxígeno  
EB: Efluente biofiltro  
EF: Efluente fotólisis  
IB: Influyente biofiltro  
IF: Influyente fotólisis  
J: flux  
K: Permeabilidad  
PM: Permeado membrana  
PTM: Presión transmembrana  
R<sub>T</sub>: Resistencia total  
TCPM: Tamaño de corte de peso molecular

---

## Resumen

Los colorantes azo pueden producir aminas aromáticas carcinogénicas en su proceso de degradación, por ello es importante que los sistemas de tratamiento contemplen la degradación de estos productos intermediarios. Para la remoción de colorantes se han aplicado diversas tecnologías como los son: 1) Procesos físico – químicos, 2) Procesos biológicos y 3) Procesos combinados. Sin embargo, existe un número limitado de investigaciones que profundizan en el tratamiento de aguas residuales textiles que además de colorantes contienen aditivos; siendo muy importante tomar en cuenta dichos aditivos ya que se ha visto que el problema se agudiza cuando éstos se encuentran presentes. Algunos estudios han utilizando sistemas combinados empleando las ventajas de cada uno de los diferentes procesos. El objetivo del presente trabajo fue desarrollar y evaluar un sistema de bio-reactor con membrana (BRM) híbrido para tratar un agua residual constituida de colorantes (amarillo y rojo triactive) y sales (cloruro de sodio, carbonato de sodio y hexametanosulfato de sodio) utilizados en la industria textil.

Se propuso un tren de tratamiento, compuesto de un proceso fotocatalítico (fotólisis de peróxido) como pretratamiento, seguido del BRM híbrido, constituido por un biofiltro con material de empaque orgánico acoplado a una membrana de ultrafiltración. La cama filtrante del módulo de biofiltración fue inoculada con una biomasa aclimatada a la degradación de aminas aromáticas. El sistema se evaluó aplicando dos cargas hidráulicas superficiales (CHS) de  $0.063 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  y  $0.158 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  correspondientes a 2 cargas de aminas aromáticas totales (AAT):  $3.3 \text{ g AAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  y  $8.3 \text{ g AAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . Los resultados demostraron alta eficiencia en la remoción de la mezcla de colorantes rojo triactive y amarillo triactive. En el pretratamiento se obtuvo una remoción cercana al 80% del colorante. Posteriormente con la CHS de  $0.158 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  la eficiencia de remoción en el módulo de biofiltración aumento a 94% y después del proceso de ultrafiltración la eficiencia global aumento a 97%. Con una carga de  $8.3 \text{ g AAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  el sistema alcanzó una eficiencia de remoción de 93% de AAT en el compartimento de biofiltración y en el compartimento de membranas se alcanzó una eficiencia global de 94%, con esta carga también se logró la remoción de la toxicidad medida por *Pseudokirchneriella subcapitata*, en 99% para cada una de las etapas experimentales. Con la biotransformación de los subproductos de las AAT efectuado en el BRM híbrido se logró remover el 100% del efecto promutagénico que presentaban las aminas aromáticas, evaluado con las cepas TA98 y TA100 del microorganismo *Salmonella typhimorium*. Se presentó en el módulo de filtración una eficiencia de remoción de la conductividad de hasta 19% contrario a lo que se esperaba, debido a la presencia de sales, iones de  $\text{Na}^+$  que percolan del módulo de biofiltración junto con los ácidos húmicos lo que favorece la formación de complejos metal-húmicos de mayor tamaño que el tamaño de corte de peso molecular de los poros de la membrana por lo que son retenidos. Se determinó que la presión transmembrana (PTM) crítica fue de 46 KPa. Al operar el sistema en continuo por 90 días la PTM se incremento de 16 KPa hasta 42.56 KPa, presentándose a esta presión las mejores eficiencias de remoción de color, AAT,  $\text{DBO}_5$ , DQO, espectros, COT, conductividad eléctrica y toxicidad. Se determinó que el ensuciamiento en el módulo de membranas mejoró la calidad del permeado.

El BRM híbrido tuvo la función de retener los contaminantes fácilmente degradables y los tóxicos, la biopelícula realizó la biotransformación (mineralización) de estos y la membrana

---

llevó a cabo la retención de los ácidos húmicos, los residuos de material orgánico y de la biomasa presentes en el efluente del biofiltro.

## Abstract

The azo dyes can produce carcinogenic aromatic amines in their degradation process, therefore it is important that treatment systems contemplate the degradation of these intermediates. Quite technologies have been applied for dyes removal, for example: 1) physical - chemical processes, 2) biological processes and 3) combined processes. However, there are a limited number of researches that not only take in account the dye degradation but also the additives used in textile industry. Some of them have using combined systems exploiting the advantages of each different process. The objective of this work was to develop and evaluate a hybrid membrane bioreactor (hybrid MBR), for the treatment of wastewater constituted of dyes (red-yellow triactive) and additives (NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) used in the textile industry.

It was proposed a treatment train, compound of a photocatalytic process (peroxide photolysis) as pretreatment, followed by hybrid MBR, constituted by a biofiltration system packed with organic material coupled to an ultrafiltration membrane. The filter bed of the biofiltration module was inoculated with an acclimated biomass to degradation of aromatic amines. The hybrid MBR performance was evaluated using two surface hydraulic loads (SHL): 0.063 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> and 0.158 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> corresponding to the follow total aromatic amines loads: 3.3 g TAA.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> and 8.3 g TAA.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. The results show high removal efficiency for the mixture of the dyes red and yellow triactive. In the pretreatment was achieved a removal efficiency close to 80% of the dye. Applying a SHL of 0.158 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> the removal efficiency in the biofiltration module increase to 94% and after ultrafiltration processes the global efficiency increase to 97%. With a load of 8.3 g TAA.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> the system achieved a removal efficiency of 93% of TAA in the biofiltration compartment and in the membrane compartment was achieved a global efficiency of 94%. Therefore, toxicity removal of 99% was achieved measured with *Pseudokirchneriella subcapitata*, for each experimental stage. The biotransformation of the TAA byproducts in the hybrid MBR permitted achieved a removal efficiency of 100% of the promutagenic effect, evaluated with the bacterium *Salmonella typhimurium*. In the filtration compartment took place a conductivity removal efficiency of 19%. According to previous work this could be explain because some kind of salts, specifically Na<sup>+</sup> ions, can be bounded with humic acids, favoring the formation of metal-humic complex wich are larger molecules than the size molecular weight cut off of the membrane pores, so they are retained. The critical transmembrane pressure (TMP) was reached at 45 kPa. Operating the system in continuous for 90 days the TMP was increased from 16 kPa to 42.6 kPa. At this TMP the filtration system achieved the best removal efficiencies of colorant, TAA, BOD<sub>5</sub>, COD, absorbance spectra, TOC, electrical conductivity and toxicity. It was determine that the fouling process of the membrane improved the permeate quality.

In summary the hybrid MBR retained easily degradable and toxic pollutants; the biofilm performed their biotransformation (mineralization) and the membrane performed the retention of the humic acids, residues of organic material and the biomass getting out in the biofilter effluent.

---

## 1. Introducción

Los colorantes y pigmentos son sustancias orgánicas, que exhiben color debido a su capacidad para absorber luz de la región visible del espectro desde longitudes de onda de 4000 a 8000 Å (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2011).

Los colorantes azo, representan el 70% de la totalidad de colorantes utilizados en el mundo (Tantak y Chaudhari, 2006). Los colorantes azo son compuestos químicos xenobióticos, que se caracterizan por la presencia en su estructura molecular del grupo cromóforo azo, constituido por dos átomos de nitrógeno unidos mediante un doble enlace (-N=N-) (Muruganandham y Swaminathan, 2004).

En la industria textil se consumen dos tercios de la producción de colorantes azo, la cual fue estimada en 1,400,000 toneladas en el año 2006 (Mahmoodi y Arami, 2006), materia prima que es utilizada para el proceso de teñido. Se estima que el 15% de la producción mundial total de colorantes se pierde durante el proceso de teñido, el cual se desecha en los efluentes (Maljaei, 2009).

Por lo tanto, una de las características de las aguas residuales textiles es su alto contenido de colorantes. Algunos efectos negativos observados por los vertimientos de aguas residuales con alto contenido de colorantes son: 1) inhibición de la fotosíntesis de plantas presentes en los cuerpos de agua receptores. 2) acumulación del colorante en el ambiente, lo cual representa un serio problema de salud debido a que muchos de ellos generan subproductos que pueden ser carcinogénicos, mutagénicos o bien pueden ocasionar reacciones alérgicas (Chung y Cerniglia, 1992; Chung y Stevens, 1993).

La toxicidad de los colorantes es una propiedad de gran importancia debido a que aproximadamente 130 de 3,200 colorantes azo pueden producir aminas aromáticas carcinogénicas (Sponza y Isik, 2005a). Estas aminas aromáticas tóxicas han sido incluidas en el listado alemán que reporta las concentraciones máximas permisibles en el lugar de trabajo de compuestos tóxicos (MAK por sus siglas en alemán), dentro de los grupos más tóxicos: por ejemplo la bencidina esta dentro del grupo MAK III aminas A1, considerado tóxico para los humanos; y la *o*-toluidina se clasifica dentro del grupo MAK III aminas A2. Por lo cual varios países de la comunidad europea incluido Alemania han prohibido el uso de aminas MAK en productos textiles (Sponza y Isik, 2005b).

La remoción del color presente en los efluentes residuales industriales provenientes de la industria textil se lleva a cabo a través del rompimiento del grupo cromóforo de los colorantes azo presentes en el agua residual de la industria textil, lo cual implica una transformación de la molécula que puede ocurrir por procesos químicos y/o biológicos. Otra opción para remover el color es separar las sustancias que imparten el color (colorantes) del agua residual, lo cual se puede hacer por procesos físicos y químicos.

El desarrollo tecnológico actual ofrece sistemas para llevar a cabo la remoción de color presente en los efluentes basados en: procesos físico – químicos, procesos biológicos y procesos combinados. (Robinson *et al.*, 2001; Georgiou *et al.*, 2004; Fongsatitkul *et al.*,

---

2004), los cuales ofrecen soluciones exitosas para la eliminación de estos contaminantes, sin embargo el problema se agudiza cuando se encuentran presentes los aditivos utilizados en la industria textil para fijar los colorantes a las telas (Riga *et al.*, 2007). Es aquí donde el diseño de procesos combinados en los cuales se utilizan las ventajas de cada una de las tecnologías ha demostrado ser una solución para el tratamiento de efluentes de aguas residuales que contienen mezclas de compuestos de difícil degradación (Cuevas, 2009).

---

## 2. Justificación

Existe el antecedente de la evaluación de un sistema de oxidación avanzada combinado con un sistema biológico de biofiltración por percolación sobre material de empaque orgánico, utilizado para tratar agua de la industria textil con colorantes azo y aditivos para la fijación; alimentando un efluente real de una industria textil del estado de Puebla (Cuevas, 2009).

Este sistema presentó una buena eficiencia (80%) con respecto a la remoción de color; observándose además que la toxicidad medida con *Pseudokirchneriella subcapitata* (antes conocida como *Selenastrum capricornutum*) se incrementa al final del proceso de oxidación avanzada y posteriormente en el proceso aerobio se remueve en un 93%. Por lo cual, Cuevas 2009, supone que los subproductos (aminas aromáticas) son removidos en el proceso biológico. Sin embargo a la salida del filtro biológico se presentó un ligero aumento en la concentración de la DQO, de remanentes de colorantes, de la alta conductividad y se detectó aumento de sólidos suspendidos totales.

Al respecto se sabe que los filtros empacados con material orgánico liberan sustancias orgánicas principalmente ácidos fúlvicos y húmicos (Hong y Elimelech, 1997), los cuales pueden incrementar la concentración de ciertos parámetros en el efluente. Por otra parte también se ha reportado que el material filtrante se degrada, por lo que tiene un tiempo de vida útil (Garzón-Zúñiga y Buelna, 2011); y esta degradación podría aportar sólidos al efluente junto con el desprendimiento de la biopelículas que soporta.

Por lo que el presente trabajo propone combinar la biofiltración sobre material orgánico con un proceso de filtración en una misma unidad de tratamiento dando lugar a un sistema tipo BRM híbrido, en el cual la membrana será de ultrafiltración tomando en cuenta el peso molecular de los ácidos húmicos y fúlvicos liberados por el material orgánico. En este sistema el biofiltro retendrá los compuestos tóxicos, la biopelícula realizará una biotransformación (mineralización) y la membrana una retención de los ácidos húmicos, de los residuos de material orgánico y de la biomasa presentes en el efluente del biofiltro.



---

### **3. Objetivo general**

Desarrollar y evaluar un sistema de bioreactor con membrana híbrido (BRM híbrido), compuesto por un biofiltro con material de empaque orgánico (astillas de madera) acoplado a una membrana de ultrafiltración, para tratar agua residual conteniendo colorantes azo y aditivos utilizados en la industria textil.

#### **3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Aplicar y evaluar el proceso fotocatalítico como sistema de pretratamiento del agua residual con colorantes y aditivos de la industria textil.
- Aclimatar una biomasa microbiana en un biofiltro empacado con material orgánico para tratar el efluente del proceso de fotocatalisis.
- Proponer, probar y seleccionar la membrana para el BRM híbrido.
- Evaluar el tren de tratamiento (fotólisis + BRM híbrido) con agua conteniendo colorantes y aditivos de la industria textil, aplicando dos cargas de colorante.

#### **3.2 ALCANCES**

Aplicar el proceso de fotólisis como pretratamiento del BRM, de acuerdo a la metodología de Cuevas, (2009) modificada.

Utilizar agua sintética preparada con una mezcla de dos colorantes AZO y aditivos, simulando un agua residual real proveniente de una industria textil.

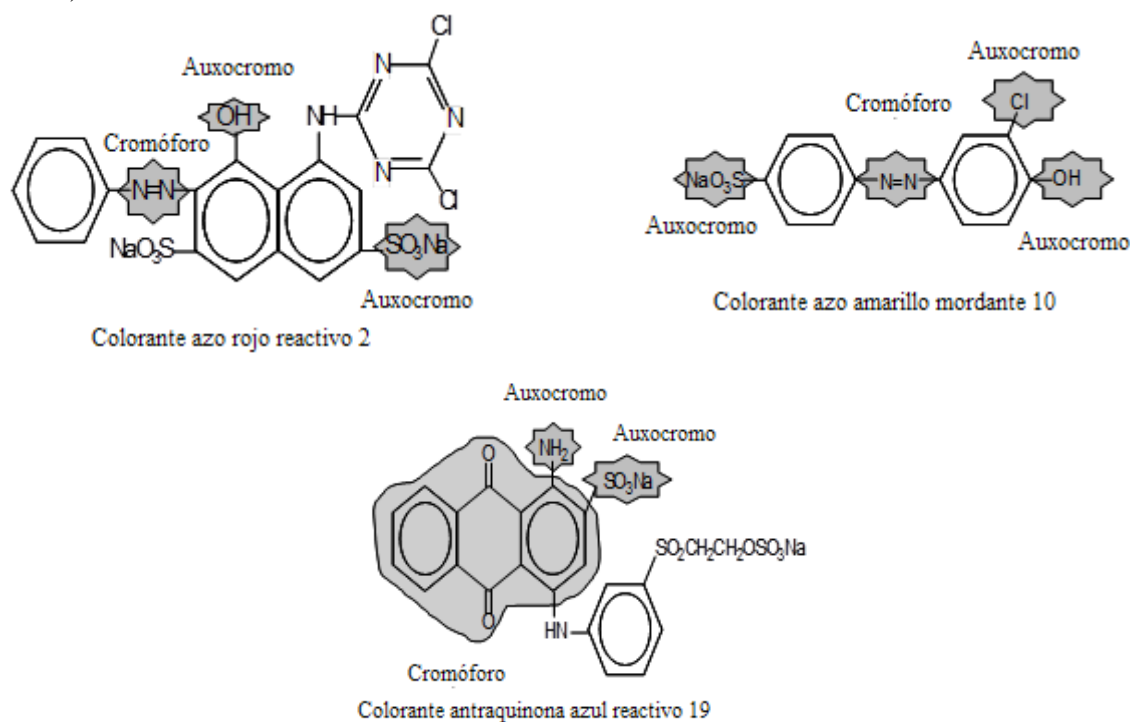
Desarrollar un prototipo de BRM a escala laboratorio.

## 4. Estado del arte

### 4.1 COLORANTES

Los colorantes y pigmentos son sustancias orgánicas que se utilizan en pequeñas proporciones para impartir color a diferentes materiales con propósitos funcionales o estéticos. Los colorantes son sustancias orgánicas que exhiben color debido a su capacidad para absorber luz de la región visible del espectro desde longitudes de onda de 4000 a 8000 Å (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2011).

La principal unidad estructural de un colorante, que es siempre no saturada, recibe el nombre de cromóforo y al compuesto que contiene un cromóforo se le llama cromógeno. Cualquier átomo o grupo sustituyente que aumente la intensidad del color es un auxocromo. Un auxocromo también puede servir para desplazar la banda de absorción de un cromóforo hacia una longitud de onda mayor o puede participar en el proceso de solubilización del colorante y de adherencia a las fibras (Manual de Riegel de Química Industrial, 1984). Una molécula de colorante puede tener uno o más grupos cromóforos (Dos Santos *et al.*, 2006). Los cromóforos más importantes son los grupos azo (-N=N-), carbonilo (-C=O), metino (-CH=), nitro (=NO<sub>2</sub>) y quinona (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). Los auxocromos más importantes son los grupos aminos (-NH<sub>3</sub>), carboxilos (-COOH), sulfonatos (-SO<sub>3</sub>H) e hidroxilos (-OH) En la figura 1.1, se muestran estructuras químicas de tres moléculas de colorantes (Dos Santos *et al.*, 2007).



**Figura 1.1.** Grupos cromóforos y sustituyentes auxocromos de colorantes azo y antraquinonas (Dos Santos *et al.*, 2007).

Los colorantes pueden ser clasificados de diversas maneras, de acuerdo a su constitución química, tipo de aplicación y uso final. La clasificación primaria de los colorantes se basa en las fibras en las que son aplicados y en la naturaleza de cada colorante (EPA/310-R-97-009, 1997). La tabla 1.1, muestra las principales clases de colorantes.

**Tabla 1.1.** Tipos de colorantes y su aplicación (O'Neill *et al.*, 1999a).

Clase	Sustrato	Método de aplicación	Tipos químicos
Ácido	Nylon, lana, seda, papel, tinta y piel	Usualmente con baños de colorante de neutro a ácido	Azo, incluyendo antraquinona premetalizada, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro y nitroso
Componentes azoicos y composiciones	Algodón, rayón (a), acetato de celulosa (b) y poliéster	Aplicado con baños ácidos	Azo
Básico	Papel poliacrilonitrilo-nylon modificado (c), poliéster y tintas	Aplicado con baños ácidos	Diazocarbocianina, cianina, diazahemicianina, difenilmetano, azo, azina, xanteno, acridina, oxacina y antraquinona
Directo	Algodón, rayón (a), papel, piel y nylon	Aplicación en baños neutros a ligeramente alcalinos, conteniendo electrolito adicional	Azo, antraquinona, estéril, nitro y benzodifuranona
Disperso	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos	Dispersiones acuosas finas a menudo aplicadas con altas temperaturas y presiones o métodos transportadores a bajas temperaturas; el colorante puede colocarse sobre la tela y hornearse o termofijarse	Azo, antraquinona, estéril, nitro y benzodifuranona
Abrillantadores fluorescentes	Jabones y detergentes, todas las fibras, aceites, pinturas y plásticos	De solución, dispersión o suspensión en masa	Estilbenceno, pirazoles, cumarina y naftalimidias
Alimento, medicamento o cosmético	Alimentos, medicamentos y cosméticos		Azo, antraquinona, carotenoide y triarilmetano
Mordente	Lana, piel, aluminio anodizado	Aplicado en conjunto con sales de cromo quelante	Azo y antraquinona
Natural	Alimento	Aplicado como colorante mordante, de cuba, solvente, directo y ácido	Antraquinona, flavonoles, flacones, indigoides y cromano
Bases de oxidación	Cabello, piel y algodón	Aminas aromáticas y fenoles oxidados sobre el sustrato	Negro de anilina y estructuras indeterminadas
Pigmentos	Pinturas, tintas, plásticos y textiles	Impresión sobre la tela con recubrimiento de resina o dispersión en masa	Azo, básico, ftalocianina, quinacridona e indigoide
Reactivos	Algodón, lana, seda y nylon	Sitio reactivo sobre el colorante que reacciona con grupo funcional sobre la fibra para unir covalentemente bajo la influencia de calor y pH (alcalino)	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazan, oxazina y básico
Solventes	Plásticos, gasolina, barniz, laca, tintas, grasas, aceites y ceras	Disolución en el sustrato	Azo, trifenilmetano, antraquinona y ftalocianina
Azufre	Algodón y rayón (a)	Cuba de sustrato aromático con sulfuro de sodio y reoxidado con productos de fibra conteniendo azufre insoluble	Estructuras indeterminadas
De tina o de cuba	Algodón, rayón (a) y lana	Colorantes insolubles en agua solubilizados por reducción con hidrosulfito de sodio, posteriormente agotados y reoxidados.	Antraquinona (incluyendo quinonas policíclicas) e indigoides

(a) Rayón referido como viscoso, (b) Colorantes azoicos no tan complejos, usados en poliéster y acetato de celulosa, (c) Nylon teñible-básico

---

La amplia serie de colorantes comerciales se encuentran clasificados de acuerdo a los parámetros de color, estructura y método de aplicación como se marca en el índice del color (colour index), el cual fue editado en 1924 y es revisado desde entonces cada 3 meses por la sociedad de colorantes y coloristas (the society of dyers and colourists) y la asociación americana de químicos textiles y coloristas (the american association of textile chemists and colorists). El índice del color (3ra. edición, sección 2) enlista cerca de 28,000 nombres de colorantes comerciales de todos los tipos, incluyendo a los colorantes azo y a cada colorante le da un nombre genérico determinado con base a sus aplicaciones, características y a su color.

#### 4.1.1 Colorantes azo

Los colorantes azo representan cerca del 70% de todos los colorantes utilizados en el mundo, seguido por las antraquinonas y los colorantes ftalocianinas (Tantak y Chaudhari, 2006). Son compuestos químicos xenobióticos, que se caracterizan por la presencia en su estructura molecular del grupo cromóforo azo, constituido por dos átomos de nitrógeno unidos mediante un doble enlace (-N=N-) (Muruganandham y Swaminathan, 2004). En la estructura de los colorantes, este grupo azo puede estar presente una o más veces dentro de la estructura molecular del compuesto. De la gran gama de colorantes azo sintéticos, se distinguen cuatro familias: los mono-azoicos, con un grupo azo; los di-azoicos, con dos grupos azo; los tri-azoicos, con tres grupos azo y los poli-azoicos, con cuatro o más grupos azo (Maljaei, *et al.*, 2009). Así mismo, pueden clasificarse como colorantes azo aniónicos y catiónicos (ácidos y básicos), dispersos, directos, reactivos y con complejos metálicos según su estructura molecular, propiedades específicas y aplicaciones.

Los colorantes azo son combinaciones moleculares aromáticas que contienen el grupo cromóforo azoico -N=N- en combinación con uno o dos radicales libres. Además tienen grupos auxocromos que forman sales, tales como grupos oxidrilo y amino. Los grupos auxocromos -OH y -NH<sub>3</sub> son los encargados a su vez de proporcionar una acción profundizante del color, así como también otros auxocromos que dan una profundidad del color pero en menor escala, tales como; NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, halógenos, -CH=CH-, SO<sub>3</sub>H y CO<sub>2</sub>H (Kirk y Othmer, 1985). Debido a la fácil obtención de los colorantes azo y a la posibilidad de preparar una gran variedad de esta clase de colorantes, la industria de los colorantes les ha prestado un estudio especial respecto a otros tipos de colorantes. La obtención de los colorantes azo se efectúa mediante la reacción llamada de copulación, la cual consiste en una combinación entre compuestos diazoicos con diversos tipos de fenoles, aminas aromáticas y aunque de manera rara también con compuestos heterocíclicos y alifáticos. Entre más grupos azoicos tenga la molécula del colorante, más profundo será el color y la intensidad; sin embargo, aún más importante son los sustituyentes, ya que ellos determinan el carácter ácido, básico o mordiente de un colorante (*Op. cit.*, 1985).

Los colorantes mono azo generalmente son insolubles y neutros, representando una amplia gama de colorantes en el comercio. El representante más sencillo de este colorante es el aminoazobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>•NH<sub>2</sub>, que se utiliza como colorante amarillo para ceras y alcohol. Los colorantes diazo, como su nombre lo indica, son colorantes que tienen en su estructura dos enlaces azo, ofrecen tonalidades que van desde el amarillo hasta el negro. Su

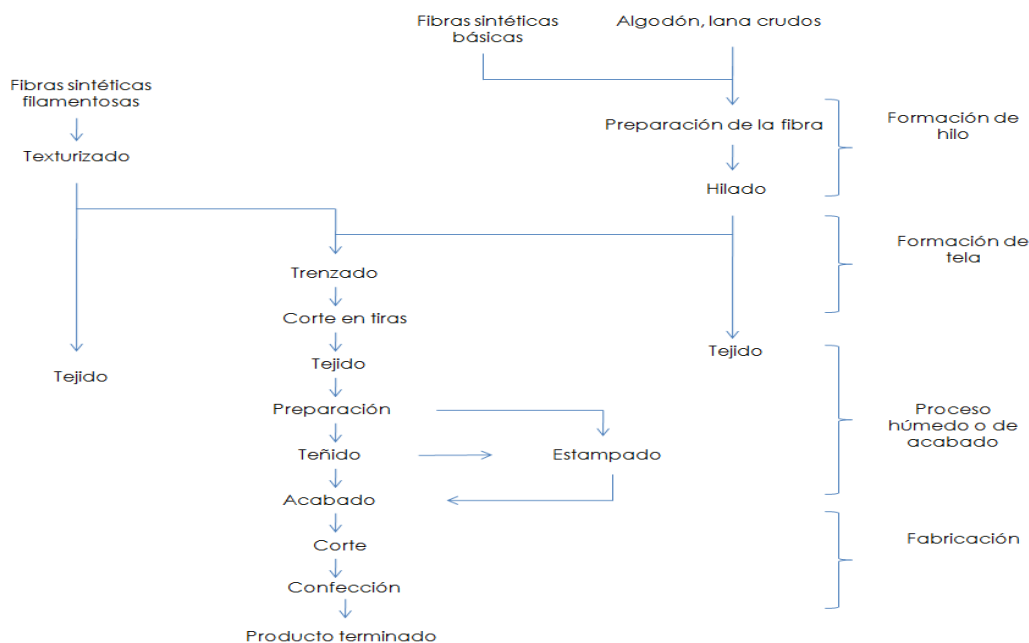
---

intensidad es aproximadamente del doble que la de los colorantes mono azo. La mayoría de estos colorantes son de naturaleza ácida (*Op. cit.*, 1985).

Debido a que los colorantes azo son compuestos xenobióticos y persistentes en aguas residuales, representan múltiples repercusiones para el medio ambiente y a la salud pública, ya que algunos de los colorantes azo han sido reportados como carcinogénicos para el hombre (Chung y Cerniglia 1992; Tavan *et al.*, 2002).

## 4.2 INDUSTRIA TEXTIL

La industria textil se compone de un grupo de diversas actividades industriales conglomeradas y fragmentadas que producen y/o procesan materias primas relacionadas con productos textiles (fibra, hilo, tela) para obtener productos para la industria, suministros para el hogar y ropa. El proceso de convertir materias primas en productos terminados es complejo. La figura 1.2, muestra un diagrama de flujo de un proceso textil típico (EPA, 1997).



**Figura 1.2.** Diagrama de flujo de un proceso textil típico (EPA, 1997).

La industria textil consume dos tercios de la producción de colorantes azo, que son utilizados como materia prima en el proceso de teñido. Se estima que el 15% de la producción mundial total de colorantes se pierde durante el proceso de teñido, los cuales se desechan en el efluente (Maljaei, 2009).

Una característica básica de los colorantes es su afinidad por las fibras a las cuales puede aplicarse, en la etapa de teñido, se busca lograr el agotamiento y la máxima fijación del colorante a fin de minimizar el remanente de colorante no fijado en la etapa de lavado, de

tal forma que si el colorante presenta una baja afinidad por la fibra el agotamiento se reduce y el agua residual tendrá una mayor concentración de color (EPA, 1996).

En la tabla 1.2, se presenta el grado de fijación de diferentes tipos de colorantes con diferentes tipos de fibras, así como también las pérdidas de los colorantes presentes en los efluentes.

**Tabla 1.2.** Grado de fijación estimado para diferentes combinaciones de colorantes fibra y pérdidas para el efluente (O'Neill *et al.*, 1999a).

Clase de colorante aplicado	Fibra	Grado de fijación (%)	Colorante remanente en el efluente del proceso
Ácido	Poliamida	85-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Directo	Celulosa	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Complejo-metálico (mordente)	Lana	90-98	2-10
Reactivo	Celulosa	50-90	10-50
De azufre	Celulosa	60-90	10-40
De tina	Celulosa	80-95	5-20

Por lo tanto, una de las características de las aguas residuales textiles es su alto contenido de colorantes. Encontrándose en los efluentes en concentraciones entre 10 mg.L<sup>-1</sup> a 50 mg.L<sup>-1</sup>. En el medio ambiente acuático, pueden experimentar una bioconcentración, ionización, oxidación abiótica, reducción abiótica y microbiana, precipitación e intercambio de ligandos. Los colorantes iónicos tales como los ácidos, directos, básicos y metálicos complejos, no son volátiles; mientras que, los colorantes dispersos, solventes, de tina y azufre, tienen el potencial de ser volátiles (Barclay y Buckley, 2000).

En México se reportó que en 1997 se produjeron 129,916 toneladas de colorantes y pigmentos (figura 1.3). De los cuales se consumieron 76,286 toneladas, correspondiendo a 20,406 colorantes. Las principales industrias consumidoras son la textil y la industria del curtido para el teñido de telas y pieles (Moeller y Garzón, 2003).



**Figura 1.3.** Producción anual de la industria de colorantes y pigmentos (INEGI, 2000).

#### 4.3 TOXICIDAD DE LOS COLORANTES Y SUS SUBPRODUCTOS

La cuantificación de toxicidad de los colorantes y aminas aromáticas puede ser determinada por ensayos biológicos, los cuales son herramientas que permiten realizar interpretaciones rápidas y permite reducir la exploración de animales experimentales (Olabarrieta *et al.*, 2001). El ensayo de bioluminiscencia con *Vibrio fischeri* se ha convertido en una prueba preliminar ampliamente utilizada debido a su rapidez y confianza para evaluaciones de riesgo. Mientras que *Pseudokirchneriella subcapitata* (antes conocida como *Selenastrum capricornutum*) es una de las especies de algas más utilizadas, ya que se ha encontrado que presentan alta sensibilidad a metales, herbicidas y diversos químicos orgánicos (Novotzý *et al.*, 2006). Este organismo es más sensible que los invertebrados y peces para muchos compuestos comunes, reportados en 50% de los informes de la base de datos de la ley de control de sustancias tóxicas (Geis *et al.*, 2000). Sin embargo, algunos de los componentes desconocidos en el agua residual textil cruda y tratada pueden no mostrar un efecto tóxico agudo, pero pueden tener un efecto carcinogénico a mediano o largo plazo. A continuación se describen las pruebas de toxicidad con *Pseudokirchneriella subcapitata* y de genotoxicidad con *Salmonella typhimurium*.

1) Ensayo de toxicidad crónica con *Pseudokirchneriella subcapitata*. Este bioensayo se basa en la afectación de la tasa de crecimiento de la población de la alga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*, por la exposición de las células a muestras que contienen contaminantes tóxicos. El efecto de inhibición del crecimiento de la población causada por los agentes tóxicos en una muestra luego de 72 h de exposición a  $24 \pm 2$  °C, se determina comparándolo con el crecimiento normal observado en un sistema libre de agentes contaminantes (control). Este bioensayo ha demostrado ser sensible a la presencia de compuestos orgánicos aromáticos sin verse afectada por altas concentraciones de salinidad (Ramirez *et al.*, 2005); con lo cual se evita la influencia de los aditivos (sales) presentes en el agua de estudio.

2) Prueba de mutagenicidad (genotoxicidad) Ames. Es el ensayo más usado y el único validado a gran escala por varios laboratorios. Esta prueba utiliza cepas de la bacteria *Salmonella typhimurium*, especialmente construida y capaz de detectar productos químicos que causan mutaciones en genes por cambios de marco o por sustituciones en pares de bases de ADN. Estas cepas son incapaces de crecer en un medio de cultivo mínimo sin histidina, a menos que las mutaciones tengan lugar para restaurar la síntesis de histidina (induce cepas revertientes). Dos cepas de histidina auxotróficas de *Salmonella typhimurium* (TA98 y TA 100) son expuestas a una muestra y luego puestas en un medio mínimo de agar con histidina/biotina. La frecuencia de mutaciones reversibles es medida fácilmente, por el conteo del número de colonias que crecen en este medio mínimo. En este ensayo, algunas muestras corren con activación metabólica. La activación metabólica consistió en agregar fracciones microsomales de hígado de rata (llamado cofactor S9), que simula la degradación de la muestra por catabolismo de organismos complejos (mamíferos) y permite una evaluación de los metabolitos que potencialmente se generarían. Las muestras que inducen mutaciones reversibles cuando se agrega el cofactor S9 se consideran sustancias promutagenicas.

Novotný *et al.* (2006), realizaron un estudio comparativo del grado de afectación de diferentes tipos de microorganismos como *Vibrio fischeri* (bacteria luminiscente), *Pseudokirchneriella subcapitata* (Alga) y AMES (prueba de toxicidad genética), debido a la exposición con colorantes azo. Con *Vibrio fischeri* se observó que la sensibilidad a la presencia de los colorantes azo fue baja, en 30 min de exposición, los valores de  $EC_{50}$  para los colorantes azo fueron de 1375 y 1623  $mg.L^{-1}$  para el naranja reactivo 16 (RO16 por sus siglas en ingles) y rojo congo (CR por sus siglas en ingles), respectivamente. Mientras que la prueba de toxicidad con algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*) fue más sensible a la presencia de los colorantes, comparado con la prueba de luminiscencia. Los resultados se presentan en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Toxicidad biológica de los colorantes azo medidas con la prueba flash de la bacteria luminiscente (*Vibrio fischeri*) y prueba de inhibición de crecimiento algal (*Pseudokirchneriella subcapitata*) (Novotný *et al.*, 2006).

Colorante	Prueba		
	<i>Vibrio Fischeri</i>		<i>Selenastrum capricornutum</i>
	Valores $EC_{50}$ ( $mg.L^{-1}$ )		Valores $EC_{50}$ ( $mg.L^{-1}$ )
Tiempo de exposición	30 s	30 min	96 h
Naranja reactivo 16 (RO16)	2340±17	1375±46	7.8±1.8
Rojo Congo (CR)	ND $EC_{10}=2516±16$	1623±13	4.8±1.0

Mientras que en las pruebas de genotoxicidad el colorante azo que presentó un efecto mutagénico fue el RO16 sin activación metanogénica (-S9) y con activación metanogénica (+S9) con la cepa TA98. Los resultados se pueden observar en la tabla 1.4.



---

**Tabla 1.4.** Efectos mutagénicos de los colorantes determinado con la prueba de AMES (Novotný *et al.*, 2006).

	TA98 -S9	TA98 +S9
RO16	+0.013	+0.013
CR	-	-

Los resultados obtenidos demuestran que el uso comparativo de distintas pruebas de toxicidad con microorganismos de complejidad biológica diferente, es más adecuada para determinar el efecto nocivo de diferentes compuestos que utilizar un solo microorganismo de prueba.

También se han realizado ensayos de toxicidad para ver la afectación debido a las aminas aromáticas. Sin embargo, los resultados encontrados parecen contradictorios. Al respecto Hermens *et al.* (1990) reportaron que los ensayos para determinar la toxicidad con el pez *Salmo gairdneri* con anilina, 4-cloro-anilina sugieren que la activación metabólica de estas aminas aromáticas en el pez no presentan un efecto tóxico agudo al aplicar concentraciones de 50, 100 y 200 mg.kg<sup>-1</sup>. Por otro lado, Urrestarazu *et al.* (2002), al realizar una investigación para determinar la sensibilidad de diferentes microorganismos a la presencia de aminas aromáticas obtuvieron los resultados presentados en la tabla 1.5.

Con estos resultados se evidencia que las aminas aromáticas tienen efectos diferentes dependiendo de la complejidad del organismo, de los mecanismos de ingreso al organismo y de la capacidad de estos para metabolizar las aminas. Los que presentaron menor toxicidad, son los organismos menos complejos como: las algas (1.51), cladóceros *Daphnia sp.* (0.51-1.22). Mientras que los organismos con mayor afectación fueron organismos más complejos como: moluscos (3.93), seguido del anélido *Erpobdella octoculata* (3.91) y el anfibio *Rana sphenoccephala* (3.77).

**Tabla 1.5.** Prueba  $Ec_{50}$  con diferentes aminas aromáticas A: anilina; 3,4-CMA: 3-Cloro-4-metilamina; 3,4-DCA: 3,4 Dicloroanilina; 3-CA: 4-Cloroanilina; 2,4-DCA: 2,4-dicloroanilina (Urrestarazu *et al.*, 2002).

Organismo de prueba	Efecto Tóxico ( $Ec_{50}$ ) encontrado para al menos una de las anilinas probadas (UT)
Alga	1.51
Anfibios	3.67
<i>Ambystoma mexicanum</i>	2.35
<i>Rana sphenoccephala</i>	3.77
<i>Xenopus leavis</i>	
ANÉLIDOS	
<i>Erpobdella octoculata</i>	3.91
<i>Ophryotrocha diadema</i>	1.77
<i>Tubificidae</i>	3.68
CNIDARIA	
Hydra oligactis	3.64
CRUSTÁCEOS	
Para 10 especies diferentes de crustáceos las toxicidades van desde	0.96-3.08
En particular para el crustáceo las toxicidades varían con las diferentes aminas de	0.51-1.22
Para 16 especies de insectos la toxicidad varía entre	1.66-3.71
Para los moluscos la toxicidad varía entre	1.77-3.93
Osteichthyes	
Para 18 especies de ostras la toxicidad varía entre	1.08-3.25
Para 2 especies de Platelminotos	2.53-3.22

#### 4.4 TRATABILIDAD DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

Las corrientes de desecho de las industrias textiles son difíciles de tratar con éxito debido a que: a) contienen una carga orgánica no biodegradable en una proporción  $DBO_5/DQO < 0.1$  (Tantak y Chaudhari, 2006); b) los colorantes encontrados en el efluente proceden de diferentes líneas de producción y por lo tanto pueden variar significativamente en su estructura molecular, y esto junto con un pH alto, complica la cinética de oxidación del colorante y c) electrolitos son añadidos al baño de pintura para mejorar la fijación del color, lo cual también complica la cinética de oxidación (Riga *et al.*, 2007). En la tabla 1.6, se presentan las características de los efluentes que pueden ser descargados en las diferentes etapas que componen un proceso textil típico (EPA, 1996).

**Tabla 1.6.** Resumen de descargas potenciales emitidas durante la fabricación de textiles (EPA, 1996).

<b>Proceso</b>	<b>Agua residual</b>
Cortado en tiras	DBO <sub>5</sub> , DQO, metales, aguas de lavado
Desaprestado	DBO <sub>5</sub> , lubricantes, biocidas, compuestos para prevenir estática
Lavado	Residuos de desinfectantes e insecticidas, detergentes, NaOH, aceites, grasas, pectinas, cera, lubricantes, solventes gastados
Blanqueado	Peróxido de hidrógeno, silicato de sodio o estabilizador orgánico, pH alto
Mercerizado	Alto pH, NaOH
Teñido	Metales, sal, surfactantes, compuestos tóxicos, compuestos orgánicos asistentes del proceso, materiales catiónicos, color, DBO <sub>5</sub> , DQO, sulfuros, acidez/alcalinidad, solventes gastados
Estampado	Sólidos suspendidos, urea, solventes, color, metales, calor, DBO <sub>5</sub> , espuma
Acabado	DBO <sub>5</sub> , DQO, sólidos suspendidos, tóxicos, solventes gastados

#### 4.5 TECNOLOGÍAS DE REMOCIÓN DE COLORANTES

Para la remoción de colorantes se han aplicado diversos tecnologías como los son 1) procesos físico – químicos, 2) procesos biológicos y 3) procesos combinados. (Robinson *et al.*, 2001; Georgiou *et al.*, 2004; Fongsatitkul *et al.*, 2004). A continuación se describen algunas tecnologías de remoción con más detalle:

##### 4.5.1 Tratamiento por procesos físico – químicos

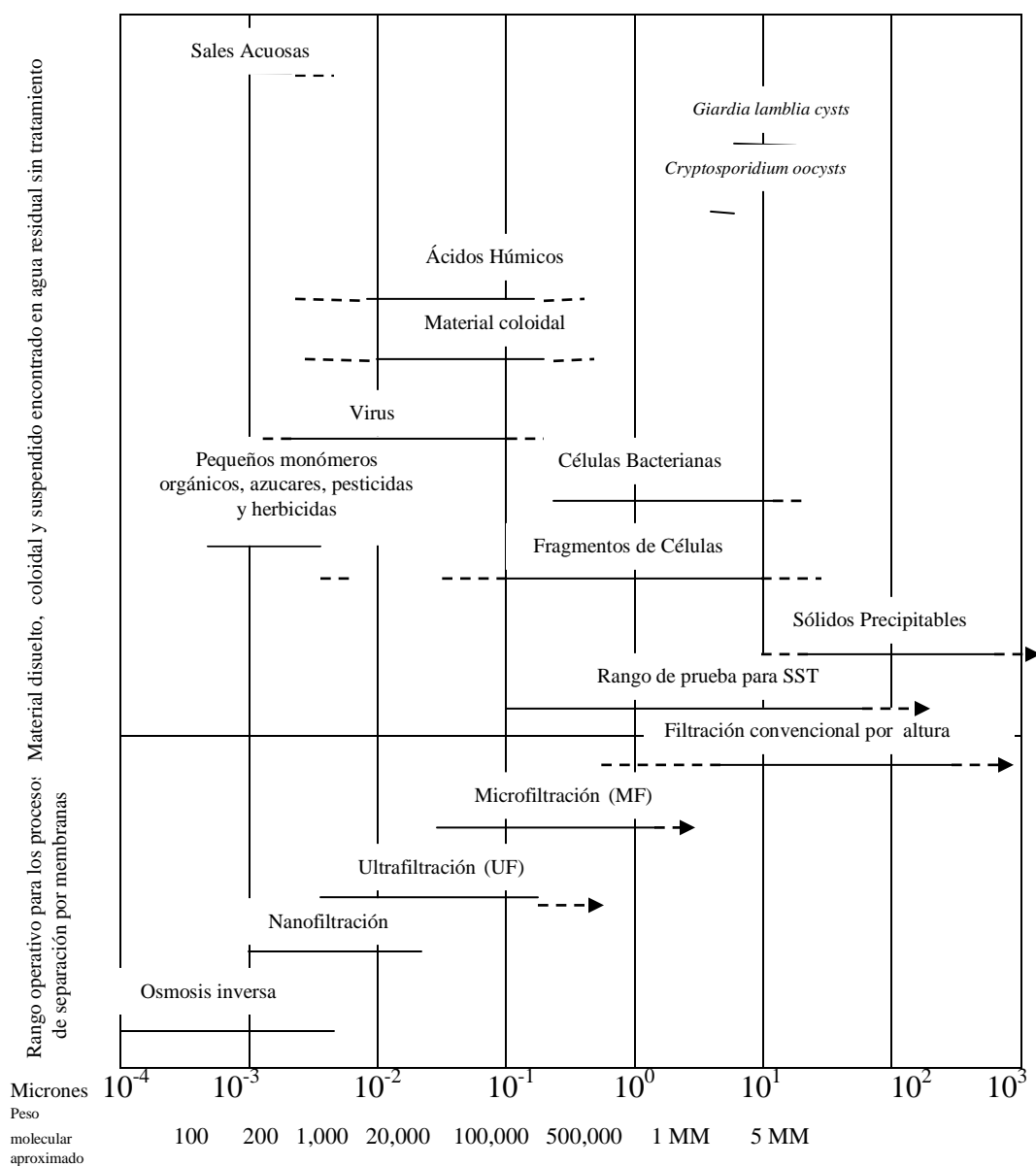
Dentro de los procesos físico – químicos existen varios métodos que han sido aplicados al tratamiento de aguas residuales textiles como son 1) filtración, 2) adsorción, 3) coagulación - floculación y 4) oxidación avanzada. Se describen a continuación los aspectos más importantes de cada uno.

##### 1) Filtración por membranas

La tecnología de filtración ha sido ampliamente utilizada en el tratamiento y reutilización de subproductos presentes en alguna etapa del proceso de teñido y de las aguas residuales. Las membranas actúan como un filtro específico que permite la retención de sólidos suspendidos y otras sustancias (Meltcalf y Eddy, 2003). Las membranas se clasifican según el tamaño de las moléculas que ellas pueden filtrar, este concepto es llamado límite nominal de peso molecular (NMWC por sus siglas en inglés). En figura 1.4, se muestra los rangos de operación de las membranas de filtración y los compuestos que pueden retener cada una de ellas.

En el tratamiento de aguas residuales textiles se han aplicado principalmente tres rangos operativos de tamaño de corte de peso molecular como proceso de filtración: a) ultrafiltración, b) nanofiltración y c) ósmosis inversa. Aplicado al tratamiento de las aguas residuales textiles estos métodos se pueden utilizar en el filtrado y en el reciclado de

colorantes encontrados en las aguas residuales y específicamente dentro del proceso de mercerización y blanqueado (Fersi y Dahahbi, 2008).



**Figura 1.4.** Comparación de tamaños de componentes encontrados en aguas residuales y rangos de operación para tecnologías con membranas (Metcalf y Eddy, 2003).

Aunque las ventajas son importantes, es necesario considerar que estos procesos contemplan detalles en específico que podrían aumentar los costos de operación y mantenimiento, por ejemplo: altos costos de inversión inicial, ensuciamiento de las membranas, se requieren diferentes tipos de pretratamiento dependiendo de las características del influente y la producción de un concentrado (rechazo) el cual necesitará un tratamiento antes de realizar una disposición adecuada al medio ambiente (Akbari *et al.*, 2006).

---

## 2) Adsorción

La remoción de color por medio del método de adsorción se basa en la afinidad de diversos colorantes a ser retenidos en el adsorbente. Estas interacciones colorante-adsorbente son debidas a factores físicos y químicos tales como: área superficial del adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto (Anjaneyulu *et al.*, 2005). Los criterios principales para la selección del adsorbente correcto se basa en la buena afinidad entre colorante-adsorbente, la capacidad de retener al colorante y la posibilidad de regeneración del adsorbente (Karcher *et al.*, 2002). El carbón activado es el adsorbente más utilizado en la remoción de colorantes (Pala y Enis, 2002).

Las principales limitaciones de esta tecnología se deben a la dificultad para la disposición adecuada de los adsorbentes sin que se afecte el medio ambiente, altos costos de mantenimiento y la necesidad de realizar un pretratamiento de las aguas residuales para reducir los niveles de sólidos suspendidos por debajo de los valores de saturación de los adsorbentes, antes de ser alimentados a las columnas. Por estas razones, la aplicación del proceso de adsorción es limitada, no solamente para la remoción de color de aguas residuales textiles, sino también otros tipos de aguas residuales industriales.

## 3) Coagulación-floculación

El mecanismo de remoción del proceso de coagulación-floculación involucra la adición de compuestos químicos para la desestabilización de las partículas y la formación de un conglomerado (floculo), el cual posteriormente se separa por sedimentación (Verma *et al.*, 2012).

El proceso de coagulación-floculación es una de las principales tecnologías utilizadas para la remoción color en las aguas residuales textiles, por sus bajos costos de capital (Golob *et al.*, 2005), además que la mayor limitación de este proceso es la generación de lodos. Y presenta la característica de no ser efectivo para la remoción de todos los tipos de colorantes y además la presencia de aditivos provoca una interferencia para la remoción de color (Hai *et al.*, 2007).

Marmagne y Coste 1996, realizaron un análisis de las eficiencias de remoción de color, empleando diferentes colorantes, mediante tres procesos diferentes: filtración (tabla 1.7), adsorción (tabla 1.8) y coagulación floculación (tabla 1.9).

**Tabla 1.7.** Tratamiento mediante procesos de membranas (Marmagne y Coste, 1996).

Colorante	Microfiltración		Ultrafiltración		Nanofiltración	
	Remoción DQO (%)	Remoción color (%)	Remoción DQO (%)	Remoción color (%)	Remoción DQO (%)	Remoción color (%)
Azul ácido 142	20.1	14.5	81.7	96.8	95.8	98.6
Azul ácido 113	1.6	5.0	86.7	98.0	95.6	98.1
Azul ácido 260	1.6	13.3	98.6	95.0	96.2	98.2
Azul básico 41.1	2.9	11.0	88.0	98.9	95.0	99.5
Amarillo básico 13	0.4	7.0	80.4	96.8	88.0	96.2
Azul básico 3	4.4	6.0	88.0	96.2	92.0	98.1
Azul a la cuba 4	29.1	80.5	82.7	95.6	97.6	98.2
Verde a la cuba 1	31.2	89.3	91.3	97.2	86.9	98.4
Azul directo 199	1.4	3.0	81.5	96.2	92.3	98.0
Rojo directo 89	1.6	1.7	84.0	96.0	92.0	97.7
Azul disperso 56	33.3	69.6	91.4	95.4	96.4	98.5
Amarillo disperso	35.7	99.1	89.1	99.2	96.4	99.6
Café ácido 298	2.0	6.7	86.7	97.1	92.0	98.1
Negro ácido 142	3.7	0.5	91.3	98.2	90.0	97.4
Azul reactivo 204	2.3	5.2	80.0	95.5	89.6	97.9
Azul reactivo 209	0.9	4.2	76.5	94.0	94.2	97.0
Rojo reactivo 184	0.6	6.7	80.9	96.2	89.1	98.3
Azul reactivo 41	0.4	7.4	76.1	94.0	93.3	97.2
Azul reactivo 49	0.5	5.0	81.3	92.3	93.8	95.9

**Tabla 1.8.** Tratamiento con carbón activado (Marmagne y Coste, 1996).

Colorante	Remoción de DQO (%)	Remoción de Color (%)
Azul ácido 142	71.4	93.7
Azul ácido 113	70.9	95.6
Azul ácido 260	58.8	86.8
Azul básico 41.1	84.7	100
Amarillo básico 13	81.5	99.7
Azul básico 3	67.8	98.5
Azul a la cuba 4	0	10.1
Verde a la cuba 1	0	12.9
Azul directo 199	25.6	71.7
Rojo directo 89	45.5	59.0
Azul disperso 56	0	30.2
Amarillo disperso 235	59.3	63.4
Café ácido 298	91.5	97.1
Negro ácido 142	82.1	98.1
Azul reactivo 204	70.6	69.0
Azul reactivo 209	89.8	78.6
Rojo reactivo 184	69.4	77.5
Azul reactivo 41	74.6	57.4
Azul reactivo 49	19.2	94.8

---

**Tabla 1.9.** Tratamiento con coagulación – floculación (Marmagne y Coste, 1996).

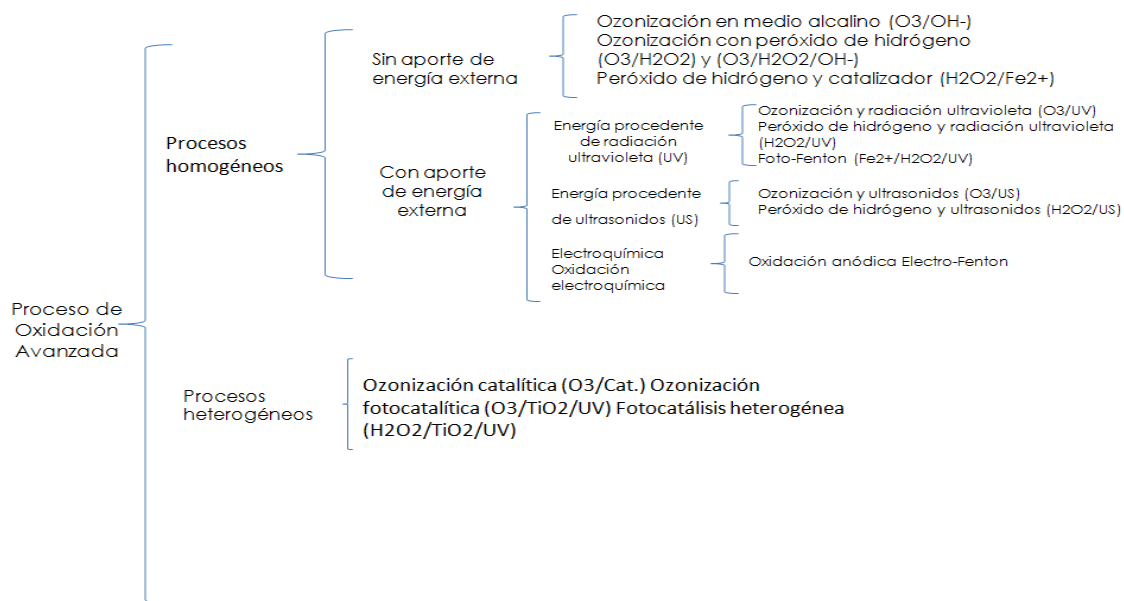
<b>Colorante</b>	<b>Remoción de DQO (%)</b>	<b>Remoción de Color (%)</b>
Azul ácido 142	95.4	80.6
Azul ácido 113	90.2	97.2
Azul ácido 260	33.3	80.2
Azul básico 41.1	0.0	0.0
Amarillo básico 13	0.0	0.0
Azul básico 3	0.0	0.0
Azul a la cuba 4	35.5	49.1
Azul directo 199	90.6	97.0
Rojo directo 89	89.9	90.3
Azul disperso 56	89.7	95.1
Amarillo disperso 235	62.7	93.5
Café ácido 298	52.4	48.8
Negro ácido 142	88.9	55.0
Azul reactivo 204	28.2	53.0
Azul reactivo 209	31.0	88.8
Azul reactivo 41	60.0	38.3
Azul reactivo 49	19.0	35.4

De las tablas anteriores se puede concluir que los métodos físico – químicos de remoción de color más efectivos son la ultrafiltración y la nanofiltración, ya que se obtienen remociones de color por arriba del 90% para todos los colorantes, además de obtener remociones de la DQO arriba del 75%. Los resultados de este estudio corroboran lo que ya se mencionó anteriormente, la remoción por el proceso de adsorción depende de la afinidad adsorbente-colorante, pH, temperatura. Por lo cual se observa que la eficiencia de remoción es diferente en cada caso. Con eficiencias de remoción de DQO que van de 0 a 91% y de color de 10.1% a 100%. En el proceso de coagulación-floculación, al igual que el proceso de adsorción, se obtienen eficiencias de remoción dependiendo de las características del colorante y los productos químicos utilizados. Con eficiencias de remoción de DQO que van desde 0% a 95.4% y de color de 0% a 97.2%.

#### **4) Proceso de oxidación avanzada**

El mecanismo de remoción de color en los procesos de oxidación avanzada se fundamenta en la formación de especies radicales reactivas, específicamente de radicales hidroxilo. Los cuales tienen un alto potencial oxidante para completar la degradación de compuestos orgánicos tóxicos hasta transformarlos en CO<sub>2</sub> y agua, aunque en muchos casos la oxidación parcial es suficiente para volver compuestos específicos más susceptibles para el tratamiento biológico o para reducir su toxicidad (Robinson *et al.*, 2001; Fongsatitkul *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2006).

Los procesos de oxidación avanzada se clasifican en procesos homogéneos y heterogéneos los cuales se presentan a detalle en la figura 1.5.



**Figura 1.5.** Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Domènech *et al.*, 2001).

Dentro de la clasificación de los sistemas homogéneos, se encuentra el proceso con aporte de energía externa (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el cual tiene la característica de no formar lodos durante el tratamiento (Nilsun, 1998). En el método H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV se utilizan los fotones de los rayos UV para generar radicales OH•(ec.1), mediante los cuales se lleva a cabo la oxidación de los colorantes, produciendo moléculas secundarias o metabolitos, bióxido de carbono y agua (ec. 2) (Riga *et al.*, 2007).



Shu *et al.* (2005), realizaron un estudio sobre la foto oxidación del Ácido Azul 113 (AB 113) en un proceso de peróxido de hidrógeno y rayos UV (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la importancia de su investigación se fundamentó en la obtención de la dosis optima de peróxido de hidrógeno. En general, existe una relación proporcional entre el incremento de la dosis y la degradación del AB 113, hasta llegar a una dosis optima de 46.53 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obteniendo remociones de color de 55.36%.

Por otro lado, Chang *et al.*, (2006), realizaron un tratamiento combinado usando Hierro cero-valente y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para remover color y mineralizar el Ácido Negro 24 de un agua residual. La mineralización se refiere a la capacidad de oxidar la mayoría de los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono y agua. Para cumplir con su objetivo se montó este sistema combinado, debido a que el hierro cero-valente obtiene mejores eficiencias de remoción de color que el UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mientras que el proceso de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta mejores eficiencias para la mineralización de compuestos orgánicos. En 50 min de reacción con el proceso de hierro cero-valente se removió más del 95% de color y seguido de 80 min de reacción con el proceso de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lográndose así la remoción de 90% del COT.



---

Shu y Chang (2005) comprobaron que implementando un sistema combinado de ozonización y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es posible lograr el 90% de decoloración y mineralización del Directo Negro 22 con tiempos de retención hidráulicos de 106 y 116 minutos, respectivamente.

Riga *et al.* (2007), realizaron un estudio con la finalidad de conocer la eficiencia de decoloración y degradación de colorantes reactivos azo, usando cinco procesos de oxidación avanzada: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fenton, UV/fenton, UV/TiO<sub>2</sub> y UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se investigó el efecto sobre la decoloración de los parámetros de operación (pH, concentración inicial del colorante y de reactivos) y en la presencia de sales (NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> y Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Obteniéndose una decoloración del 96% en 5 minutos para el proceso de fenton y fotofenton, mientras que con el proceso de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se logró un 99% de decoloración después de 15 minutos. Mientras que para la mineralización del colorante (remoción de COT) con el proceso de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se logró un 90% de mineralización después de 5 horas, seguido del proceso de UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con un 78% de mineralización. Estos autores también reportan que la presencia de sales afecta la eficiencia en la decoloración al aplicar procesos de oxidación avanzada y que el efecto negativo depende del tipo de sal.

#### **4.5.2 Tratamiento por procesos biológicos**

Los efluentes de la industria textil no pueden ser tratados en sistemas aerobios convencionales (lodos activados), ya que se presenta una baja o nula remoción de color para la mayoría de los colorantes, especialmente colorantes tipo azo (Ganesh *et al.*, 1994; Pagga y Taeger, 1994). Pero existen investigaciones con sistemas aerobios no convencionales, en los cuales se han utilizado diferentes tipos de microorganismos específicos, tales como, hongos y bacterias, para lograr la ruptura del cromóforo de los colorantes azo en condiciones aerobias (González y Fuentes, 2009). De manera más frecuente, este tipo de efluentes, son tratados mediante la reducción de las moléculas de los colorantes azo en procesos biológicos anaerobios; y los subproductos pueden ser degradados en sistemas biológicos aerobios (Georgiou *et al.*, 2004).

##### **4.5.2.1 Tratamiento con hongos basidiomicetos**

Los hongos basidiomicetos logran la ruptura del cromóforo del colorante azo gracias a su capacidad de degradar la lignina, la cual es un polímero que posee una alta concentración de anillos aromáticos. El mecanismo enzimático se da por la acción de oxidasas y peroxidasas, estas enzimas extracelulares, no presentan una especificidad alta, por lo que una vez liberadas al medio para degradar la lignina, también presentan actividad sobre la estructura de diferentes sustratos fenólicos y azoicos. Adicionalmente, se ha observado en diversos estudios que se puede dar un proceso de biosorción de los colorantes, por su afinidad hacia ciertos compuestos de la pared celular de estos hongos (Robinson *et al.*, 2001).

Palma *et al.* (1999), propusieron un sistema de decoloración continua, de alimentación intermitente inoculado con *Phanerochaete chrysosporium* sobre material de soporte inorgánico (espuma de poliuretano), logrando la decoloración del colorante poliantraquinona (Poly R-478) en un 70%, durante un periodo de trabajo de 120 días. Por otro lado, Mielgo *et al.* (2001), emplearon la misma cepa para la degradación del colorante azo naranja II, el cual se siguió por medio de espectros de UV-visible, observándose la desaparición del pico de absorbancia a 480 nm lo cual se atribuyó a la decoloración casi completa, debida a la ruptura del grupo cromóforo. Además se presentó una disminución significativa en el pico presente a 210 nm, el cual corresponde a los anillos aromáticos presentes en la solución, lo cual indicó que al menos hubo una degradación parcial de estas estructuras.

Fu y Viraraghavan (2001) realizaron una revisión de diversas investigaciones a nivel laboratorio que utilizaron hongos vivos (biodegradación con enzimas extracelulares, adsorción) o muertos (biosorción sobre biomasa fúngica), que son capaces de la decoloración. En la tabla 1.10, se presenta la información con cultivos fúngicos vivos como lo son: *Aspergillus sojae* B-10, *Coriolus versicolor* y *Phanerochaete chrysosporium*. Los cuales son capaces de degradar diversos tipos de colorantes en porcentajes por encima del 84% en diferentes tiempos de reacción que van desde 15 minutos a 9 días. La tabla 1.11, presenta información de investigaciones realizadas con diversos cultivos fúngicos muertos capaces de llevar a cabo remoción de color por procesos de biosorción y adsorción como lo son: *Aspergillus niger*, *Botrytis cinerea* y *Fomitopsis carnea*. Observándose capacidades de biosorción que varían entre 1.44 a 643.9 mg de colorante.g de biomasa.

**Tabla 1.10.** Datos sobre diversas células de hongos vivos capaces de llevar a cabo la decoloración de los colorantes azo (Fu y Viraraghavan 2001).

Cultivo	Colorante y concentración	Porcentaje de remoción/Tiempo	Mecanismo	Referencia
<i>A. sojae</i> B-10	Rojo Congo (10mg.L-1)	93.0 (5 d)	NR	Ryu y Weon (1996)
<i>C. versicolor</i>	Verde ácido 27	100	Biodegradación y adsorción	Knapp <i>et al.</i> (1999)
	Carmín índigo	100		
	Rojo neutro	91		
	Rojo ácido 106	100		
	Amarillo mordiente	84		
	Amarillo brillante	99		
	Rojo reactivo 4	90		
	Naranja II	100		
	Verde brillante	100		
<i>P. chrysosporium</i>	Negro ácido 24 (40-50 mg.L-1)	98 (9 d)	Lignaza catalizada	Young y Yu (1997)
	Azul Bromofenol (44.8 µm)	93 (15 min)	Lignina peroxidasa	Ollikka <i>et al.</i> (1993)

<sup>a</sup> NR- No reportado.

**Tabla 1.11.** Datos sobre diversas células de hongos muertos capaces de llevar a cabo la decoloración de los colorantes azo (Fu y Viraraghavan 2001).

Cultivo	Colorante y concentración	Capacidad de biosorción (mg de colorante/ g de biomasa)	Mecanismo	Referencia
<i>Aspergillus niger</i>	Azul básico 9 (50 mg.L-1)	10.49-18.54 (2 d)**	Biosorción	Fu y Viraraghavan (2000)
<i>A. niger</i>	Azul ácido 29 (50 mg.L-1)	1.44-13.82 (30 h)**	Biosorción	Fu y Viraraghavan (1999)
<i>A. niger</i>	Rojo reactivo brillante (250 mg.L-1)	14.2 (2 semanas)**	Adsorción	Gallagher <i>et al.</i> (1997)
<i>Botrytis cinérea</i>	Negro azufre 1 desecho colorante	360	Adsorción	Polman y Breckenridge (1996)
<i>Fomitopsis carnea</i>	Violeta básico 16 (50 mg.g-1)	503.1	Adsorción	Mittal y Gupta (1996)
	Azul básico 1 (50 mg.L-1)	545.2		
	Rojo básico 18 (50 mg.L-1)	643.9		

\*\* Los números entre paréntesis se refieren al tiempo de contacto entre el colorante y el adsorbente.

Moeller y Garzón (2003), realizaron un estudio para determinar la degradación del colorante diazo naranja ácido 24 (NA 24), por medio de los hongos basidiomicetos: *Pleurotus ostreatus*, *Phanerochaete chrysosporium* y *Colorius versicolor*. En este estudio ellos encontraron que la efectividad de las cepas fúngicas son más rápidas para decolorar si el micelio se inocula y se desarrolla durante cinco días antes de adicionar el colorante. En estas condiciones se obtuvo una decoloración del 76%, este resultado se asocia a que el hongo produce y segrega mayor cantidad de enzimas oxidasas, con capacidad de decoloración.

En otro estudio realizado por García (2007) se trató agua residual textil sintética, con el colorante azul directo 2 (AD2), mediante un proceso de biofiltración utilizando diferentes materiales orgánicos de empaque (fibra de coco, bagazo de caña, tabachín, jacaranda y casahuate) inoculados con el hongo *Pleurotus ostreatus*. Este autor reporta que el biofiltro que remueve un mayor porcentaje de color y de DQO 95% y 40%, respectivamente, fue el biofiltro empacado con 50% fibra de coco y 50 % tabachín, trabajando con una carga hidráulica volumétrica de  $0.7194 \text{ m}^3 \text{ agua} \cdot \text{m}^3 \text{ MFD}^{-1}$ . A pesar de la eficiente remoción de color, cuya concentración pasa de  $1550 \text{ mg.L}^{-1}$  en el influente a valores entre 50 y  $110 \text{ mg.L}^{-1}$  en el efluente, sigue siendo elevada ya que visualmente el color del agua aún es intenso. Este autor también reporta una eficiencia de remoción de toxicidad en la etapa final del experimento de 95% utilizando como organismos de prueba *vibrio fischeri* y *salmonella typhimorium*. Sin embargo, la toxicidad remanente siguió siendo elevada, superior a 2 UT. Con lo cual se puede concluir que la decoloración fúngica de efluentes industriales con colorantes azo en sistemas de biofiltración con empaques orgánicos, deben de acoplarse a otro tratamiento para poder lograr una remoción mejor de contaminantes.

---

#### 4.5.2.2 Tratamiento con microorganismos especializados aerobios

Los actinomicetos, particularmente *Streptomyces sp.*, son conocidos por producir peroxidasas extracelulares que tienen el papel de biodegradar la lignina. Con la excepción de los actinomicetos, que no está bien definido si son bacterias u hongos, muy pocos otros microorganismos aerobios son capaces de decolorar y mineralizar colorantes, especialmente colorantes azo sulfonatados. Existen reportes que sugieren la conversión aerobia de colorantes azo específicos pero muy pocos reportes en donde se haya probado (McMullan *et al.*, 2001).

Procesos similares a los fúngicos se han venido estudiando desde hace más de dos décadas con microorganismos especializados capaces de degradar colorantes en condiciones aerobias, entre los cuales se encuentra *Sphingomonas sp.* ICX y SAD4i. Estas tienen la capacidad de realizar procesos de degradación aerobia y anaerobia mediada por mecanismos enzimáticos, ya que poseen alta resistencia a altas concentraciones de sustancias tóxicas, y bajo condiciones aerobias diversos estudios han demostrado que pueden llegar a una mineralización total de las sustancias recalcitrantes (Coughlin *et al.*, 1997).

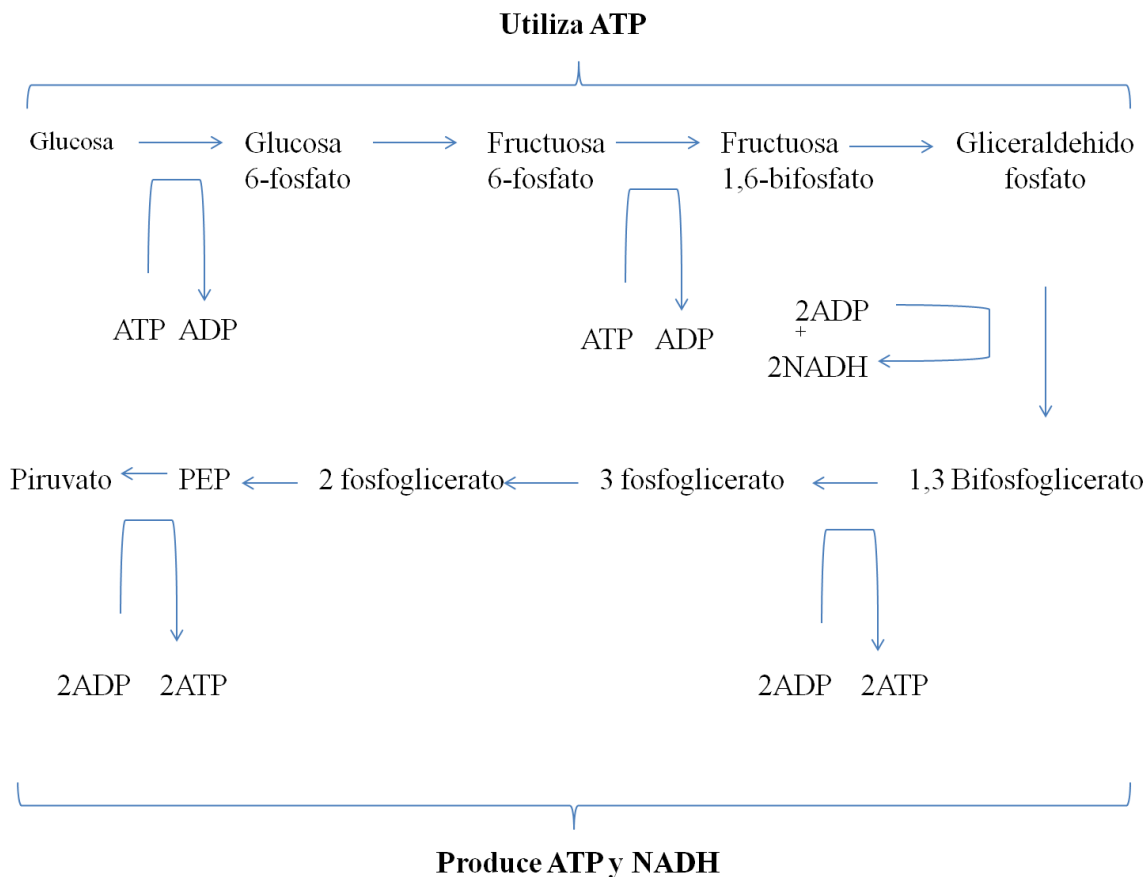
Zimmermann *et al.*, (1984) determinaron que *Pseudomonas sp.* contienen una enzima que ha sido clasificada como azobenceno reductasa capaz de reducir el cromóforo azo de colorantes como el Naranja I y II.

Garzón-Zúñiga *et al.* (2011), reportan que al utilizar un sistema de tratamiento inoculado con bacterias provenientes de una petroquímica que contiene *Pseudomonas Sp*, *Enterobacter sakakii*, *E. cloacae*, *Serratia liquefaciens*, *Aeromonas hydrophila*, *Critobacter youngae*, *Klebsiella oxytoca* y *Pantoea sp.* se logró bajo condiciones aerobias la decoloración del 89% del naranja ácido 24 y una mineralización parcial (50% remoción de DQO y 15% aumento de la conductividad) de un efluente residual.

#### 4.5.2.3 Tratamiento anaerobio-aerobio

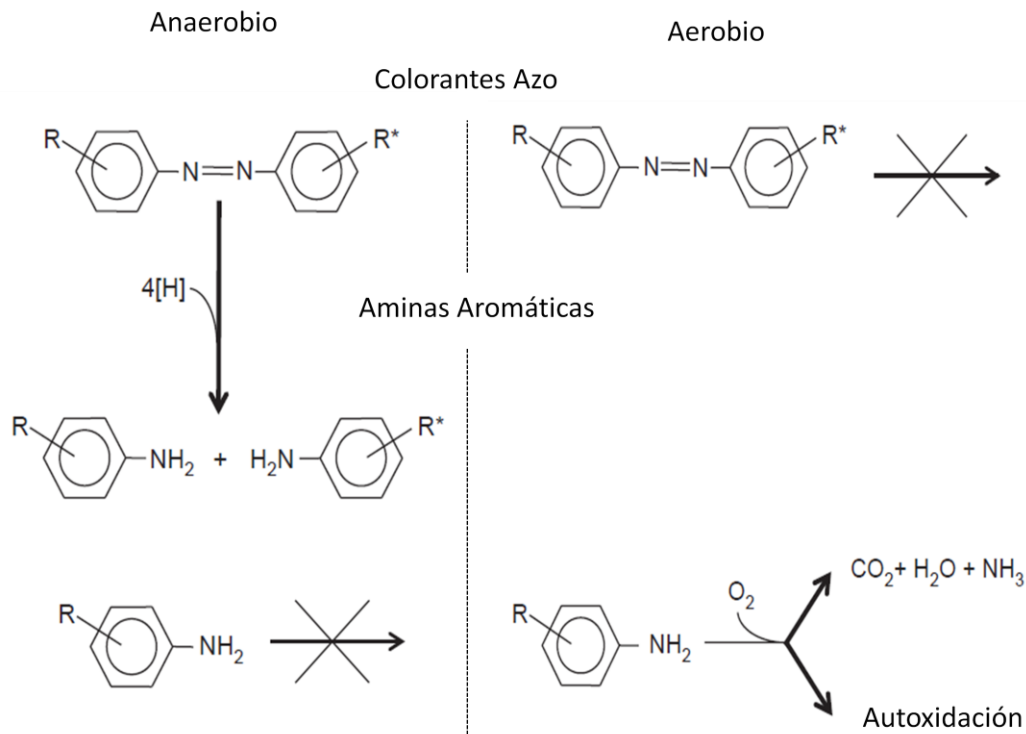
El mecanismo de remoción de color en los procesos biológicos anaerobios, al igual que en los procesos de oxidación avanzada, se fundamenta en la formación de especies radicales reactivas, en este caso se trata de radicales  $H\bullet$ , los cuales se generan de la ruptura de las macromoléculas de materia orgánica en condiciones anaerobias (fermentación) se liberan  $CO_2$ ,  $H^+$  y  $e^-$  (por ejemplo paso de Glucosa a glucosa 6 fosfato, a fructosa 6 fosfato, fructosa 1,6 bifosfato, a Gliceraldehido fosfato, a 1,3 bifosfoglicerato, a 3 fosfoglicerato, a 2 fosfoglicerato, a PEP, a piruvato como se muestra en la figura 1.6)(p.e.2 paso de etanol ( $C_2H_6O$ ) a acetaldehído ( $C_2H_4O$ )). Los  $H\bullet$  y  $e^-$ , liberados se unen a la molécula de Nicotinamida Adenina Dinucleótido (NAD) para formar NADH y durante esta reacción de oxidación-reducción el desplazamiento de la energía en forma de  $e^-$  permite la unión del ADP con el Pi para formar el ATP (respiración anaerobia u oxidación anaerobia de la materia orgánica). Cuando en el medio se encuentran presentes otros aceptores de  $e^-$  ( $H\bullet$ ) estos también pueden ser reducidos ya que se trata de una reacción no específica. Tal es el caso de los colorantes azo, que al estar presentes son reducidos. Mientras que los mediadores redox los cuales son moléculas transportadoras de protones, llevan a los equivalentes

reductores (protones) generados en la degradación anaerobia de la materia orgánica hasta otros aceptores de electrones orgánicos, favoreciendo así la reducción de los colorantes azo.



**Figura 1.6.** Resumen de las dos etapas de la glucólisis.

Los colorantes azo bajo condiciones anaerobias se reducen produciendo aminas aromáticas, las cuales son recalcitrantes en los sistemas de tratamiento anaerobios (Shaul *et al.*, 1991; Ganesh *et al.*, 1994; Pagga y Taeger, 1994). La acumulación de estos productos tóxicos afecta negativamente los cultivos microbianos anaerobios y disminuye la capacidad de biodegradación de los colorantes, es por esto que se requieren condiciones aerobias para su degradación (Eckici *et al.*, 2001; Cruz y Buitrón, 2001). Este mecanismo se presenta a más detalle en la figura 1.7 (van der Zee y Villaverde, 2005).



**Figura 1.7.** Panorama general de las rutas de degradación de los colorantes azo y las aminas aromáticas durante el tratamiento anaerobio – aerobio (van der Zee y Villaverde, 2005).

Kapdan *et al.* (2005), utilizaron un sistema en serie a escala piloto de un filtro anaerobio de flujo ascendente y una unidad de lodos activados convencional, para tratar agua residual de la industria textil, en Izmir, Turquía. En este trabajo se varió el tiempo de retención hidráulico dentro de un intervalo de 12 – 72 h para el sistema combinado anaerobio aerobio y se trabajó a diferentes concentraciones de DQO en el influente ( $3000 \pm 200 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $800 \pm 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Obteniendo una eficiencia total de remoción del color entre 70% - 90% y una remoción de materia orgánica de 50% – 85%. Se observó que al aumentar el tiempo de retención hidráulico a más de 48 h en el reactor anaerobio se presenta una disminución de la eficiencia de remoción de DQO, esto es debido a la acumulación de subproductos tóxicos afectan a las bacterias anaerobias.

En un estudio realizado por Farabegoli *et al.* (2010) investigaron la decoloración biológica del rojo reactivo 195 (RR195) bajo condiciones alternadas anaerobias-aerobias ( $\text{TRH}_{\text{Anaerobio}}=19 \text{ h}$  y  $\text{TRH}_{\text{Aerobio}}= 4 \text{ h}$ ) en un reactor batch secuencial con biomasa suspendida a escala laboratorio. La primera etapa de esta investigación consistió en la adaptación de la biomasa a concentraciones de colorante y DQO en el influente de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. El periodo de aclimatación duró 6 meses con una concentración de colorante constante  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , durante esta etapa se probaron diferentes tiempos de retención celular (TRC) entre 10 y 30 d. Obteniéndose la mejor eficiencia de remoción del colorante con un TRC de al menos 30 d.

---

Los mejores resultados en la experimentación se obtuvieron bajo las siguientes condiciones de operación: 800 mg.L<sup>-1</sup> DQO en 50 d de TRC y 24 h por ciclo. Con estas condiciones se logró una remoción de color de 87% para 40 mg.L<sup>-1</sup> de RR195 en la alimentación. Los autores reportan que una fuente de carbono biodegradable presente en el influente juega un papel clave para obtener una alta eficiencia; y sugieren que la relación DQO/Colorante debe ser seleccionada adecuadamente para permitir realizar en menos tiempo la degradación del colorante, ya que proporciona los electrones necesarios para la oxidación de la molécula del colorante.

Así como estas investigaciones existen un número importante de trabajos, donde se ha estudiado la eficiencia de sistemas anaerobios seguidos de un sistema aerobio para el tratamiento de colorantes azo; van der Zee y Villaverde (2005) presentan una revisión de estos trabajos (tabla 1.12). En donde se puede observar que el sistema más utilizado para la ruptura del cromóforo de los colorantes azo es el reactor anaerobio de flujo ascendente o RAFA (An *et al.*, 1996, Kuai *et al.*, 1998, O'Neill *et al.*, 1999a,2000a,b e Isik y Sponza, 2004a). Otros sistemas estudiados han sido: reactor anaerobio de lecho fluidizado (Seshadri *et al.*, 1994 y FitzGerald y Bishop 1995), filtro anaerobio (Ruajaguru *et al.*, 2000 y Cruz y Buitrón 2001), Reactor anaerobio de discos rotatorios (Zaoyan *et al.*, 1992) y Digestor tubular inclinado (O'Neill *et al.*, 1999a). Varios autores reportan eficiencias de remoción de color que varían de 20 a 100%, al igual para los tiempos de retención hidráulicos se reporta que van desde 6 hasta 84 horas. Es importante mencionar que varios autores utilizan un sustrato fácilmente asimilable que tiene como función el aporte de materia orgánica y electrones para la degradación del cromóforo.

**Tabla 1.12.** Sistema secuencial anaerobio aerobio para tratar contaminantes azo en agua residual (van der Zee y Villaverde, 2005).

Anaerobio		Aerobio		Características agua residual				Remoción de color		Aminas Aromáticas			Referencias
Tipo <sup>a</sup>	HRT (h)	Tipo <sup>b</sup>	HRT (h)	Tipo AR <sup>c</sup>	Colorante <sup>d</sup>	Conc. (mg/L)	Substrato <sup>e</sup>	Anaerobio	Aerobio <sup>f</sup>	Recuperación anaerobio	Remoción aerobio	Método de detección	
3 <sup>l</sup>	36	1 <sup>j</sup>	36	S	AO10, ma	5–100	Glucosa	90–100%	+	25–50%	Máx. 100%	2	Rajaguru <i>et al.</i> (2000)
					ABk1, da	10–100		100%					
					DR2, da	25–200		95–100%					
					DR28, da	25–200		80–100%					
1	24	1	19	S	h-RR141, da, mct	450	Almidón y acetato	64%	11%	+	+	1	O'Neill <i>et al.</i> (2000b)
1	24	1	19	S	h-RR141, da, mct	150–750	Almidón y acetato	38–59%	6.82	n.e.	n.e.		O'Neill <i>et al.</i> (2000a)
1	24–48	1	NM	S	h-RR141, da, mct	1500	Almidón y acetato	Aprox. 78%	-7%	n.e.	n.e.		O'Neill <i>et al.</i> (1999a)
5	34–84	1	NM	S	h-RR141, da, mct	1500	Almidón y acetato	Max. 62%	-7%	n.e.	n.e.		O'Neill <i>et al.</i> (1999a)
2	24	4	NM	S	AO7, ma	5–40	Peptona	20–90% <sup>1</sup>	0	+	n.e.	n.m.	Seshadri <i>et al.</i> (1994)
					AO8, ma	5–40			0				
					AO10, ma	5–40			0				
					AR14, ma	5–40			+				
2	31	4	3.1	S	AO10, ma	10	Peptona	Aprox. 62%	+	< 1%	+	1-MS	FitzGerald y Bishop (1995)
1	6–10	1	6.5	R/S	AR de una industria productora de colorantes, mezclada con agua sintética municipal			70–80%	+10% a 20%	+	+ <sup>f</sup>		An <i>et al.</i> (1996)
1 <sup>x</sup>	24–48	1 <sup>p</sup>		R	Agua residual altamente colorida			70–90%	(~100%)	n.e.	n.e.		Kuai <i>et al.</i> (1998)
1	30	1	108	R	Agua residual de una fabrica de algodón			46–55%	-10% a +25%	+	35–90%	1,2	Isik y Sponza (2004a)
3	Var	3	12–24	S	DisB79, ma	25–150	Glucosa y acetato o ninguna	Máx. 100%	n.m	~40%	65%	1,2,3	Cruz y Buitrón (2001)
4	7–8	2	4.5–5	R	AR Textil			60–85%		n.e.	n.e		Zaoyan <i>et al.</i> (1992)

### Nomenclatura

<sup>a</sup> Tipo de reactor anaerobio: 1, Reactor de flujo ascendente; 2, Reactor anaerobio de lecho fluidizado; 3, Filtro anaerobio; 4, Reactor anaerobio de discos rotatorios; 5, Digestor tubular inclinado.

<sup>b</sup> Tipo de reactor aerobio: 1, tanque aerobio; 2, aerobio de disco rotatorio; 3, Filtro aerobio; 4 reactor biológico escala laboratorio.

<sup>c</sup> Colorantes: La primera letra se refiere a el índice de colores genéricos: A, Acido; B, Básico; D, Directo; Dis, Disperso; M, mordiente; R, Reactivo. La segunda abreviación se refiere al número de enlaces azo: ma, monoazo; da, diazo; ta, triazo.

<sup>i</sup> Método de detección de aminas aromáticas; 1, HPLC (Cromatografía líquida de alta resolución), 1-MS, Espectrometría de masas; 2, Determinación de aminas aromáticas totales por el método colorimétrico del p-dimetil aminobenzaldehído; 3, espectrofotómetro UV.

<sup>n.e</sup> No evaluado.

<sup>n.m.</sup> No mencionado en la investigación



---

Como ya se mencionó anteriormente, una vez que se lleva a cabo la ruptura de la doble ligadura de los colorantes azo, aminor aromáticas son liberadas y la toxicidad puede aumentar (Shaul *et al.*, 1991). Por lo cual es importante llevar a cabo la degradación de estos productos intermedios por procesos biológicos aerobios.

#### **4.5.2.3.1 Degradación aerobia de aminor aromáticas**

Las diferentes condiciones aplicadas en varios estudios hace difícil determinar cuáles factores son decisivos en la transformación aerobia de las aminor aromáticas. Ya que la biodegradación aerobia de aminor aromáticas requiere de microorganismos específicos, por lo tanto el tipo de biomasa juega un papel importante. Al respecto un estudio de laboratorio reporta que la degradación de una amina aromática (ácido sulfanílico) pudo llevarse a cabo solo después de una bioaumentación con un cultivo bacteriano adecuado (Tan *et al.*, 2000).

Varios compuestos (sustituidos): amino-benceno, amino-naftaleno y amino-bencidina se pueden degradar por procesos aerobios (Brown y Laboureur 1983; Eckici *et al.*, 2001). Como ya se comentó anteriormente, para llevar a cabo la transformación de las aminor aromáticas generadas de la ruptura de la doble ligadura del colorante azo generalmente requiere un enriquecimiento de microorganismos aerobios especializados. En muchas ocasiones se ha reportado a *Pseudomonas* como el organismo responsable de la degradación de estos compuestos (Loidl *et al.*, 1990).

El sistema más utilizado para la degradación aerobia de aminor es el de lodos activados. Varios autores reportan eficiencias que van de 35 a 100% de remoción de aminor aromáticas (Isik y Sponza 2003, 2004a, b, Sponza e Isik, 2005, Tan *et al.*, 2000; Rajaguru *et al.*, 2000). Otros sistemas estudiados han sido: sistema de biodiscos rotatorios (Sosath y Libra, 1997); SBR empacado con piedra volcánica (Cruz y Buitrón, 2001).

#### **4.5.2.3.2 Degradación de aminor en sistemas con biopelícula**

La eficiencia de los procesos de degradación realizada por microorganismos, se ve beneficiada por procesos de inmovilización, en donde se minimiza la pérdida de biomasa, se aumenta la actividad metabólica de los microorganismos y se aumenta la resistencia a la toxicidad que generan las sustancias a degradar; además de beneficiar procesos de adsorción secundarios (Korkoutas *et al.*, 2004). El proceso de biofiltración se distingue de otros procesos biológicos por el hecho de que existe una separación entre los microorganismos y el agua a tratar (Cohen, 2000). Esta separación se lleva a cabo por la adhesión de microorganismos a un material de soporte (roca, plástico, astilla de madera, etc), mediante la unión por polímeros exopolisacáridos (Blenkinsopp *et al.*, 1991).

En general se sabe que en los sistemas que utilizan biopelícula o biomasa adherida, debido a las propiedades del material de empaque (físico-químicas, hidráulicas, etc) permiten desarrollar condiciones óptimas en la actividad microbiana cuando: 1) Se tiene una concentración baja de sustrato que permite asimilar los escasos nutrientes disponibles con mayor facilidad que las bacterias en suspensión (Fletcher, 1986). 2) El material de empaque permite concentrar los nutrientes alrededor de la biopelícula debido a fenómenos de acumulación-liberación por el mismo material (Rittman *et al.*, 1986; Cohen, 2000; Garzón

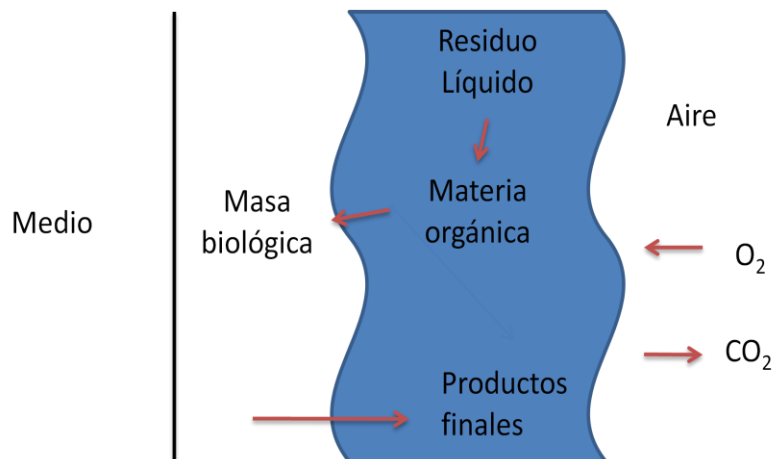
---

– Zúñiga *et al.* 2011). 3) Es posible desarrollar una matriz extracelular microbiana lo que proporciona un efecto selectivo (tamiz molecular o intercambio iónico) en las sustancias tóxicas o inhibitorias (Lazarova *et al.*, 1995; Cohen, 2000). Por lo tanto, las biopelículas microbianas desarrollan una mayor resistencia a compuestos tóxicos que los microorganismos que se desarrollan en suspensión (lodos activados).

Con base en los mecanismos físicos, químicos y biológicos que se aplican para la remoción de contaminantes; se propone que los sistemas que utilizan biomasa adherida a un material de soporte se pueden clasificar en tres tipos: 1) filtros percoladores y filtros rotatorios, 2) filtros combinados y 3) biofiltros sobre material orgánico.

#### 4.5.2.3.3 Filtros percoladores y filtros rotatorios

En todos los sistemas con biomasa adherida a un material de soporte el agua alimentada al biofiltro es tratada principalmente por el proceso de biodegradación de la materia soluble y coloidal. La materia orgánica soluble se asimila instantáneamente, mientras que el material coloidal se solubiliza enzimáticamente (Tchobanoglous, 2000). En la figura 1.8, se presenta un esquema de la sección transversal de una película biológica.

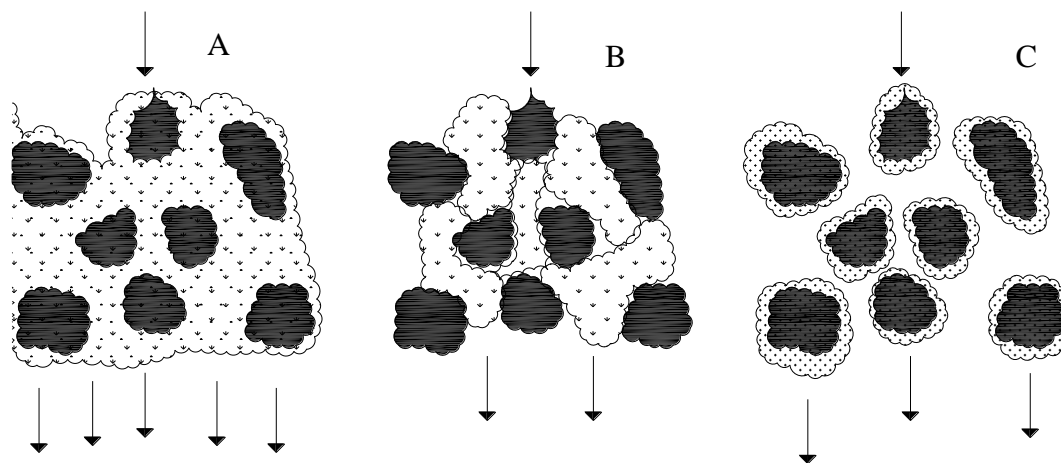


**Figura 1.8.** Representación esquemática de la sección transversal de una película biológica en un filtro percolador (Metcalf y Eddy, 2003).

Para que un filtro percolador trabaje de manera adecuada se deben de mantener a los microorganismos en la fase estacionaria de la curva de crecimiento, para evitar que el crecimiento de la biopelícula obstruya el filtro. Otros factores que se deben de considerar para tener un funcionamiento adecuado del sistema es la utilización de un tamaño de partículas del medio filtrante y una carga hidráulica adecuadas, esto se puede comprender mejor visualizando la figura 1.9, en la cual se muestra cómo, cuando el volumen de líquido aplicado es suficiente para llenar los espacios vacíos, parte del material orgánico, partículas coloides y microorganismos pueden atravesar el filtro sin tratamiento alguno (figura 1.9a). Cuando se reduce el volumen de líquido aplicado en cada dosis se puede presentar parcialmente un flujo no saturado (figura 1.9b). Si el volumen de líquido aplicado en cada dosis se reduce aún más, el líquido fluirá a través del medio filtrante en forma de una delgada película (figura 1.9c); cuando esto ocurre, los constituyentes del agua residual

---

aplicada que se encuentran en forma soluble y coloidal son absorbidos, y el oxígeno del aire ubicado entre los intersticios del medio pasa a través de la película de líquido hasta las bacterias aerobias, responsables de la degradación de la materia orgánica fácilmente asimilable.



**Figura 1.9.** Efecto de la dosificación de la carga hidráulica en el lecho filtrante: (a) 1 dosis/día, (b) 4 dosis/día y (c) 24 dosis/día (Metcalf y Eddy, 2003).

Los filtros percoladores y biodiscos rotatorios, presentan la característica de ser sistemas en los cuales solo se lleva a cabo una remoción de materia orgánica y compuestos recalcitrantes por procesos biológicos, no existiendo una disminución de la carga orgánica por filtración mecánica (Ramalho, 1996). Además de las propiedades que presentan los sistemas con biomasa adherida en comparación con los sistemas de biomasa en suspensión comentadas anteriormente, los biodiscos rotatorios presentan alta área superficial para la adhesión de microorganismos, por lo tanto la carga aplicada sobre cada microorganismo es menor, lo cual favorece a que el contacto con compuestos tóxicos sea menor (Metcalf y Eddy, 2003).

Existe un estudio realizado por Novotný *et al.* (2011), en donde investigaron la mineralización de 5 colorantes (naranja reactivo 16, azul brillante remazol, azul disperso 3, azul bromofenol, azul de metileno y ftalocianina Cu (II)) por un proceso combinado compuesto de un filtro percolador inoculado con hongos basidiomycetos y un filtro percolador inoculado con un cultivo bacteriano mixto, ambos empacados con espuma de poliuretano. En la primera etapa se logra la decoloración del influente en un rango de 93.7 - 99.5 % para una concentración inicial de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  de colorante, con tiempos de retención hidráulicos que variaron de 1-5.5 días (producción de aminas aromáticas). En la segunda etapa se logra la remoción de los subproductos, lo cual se midió a través de la remoción de carbono orgánico total en un rango de 94.9 - 96.8 %, con tiempos de retención hidráulico que variaron de 3.5 - 6.5 d.

---

#### 4.5.2.3.4 Filtros combinados

Los filtros percoladores combinados tienen la característica de llevar a cabo dos procesos simultáneos, una biotransformación de los contaminantes por una comunidad de microorganismos que crece sobre el material de empaque y una retención física de partículas en suspensión, ya que su tamaño es mayor que los intersticios del lecho filtrante, lo cual se logra utilizando granulometrías pequeñas (2 – 4 mm de diámetro) (Metcalf y Eddy, 2003).

Si además, el material de empaque tiene propiedades de adsorción se presenta una retención mayor de compuestos tóxicos por este mecanismo, tal es el caso de filtros percoladores combinados empacados con piedras porosas volcánicas (tezontle). Al respecto existe un estudio realizado por Cruz y Buitrón (2001), en donde investigaron la mineralización del colorante azo azul disperso 79 (DB 79 por sus siglas en inglés) en un proceso secuencial anaerobio/aerobio, que consistió de un filtro percolador anaerobio combinado y filtro percolador aerobio combinado ambos empacados con piedras porosas volcánicas de 2.5 cm de diámetro. Obteniendo una eficiencia de remoción de color del 95% en un filtro percolador anaerobio debido a la transformación del DB79 a aminas aromáticas, las cuales fueron degradadas en un filtro percolador aerobio con una eficiencia del 65% en 24 h. Se observó que el uso de un co-substrato (glucosa + acetato de sodio) en el filtro anaerobio ayudó al desempeño del bioreactor solo cuando la concentración de DB79 fue mayor a 48 mg.L<sup>-1</sup>, por debajo de esta concentración el sistema presentó buenas eficiencias de remoción sin la necesidad de un co-sustrato.

#### 4.5.2.3.5 Biofiltración sobre material de empaque orgánico

Los filtros percoladores empacados con material orgánico (paja, pasto, madera, turba) son denominados por el nuevo concepto “*biofiltros sobre material orgánico*” (Garzón – Zúñiga *et al.*, 2008). En EU y Canadá, se realizaron los primeros estudios para el tratamiento de agua residual utilizando turba como material de empaque orgánico (Rana y Viraraghavan, 1987).

El principio de la biofiltración en lecho orgánico se basa en la capacidad que tienen ciertos medios orgánicos de actuar como resina natural capaz de fijar sustancias contaminantes mediante procesos físico- químicos (sorción e intercambio iónico) y favorecer la implantación de microorganismos (Buelna, 1994). En este caso, el agua residual es alimentada en el biofiltro por la parte superior y percola a través de una cama de material poroso orgánico a una carga hidráulica superficial baja ( $\leq 0.50 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) (Lens *et al.*, 1994, Garzón- Zúñiga 2008,). El agua alimentada al biofiltro es tratada mediante cuatro procesos simultáneos: 1) Un proceso físico de filtración (reducción de sólidos), 2) absorción, adsorción e intercambio iónico (se retienen contaminantes tóxicos y recalcitrantes, en los microporos, manteniéndolos aislados de la biomasa, por lo que se reduce su efecto tóxico), 3) biodegradación (al quedar atrapados los compuestos tóxicos y recalcitrantes su tiempo de retención es alto lo que favorece una biotransformación lenta con regeneración natural de las propiedades de absorción/adsorción del lecho orgánico) y 4) desinfección (eliminación de coliformes y huevos de helminto) (Buelna, 1994).

---

Otra propiedad del material de empaque orgánico es que representa una fuente alternativa de materia orgánica (co-sustrato) que al degradarse constituye una fuente de: a) radicales reductores para continuar la degradación de cromóforos azo que no fueron transformados en un proceso previo (anaerobio o de oxidación avanzada). Estos radicales se encuentran presentes en microzonas anaerobias, b) una fuente de materia orgánica para microorganismos aerobios que degradan compuestos tóxicos (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2011).

Otra característica relevante del material de empaque orgánico, es el aporte de compuestos orgánicos denominados *mediadores redox* (quinonas). Este grupo de sustancias son abundantes en el material orgánico. Estos compuestos permiten transportar los electrones generados de la reducción biológica de compuestos orgánicos a los contaminantes que contienen grupos aceptores de electrones, como por ejemplo, el cromóforo de los colorantes azo (Garzón – Zúñiga *et al.*, 2011).

Algunas desventajas de los materiales de empaque orgánicos son: a) el material orgánico libera sustancias, principalmente ácidos húmicos y fúlvicos, que muestran una coloración entre oscuro marrón y amarillo marrón, pueden incrementar la concentración de ciertos parámetros en el efluente (Hong y Elimelech, 1997). b) También ha sido reportado que el material filtrante se degrada (tiene un tiempo de vida útil relativamente corto), y esta degradación podría aportar sólidos al efluente junto con el desprendimiento de la biopelícula que soporta (Garzón-Zúñiga y Buelna, 2011).

**Ejemplos de aplicación.-** En un estudio realizado por Garzón-Zúñiga (2004) se realizaron pruebas de tratabilidad con biofiltros empacados sobre turba como material de soporte, utilizando tres tipos de aguas residuales: agua de granja de puerco, agua con el colorante azo naranja ácido 24 (AO 24 por sus siglas en inglés) y un agua proveniente de la industria petroquímica que contenía 1,2 DCE y una alta conductividad. Las pruebas de tratabilidad fueron realizadas a escala laboratorio, durante 179, 45 y 130 días respectivamente. Los parámetros de control estudiados fueron la carga hidráulica, el tiempo de retención hidráulico y la tasa de aireación. En el caso del agua de la granja de puerco se obtuvieron altas eficiencias de remoción de los principales contaminantes: 96% de la DQO, 99% de la DBO<sub>5</sub>, 99% de los SST, el nitrógeno fue nitrificado en 100% y una desnitrificación simultánea permitió remover más del 90% del nitrógeno. El agua residual textil con una concentración inicial de 125 mg.L<sup>-1</sup> del colorante azo AO24, fue decolorada en un 99%, con una reducción del 90% de la DQO. Además, el sistema demostró remover de forma eficiente la toxicidad medida con *Pseudokirchneriella subcapitata*, en un 100%. Finalmente, con respecto al tratamiento de agua de petroquímica, la composición inicial del agua residual fue muy variable por lo que las remociones que se obtuvieron fueron de entre 56% y 90% de la DQO, para grasas y aceites entre 100 y 68% y para los compuestos orgánicos volátiles > 99%.

Garzón-Zúñiga *et al.* (2011), investigaron la degradación de colorante azo AO24 con una concentración inicial de 250 mg AO24.L<sup>-1</sup>, mediante la operación de dos biofiltros percoladores empacados con turba y astillas de madera, los cuales fueron inoculados con una biomasa proveniente de un sistema de aguas residuales de la industria petroquímica. Utilizándose dos estrategias de tratamiento, la primera estrategia consistió en la operación de los dos biofiltros de forma independiente en paralelo, un biofiltro no aireado (pasivo) y

---

el otro con aireación (0 a 105 días de operación), mientras que en la segunda estrategia, los sistemas se operaron en serie, utilizando el efluente del biofiltro no aireado como alimentación al biofiltro con aireación (105 a 245 d.).

En este tren de tratamiento se utilizaron tres diferentes velocidades de filtración, 0.141, 0.282 y 0.423 m.d<sup>-1</sup>. Los resultados muestran que al operar los sistemas en paralelo con una carga de 0.035 kg AO24.m<sup>2</sup>.d<sup>-1</sup>, y una velocidad de filtración de 0.141 m.d<sup>-1</sup>, se obtienen buenas eficiencias de remoción en ambos biofiltros (con y sin aire): 95 y 89% del AO24, 63 y 53% de la DQO, 63 y 78% de la toxicidad aguda respectivamente, aunque se observó que los compuestos intermedios mutagénicos y potencialmente cancerígenos permanecieron en el efluente, ya que presentaron valores de genotoxicidad superiores a 2 unidades. En la segunda estrategia experimental, trabajando con una velocidad de filtración de 0.141 m.d<sup>-1</sup>, se logró una eficiencia global de remoción de color del 84%, pero al aumentar la velocidad de filtración al doble la remoción de color aumentó a 90% y al duplicar nuevamente la velocidad de filtración se logró una eficiencia del 99%. Al respecto los autores sugieren que el aumento de la eficiencia se debió a que al utilizar una mayor velocidad de filtración sobre el medio filtrante, existe una mayor liberación de mediadores redox (quinonas), que favorecen la biotransformación reductiva de la doble ligadura de los colorantes azo. Por lo tanto con la velocidad de filtración de 0.423 m.d<sup>-1</sup> se obtuvieron las mejor eficiencias de remoción siendo estas de 76% DQO, 100% de toxicidad aguda y 100% de genotoxicidad, lo que indica que, con esta estrategia (anaerobio/aerobio), se alcanza un grado avanzado de biotransformación y mineralización del colorante azo AO24.

A pesar de que estos sistemas presentan buenas eficiencias de remoción de compuestos tóxicos y recalcitrantes, en algunas ocasiones los resultados no son los adecuados debido a ciertas propiedades del material de empaque orgánico: como lo es la degradación del material de empaque que aporta sólidos al efluente junto con el desprendimiento de la biopelícula que soporta, además de que el material de empaque orgánico genera lixiviados (ácidos húmicos y fúlvicos) los cuales presentan un alto peso molecular (por ejemplo, de 10,000 – 30,000 Da para ácidos húmicos generados por la turba) (Hong y Elimelech, 1997). Si bien estos residuos son menos tóxicos y dañinos al ambiente, es necesario buscar una forma de evitar que sean liberados. Una alternativa puede ser el uso de membranas de microfiltración o ultrafiltración para hacer una separación de estos residuos.

#### **4.5.2.3.6 Sistemas de bioreactores con membranas (BRM)**

Los sistemas BRM presentan ventajas con respecto a un sistema convencional de lodos activados como lo son: 1) diseño compacto (permite operar a altas concentraciones de sólidos) (Trusell *et al.*, 2005), 2) efluentes de alta calidad (debido a la retención de o y algunos compuestos solubles) (Chiemchaisri *et al.*, 1993).

La principal desventaja de los sistemas con membranas sumergibles es la disminución en su rendimiento debido a la colmatación o taponamiento, causando una reducción de la calidad y el flujo del agua de producto. La colmatación es un término relacionado con la pérdida de rendimiento de la membrana debido a la acumulación de sustancias en suspensión o disueltas en las superficies externas, en las aberturas de los poros o dentro de los poros

---

(Koros *et al.*, 1996). La colmatación de las membranas es inevitable pero se puede aumentar el periodo de tiempo en que esto suceda.

Existen diversas estrategias que se pueden realizar para mejorar el funcionamiento de las membranas en base a los siguientes parámetros (Chang y Fane, 2002):

1. *Flujo de trabajo*. Un funcionamiento adecuado de las membranas se obtiene cuando el flujo aplicado promedio ( $J$ ) es más bajo que el flujo crítico ( $J_{cr}$ ) (Chen *et al.*, 1997).
2. *Aireación*. Proporciona un aceptor final de electrones para los microorganismos aerobios, al mismo tiempo que sirve como mecanismo para disminuir el incremento de las resistencias debidas al ensuciamiento de las membranas de filtración. Una adecuada selección de la tasa de aireación permite fijar las condiciones de mayor eficiencia de limpieza, se ha observado un comportamiento inversamente proporcional en la relación aireación-ensuciamiento, teniendo esta un valor límite de la demanda específica de aireación de  $0.25 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , después de este valor no existe una disminución del ensuciamiento de la membrana significativo (Ueda *et al.*, 1996).
3. *Configuración del sistema*. La orientación vertical utilizada en este sistema favorece el proceso de limpieza debido a diferentes ambientes hidrodinámicos. En una disposición axial las burbujas suben a través de las fibras y forman una fuerza de choque, al contrario que en una orientación transversal donde las burbujas pueden quedar atrapadas entre las fibras y oscilar de derecha a izquierda (Chang y Fane, 2000).

Si bien los sistemas BRM han sido aplicados con éxito en el tratamiento de efluentes con colorantes (Spagni *et al.*, 2010; You *et al.*, 2010), su principal desventaja es el ensuciamiento y colmatación de la membrana. Al respecto, el presente trabajo propone que al utilizar un BRM híbrido que utiliza material de empaque orgánico, el ensuciamiento se puede retardar, debido principalmente a que la biomasa del componente biológico (biofiltro sobre material orgánico) no está en contacto directo con la membrana.

#### **4.5.3 Tratamiento por sistema combinados**

Anteriormente las investigaciones se enfocaban en un solo método de tratamiento. Por ejemplo, ya sea un proceso biológico o proceso de oxidación avanzada para el tratamiento de compuestos recalcitrantes (Krull *et al.*, 1998).

Se conoce que los sistemas de oxidación avanzada pueden realizar una decoloración de los efluentes en un tiempo relativamente corto aproximadamente 30 min. Sin embargo la transformación y eliminación de los productos intermediarios requiere de tiempos mayores de operación que implican un mayor gasto de energía y reactivos y por lo tanto altos costos. Por otra parte, los procesos biológicos tienden a ser procesos lentos en comparación a los procesos de oxidación avanzada (POA), ya que se requiere de una biocenosis de microorganismos especializados que sean capaces de degradar estos compuestos recalcitrantes y tóxicos (Fongsatitkul *et al.*, 2004).

---

Una alternativa para mejorar los costos y el tiempo de tratamiento es la aplicación de sistemas combinados. Por ejemplo la aplicación de un proceso de oxidación avanzada para realizar una degradación parcial (decoloración y generación de aminas), seguido de un proceso biológico aerobio para degradar los compuestos remanentes (Tantak y Chaudhari, 2006; Oller *et al.*, 2011). Algunos ejemplos de este tipo de sistemas combinados se presentan a continuación.

En un estudio realizado por Tantak y Chaudhari 2006, se investigó la decoloración y mineralización de los colorantes negro reactivo 5 (RB5 por sus siglas en inglés), azul reactivo 13 (RB13), y naranja ácido 7 (AO7), los cuales fueron alimentados con una concentración de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , por medio de un tren de tratamiento conformado de una etapa de fotofenton seguido de un reactor SBR aerobio. La degradación del colorante y la mineralización de los subproductos fueron evaluadas por la reducción de DQO y la reducción de las aminas aromáticas (cromoforos de naftaleno) la cual fue medida por la reducción de la absorbancia a 200 nm. En la primera etapa se trabajó a un pH de 3, una dosis de 72 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1.05 mM de  $\text{Fe}^{+2}$  y un tiempo de reacción de 3 horas. Logrando así más del 95% de la remoción de color. El reactor aerobio fue aclimatado durante un periodo de 73 días con agua que contenía 0.4 g de dextrosa que proporcionaba 400 mg de DQO, una vez alcanzada la aclimatación se alimentó el efluente obtenido del fotoreactor. La reducción global de la DQO fue de 81.95%, 85.57% y 77.83% para los colorantes RB5, RB13 y AO7 respectivamente. En el proceso de fotofenton la reducción del grupo naftaleno alcanzado fue de 56%, 24.5% y 80% en RB5, RB13 y AO7, respectivamente, con un incremento a 81.34%, 68.73% y 92% después del proceso aerobio. Con lo cual se comprueba que el acoplamiento de un sistema de oxidación avanzada a un proceso biológico puede ser un método viable para alcanzar una importante degradación de los colorantes azo.

En una investigación realizada por Cuevas, (2009) se estudió un sistema combinado de tratamiento constituido de un proceso de oxidación avanzada ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), acoplado a un sistema de biofiltración con material orgánico el cual fue inoculado con una biomasa proveniente de un sistema de aguas residuales de la industria petroquímica. Para la remoción del colorante azo rojo brillante (rojo-amarillo triactive) y aditivos ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ ), cuya composición presentó una concentración  $110 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1}$ . Este trabajo se dividió en 2 etapas experimentales, la primera consistió en la determinación de las condiciones de operación del proceso de oxidación avanzada (fotofenton o fotólisis) adecuadas para tratar la mezcla de colorantes y aditivos; en la segunda etapa se utilizó el efluente obtenido del proceso de oxidación avanzada como alimentación a un biofiltro empacado con material orgánico (astillas de madera).

En la primera etapa experimental se realizaron pruebas con el proceso de fotofenton y fotólisis determinándose que no existían diferencias significativas entre ambos procesos para concentraciones de  $1 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para el proceso de fotólisis y  $1 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con  $0.08 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{+3}$ , motivo por el cual se decidió la utilización del proceso de fotólisis ya que requieren menos reactivos. Posteriormente se realizaron pruebas con diferentes dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0.1 \text{ mL.L}^{-1}$ ,  $0.2 \text{ mL.L}^{-1}$ ,  $0.4 \text{ mL.L}^{-1}$ ,  $0.8 \text{ mL.L}^{-1}$  y  $1 \text{ mL.L}^{-1}$ ) a un tiempo de reacción de 2.5 h, determinándose que a una dosis de  $0.8 \text{ mL.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y un tiempo de reacción de 2.5 h se logró la degradación del colorante en un 70%.



---

En la segunda etapa experimental se alimentó el efluente obtenido del proceso de fotólisis al biofiltro empacado sobre material orgánico, con una carga hidráulica de  $0.0376 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  logrando el aumento de la eficiencia de remoción de color a 86%. Sin embargo, la mayor contribución de esta investigación es la evaluación de la toxicidad a lo largo del tren de tratamiento. Al respecto se observó una concentración inicial de 6.15 UT para *Selenastrum capricornotum* del colorante, observándose un aumento a 27.47 UT después del proceso de fotólisis y lográndose una concentración de 1.89 UT al finalizar el proceso de biofiltración, con lo cual se obtiene un efluente que presentan concentraciones de toxicidad por debajo del umbral crítico.

A pesar de que este tren de tratamiento presentó buenas eficiencias de remoción de compuestos tóxicos y recalcitrantes, para este tipo de aguas residuales textiles el sistema reportó una eficiencia de remoción de DQO de tan solo el 40%, remanentes de colorantes, alta conductividad y una generación de sólidos suspendidos totales.

Por lo cual, el presente trabajo retoma la implementación de este sistema combinado y propone introducir un proceso de filtración con membrana acoplado al proceso biológico, en un mismo dispositivo, para mejorar la calidad del efluente.

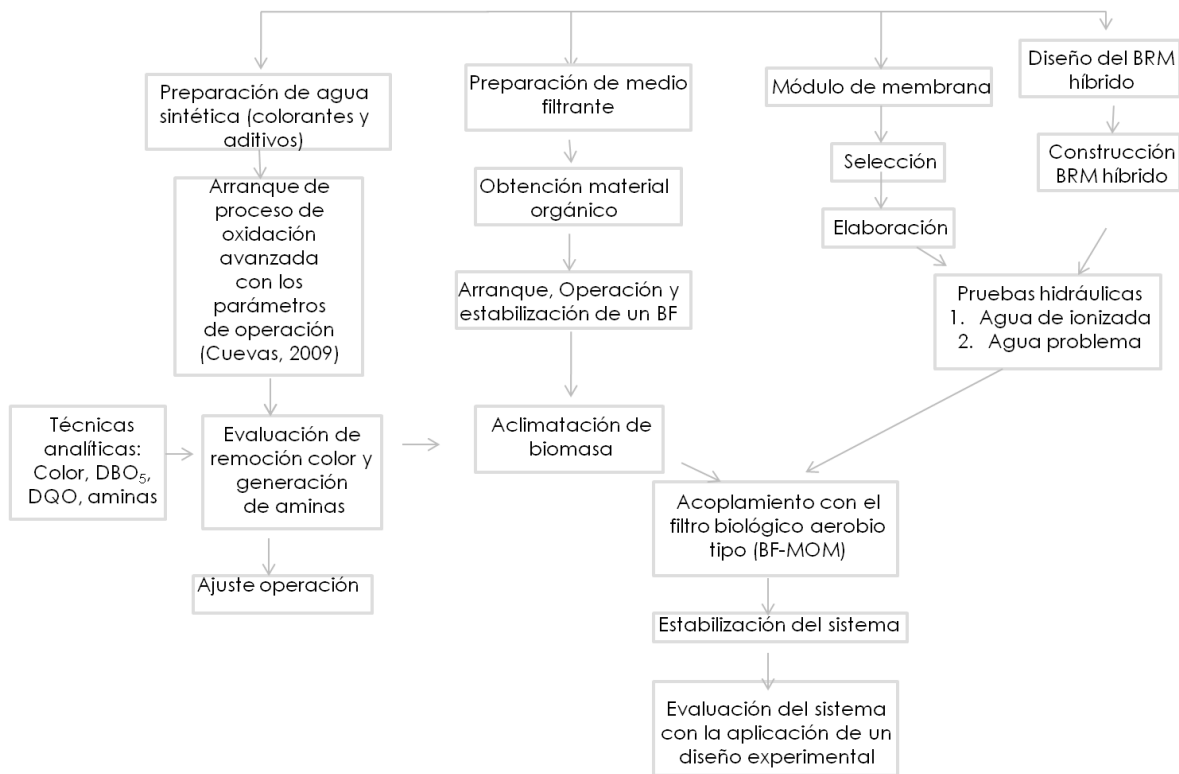
---

## 5. Metodología

Como ya ha sido mencionado anteriormente la finalidad de la presente investigación fue desarrollar y evaluar un sistema de bioreactor con membrana híbrido, que utilice un biofiltro con material de empaque orgánico acoplado a una membrana de ultrafiltración, para tratar agua residual de la industria textil, que ha recibido un pretratamiento por fotólisis de peróxido de hidrógeno para ser decolorizada.

Para alcanzar este objetivo se siguió un planteamiento metodológico conformado por cinco actividades principales (figura 1.10):

- Arranque y operación de un fotoreactor para corroborar los resultados obtenidos por Cuevas 2009, respecto a la decoloración de un efluente textil compuesto por colorantes azo y aditivos. Y modificar los parámetros de operación para obtener además de un 80% de decoloración, una máxima generación de aminas aromáticas.
- Arranque y operación de un filtro biológico empacado con astillas de madera de la especie *Phicus benjamina*, para la aclimatación de un consorcio microbiano a la degradación de aminas aromáticas. Con la finalidad de utilizar este lecho filtrante como la componente biológica del sistema de bio-reactor con membranas (BRM) híbrido, para su posterior evaluación.
- Selección del tipo de membrana y elaboración de un módulo de filtración utilizando la membrana seleccionada.
- Desarrollo del BRM híbrido constituido de cuatro componentes: módulo de biofiltración, módulo de filtración con membranas, módulo de sedimentación y los componentes de automatización y control.
- Acoplamiento del biofiltro aerobio y el sistema de membranas en el BRM construido. Esta última etapa se realizó una vez que se contó con una biomasa aclimatada a la degradación de aminas aromáticas y se determinó la presión crítica y sub-crítica del módulo de membranas.
- Evaluación de la eficiencia de remoción de aminas aromáticas totales, color, materia orgánica y sólidos en el sistema BRM híbrido aplicando dos cargas hidráulicas superficiales.



**Figura 1.10.** Metodología general de desarrollo del proceso de arranque, operación, diseño y acoplamiento del sistema biofiltro con empaque de material orgánico-membranas.

## 5.1 PROCESO FOTOCATALÍTICO

### 5.1.1 Preparación y acondicionamiento del agua sintética

La preparación del agua sintética se realizó tomando como referencia la composición de la solución colorante rojo brillante utilizada en el proceso de teñido de la empresa Textiles Mont Blanc (Puebla, México), conservando la composición y concentración reportadas por Cuevas (2009).

La solución sintética se preparó con la siguiente composición: 1) Hexametafosfato de sodio, 2) Rojo Triactive DF-4BL, 3) Amarillo Triactive DF-RL, 4) Cloruro de sodio y 5) Carbonato de sodio (Tabla 2.13).

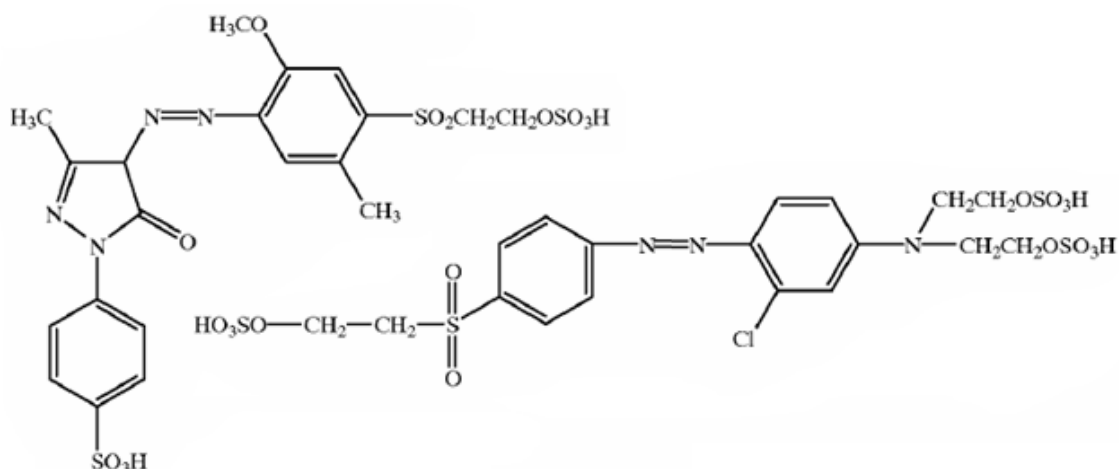
**Tabla 2.13.** Composición y concentración de los colorantes utilizados para la preparación del agua sintética.

Etapa	Reactivo	Concentración (g.L <sup>-1</sup> )
Teñido	Hexametáfosfato de sodio	1
	Rojo Triactive DF-4BL	0.3906
	Amarillo Triactive DF-RL	0.2844
	Cloruro de sodio	40
	Carbonato de sodio	10

Esta solución se caracterizó analizando en cada arranque del reactor fotocatalítico los siguientes parámetros: pH, conductividad, salinidad, sólidos disueltos totales, concentración de color; en cada arranque del proceso fotocatalítico.

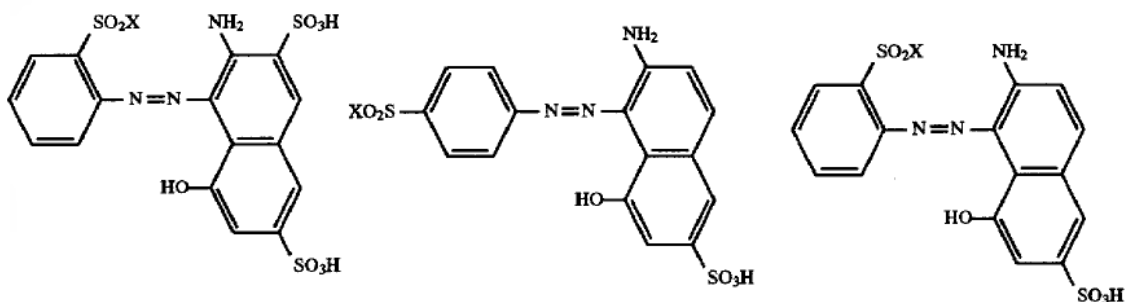
Las estructuras moleculares de los colorantes empleados (amarillo triactive DF-RL y rojo triactive DF-4BL) se presentan en las figuras 2.11, 2.12 y 2.13.

El colorante amarillo triactive DF-RL resulta de una mezcla de dos moléculas cuya estructura es la que se presenta en la figura 2.11, las cuales están constituidas por grupos sulfónicos, halogenados, grupos amino y grupos ácidos. Estas moléculas pueden estar mezcladas en diferentes proporciones de acuerdo al tono final deseado, esta mezcla dimolecular del colorante en particular sería del tipo monoazo en su forma ácida (Lai *et al.*, 2001).



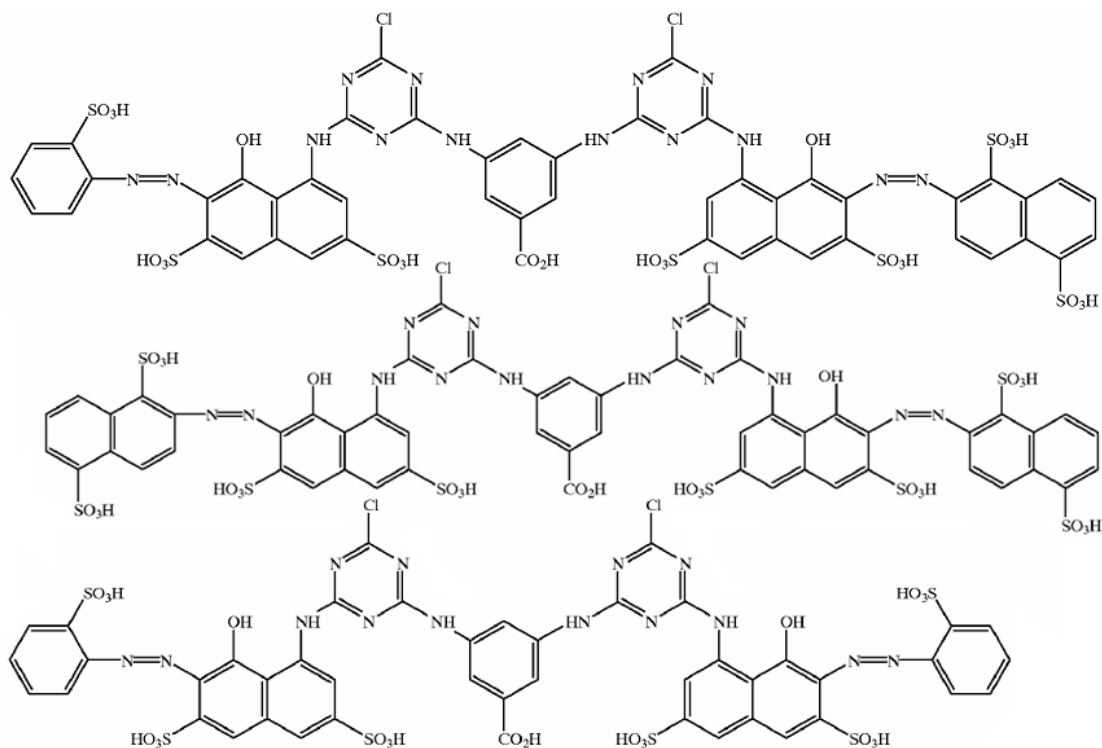
**Figura 2.11.** Estructura química del colorante amarillo triactive DF-RL.

Por otra parte, el colorante rojo triactive DF-4BL, tiene una base principal de un grupo difenilo sustituido por grupos amino y sulfónico ligado mediante un enlace del tipo azo a otro anillo sustituido por un grupo sulfónico (figura 2.12).



**Figura 2.12.** Grupos funcionales base para el colorante rojo triactive DF-4BL.

Este complejo finalmente deberá estar ligado a un anillo triacínico halogenado para ir formando una molécula polimérica que finalmente y de acuerdo a los sustituyentes permite obtener el tono deseado del rojo triactive DF-4BL, el cual consta de una mezcla de tres moléculas complejas, las cuales formarán el colorante que es del tipo diazo (figura 2.12) (Hihara *et al.*, 1998; Yeh *et al.*, 2000).



**Figura 2.13.** Estructura química del colorante rojo triactive DF-4BL.

---

### 5.1.2 Fotoreactor

El reactor utilizado está equipado con dos lámparas de luz UV de vapor de mercurio de baja presión germicidas, marca General Electric (GE) de 15 W. Entre las dos lámparas se ubican dos tubos de cuarzo de 5.08 y 2.54 cm de diámetro, respectivamente. El tubo de 5.08 cm de diámetro tiene una longitud de 48 cm y en su interior se instala el tubo de 2.54 cm de diámetro cuya longitud es de 60 cm. En el extremo del tubo de mayor diámetro tiene una junta de neopreno para obtener un sello hermético con el tubo de menor diámetro y de mayor longitud. El sistema está configurado para que el fluido pase por la parte interior del tubo de 2.54 cm de diámetro y sea irradiado por luz monocromática con longitudes de onda ( $\lambda$ ) que varían de 185 a 254 nm. Entre los dos tubos se hace circular aire de enfriamiento para mantener la temperatura del reactor. El volumen que puede ser retenido en el reactor es de 304 mL. El agua sintética se mantiene en un recipiente de mezclado que opera con una parrilla de agitación. El recipiente está fabricado en vidrio con capacidad de 1.8 L recubierto con papel aluminio para evitar el paso de la luz. De este recipiente se recircula la el agua sintética al fotoreactor utilizando una bomba peristáltica Cole-Palmer modelo 7553-20 con controlador de velocidad variable de 6 a 600 rpm. En la figura 2.14 se puede ver el reactor utilizado en la investigación.

Para iniciar el proceso de alimentación del influente al fotoreactor, se consideró un ajuste de pH a 3 y la adición de  $0.89 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) grado analítico, a la solución colorante rojo brillante. La duración de tiempo de reacción fue de 2.5 horas, que equivale a un tiempo de irradiación del agua sintética de 22 min. Estas condiciones de operación del proceso de alimentación se consideraron como referencia de la investigación previa realizada por Cuevas, (2009).



**Figura 2.14.** Fotoreactor de radiación ultravioleta.

---

### 5.1.3 Evaluación de operación del fotoreactor

Se realizó una evaluación inicial de la remoción de color en la etapa fotocatalítica bajo condiciones constantes de operación ( $\text{pH}=3$ ,  $0.89\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $t= 2.5$  h). Sin embargo, las condiciones de operación del proceso fotocatalítico ensayadas por Cuevas (2009), utilizadas con el objetivo de remover el color no eran suficientes, debido a que no consideraba la determinación de aminas aromáticas totales, siendo estas un parámetro que indica el grado de rompimiento de las moléculas de colorante.

Por lo que se realizó una segunda evaluación del proceso, incluyendo la determinación de aminas aromáticas totales y remoción de color para determinar el tiempo óptimo en el cual se obtiene una máxima generación de aminas aromáticas ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

La evaluación del proceso fotocatalítico se realizó muestreando aproximadamente 1 litro de influente y efluente para determinar los parámetros físico-químicos y biológicos siguientes: DQO, aminas aromáticas totales,  $\text{DBO}_5$  y toxicidad (*Pseudokirchneriella subcapitata* y AMES).

## 5.2 PROCESO DE BIOFILTRACIÓN

### 5.2.1 Obtención de material orgánico

El material de soporte utilizado para el desarrollo de la biopelícula fue de tipo orgánico. Se consideró el ficus (*Phicus Benjamina*) como el medio propicio para emplearlo en los biofiltros, ya que reúne las siguientes características deseables:

- Rugosidad
- Porosidad
- Resistencia al ataque microbiano (Garzón-Zúñiga *et al*, 2005)
- Bajo costo y disponibilidad en el mercado

El material de empaque orgánico utilizado se obtuvo del centro de composteo ubicado en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), el cual está adscrito al área de parques y jardines del municipio de Cuernavaca en el Estado de Morelos.

### 5.2.2 Preparación del material de empaque orgánico

El material de empaque obtenido se adecuó en tamaño con una trituradora horizontal industrial. El material triturado se clasificó en tamaño, con un agitador de tamices W. S. Tyler modelo RX-29, empleando mallas de 25 cm de diámetro interior (DI), con tamaño de abertura de 1/2", 3/8" y 1/4". Solamente se utilizó el material retenido en la malla de un 1/4" para el biofiltro utilizado.

### 5.2.3 Arranque de un biofiltro para producción de biomasa aclimatada

Para iniciar el proceso de biofiltración y generar una biomasa aclimatada a la presencia de aminas aromáticas se utilizó un reactor fabricado de material de acrílico con

---

un volumen de 4 litros. El cual fue empacado con astillas de *Phicus Benjamina* retenidas en la malla de 1/4". El sistema fue inoculado con biomasa recolectada del bioreactor de la planta de tratamiento industrial "Empresa para el Control y la Contaminación del Agua en la Zona de Civac (ECCACIV)", la cual trata aguas residuales con colorantes entre otras industrias de la zona industrial del valle de Cuernavaca (CIVAC). Se agregó 1 litro de biomasa sedimentada a 5 litros de material filtrante y con esta mezcla se empacó el biofiltro.

El medio de empaque estuvo soportado por una cama de grava fina la cual permite una distribución uniforme del aire a través de la columna y en la parte superior se colocó viruta como material para mejorar la distribución del agua de alimentación. El montaje del biofiltro se muestra en la figura 2.15. El equipamiento del biofiltro estuvo constituido por un sistema de alimentación controlado con una bomba peristáltica marca masterflex modelo 7554-80; un manómetro en U utilizado para medir la pérdida de carga dentro del biofiltro; un sistema de aireación constituido por un compresor y un flujómetro para controlar el caudal de aire alimentado al sistema.

La alimentación al biofiltro se realizó por la parte superior y esta fluyó por gravedad hacia la salida, filtrándose a su paso. Mientras que la aireación se introdujo por la parte baja, atravesando la cama filtrante a contracorriente del líquido, saliendo por la parte superior del biofiltro.



**Figura 2.15.** Biofiltro empacado con material de empaque orgánico.

#### **5.2.4 Alimentación**

El efluente generado en el proceso de oxidación avanzada (fotólisis) conteniendo las aminas aromáticas, se mezcló con agua residual municipal (fuente de carbono), primero en una proporción 20% efluente del reactor de fotólisis y 80 % agua residual municipal.



---

Posteriormente, la proporción del efluente del proceso de fotólisis se incrementó gradualmente desde un 20% hasta un 80%.

En la tabla 2.14 se muestra el régimen de dosificación gradual llevado a cabo para realizar una aclimatación microbiana de las bacterias heterótrofas que de origen biodegradan materia orgánica y en este proceso, se les indujo a lograr la biodegradación de las aminas aromáticas presentes en el efluente del proceso fotocatalítico.

Los cambios de mezcla (A, B, C, D, E) utilizados en la alimentación se determinaron evaluando el proceso de aclimatación con los parámetros DBO<sub>5</sub>, DQO y principalmente con la remoción de la concentración de aminas.

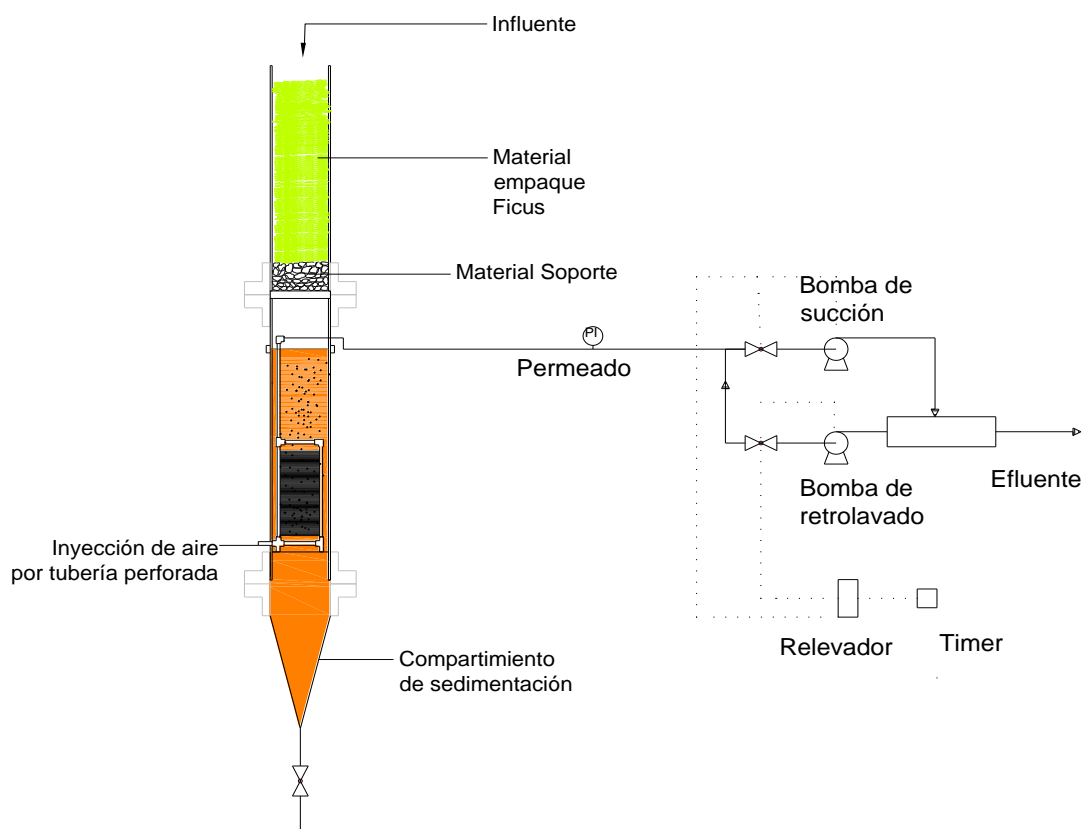
Uno de los criterios utilizados para aumentar las proporciones en el afluente alimentado al biofiltro es cuando el biofiltro removía aproximadamente el 80% de las aminas del influente, se procedía a aumentar la proporción del afluente de fotólisis en la mezcla de alimentación.

**Tabla 2.14.** Cronograma de alimentación mezcla efluente fotólisis más agua residual municipal.

Periodo		A	B	C	D	E
Periodo (días)		0-167	168-173	174-181	182-190	191-225
% V/V	Fotólisis	20	50	60	70	80
	ARM	80	50	40	30	20

### 5.3 DISEÑO DEL BIOREACTOR CON MEMBRANAS (BRM) HÍBRIDO

Para cumplir el objetivo de mejorar la eficiencia del sistema de fotocatalisis mas biofiltración sobre material orgánico (Cuevas, 2009; Cuevas y Garzón-Zúñiga, 2010) utilizado para tratar efluentes de la industria textil, se concibió un prototipo de biofiltración sobre material orgánico con membrana, en la figura 2.16 se muestra el primer prototipo con el módulo de membrana construido inicialmente.



**Figura 2.16.** Prototipo de filtración tipo BRM híbrido.

El prototipo BRM híbrido, estuvo constituido por las siguientes partes: compartimento de biofiltración empacado con material filtrante orgánico, compartimento de membrana, compartimento de sedimentación secundaria y sistema de automatización y control.

Para la construcción del prototipo se utilizó material acrílico con diámetro de 6" con un espesor de 5 mm, conexiones y bridas de plástico y PVC cedula 80. El BRM híbrido se construyó con tres secciones, dos de tubería de acrílico de 6" y una de fibra de vidrio las cuales fueron unidas por tres bridas de PVC cédula 80. El 1er compartimento tiene una altura de 60 cm y un volumen de 9.5 L. El 2º compartimento (sección de la membrana) tiene 80 cm de altura y un volumen efectivo de 6 L. El 3er compartimento tiene forma cónica, construida de fibra de vidrio con un volumen de 4.5 L.

---

La etapa final de construcción del BRM híbrido se complementó con las etapas de automatización y control. La instalación de esta última sección se logró instalando dos válvulas solenoides normalmente cerradas de la marca CEIV, las cuales se abrían por un relevador de la marca ASIAON que también accionaba las bombas peristalticas, el cual recibía la señal de un temporizador de la marca OMRON, acoplado a un vacuómetro de la marca METRON.

#### 5.4 SELECCIÓN DE MEMBRANA

La membrana utilizada para la construcción del módulo se seleccionó con el objetivo de remover ácidos húmicos desprendidos del empaque orgánico del biofiltro y otros compuestos (subproductos del agua residual textil) no degradados completamente. El rango de tamaño de peso molecular de los ácidos húmicos oscila entre 10,000 y 500,000 kDa (Metcalf y Eddy, 2003). De esta manera se eligió una membrana de fibra hueca de ultrafiltración (100 kDa) y diámetro de 1mm de la marca General Electric, con la que se construyó el módulo de membranas con un área de filtrado de 0.0232 m<sup>2</sup>, presión transmembrana máxima de 344 kPa, hidrofóbica y composición de Polisulfona (Tabla 2.15).

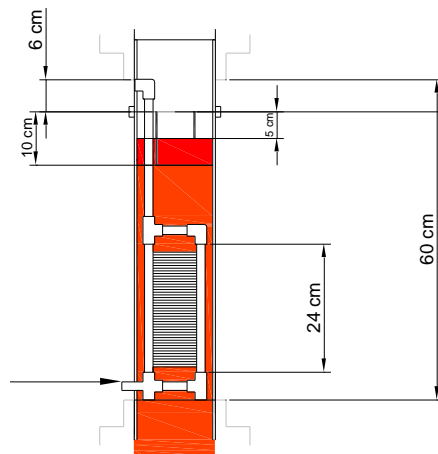
**Tabla 2.15.** Propiedades físicas de las membranas.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Peso molecular (kDa)	100
Área de filtrado (m <sup>2</sup> )	0.023
Material de las membranas	Polisulfona

Las membranas se cortaron en tramos de 10 cm de longitud, se montaron en tubería de PVC hidráulico de 1/2" cédula 80 en un arreglo horizontal (figura 2.17), con una separación entre membrana - membrana de 5 mm y se sellaron con resina epóxica MC - 40. Las dimensiones finales del modulo fueron de 24 cm largo, 12 cm de ancho. Este módulo está conectado a una tubería de 20 cm la cual se conectó a su vez con la bomba que hace la succión del permeado y la tubería horizontal colocada en la parte inferior de la membrana se perforó para suministrar el aire necesario para la limpieza de las membranas (figura 2.18).



**Figura 2.17.** Instalación de las membranas en el módulo y montaje del módulo de membranas en el reactor de membranas.



**Figura 2.18.** Dimensiones del módulo de membranas.

#### 5.4.1 PRUEBAS DEL MÓDULO DE MEMBRANA

Se realizaron pruebas hidráulicas para evaluar el módulo de membrana considerando los siguientes parámetros: presión transmembrana (PTM en kPa) y flux (J en  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ).

---

Posteriormente, se realizaron las siguientes pruebas hidráulicas:

- Utilizando agua destilada, se midieron la presión transmembrana (PTM) y el flux como variables de respuesta. La medición de la PTM se realizó utilizando un vacuómetro con glicerina (Cole-Parmer). La medición del flux fue manual, mediante el aforo del permeado con una probeta graduada.

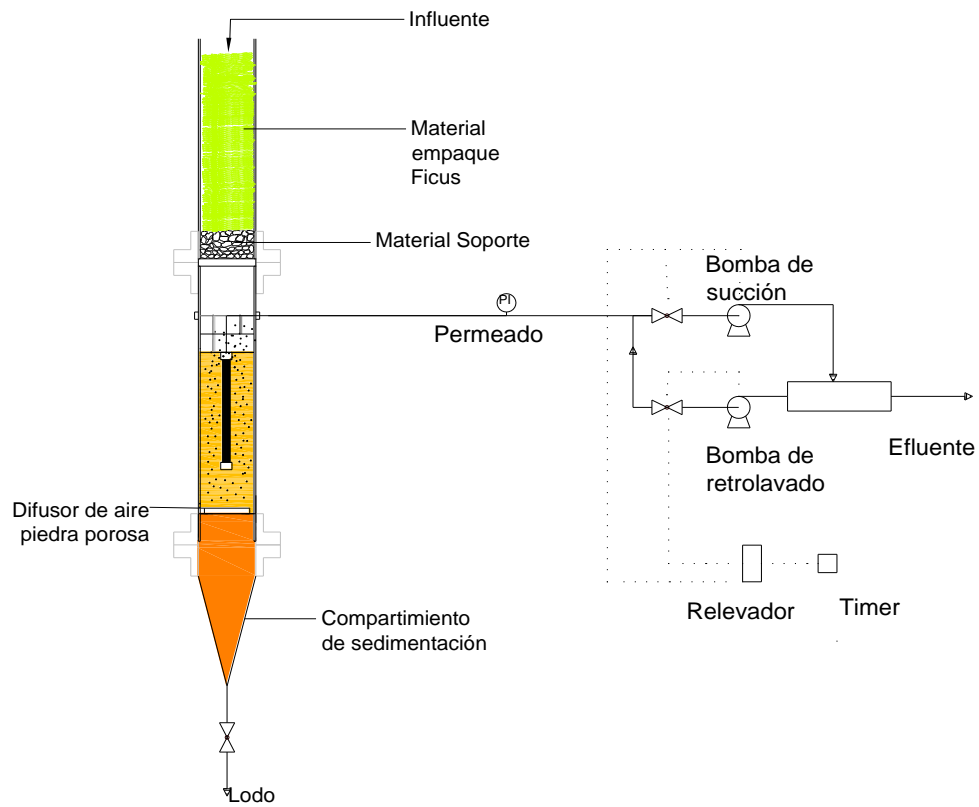
- Utilizando agua residual municipal, se midió la turbiedad como variable de respuesta. La medición se realizó utilizando un turbidímetro HACH 2100Q.

Debido a que las pruebas hidráulicas realizadas al módulo de membranas descrito anteriormente mostraron una falla en la hermeticidad y tomando en cuenta los tiempos previstos para el desarrollo de la investigación, se decidió sustituirla por un módulo comercial de membrana de fibra hueca de la marca General Electric con peso molecular de corte de 10 kDa. Las características del nuevo módulo de membranas se muestran en la tabla 2.16.

**Tabla 2.16.** Propiedades físicas de las membranas de acuerdo con el proveedor.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Peso molecular (kDa)	10
Área de filtrado (m <sup>2</sup> )	0.043
Presión máxima de alimentación (kPa)	517
Presión transmembrana máxima (kPa)	344
Rango de temperatura (°C)	0-80
Rango de pH	2-13
Diámetro interno de la fibra (mm)	1
Largo de la membrana (cm)	9
Diámetro de la membrana (cm)	1.9
Material de las membranas	Polisulfona

Una vez que se determinó el funcionamiento adecuado de módulo de membranas comercial (figura 2.19), se procedió a realizar pruebas a realizar el acoplamiento de BRM híbrido (figura 2.20).



**Figura 2.19.** Bioreactor con membrana híbrido.



**Figura 2.20.** Prototipo BRM híbrido, construido.

---

### 5.3.2 Parámetros hidráulicos

La evaluación experimental del módulo de membranas se realizó determinando los parámetros hidráulicos: presión transmembrana (PTM en kPa), flux (J en L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>), resistencia hidráulica total (R<sub>T</sub>, m<sup>-1</sup>), permeabilidad (K, L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>). La resistencia total de filtración y la permeabilidad fueron calculadas utilizando las ecuaciones 1 y 2 a partir de las mediciones del flux y PTM.

$$R_T = \frac{PTM (KPa)}{J \cdot \mu_{20^\circ C}} \quad (1)$$

$$\mu_{20^\circ C} = \mu_{T^\circ C} \theta^{(20-T)}$$

$$\theta = 1.033 \text{ para } 4^\circ C < T < 20^\circ C; \theta = 1.025 \text{ para } T \geq 20^\circ C$$
$$K = \frac{J}{PTM (bar)} \quad (2)$$

Las mediciones iniciales hidráulicas se realizaron empleando presión de vacío con una bomba peristáltica modelo 7524-40 marca MasterFlex controlados por un sistema en línea de 2 válvulas solenoides normalmente cerradas de 1/4" programadas con un dispositivo temporizador OMRON para controlar el paro y arranque de la bomba de succión y de la bomba de retrolavado. El módulo de membranas trabajó con periodos de 1 hora de succión y 1 min de retrolavado, el tiempo de succión seleccionado es remarcablemente mayor a los recomendados en la literatura para sistemas con biomasa en el módulo de membrana. Este periodo se determinó tomando en cuenta la hipótesis previamente descrita que propone que al utilizar material de empaque orgánico, el ensuciamiento se puede retardar, debido principalmente a que la biomasa del componente biológico (biofiltro sobre material orgánico) no está en contacto directo con la membrana; por lo cual se propuso un tiempo largo de succión. El retrolavado de 1 min se realizó con la finalidad de disminuir la colmatación de las membranas y poder prolongar el tiempo de operación del BRM híbrido y evitar limpieza química de las membranas. La aeración del módulo de membranas se mantuvo constante durante todo el proceso y se realizó con un difusor de piedra porosa el cual proporcionaba burbuja fina. La tasa de aeración fue de 7.53 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> el cual fue controlado por medio de rotámetro (GILMONT).

La presión transmembrana se midió durante el periodo de succión utilizando un vacuómetro (Elektron) y al mismo tiempo se registró el volumen de permeado. Esta prueba se realizó cada 24 horas durante 3 días para corroborar la estabilidad del permeado con respecto al tiempo, utilizando agua potable. La determinación del flux se obtuvo empleando el caudal registrado durante el periodo de succión sobre el área de membrana disponible en el módulo.

Posteriormente se determinó el funcionamiento hidrodinámico óptimo en el compartimento de membranas por medio de los parámetros flujo crítico y sub-crítico. Las condiciones sub-críticas pueden definirse como las condiciones hidrodinámicas del flux, en las cuales la deposición de las partículas en la superficie de las membranas es menor, mientras que la PTM y el flux permanecen constantes a través del tiempo (Evenblij, 2006).

---

Existen muchas técnicas para la determinación del flujo crítico, sin embargo, el método escalonado o flux por pasos es el más utilizado (Defrance y Jaffrin, 1999). La medición del flujo crítico se realizó en el compartimento de membranas, de la forma siguiente: Primero se utilizó agua desionizada y por periodos de 20 minutos se aplicaron las siguientes presiones transmembrana: 9.3, 13.3, 18.6, 22.6, 26.6, 30.6, 34.6, 38.6, 42.6, 46.5, 50.5, 54.5, 58.5 kPa. Al final de cada flux, se llevó a cabo una limpieza física de las membranas mediante un retrolavado intenso con agua desionizada durante 1 min, comenzando con el siguiente flux. Durante cada periodo de 20 minutos se midieron cuatro veces el flujo de permeado y la presión transmembrana. La presión crítica se determinó cuando la PTM comenzó a incrementarse rápidamente a través del tiempo y no permanecía constante a lo largo de los 20 min de operación. Posteriormente se realizó la misma prueba utilizando agua real del efluente del módulo de biofiltración.

Tomando en cuenta la primera carga hidráulica superficial ( $CHS_1=0.063 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) que será aplicada al módulo de biofiltración a la cual corresponde un caudal de  $1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  y asumiendo que el módulo de membranas trabajará solamente 8 horas al día, se decidió probar una presión transmembrana de 16 kPa con la cual se obtiene un caudal de permeado de  $1.08 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  de acuerdo con los resultados de determinación de la presión crítica y sub-crítica. Con la finalidad de corroborar la estabilidad del flujo de permeado necesario  $1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  (8 horas de trabajo) se realizó la medición del volumen total de permeado a las 24 horas de forma consecutiva durante un periodo de 3 días.

## **5.5 ACOPLAMIENTO DEL SISTEMA DE BIOFILTRACIÓN – MEMBRANA**

El proceso de acoplamiento se llevó a cabo una vez que se alcanzó la aclimatación de la biomasa en el biofiltro para degradar aminas aromáticas con una mezcla de alimentación de 80% agua de fotólisis y 20% de agua residual y una vez realizadas las pruebas de flujo crítico y sub-crítico, en el compartimento de membranas.

El acoplamiento del sistema combinado BRM híbrido se realizó empacando el módulo superior del BRM con astillas de madera (*Phicus benjamina*) y utilizando como inóculo la cama filtrante del biofiltro donde se aclimató la biomasa a la degradación de aminas aromáticas. Este módulo fue alimentado con el efluente del proceso de fotólisis y después de ser filtrado, el efluente del módulo de biofiltración pasó al módulo de membrana en donde fue filtrado por succión, obteniéndose un permeado que es el efluente que sale al final del proceso. Por otra parte, una fracción de los sólidos que salen del primer módulo (biofiltro) y que son retenidos en el segundo módulo (membranas) se depositaron en el tercer módulo cónico (sedimentador) del BRM.



---

## 5.6 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL BRM HÍBRIDO

El sistema se evaluó aplicando dos cargas de hidráulicas superficiales (CHS), siendo la primera  $CHS_1=0.063 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  a la cual correspondió una carga de aminas aromáticas totales (CAAT) de  $3.3 \text{ g AAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . La segunda  $CHS_2$  evaluada fue de  $0.158 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  a la cual corresponde una CAAT de  $8.3 \text{ g AAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . La primera carga fue aplicada al sistema por un periodo de 50 días y la segunda carga por un periodo de 35 días. En ambos casos, los parámetros de operación descritos a continuación se mantuvieron constantes:

- Tasa específica de aireación:  $7.53 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,
- Caudal de permeado:  $0.125 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ ,
- Presión transmembrana: 16 kPa,
- Tiempos de succión-retrolavado:  $1 \text{ h}^{-1}$  y  $1 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Para la evaluación de la eficiencia del BRM híbrido se procedió a la recolección y análisis de las muestras puntuales en los siguientes puntos del tren de tratamiento:

- Influyente fotólisis.
- Efluente fotólisis.
- Influyente al biofiltro (Módulo 1 BRM).
- Efluente del biofiltro.
- Módulo de inmersión de membrana (Módulo 2 BRM).
- Salida de membrana (Permeado).

Las determinaciones realizadas y la frecuencia de los análisis realizados para medir la eficiencia en cada etapa del proceso acoplado fueron: colorante, aminas aromáticas totales,  $\text{DBO}_5$ , DQO, pH, espectros de absorbancia, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales, ‰ salinidad, COT y toxicidad. Las determinaciones de los parámetros anteriores se determinaron de acuerdo a los métodos estándar (APHA, 1999) y métodos certificados rápidos (HACH) (Tabla 2.17).

Las mediciones de concentración de colorante se realizaron en base a curvas de calibración, para la mezcla de colorantes y aditivos, se partió de una solución madre de colorantes a partir de las concentraciones máximas de cada uno de los reactivos como se indica en el capítulo 5.1.1. Estas curvas fueron trazadas a diferentes pH: pH de 10.7 (mezcla de colorantes y aditivos), pH de 3 (influyente fotólisis) y pH de 7 (Influyente biofiltro).

Al final de cada etapa experimental (carga de AAT) evaluada, se realizaron pruebas de toxicidad con el alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, de acuerdo con la metodología descrita por la Agencia de Protección Ambiental de Canadá (*Environment Canada*, 1992 EPS1/RM/25), modificada de acuerdo a Blaise *et al.*, (2000) y pruebas de genotoxicidad con la bacteria *Salmonella typhimurium* de acuerdo con la metodología descrita por Ames *et al.* (1975), y Mortelmans y Zeiger (2000). Estas pruebas toxicológicas y de mutagenicidad fueron aplicadas para evaluar de forma indirecta la generación aminas aromáticas y otros subproductos carcinogénicos, a través del efecto tóxico y mutagénico que producen. Por ejemplo, si la toxicidad aumenta después del proceso de oxidación avanzada, se puede deducir que las moléculas de los colorantes fueron transformadas en

subproductos más tóxicos. Si, por otra parte, la toxicidad se reduce en el proceso biológico del BRM híbrido se puede asumir que los compuestos tóxicos alimentados, han sido transformados a otros subproductos menos tóxicos. Sin embargo, algunos de los componentes desconocidos en el agua residual cruda y tratada pueden no mostrar un efecto tóxico agudo, pero pueden tener un efecto carcinogénico a mediano o largo plazo.

**Tabla 2.17.** Técnica a utilizar para cada parámetro de respuesta.

<b>Parámetro</b>	<b>Método/técnica</b>	<b>Frecuencia</b>
Aminas aromáticas totales (AAT)	Espectrofotométrico (Oren <i>et al.</i> , 1991).	3 veces/semana
Colorante DQO	Espectrofotométrico (Cuevas, 2009)	3 veces/semana
DBO <sub>5</sub>	NMX-AA-012-SCFI-2001	3 veces/semana
Potencial hidrógeno	NMX-AA-028-SCFI-2001	1 vez/semana
CE	NMX-AA-008-SCFI-2000	3 vez/día
SDT	Conductimetría	3 vez/día
Salinidad	NMX-AA-077-SCFI-2001	3 vez/día
COT	Conductimetría	3 vez/día
	IMTA CAQAC6-14	4 veces en cada etapa experimental
Toxicidad	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> Blaise <i>et al.</i> , (2000)	Sistema estabilizado
Genotóxicidad	Prueba de AMES (SECOFI 1995a)	Sistema estabilizado
Ácidos Húmicos	Espectrofotómetro UV-Vis	2 veces/semana

---

## 6. Resultados

### 6.1 PROCESO FOTOCATALÍTICO

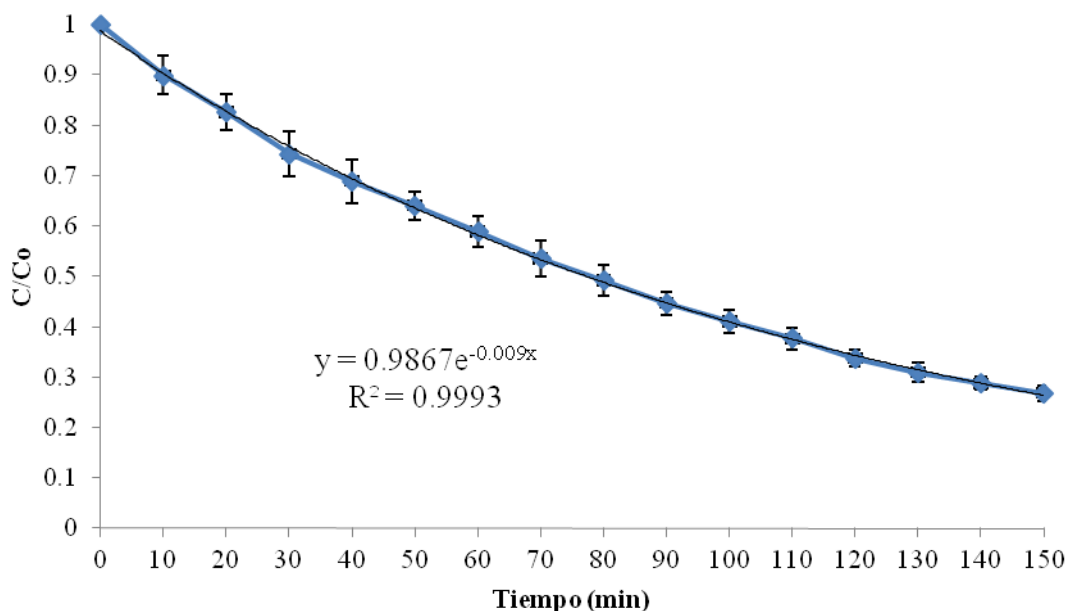
#### 6.1.1 Remoción de color en el fotoreactor ( $t = 2.5 \text{ h}$ , $0.89 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ )

Con la finalidad de comprobar los resultados obtenidos por Cuevas (2009), se realizó el proceso de fotólisis con una dosis de  $0.89 \text{ g}$  de peróxido de hidrógeno por litro de agua residual textil a tratar y un tiempo de reacción de  $2.5 \text{ h}$ , para obtener una eficiencia de remoción del colorante del  $70\%$ . Se realizaron 10 corridas experimentales aplicando estas condiciones de operación. Se tomó una muestra cada 10 minutos durante los 150 minutos que duró la experimentación ( $t_1 = 10 \text{ min}$ ,  $t_2 = 20 \text{ min}$ , ...,  $t_{15} = 150 \text{ min}$ ). A todas estas muestras se les determinó el color. En la tabla 3.18 se puede observar que al final del ciclo de reacción se alcanzó un  $73\%$  del colorante.

**Tabla 3.18.** Eficiencia de remoción de colorante.

	<b>Tiempo (min)</b>	<b>% remoción color</b>
$t_1$	10	8
$t_2$	20	16
$t_3$	30	23
$t_4$	40	29
$t_5$	50	35
$t_6$	60	39
$t_7$	70	45
$t_8$	80	49
$t_9$	90	54
$t_{10}$	100	58
$t_{11}$	110	61
$t_{12}$	120	65
$t_{13}$	130	68
$t_{14}$	140	71
$t_{15}$	150	73

En las corridas consecutivas del proceso de fotólisis se obtuvieron eficiencias de remoción del color muy similares:  $76.1\%$ ,  $69.2\%$ ,  $72.8\%$ ,  $79.2\%$ ,  $75.1\%$ ,  $78\%$ ,  $74\%$ ,  $77.6\%$ ,  $75.8\%$ ,  $80.6\%$  y en la última  $73.7\%$ , (Figura 3.21) obteniéndose un promedio de remoción de  $75.6\%$  y una desviación estándar de  $3.23\%$ .



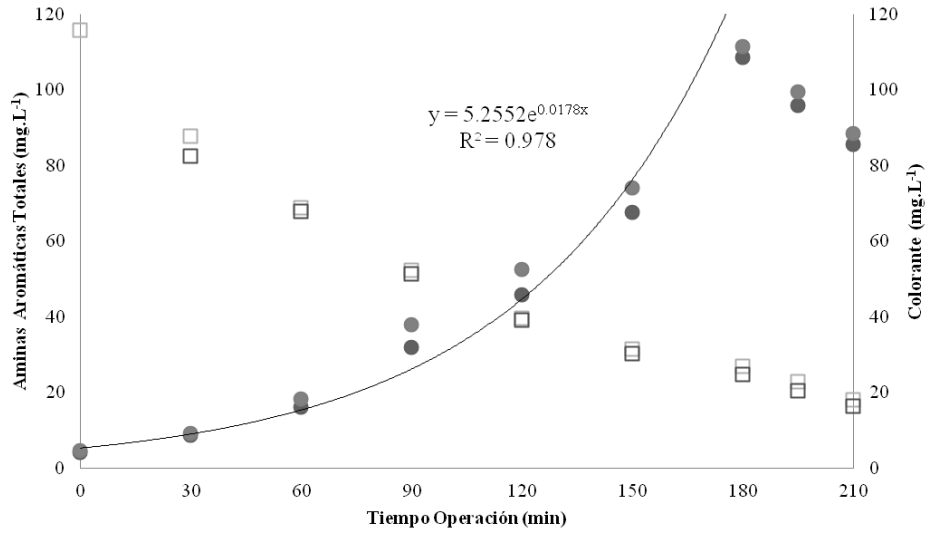
**Figura 3.21.** Fracción remanente del color en las 10 corridas experimentales a dosis óptima de peróxido de hidrógeno.

Con los ensayos realizados se observó que el color del influente al proceso de fotólisis en la dosis de peróxido de hidrogeno de  $0.89 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , usada por Cuevas (2009), disminuye conforme aumenta el tiempo de operación del proceso, observándose un comportamiento exponencial decreciente en las 10 corridas experimentales realizadas. Estos resultados se muestran en la figura 3.21.

Al aplicar el tiempo de reacción de 2.5 h, se obtuvo una generación de aminas aromáticas de  $70.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Con la finalidad de ver si la generación de aminas se podía aumentar durante el proceso de fotólisis se decidió hacer un ciclo de tratamiento con un tiempo de reacción mayor al establecido por Cuevas, (2009) y se determinaron las concentraciones de aminas y del colorante cada 30 minutos.

### 6.1.2 Remoción de colorante y generación de aminas en el fotoreactor ( $t = 3.5 \text{ h}$ , $0.89 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ )

Como se muestra en la figura 3.22, el proceso de generación de aminas y remoción de color son inversamente proporcionales. Se observa una tendencia exponencial en el aumento de concentración de las aminas aromáticas hasta llegar a su valor máximo de 3 horas. Pasando de una concentración de  $4.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de aminas aromáticas totales (AAT) en  $t=0 \text{ min}$ , a  $110.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en  $t=180 \text{ min}$ . Después de este tiempo no solo no se observó aumento en la concentración de aminas sino que se presentó una disminución; mientras que el color continuó removiéndose lentamente. Tomando en cuenta estos resultados, es decir que se tiene un máximo de generación de aminas a las 3 horas y que la remoción de color aumenta solo 6% en 3.5 horas; se decidió utilizar como tiempo de reacción óptimo 3 horas durante el proceso de fotólisis.



**Figura 3.22.** Comportamiento de la generación de aminas aromáticas totales (●) y remoción de color (□).

## 6.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DEL LECHO FILTRANTE

El material fue recolectado y triturado en el centro de composteo como lo muestra la figura 3.23. Posteriormente fue trasladado a los laboratorios de la planta piloto del IMTA para realizar el tamizado.



A)



B)



C)



D)

**Figura 3.23.** Trituración del material orgánico de empaque de biofiltro. A, B, C y D muestran el proceso de trituración realizado en el centro de composteo de la UAEM.

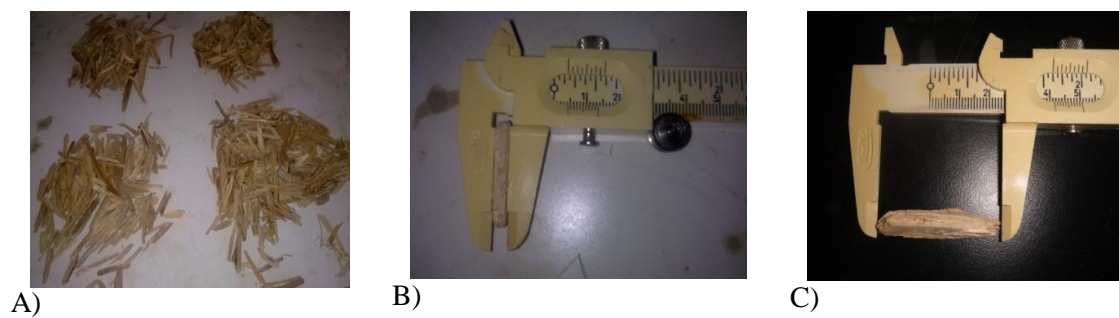
---

El tamizado del material se realizó con un agitador de tamices W. S. Tyler modelo RX-29 empleando mallas de 25 cm DI con tamaño de abertura de 1/2", 3/8" y 1/4". El material retenido en las mallas 1/2" y 3/8", así como el material que pasa por la malla 1/4", fueron desechados. El material retenido en la malla 1/4" fue almacenado para posteriormente empaquetar los reactores biológicos (figura 3.24).



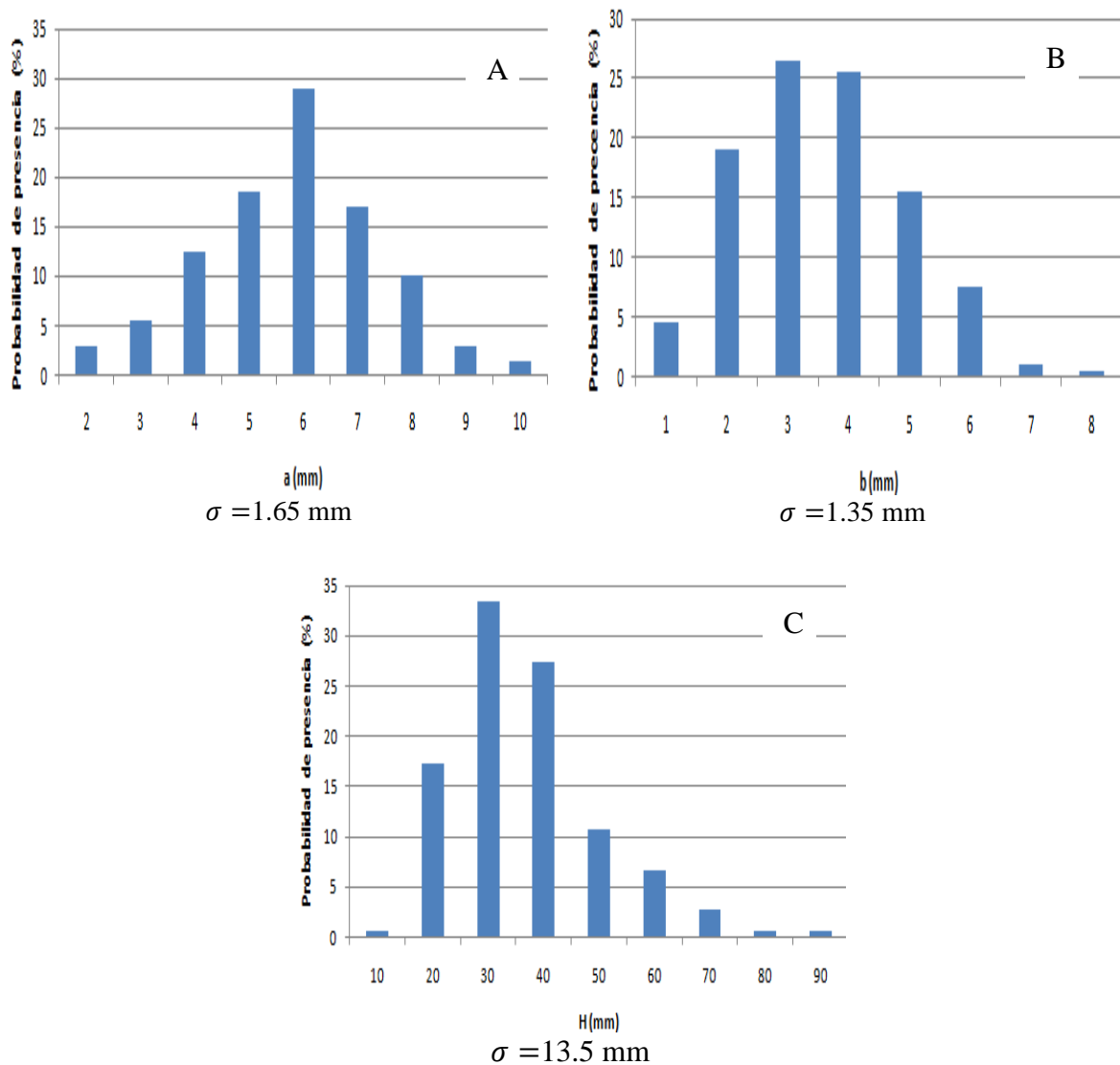
**Figura 3.24.** Tamizado del material orgánico. En la figura A y B ilustran el proceso de tamizado del ficus. C) muestra las tres granulometrías obtenidas después del tamizado. D) es la fotografía del tamaño de partícula a utilizar.

El material tamizado retenido en la malla de 1/4" (6.35 mm) se muestreó aleatoriamente con la finalidad de realizar una caracterización del tamaño de partículas (astillas). Las astillas presentaron tres dimensiones físicas definidas lado a, lado b y altura H como se observa en las figura 3.25 A, B y C.



**Figura 3.25.** Tamaño de partícula de lecho filtrante.

En la figura 3.26, se muestran los resultados de la distribución del tamaño de partículas con respecto a cada una de sus tres dimensiones (lado “a”, lado “b” y altura “H”), para una muestra representativa de 200 astillas. En ella se puede observar que para el lado “a” el valor promedio es igual a  $6.63 \pm 1.65 \text{ mm}$  y la variación de los tamaños de las astillas muestran una distribución normal, muy similar a la campana de Gauss, para el lado “b” el valor promedio fue de  $4.05 \pm 1.35 \text{ mm}$  y para la altura el valor promedio fue de  $41.5 \pm 13.5 \text{ mm}$ .



**Figura 3.26.** Distribución de tamaños de astillas. Para su tres dimensiones: A (lado a  $\bar{X} = 6.63 \text{ mm}$ ); B (lado b  $\bar{X} = 4.05 \text{ mm}$ ) y C (altura  $\bar{X} = 41.5 \text{ mm}$ ).

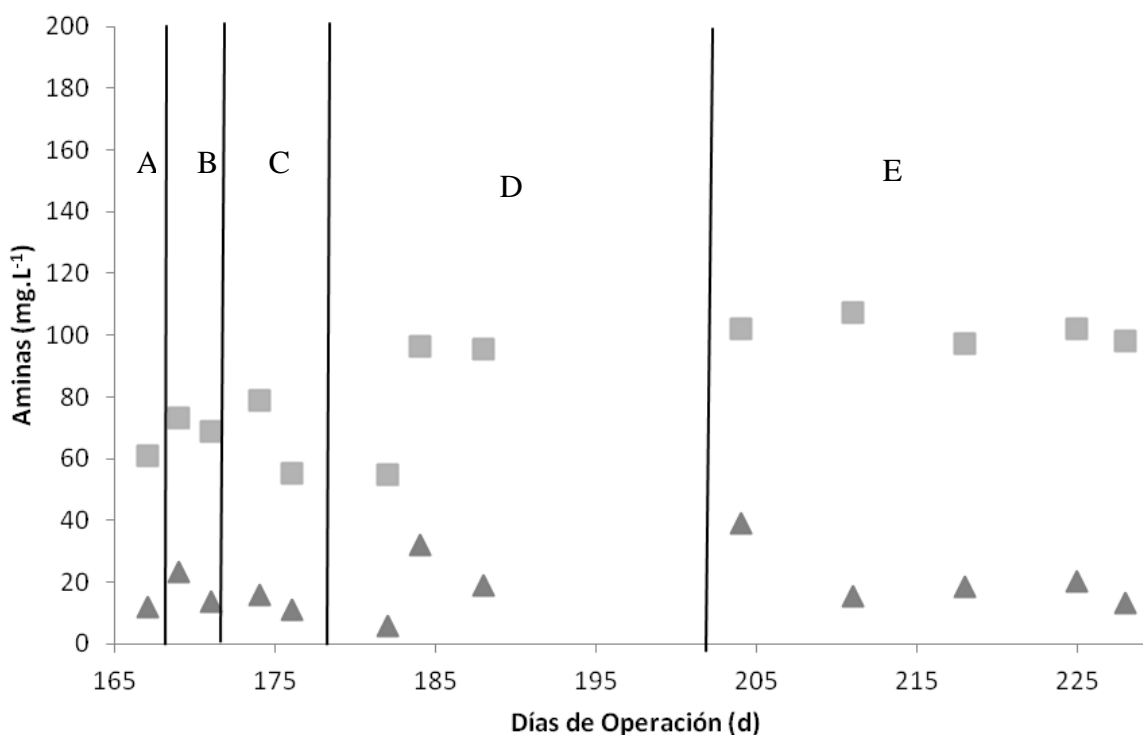
### 6.3 ACLIMATACIÓN DE LA BIOMASA

La comunidad microbiana de la unidad de biofiltración se aclimató al efluente de fotólisis (con aminas aromáticas) alimentando una mezcla de este efluente con agua residual municipal como co-sustrato, iniciando con una relación 20-80% respectivamente. La proporción del efluente de fotólisis se fue aumentando progresivamente (50-50%, 60-40%, 70-30% y 80-20%). Para llevar a cabo la aclimatación de la biomasa a las aminas aromáticas (AAT) se tomó como parámetro indicador, una remoción mínima de 80% de AAT. Es decir, cada vez que se alcanzó una remoción del 80% de AAT, se incrementó la concentración de aminas aromáticas totales en las proporciones antes descritas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la etapa de aclimatación.

#### 6.3.1 Evaluación de la aclimatación de la biomasa en términos de aminas aromáticas totales.

Durante la aclimatación de la biomasa microbiana el principal parámetro de seguimiento fue la determinación de las aminas aromáticas totales, estos análisis se comenzaron a realizar en la etapa A (20% fotólisis: 80% A.R.M.) a partir del día 167 de operación. En esta etapa se obtuvo una eficiencia de remoción de 80% (figura 3.27). Por lo tanto se decidió incrementar el porcentaje del efluente de fotólisis en la mezcla de alimentación (etapa B: 50% : 50%).



**Figura 3.27.** Comportamiento de las aminas aromáticas totales. Influyente biofiltro (■) y efluente biofiltro (▲).



---

Durante el periodo B se obtuvo una eficiencia de remoción promedio de  $80\% \pm 0.2\%$  de aminas aromáticas totales, una vez lograda la eficiencia mínima establecida (80%) de remoción se aumentó nuevamente la proporción del efluente de fotólisis etapa C (60%:40%) y tan solo 5 días después se obtuvo una eficiencia de remoción de aminas aromáticas de 80%. Se decidió continuar con esta misma proporción de mezcla para no generar un choque de compuestos tóxicos en la biomasa. El día 176 se realizó una nueva determinación de aminas aromáticas obteniéndose una eficiencia de remoción de 80%, por lo que se aumentó una vez más la proporción del efluente de fotólisis.

Etapa D (70 %: 30%), se obtuvo una eficiencia de remoción del 89% de la remoción de aminas aromáticas totales el día 182. En los segundos análisis realizados se detectó una disminución a 67% en la eficiencia de remoción de aminas aromáticas, este comportamiento se debió posiblemente a un choque en los microorganismos por el aumento de concentración de aminas aromáticas en el influente del biofiltro. Posteriormente el biofiltro siguió alimentando esta proporción de mezcla al biofiltro y el día 188, cuando se volvió a analizar la concentración de AAT se detectó una eficiencia de remoción de 80% motivo por el cual se decidió pasar a la etapa final de aclimatación.

En la etapa de aclimatación E, comprendida entre los días 204 y 248 se realizó el último aumento en la proporción de mezcla del agua de fotólisis a 80%. Obteniéndose una eficiencia de remoción de aminas aromáticas promedio de  $84\% \pm 8\%$ . Al obtener la eficiencia anterior durante un periodo de aproximadamente 40 días continuos, se consideró que la biomasa presente en el biofiltro se encontraba lista para ser transferida al módulo de biofiltración del BRM híbrido.

### **6.3.2 Evaluación de la aclimatación de la biomasa en términos de $DBO_5$**

En la tabla 3.19 se presentan los valores de la  $DBO_5$ . Se puede observar que tanto el agua residual textil sintética como el efluente del proceso de fotólisis, presentaron concentraciones bajas ( $\leq 3.9 \text{ mg.L}^{-1}$  respectivamente), evidenciando la presencia de muy poca materia orgánica fácilmente asimilable. Mientras que en la mezcla de alimentación (agua residual municipal + agua efluente de fotólisis) la  $DBO_5$  se incrementó a valores entre 30 y  $215 \text{ mg.L}^{-1}$  dependiendo del porcentaje de agua residual municipal de la mezcla.

La aclimatación se realizó en 4 etapas. En la etapa inicial (A) se realizó una evaluación durante. Durante este periodo de tiempo, se dosificó al biofiltro un influente compuesto de 20% efluente del proceso de fotólisis y 80% de agua residual municipal. En los primeros 29 días, la concentración de  $DBO_5$  mostró un incremento en el efluente del biofiltro de  $18 \text{ mg.L}^{-1}$ , en vez de disminuir. Este incremento, puede ser atribuido al arrastre de las sustancias contenidas en las astillas de madera (ácidos húmicos) por el flujo de alimentación (tabla 3.19). Es importante recalcar que previamente ha sido reportado (Lens *et al.*, 1993; Dávila-Solano *et al.*, 2003) que durante el arranque de un sistema de biofiltración existe una etapa de maduración en la cual los componentes químicos del material orgánico son lavados generando un lixiviado.

**Tabla 3.19.** Determinación de DBO<sub>5</sub> en el proceso de aclimatación

<b>Etapas</b>	<b>Días de operación</b>	<b>Agua residual sintética (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Efluente de fotólisis (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Influente biofiltro (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Efluente biofiltro (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Lavado material orgánico	15	≤3.9	≤3.9	105	137
	29	≤3.9	≤3.9	98	103
	66	≤3.9	≤3.9	215	8
	79	≤3.9	≤3.9	80	4
<b>A</b>	85	≤3.9	≤3.9	98	7
	93	5	≤3.9	54	≤3.9
<b>C</b>	112	≤3.9	≤3.9	86	4
	175			38	≤3.9
<b>D</b>	184			31	≤3.9
	189			53	≤3.9
<b>E</b>	206			23	≤3.9

Posteriormente, del día 66 al 112 de operación se presentó una remoción promedio en el biofiltro del 95±1% de la DBO<sub>5</sub>, aun cuando la concentración de la mezcla inicial varió entre 215 y 54 mg.L<sup>-1</sup> (variación debida al inicio de la estación de lluvias). Esta eficiencia de remoción fue indicativa del inicio de la formación de una biomasa aclimatada sobre el material de empaque orgánico y finalización de la etapa del lavado del material de empaque orgánico.

Durante la etapa B no se llevó a cabo la medición de la DBO<sub>5</sub>, por problemas con la incubadora. Las mediciones de DBO<sub>5</sub> correspondientes a las etapas de aclimatación subsecuentes demostraron presentar siempre altas eficiencias de remoción. En la etapa C, se obtuvo una eficiencia de remoción de 90% de DBO<sub>5</sub>. Observándose que a concentraciones, de 38 mg DBO<sub>5</sub>.L<sup>-1</sup>, la eficiencia de remoción de materia orgánica se mantuvo en un nivel alto. En la etapa E, se realizó el aumento en la proporción de mezcla de agua de fotólisis a 80%, obteniéndose 83% de eficiencia de la DBO<sub>5</sub>, con lo cual se comprobó que no existe afectación en la biomasa microbiana aclimatada al aplicar una carga superficial de aminos aromáticos de 3.33 g AAT.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>.

### 6.3.3 Evaluación de la aclimatación de la biomasa en términos de DQO

Se realizó la determinación de DQO al agua colorida y al agua obtenida después del proceso de fotólisis, obteniendo concentraciones promedio de DQO de 450 y 618 mg.L<sup>-1</sup> para el agua con colorante y del proceso de fotólisis respectivamente. Se observa un incremento promedio del 32% de la concentración de DQO en el agua de fotólisis respecto a la DQO para el agua con colorante, lo cual es atribuido a un aumento en moléculas oxidables debido a la ruptura de las dobles ligaduras de los colorantes.

El proceso de lavado del material orgánico del biofiltro en términos de DQO se terminó el día 77 de operación, presentandose una eficiencia de remoción del 35% por 1<sup>a</sup> vez. Este lavado en términos de DQO se retardó 17 días en comparación a la DBO<sub>5</sub>, este

comportamiento probablemente se debió al arrastre de material orgánica compleja (ácidos húmicos y fúlvicos) por el flujo de alimentación (tabla 3.20).

**Tabla 3.20.** Concentraciones de DQO en el proceso de aclimatación.

Días de operación	Agua residual sintética (mg.L <sup>-1</sup> )	Efluente de Fotólisis (mg.L <sup>-1</sup> )	Influente biofiltro (mg.L <sup>-1</sup> )	Efluente biofiltro (mg.L <sup>-1</sup> )
2			350	550
13			330	600
37			136	245
65	840	914	109	146
69	554.9	726	146	234
77	484.04	610	292	189
84	340	528	209	78
92	440	626	234	88
108	209	414	325	284
132	417	660	158	151
149			326	133
153			298	196
174	316	466	178	137
176	450	618	204	102
182			119	94
183			430	219
188			461	151
189			402	133
204			374	149
206			571	237
211			218	127
218			401	302
225			450	291
247			368	286

Durante la etapa A (días 77 al 153), se obtuvo un promedio de remoción de 40% de DQO (ver tabla 3.20). Esta baja remoción podría explicarse por la generación de subproductos y por la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos que no son removidas en el biofiltro. Sin embargo, existe una remoción que indica la transformación de las moléculas iniciales aun que no se llegue a la mineralización del colorante.

En la etapa B se reportó un 23% de remoción promedio. Y en las etapas C, D y E se registraron eficiencias de DQO respectivamente 50%, 51% y 40%.

## 6.4 PRUEBAS HIDRÁULICAS EN EL MÓDULO DE MEMBRANAS

En paralelo, al proceso de aclimatación, se realizaron pruebas en el módulo de membranas construido, para determinar su comportamiento hidráulico con agua desionizada y agua del efluente del proceso de biofiltración. La primera prueba consistió en la determinación de las presiones crítica y sub-crítica con agua destilada, presentándose las siguientes dificultades: se obtenía un caudal variable y escaso, PTM (62 kPa) y entrada de aire al módulo por la válvula de succión. Tanto las causas probables, como las acciones tomadas para solucionar estos problemas se presentan en la tabla 3.21. Una vez realizada cada una de las acciones descritas en la tabla se procedió a verificar si el caudal de succión mejoraba y si las burbujas de aire en el efluente desaparecían, observándose que solamente al realizar la última acción, la limpieza química de la membrana, la PTM disminuyó y el caudal aumentó (Q).

**Tabla 3.21.** Problemas asociados en la medición de los parámetros hidráulicos y acciones realizadas para su solución.

Problema	Parámetro que afecta	Causa probable	Acción realizada	Respuesta
Caudal variable y escaso	Flux	Introducción de aire en conexiones del módulo	Se removió el sistema de distribución de aire por tubería y se sustituyó un difusor de piedra porosa.	No se observó ajuste del caudal y seguía entrando aire al sistema.
PTM alta	Flux	Longitud de la tubería de succión	Se redujo la longitud de la tubería	No se observó cambio en la PTM.
Entrada de aire al módulo por conexión de entrada	Flux	La válvula de succión no sella herméticamente con la tubería de succión	Sustitución de válvula de succión.	
PTM alta	Flux	Posible ensuciamiento	Lavado químico con Acido Nítrico 1 M, solución de hipoclorito de sodio 1000 mg.L <sup>-1</sup>	PTM disminuyó y Q obtenido constante. Reacción de resina con ácidos.

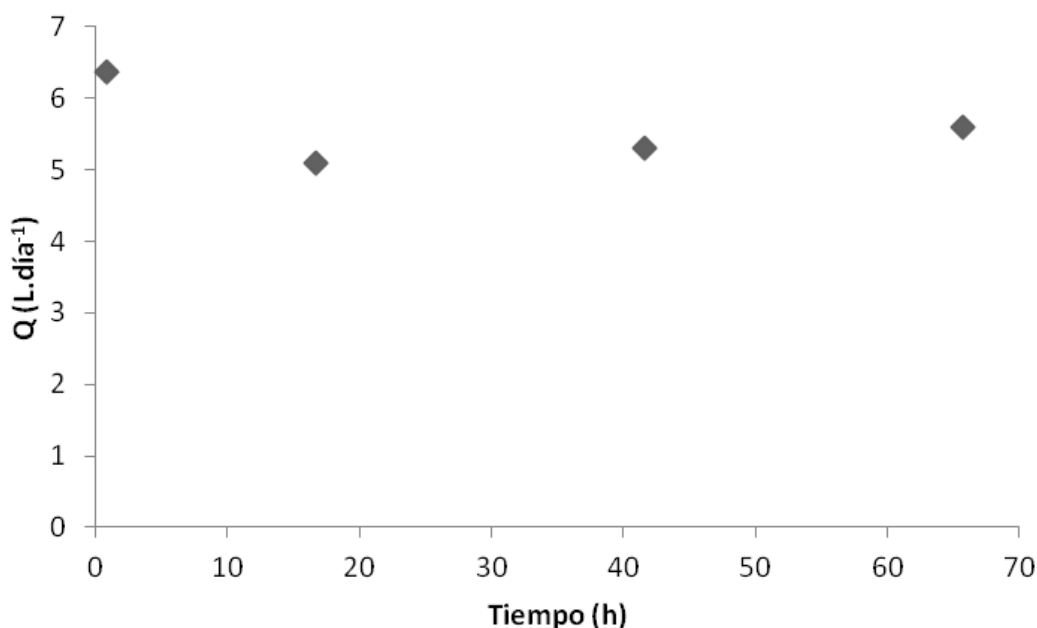
Posteriormente, se procedió a realizar las pruebas hidráulicas con ARM, observándose que la turbidez del permeado era muy alta y al medirla se comprobó que la eficiencia de remoción de turbidez era nula (tabla 3.22). Lo cual sugería un nuevo problema; la infiltración de ARM a través del módulo sin pasar por las membranas. Lo cual se atribuyó a que la resina utilizada en las uniones del módulo con las membranas (resina epóxica MC-40), se removió en la etapa de la limpieza química del módulo. Lo cual generó infiltraciones generalizadas en el sistema. Motivo por el cual se decidió utilizar un módulo

de membrana comercial de la marca GE, con un tamaño de corte de peso molecular de 10 kDa. Con este tamaño de poro se quiso asegurar que la mayor parte de los ácidos húmicos fuesen retenidos en el módulo ya que de acuerdo con Metcalf y Eddy, 2003 aproximadamente 80% de los ácidos húmicos tienen un diámetro mayor a 10 kDa (Ver figura 1.4, página 21).

**Tabla 3.22.** Prueba con agua residual municipal.

Turbiedad de agua (NTU)	Permeado (NTU)	Módulo utilizado
36.6	36.6	Módulo construido
36.6	4.5	Módulo GE

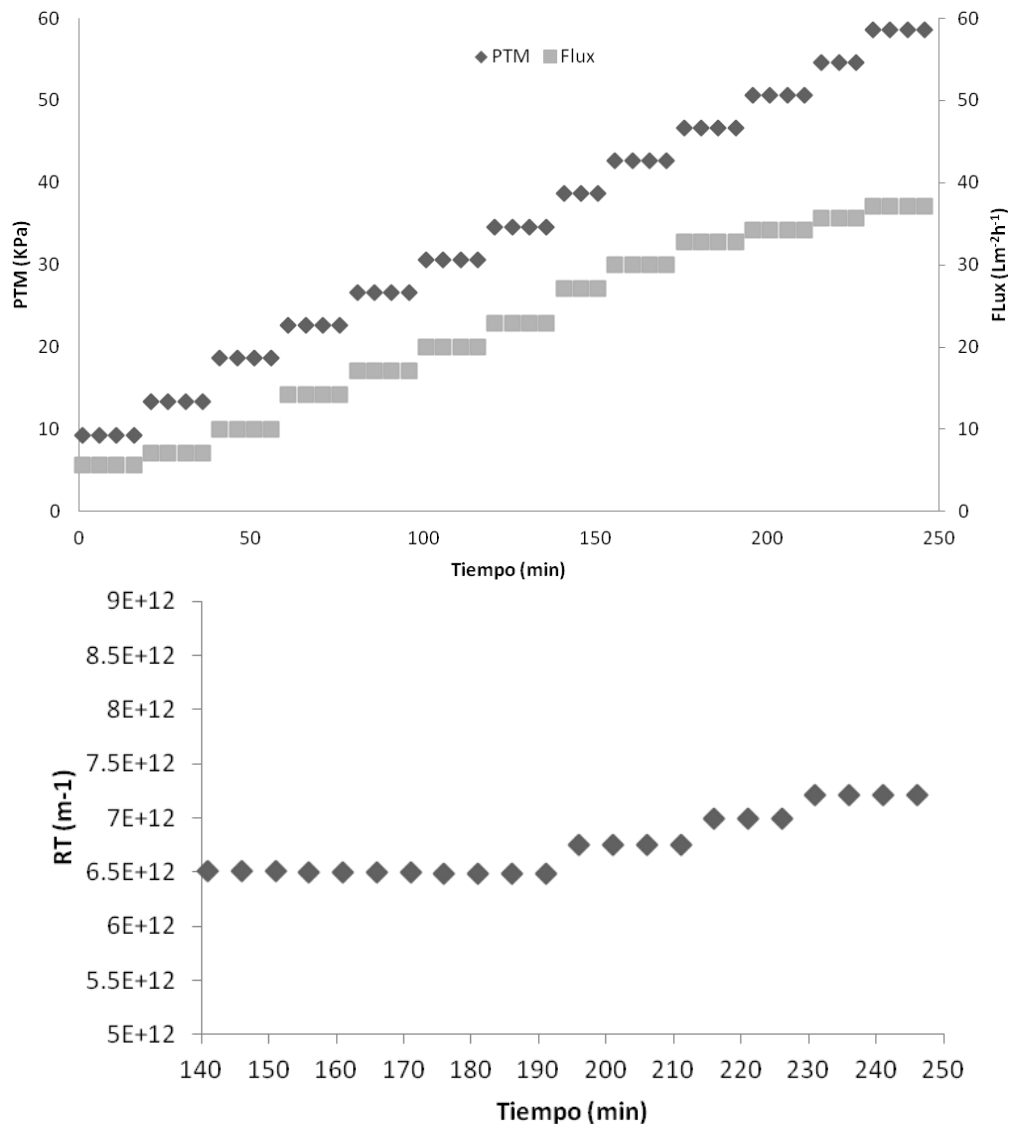
En la primera prueba efectuada al nuevo módulo de membranas con agua desionizada se corroboró la estabilidad del caudal de permeado con respecto al tiempo, trabajándose a una presión constante de 16 kPa y con tiempos de succión y retrolavado de 1 h y 1 min, respectivamente. Con esta condición de operación se obtuvo un flux medio de  $5.3 \text{ L.d}^{-1} \pm 0.25$ , incluyendo el agua que regresa por los retrolavados (figura 3.28).



**Figura 3.28.** Evolución de los flujos de permeado con respecto al tiempo en el modulo comercial de membrana usando agua desionizada.

Una vez que se corroboró la estabilidad del caudal de permeado con respecto al tiempo en el módulo de membranas, se procedió a realizar las siguientes pruebas hidráulicas: el comportamiento del flux versus la PTM y su relación con la  $R_T$  usando agua sin material colmatante (desionizada).

En la figura 3.29, se observa que al aumentarse la PTM se incrementa el flux (tasa de filtración específica dada en litros de permeado por área superficial de membrana por tiempo:  $L.m^{-2}.h^{-1}$ ). Este comportamiento se presenta hasta un cierto punto a partir del cual al aumentar la PTM el aumento del flux se hace cada vez menor tendiendo a estabilizarse. Es decir un punto en el que, aunque se aumente la PTM, el caudal de permeado sería prácticamente el mismo. Se observa que al aplicar una PTM de aproximadamente 46 kPa el aumento en el flux comienza a disminuir correspondiéndole un valor de  $32 L.m^{-2}.h^{-1}$ . Al calcular la resistencia total de la membrana con agua limpia utilizando los datos de la grafica 3.28 se determinó que la resistencia hasta antes de este punto era igual a  $6.5 \times 10^{12} m^{-1}$  y que a partir de este punto la resistencia comenzó a aumentar hasta llegar a un valor de  $7.23 \times 10^{12} m^{-1}$ .

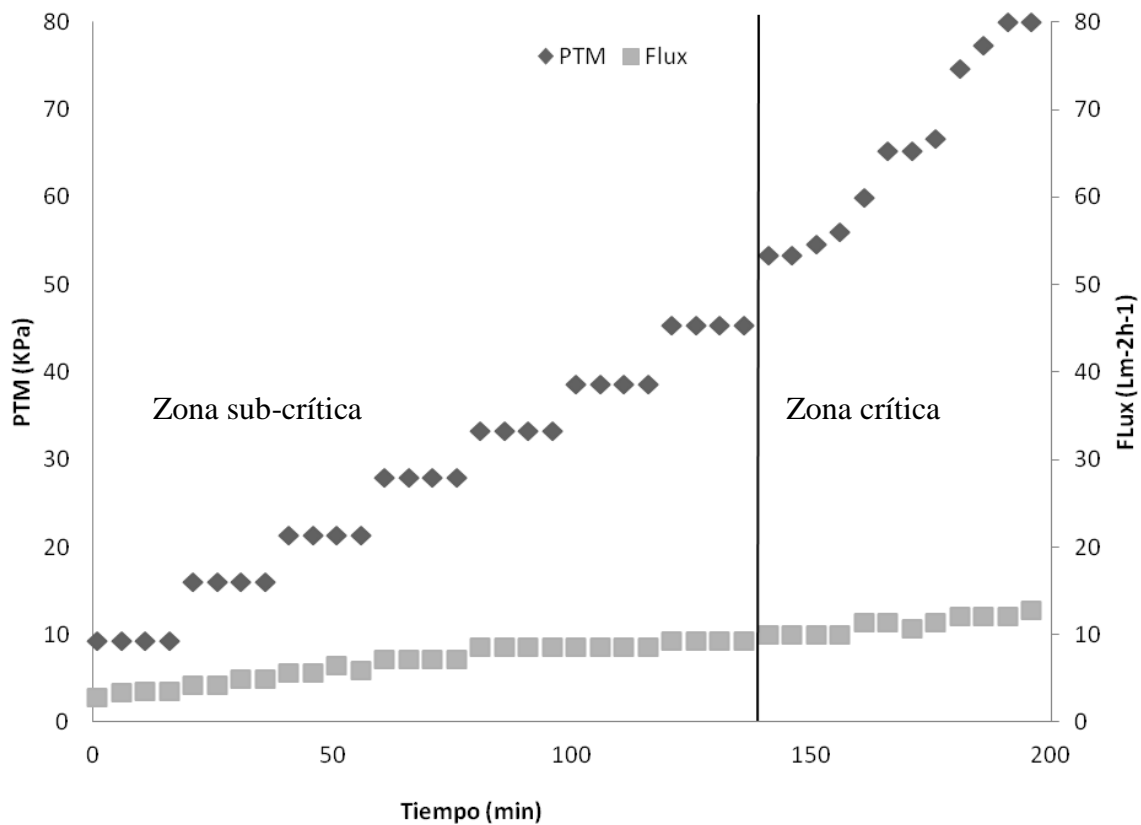


**Figura 3.29.** Relación entre el flux, PTM y  $R_T$  en las pruebas con agua desionizada.

La resistencia hidráulica mostró que al no presentarse partículas que pudiesen taponar la superficie de las membranas, no existe dificultad del paso del líquido a través de las

mismas; presentándose una  $R_T$  de  $6.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Sin embargo, al aumentar la PTM a valores mayores que 46 kPa la resistencia aumenta muy probablemente porque el incremento del flux es tal que se limita el flujo libre del efluente (flux) debido al tamaño de los poros; incrementando la resistencia a un valor de  $7.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Esta resistencia total tenderá a aumentar al momento de utilizar un efluente real con partículas que comiencen a quedar retenidas en los poros de la membrana.

Los resultados del estudio realizado para la determinación del flujo crítico y sub-crítico (con agua de salida del biofiltro) se presentan en la figura 3.30. Se puede observar una diferencia del comportamiento mostrado en la prueba hidráulica con agua desionizada en donde a medida que se aumentaba la presión transmembrana se aumentaba el flux hasta un cierto punto, al utilizar agua real se observa que el flux incrementa pero muy ligeramente al aumentar la PTM. Obteniéndose valores iniciales de flux de  $5.71 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  y  $3.35 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para agua desionizada y ART a una presión de 9.33 kPa. Esta diferencia observada desde el inicio puede ser debido a la resistencia que opone el material colmatante, presente en el agua real con un tamaño de corte de peso molecular mayor a 10 kDa.



**Figura 3.30.** Determinación del flujo crítico y sub-crítico en la membrana, utilizando agua efluente del proceso de biofiltración.

---

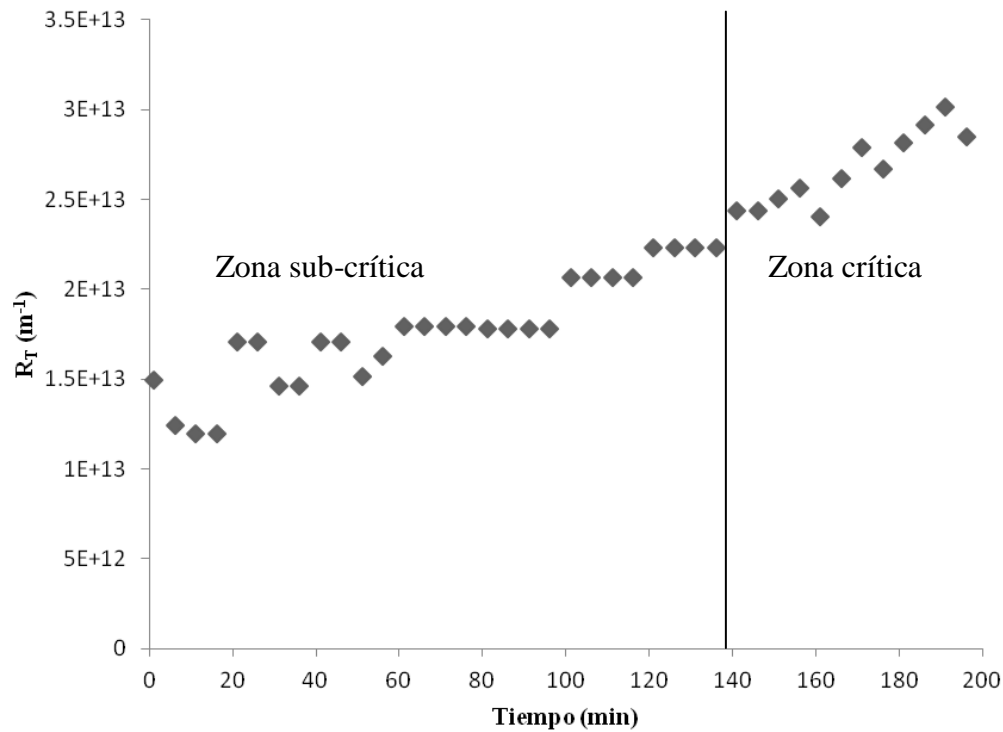
En la grafica 3.30 se observa con claridad el punto en donde la PTM no se mantiene estable con respecto al tiempo para una misma presión de succión, sino que aumenta rápidamente. A la zona después de este punto se le conoce como zona crítica, ya que si se trabaja a estas presiones la tasa de deposición de moléculas sobre la superficie de la membrana es muy alta, obstaculizando el paso del permeado en un tiempo muy corto de operación. Por lo tanto, para la presente investigación se tendrá que trabajar con presiones transmembrana menores de 45 kPa (presiones sub-críticas) que corresponde a valores de flux  $\leq$  a  $9.28 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

En las pruebas hidráulicas (figura 3.29 y 3.30) se observa que para la prueba con agua desionizada, al aplicar una presión de 46 kPa, el flujo deja de aumentar proporcionalmente con respecto a la PTM debido a que, como ya fue mencionado anteriormente, el tamaño de los poros de las membranas se vuelve una limitante. Por otra parte en el caso de la prueba con efluente del proceso de biofiltración, a una presión muy similar (45 kPa) se presenta el límite entre presión sub-crítica y crítica. El hecho de que a esta presión transmembrana se presenten los comportamientos anteriormente descritos, con agua limpia y agua real efluente del biofiltro se puede explicar por el componente biológico del BRM híbrido; ya que al ser un filtro retiene gran parte de los sólidos, por lo que el comportamiento en el módulo de membrana, al utilizar el efluente del biofiltro, es muy similar al comportamiento observado con agua limpia. A diferencia de lo que ocurriría en un sistema BRM convencional, en donde el módulo de membrana estaría sumergido en un licor mezclado con concentraciones de sólidos suspendidos totales muy elevadas (entre 12,000 y 80,000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Por lo tanto este tipo de sistemas BRM híbridos se pueden trabajar a PTM mas altas en comparación de un sistema convencional, solamente limitado por la tasa de filtración de trabajo en el biofiltro, ya que estos sistemas operan a cargas hidráulicas superficiales  $\leq 0.5 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (Garzón – Zúñiga, 2008). Teniendo como ventaja que al trabajar a presiones transmembrana considerablemente inferiores a la presión transmembrana crítica, el módulo de membranas podrá operar por un tiempo mucho mayor antes de requerir una limpieza química.

En la figura 3.31 se puede observar el comportamiento de la resistencia hidráulica total ( $R_T$ ) de la membrana al utilizar el agua efluente del biofiltro. Cabe recordar que la  $R_T$  es la relación entre la PTM y el flujo por la viscosidad (Ecuación 1). En este caso la  $R_T$  comienza con valores de  $1.5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$  diferentes a los obtenidos en las pruebas con agua limpia en donde la resistencia inicia con valores de  $6.5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Contrario a lo esperado, la resistencia a los valores de PTM más bajos evaluados disminuye con el tiempo en vez de aumentar (por el ensuciamiento). Al llegar a una PTM de 28 kPa la resistencia total se mantiene con respecto al tiempo a valores de  $1.79 \text{ E}^{13}$  y posteriormente cuando la PTM llega a 53 kPa y la  $R_T$  a  $2.44 \text{ E}^{13}$ , ambas comienzan a aumentar hasta llegar a la zona crítica en donde la resistencia aumenta incluso para una misma presión transmembrana.

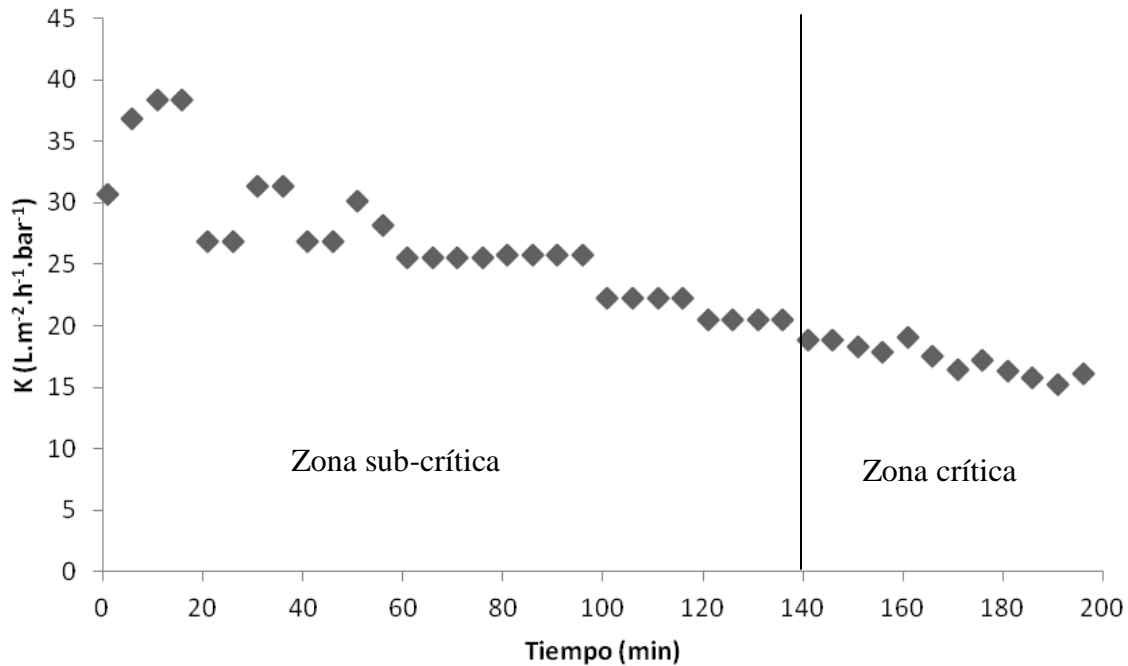
$$R_T = \frac{PTM (bar)}{J \cdot \mu_{@20^\circ C}} \dots \dots \dots (Ecuación 1)$$





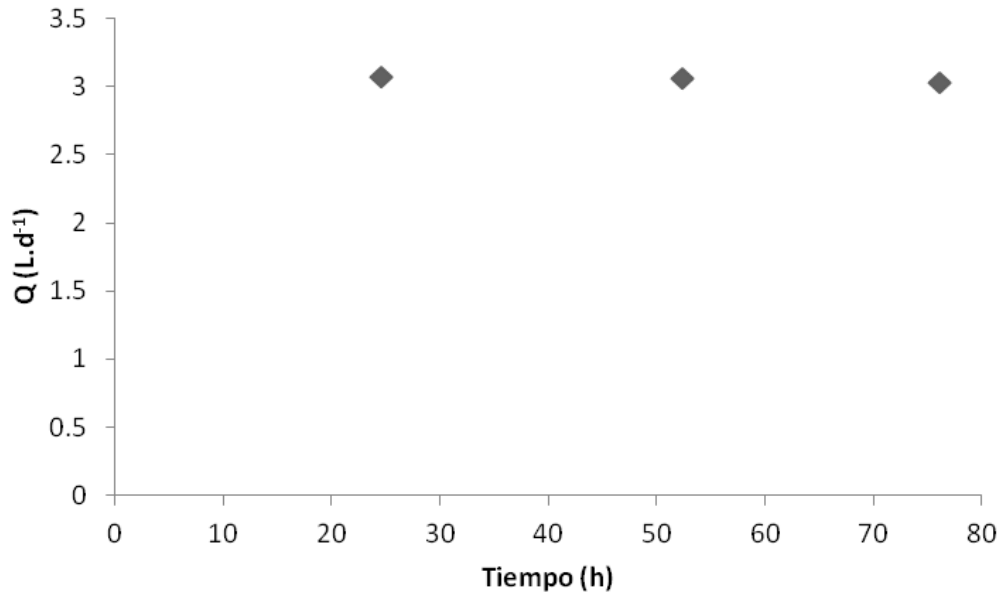
**Figura 3.31.** Comportamiento de la resistencia en la determinación de las condiciones críticas y sub-críticas.

En la figura 3.32, se presenta el comportamiento de la permeabilidad para el módulo de membrana con agua efluente del proceso de biofiltración. Se observa que su comportamiento es inverso al de la resistencia hidráulica total presentado en la gráfica anterior 3.31. La permeabilidad inicial pasa de un valor entre 35 y 40  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  a valores de aproximadamente 18  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  para el límite entre la zona sub-crítica y la zona crítica. La disminución de la permeabilidad se debe a que puede existir una acumulación de sólidos depositados en la superficie de las membranas lo que hace que el diámetro de los poros de las membranas disminuyan y por lo tanto exista una menor permeabilidad del paso del agua a través de los poros de las membranas.



**Figura 3.32.** Comportamiento de la permeabilidad de las membranas trabajando bajo diferentes presiones transmembranales.

La última prueba hidráulica realizada fue verificar la estabilidad del caudal del permeado con respecto al tiempo utilizando una PTM de 16 kPa y agua proveniente del efluente del proceso de biofiltración. En la figura 3.33, se presentan los permeados cuantificados durante un tiempo de operación de 72 horas; se puede observar que el caudal se mantiene estable con una disminución mínima, pasando de 3.07 a 3.03 L.d<sup>-1</sup>. Este comportamiento era de esperarse debido a que el efluente del biofiltro que se filtra en el módulo de membranas, contiene muy pocas partículas que quedan retenidas en la superficie de las membranas. A partir de los resultados de esta prueba se determinó trabajar el BRM con una PTM inicial de 16 kPa y ajustar el tiempo de operación necesario del módulo de membrana (tiempo de filtración) para filtrar el volumen que sale diariamente del módulo de biofiltración de acuerdo con la carga hidráulica superficial (CHS) a aplicar en cada etapa del periodo experimental. Si se toma en cuenta que las cargas hidráulicas superficiales que fueron aplicadas para evaluar el BRM son  $CHS_1=0.063 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  y  $CHS_2= 0.158 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  que corresponden a un caudal de 1 L.d<sup>-1</sup> y 2.5 L.d<sup>-1</sup> respectivamente, entonces se determinó que el tiempo de operación del módulo de membranas sería de 8 ciclos de succión-retrolavado el primer caso y de 20 ciclos de succión-retrolavado por día para el segundo, parando la operación del módulo de membranas durante el tiempo restante del día.



**Figura 3.33.** Evolución de los flujos de permeado con respecto al tiempo

## 6.5 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DEL BRM HÍBRIDO

Una vez realizadas las actividades siguientes: a) la aclimatación de la biomasa presente en el biofiltro a la degradación de aminas aromáticas totales, b) construido el módulo de membrana y c) evaluado con respecto a las pruebas hidráulicas, se realizó el acoplamiento de ambos módulos en el BRM híbrido y se evaluó la eficiencia de este para dos cargas hidráulicas superficiales.

### 6.5.1 Evaluación de la primera carga hidráulica superficial ( $0.063 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )

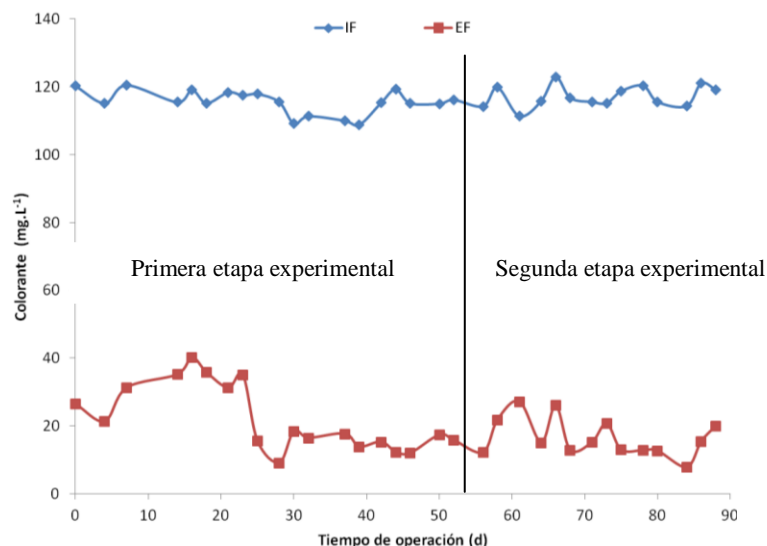
Como ya se vió en la metodología los parámetros de operación utilizados para evaluar esta etapa fueron: color, aminas aromáticas totales (AAT),  $\text{DBO}_5$ , DQO, espectros de absorbancia, conductividad eléctrica, COT y toxicidad. Para esta carga hidráulica correspondió una carga de AAT de  $3.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .

#### 6.5.1.1 Proceso de fotólisis de peróxido

El tratamiento del agua residual textil inicia con el proceso de fotólisis usando peróxido de hidrógeno. En la figura 3.34 se observa que la concentración del colorante en el influente de fotólisis (IF) permaneció constante durante la experimentación, registrando valores promedios de  $116.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Después de la aplicación del proceso de fotólisis (con las condiciones descritas por Cuevas *et al.*, 2009, modificadas) se alcanzaron eficiencias de remoción de colorante promedio de  $83\% \pm 7\%$ , con lo cual, se obtuvo una concentración de colorante remanente promedio de  $19.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 8.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  como efluente de fotólisis (EF). Esta eficiencia de remoción del colorante puede ser atribuida al proceso de ruptura de la doble ligadura de los colorantes mediante los radicales  $\text{OH} \cdot$  generados por

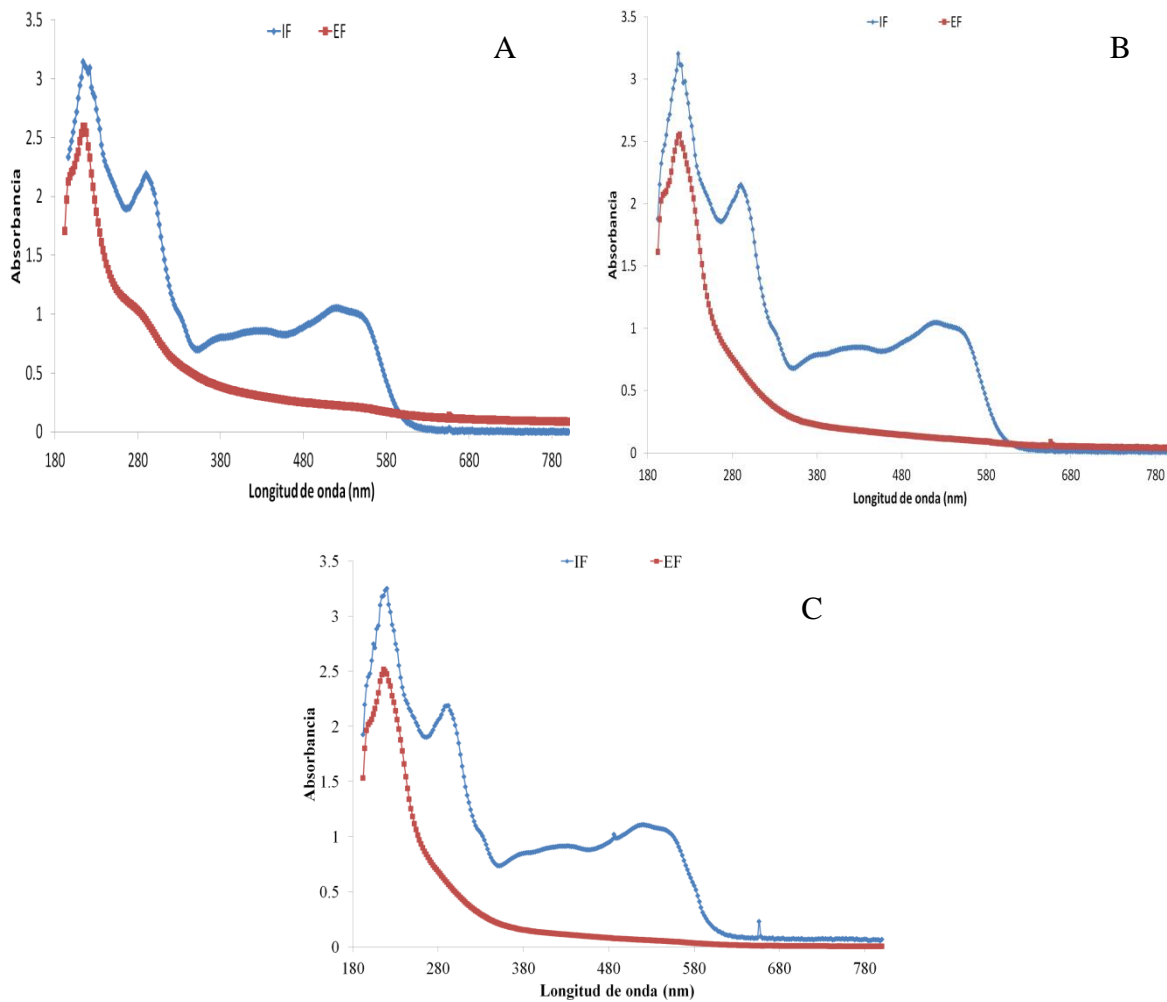
---

los fotones de los rayos ultravioleta que inciden sobre las moléculas de  $H_2O_2$  (Riga *et al.*, 2007).



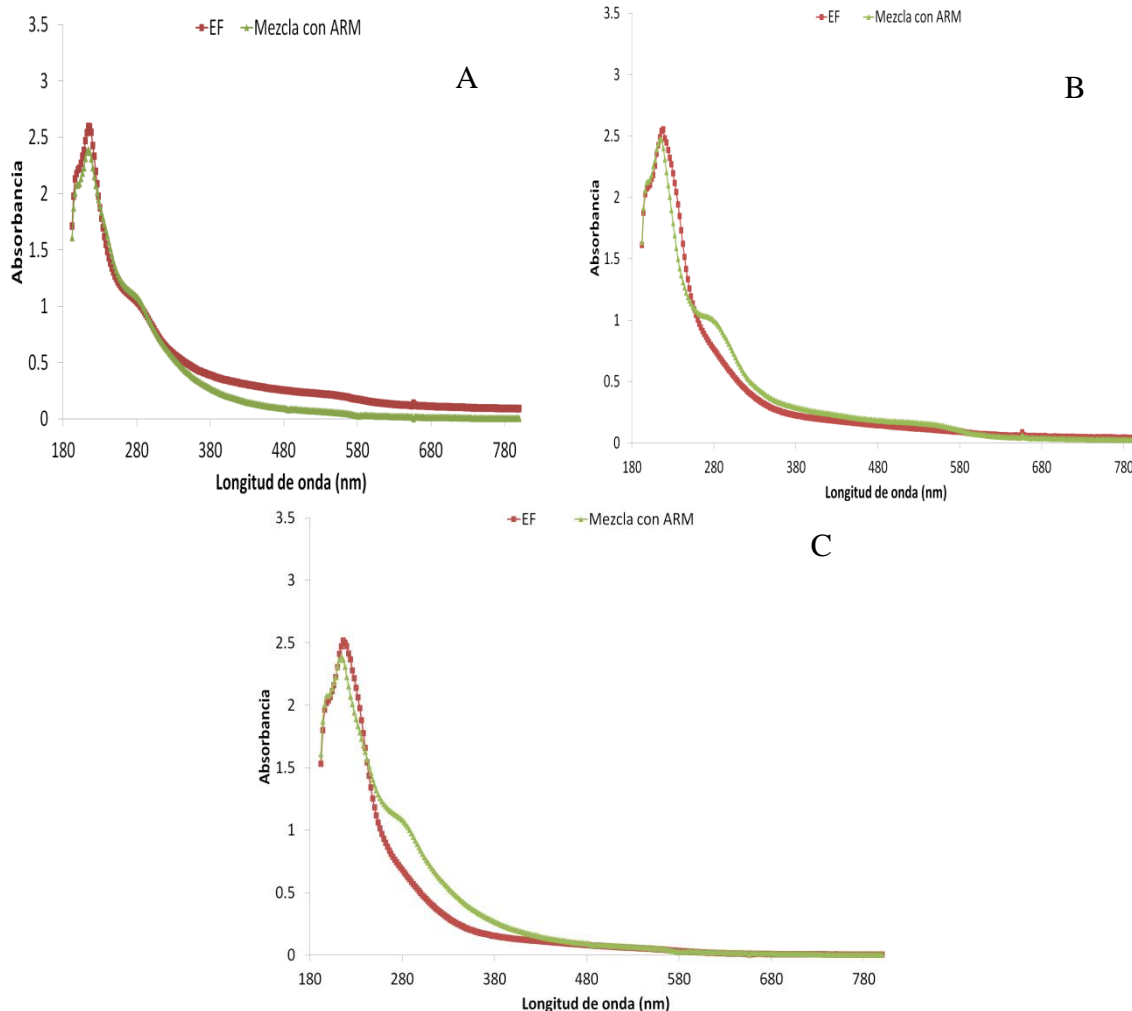
**Figura 3.34.** Comportamiento de la concentración del colorante en el módulo de fotólisis. IF= Influyente fotólisis; EF= Efluente fotólisis.

En la figura 3.35, se presentan los espectros realizados al IF y EF para tres corridas realizadas en tres días diferentes. Se puede observar que después del proceso de fotólisis se presenta la desaparición del pico a 517 nm el cual es atribuido a la mezcla formada por el amarillo triactive (418 nm) y rojo triactive (540 nm), y una disminución considerable de los picos observados a longitudes de onda de 225 nm y 277 nm, estos pueden ser atribuidos a los aditivos utilizados durante el proceso de teñido (Cuevas, 2009). Este comportamiento se mantuvo constante a lo largo de la etapa experimental, tal y como se puede observar en los espectros que se presentan en la figura correspondientes a los días 0, 45 y 91 de operación.



**Figura 3.35.** Espectros de absorbancia del rojo brillante antes y después del proceso de fotólisis. Realizados a diferentes días de operación: A (0 días); B (45 días); C (91 días). IF= Influyente fotólisis; EF= Efluente fotólisis.

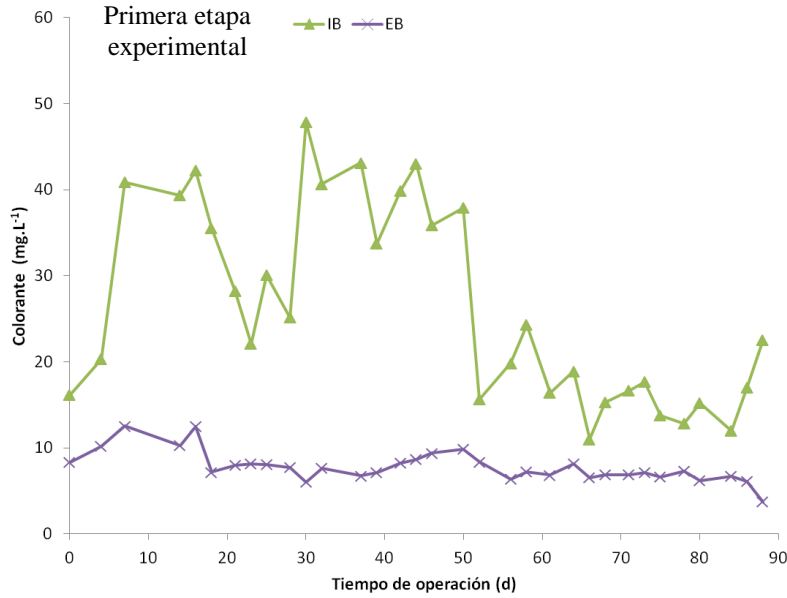
Una vez realizado el proceso de fotólisis, el agua obtenida se mezcló con agua residual municipal (ARM) en una proporción 80% y 20%, respectivamente. La mezcla se efectuó con finalidad de suministrar la fuente de carbono fácilmente asimilable para ayudar a los microorganismos a llevar sus procesos metabólicos. En la figura 3.36, se presentan los espectros de absorbancia del efluente de fotólisis y del agua influente al biofiltro (mezcla de este efluente con ARM), correspondientes a los días 0, 45 y 91 de operación. Se puede observar que existe una ligera disminución del área del pico de absorbancia registrado a 225 nm (sales y aditivos), lo cual puede ser debido a la dilución que existe al agregar el ARM. Por otro lado, también se observa un aumento del área bajo la curva entre la longitud de onda de 260 nm y 320 nm lo cual puede ser atribuido a sustancias contenidas en el agua residual municipal como por ejemplo, materia orgánica.



**Figura 3.36.** Espectros de absorbancia del efluente del fotoreactor y el influente del biofiltro. Realizados a diferentes días de operación: (A) 0 días; (B) 45 días y (C) 91 días. EF= Efluente fotólisis.

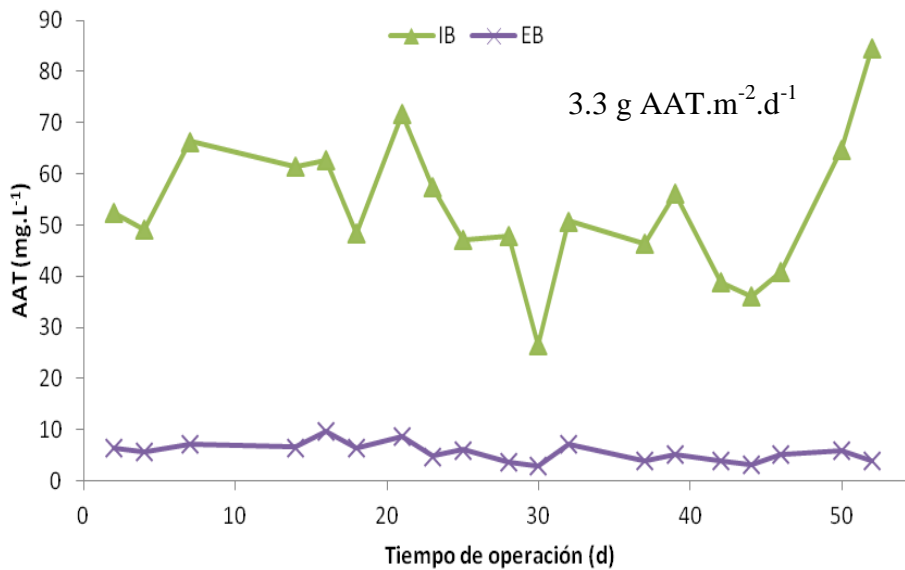
### 6.5.1.2 Módulo de biofiltración

Una vez evaluado el proceso de fotólisis, se procedió a determinar el desempeño del prototipo BRM híbrido construido, en el influente del biofiltro (IB) y efluente del biofiltro (EB). La primera etapa de este sistema es la componente biológica, la cual está constituida por un proceso de biofiltración sobre material de soporte orgánico. En la figura 3.37, se presenta la variación de la concentración del colorante en el módulo de biofiltración. Se observa que en esta etapa se logra una remoción promedio del colorante rojo brillante (remanente del proceso de fotólisis) de  $63\% \pm 16\%$ , lo cual puede ser debido a la presencia de microzonas anaerobias en el biofiltro donde se pudo llevar a cabo la biodegradación de los remanentes del colorante rojo brillante que no fueron removidos en el pretratamiento (fotólisis) generando productos intermedios.



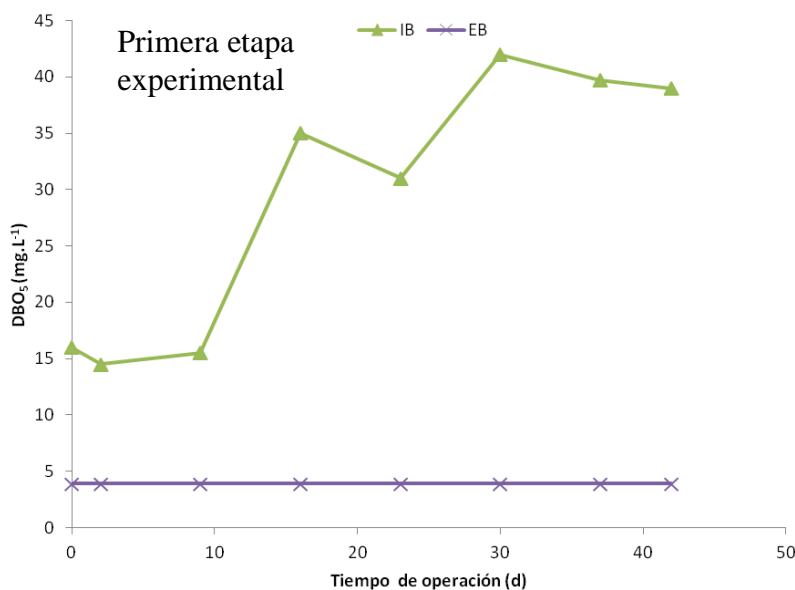
**Figura 3.37.** Variación de la concentración de colorante en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro.

Estos productos intermedios en su mayoría se refieren a la formación de AAT. En la figura 3.38. En esta figura se ve el comportamiento de las AAT durante el proceso de biofiltración. El valor inicial promedio de las AAT es de  $53 \text{ mg.L}^{-1} \pm 14 \text{ mg.L}^{-1}$ . En esta etapa se pudo lograr una remoción promedio de  $89\% \pm 3\%$ , esta eficiencia de remoción de AAT se pudo alcanzar, debido a la previa aclimatación de la biomasa y al co-sustrato, ya que este último mantienen activos los microorganismos, los cuales llevan a cabo la biotransformación de los compuestos recalcitrantes de forma aleatoria.



**Figura 3.38.** Concentración de las aminas aromáticas totales en el módulo de biofiltración aplicando la carga de  $3.3 \text{ g AAT.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ . IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro.

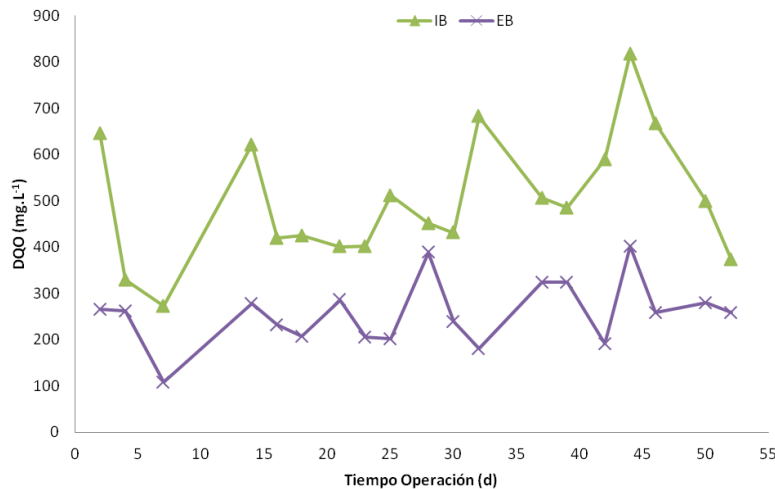
La actividad microbiana y la biotransformación de los compuestos recalcitrantes se confirmó al registrar una remoción de materia orgánica ( $\text{DBO}_5$ ) del influente de biofiltro  $\leq 81\%$  en este proceso, tal y como se observa en la figura 3.39 (materia orgánica medida como  $\text{DBO}_5$  en el módulo de biofiltración). En la figura 3.39, se observa que las concentraciones de  $\text{DBO}_5$  en el efluente del biofiltro son bajas, entre 15 y 40  $\text{mg.L}^{-1}$ , lo cual se debe a que la biocenosis está llevando a cabo un proceso de degradación metabólica.



**Figura 3.39.** Variación de la  $\text{DBO}_5$  en el influente y efluente en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro.

En la figura 3.40, se presenta la variación de la DQO registrada durante el periodo completo de la experimentación en el módulo de biofiltración, observando que los valores de DQO en el IB presentan variaciones a lo largo de la primera etapa experimental, obteniéndose un valor promedio de concentración de  $501\text{mg.L}^{-1} \pm 138\text{mg.L}^{-1}$ . Después de llevarse a cabo el proceso de biofiltración se logra una eficiencia de remoción de  $47\% \pm 16\%$  eficiencia similar a la alcanzada por Garzón-Zúñiga *et al.* (2011) la cual registró una eficiencia de remoción de la materia orgánica (DQO) del 53% obtenida en el proceso de biofiltración aerobio en el tratamiento del efluente naranja ácido 24 (AO24), en contraste a la investigación realizada por Cuevas, 2009 que registro un aumento del 170% de la DQO con lo cual no existió una remoción de la materia orgánica efecto debido al aumento de subproductos aportadores de DQO no biodegradables. El remanente de DQO obtenido en el efluente del biofiltro se relaciona con factores como: a) presencia de subproductos de la degradación de aminas aromáticas, b) lavado de ácidos húmicos y c) desprendimiento de partículas del material de soporte orgánico.

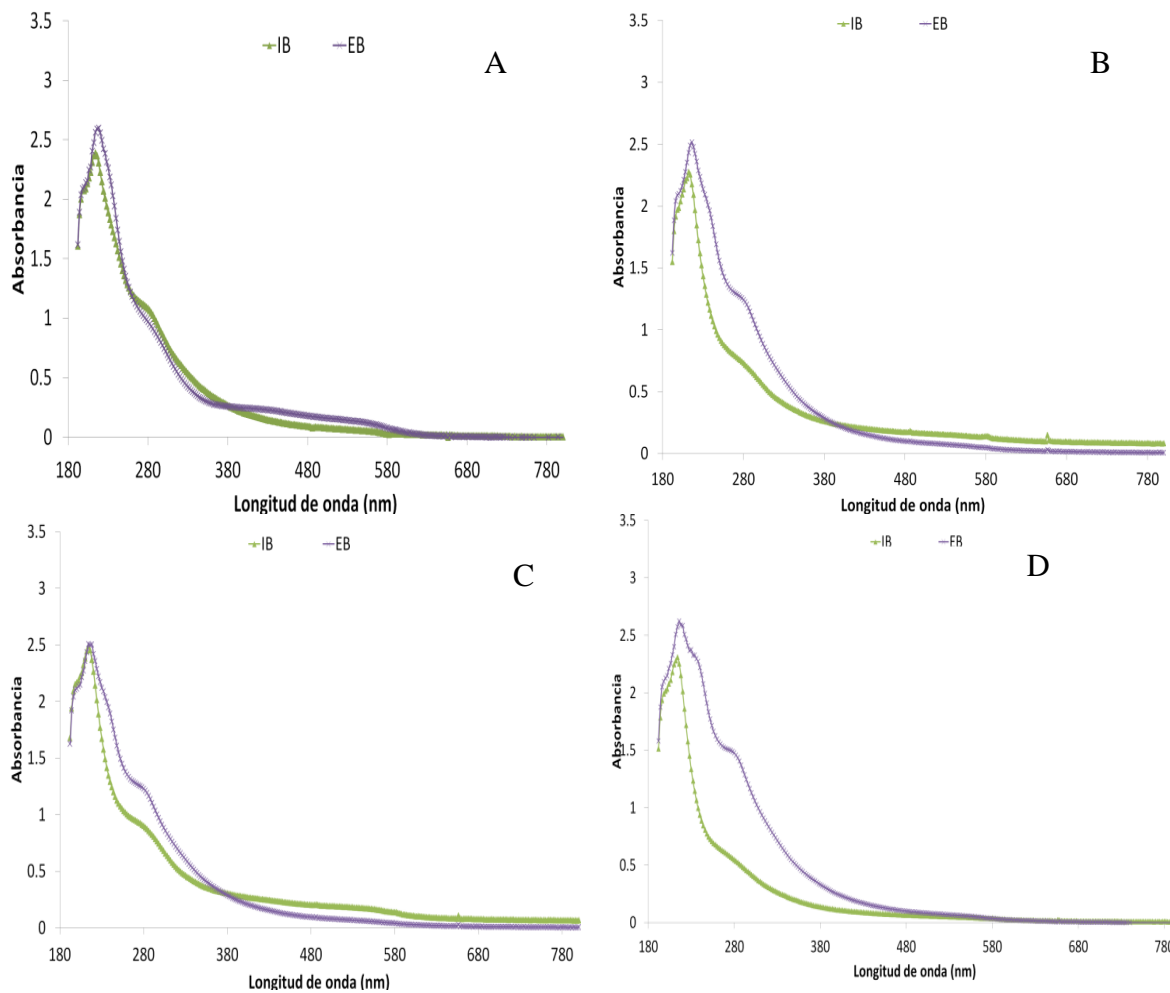




**Figura 3.40.** Valores de DQO total en el influente y efluente al sistema BRM híbrido. IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro.

En la figura 3.41, se presentan los espectros del IB y EB en la primera etapa experimental, correspondientes a los días 3, 15, 29 y 40. Observándose un aumento del área bajo la curva entre una longitud de onda de 220 y 380 nm, este aumento puede deberse al lavado de los ácidos húmicos ya que las concentraciones de estos compuestos se determinan por mediciones de absorbancia UV a una longitud de onda de 254 nm (Yuan y Zydney 1999, Lin *et al.*, 2000 y Katsoufidou *et al.*, 2005).

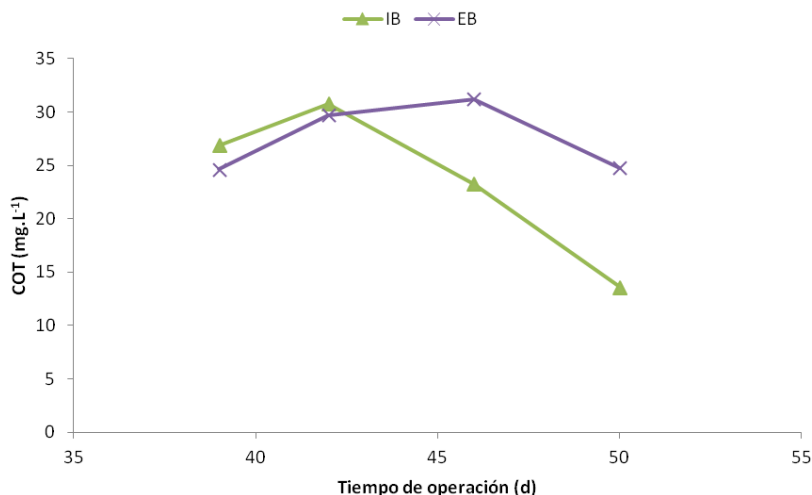
Con el transcurso de los días de operación del sistema, se observó una evolución positiva del área bajo la curva del espectro del efluente del biofiltro, comprendida entre una longitud de onda de 220 a 380 nm (figura 3.34 B, C, D), lo cual puede ser atribuido a la intensidad con la que se realiza el lavado de ácidos húmicos y posiblemente a un mayor desprendimiento de partículas de material de soporte orgánico.



**Figura 3.41.** Espectros de absorbancia del influente y el efluente del biofiltro. Realizados a diferentes días de operación: A (3 días); B (15 días); C (29 días) y D (40 días).

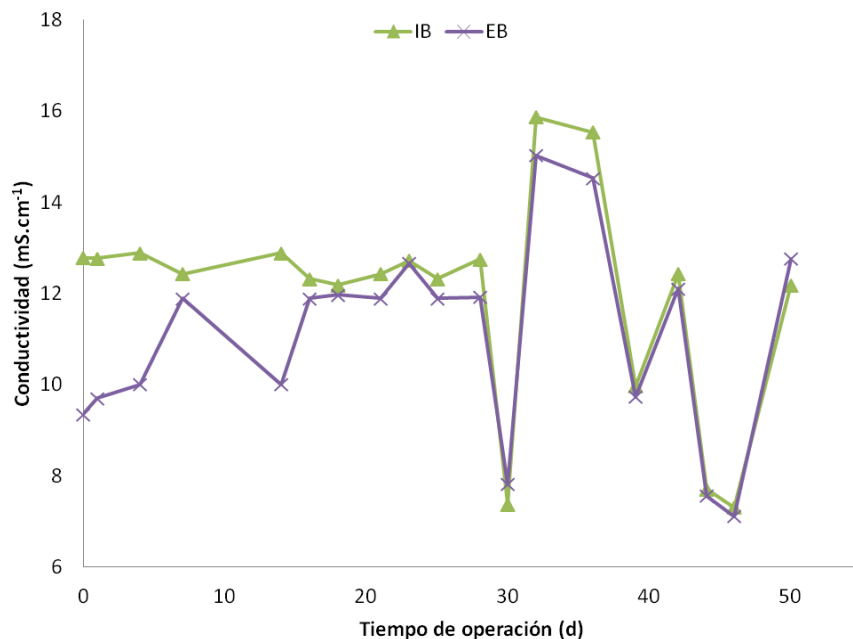
IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro.

En la figura 3.42, se muestra el comportamiento del COT en el módulo de biofiltración. Se observa que en el módulo de biofiltración, después de 42 días de operación, existe un aumento de la concentración de COT entre el IB y EB, siendo de  $24\text{mg.L}^{-1} \pm 7\text{mg.L}^{-1}$  y  $28\text{mg.L}^{-1} \pm 3\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Estos resultados se pueden explicar por el hecho de que la medición de COT determina un gran número de compuestos orgánicos que se encuentran en el agua residual, incluyendo ácidos húmicos, lignina, taninos, y varios compuestos aromáticos, que son fuertemente absorbidos en la radiación UV (Metcalf y Eddy, 2003), los cuales se encuentran presentes en el efluente del módulo de biofiltración a pesar de que en el biofiltro se remueve materia orgánica fácilmente degradable en forma de  $\text{DBO}_5$ , AAT, remanentes de colorante y parte de la DQO. Por lo que dependiendo del balance entre lo que se retiene y lo que sale se observa que con respecto al COT en ocasiones la concentración de entrada y salida es la misma; en otras ocasiones se presenta una remoción e incluso el COT en el efluente puede llegar a ser mayor.



**Figura 3.42.** Carbón orgánico total (COT) en el módulo de biofiltración.  
IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro.

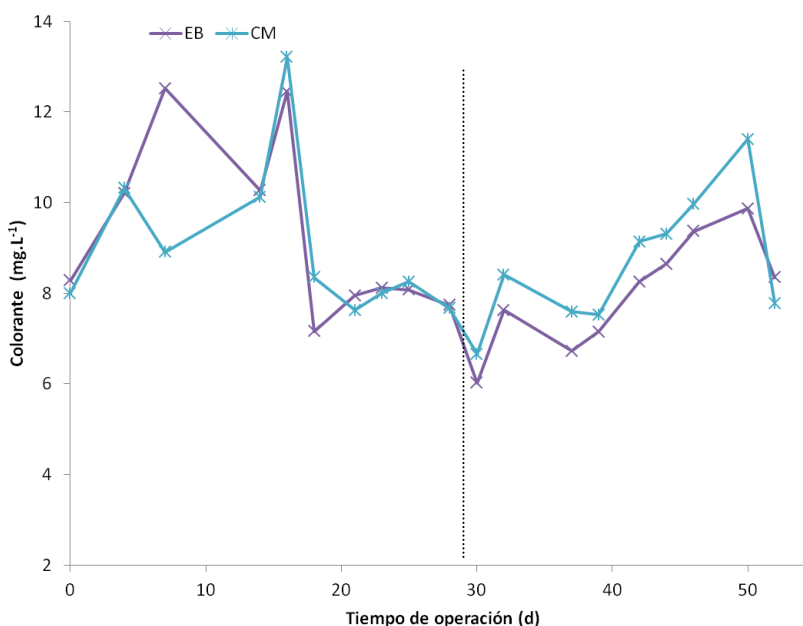
En la figura 3.43, se observa el comportamiento de la conductividad en el módulo de biofiltración. Se pueden apreciar dos etapas, la primera comprendida del día 0 al 23 y la segunda del día 23 al 50. En la primera etapa se observa remoción de la salinidad, pero con tendencia a disminuir, pasando de 27% para el primer día de operación a 0.4% para el día 23, esta variación puede ser debida a las propiedades de absorción y saturación que presenta el material de soporte orgánico para retener ciertos compuestos como las sales (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2011). Después del día 23 se observa que la concentración de sales permanece constante, lo que indica que las sales no son retenidas (saturación del medio) y pasan a través del módulo de biofiltración.



**Figura 3.43.** Variación de la conductividad en el módulo de biofiltración.  
IB= Influyente biofiltro; EF= Efluente biofiltro.

### 6.5.1.2 Módulo de membranas

La segunda etapa del BRM híbrido es la componente de filtración constituida por un compartimento en donde se recolecta el efluente del biofiltro y se hace pasar por una membrana de ultrafiltración con un tamaño de corte de peso molecular de 10 kDa. En la figura 3.44 se presenta el comportamiento del colorante en el efluente del biofiltro y el colorante retenido en el módulo de membrana, el cual se ha definido como concentrado de membrana (CM), debido a que existe una concentración de compuestos que son retenidos por la membrana. Se puede observar que durante la primera etapa experimental, la concentración del efluente del biofiltro (EB) es igual al concentrado de membrana (CM), con concentraciones promedio de  $9\text{mg.L}^{-1} \pm 2\text{mg.L}^{-1}$  y  $9\text{mg.L}^{-1} \pm 2\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Después del día 30 se observa que la concentración del color en el licor en donde está sumergida la membrana (concentrado) comienza a aumentar. Esto debido a la retención de la membrana de compuestos que aportan color.

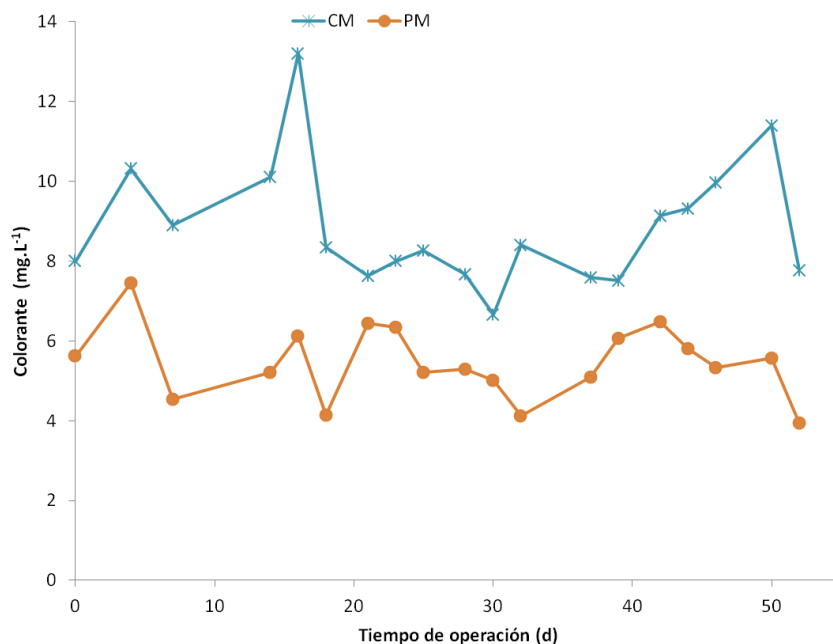


**Figura 3.44.** Comportamiento del colorante entre el EB y CM.  
EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana.

En la figura 3.43, se presenta el comportamiento del colorante durante el proceso de filtración con membrana. Se observa que desde el primer día de operación de las membranas una remoción adicional a la obtenida en el proceso de fotólisis y en el módulo de biofiltración correspondiente a un 30% respecto del remanente que sale del biofiltro.

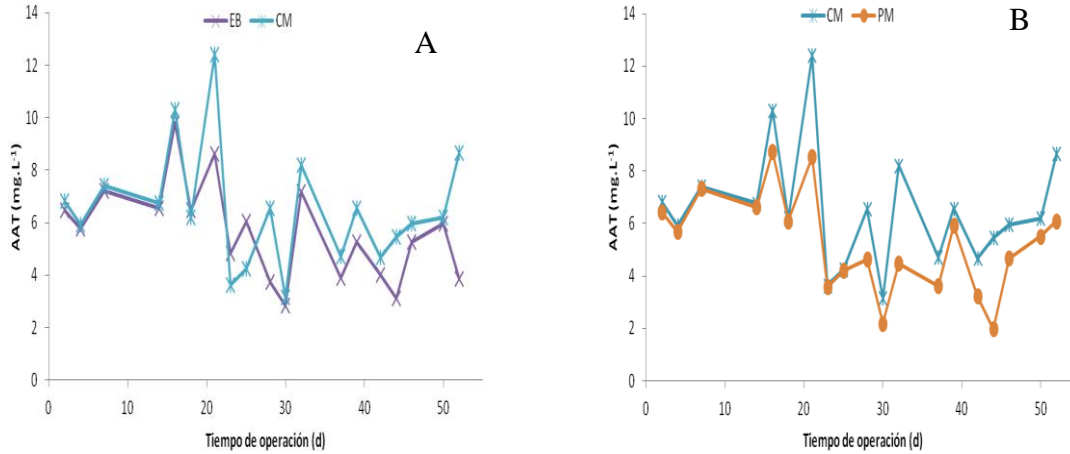
Se observa que existió un aumento de la remoción del colorante conforme aumentan los días de operación, lográndose así una eficiencia de remoción promedio durante la primera etapa experimental de  $37\% \pm 12\%$ , debido a la retención física de moléculas de colorante en la membrana. El aumento en la eficiencia de remoción observada en el periodo puede ser atribuido a que existe un ensuciamiento progresiva de la membrana por partículas con tamaño de corte de peso molecular (TCPM) mayor a 10 kDa. Cabe mencionar que

independientemente de la remoción del colorante rojo brillante que ocurre en el biofiltro, también se presenta un aumento de colorante en el concentrado debido al lavado y retención de: ácidos húmicos, de subproductos de la degradación de aminas aromáticas y del desprendimiento del material de soporte orgánico; el cual se reduce en el permeado debido a que parte importante de estas sustancias son retenidas por la membrana.



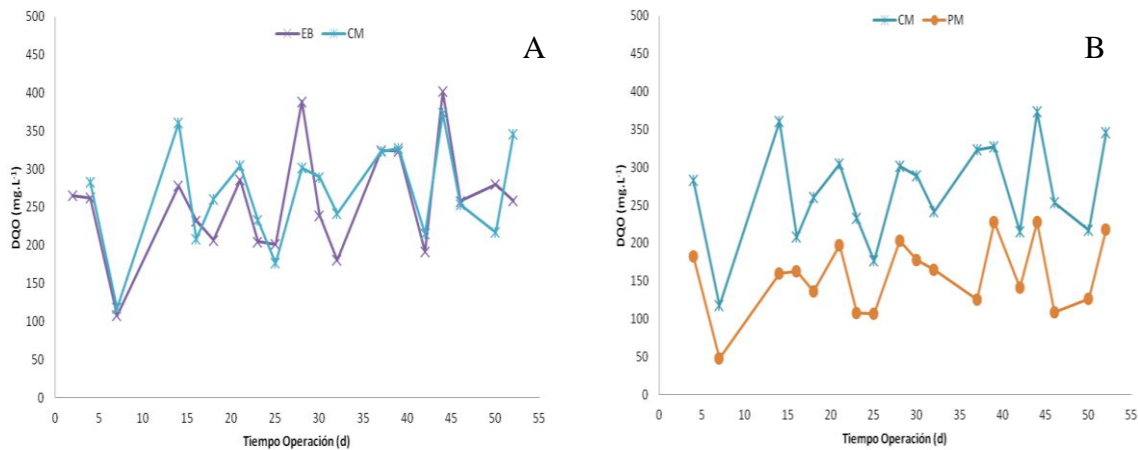
**Figura 3.45.** Comportamiento del color en el módulo de membranas.  
CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.46, se muestra el comportamiento de las AAT en el módulo de membranas con respecto a cada uno de los tres puntos de muestreo (efluente biofiltro (EB), concentrado membrana (CM) y permeado membrana (PM)). La figura 3.46A presenta el comportamiento de EB y CM, observándose que durante los primeros 30 días de operación la concentración de ambos es muy similar, siendo de  $6\text{mg.L}^{-1} \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $7\text{mg.L}^{-1} \pm 3\text{mg.L}^{-1}$  para el EB y CM. Después del día 30 se observa que la concentración de las AAT en el CM comienza a aumentar en un 37%. Esto debido al fenómeno de ensuciamiento reversible de la membrana que ya fue descrito anteriormente, el cual influye la remoción de las AAT de la misma manera, observándose que ésta mejora con respecto al tiempo (figura 3.43B). La remoción pasó de 6% para el primer día de operación a 30% para el día 52 de operación.



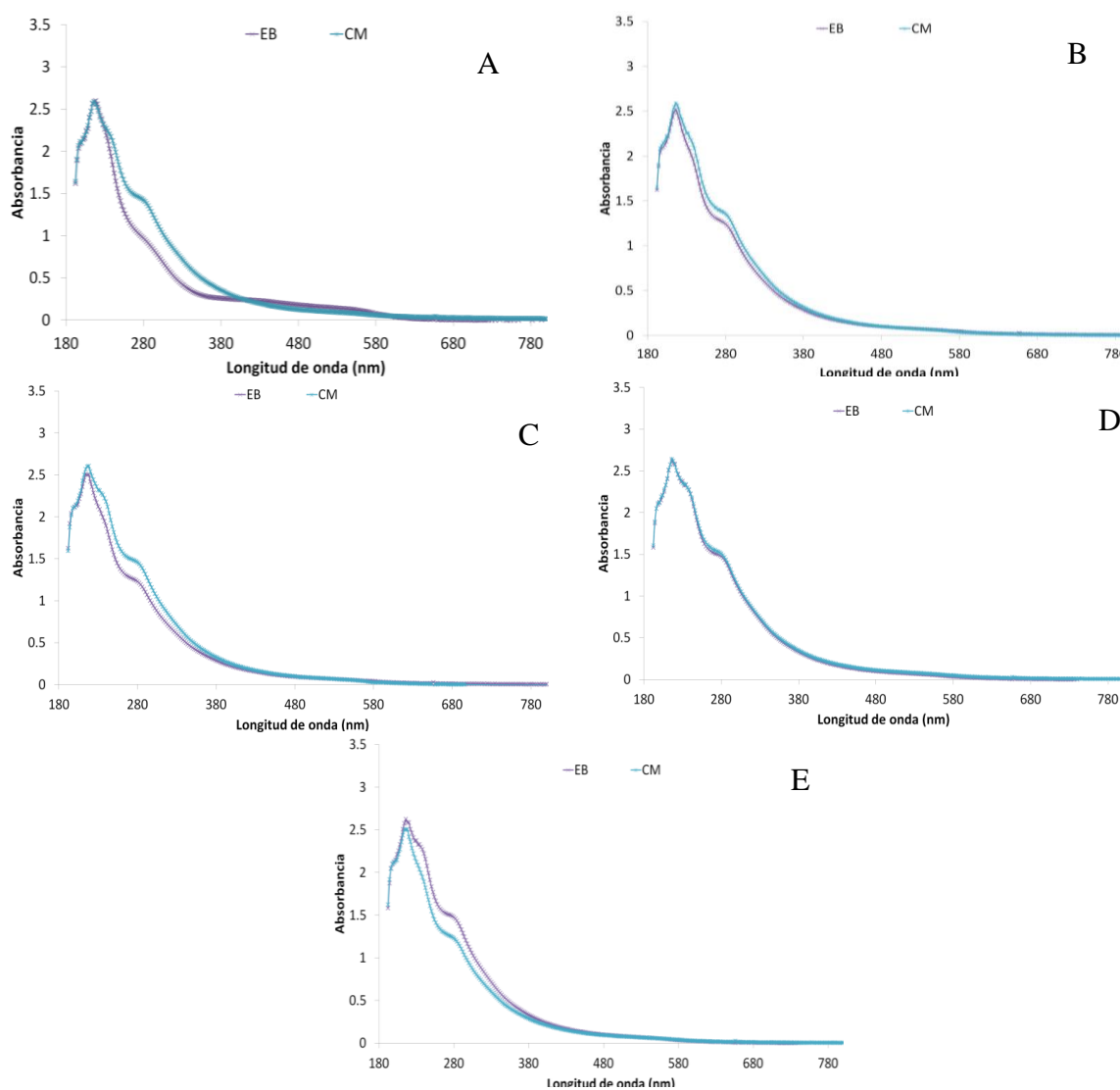
**Figura 3.46.** Comportamiento de las aminas aromáticas en el módulo de membranas. Dividido por puntos de muestreo: A (EB-CM) y B (CM-PM). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.47, se presenta el comportamiento de la DQO en el módulo de membranas con respecto a cada uno de los tres puntos de muestreo (EB, CM y PM). Se observa que durante la primera etapa experimental las concentraciones de materia orgánica presentaron variaciones tanto en el EB y CM las cuales pudieron deberse en el caso del EB a las variaciones de concentración de materia orgánica suministrada por el ARM y en el caso del CM por el posible desprendimiento de biomasa del biofiltro presentando así concentraciones promedio de  $257\text{mg.L}^{-1} \pm 73\text{mg.L}^{-1}$  y  $268\text{mg.L}^{-1} \pm 64\text{mg.L}^{-1}$  respectivamente (figura 3.46A). Se observó que en ocasiones la concentración en el EB y CM es la misma y en otras ocasiones se presenta remoción o incluso la DQO en el concentrado de membrana puede llegar a ser mayor. En la figura 3.46B, se observa el comportamiento de CM y PM. Se detecta que el porcentaje de remoción de la DQO fue similar durante todo el periodo en el proceso de filtración por membrana, presentando un promedio de remoción de  $42\% \pm 11\%$ , esto puede ser atribuido a una retención de compuestos orgánicos que no fueron mineralizados en el proceso biológico de biofiltración y que tienen un tamaño mayor al de los poros de la membrana.



**Figura 3.47.** Comportamiento de la DQO en el módulo de membranas. Dividido por puntos de muestreo: A (EB-CM) y B (CM-PM).

En la figura 3.48, se presenta el comportamiento de los espectros de EB y CM en la primera etapa experimental, correspondientes a los días 3, 15, 29, 31 y 40. Observándose una evolución del espectro del EB conforme pasaron los días de operación, mientras que el espectro del CM permaneció relativamente constante. Se observa que inicialmente el área bajo la curva del espectro de absorción para el EB fue menor que para el CM y conforme el tiempo fue transcurriendo, esta diferencia fue disminuyendo hasta que los espectros se igualaron (día 31), e incluso para el día 40 el área bajo la curva del espectro del EB superó a la del CM. Este comportamiento puede interpretarse como un aumento en las moléculas que salen del biofiltro como consecuencia del fenómeno de lavado, degradación y desprendimiento de partículas de la cama orgánica, ya que como ha reportado Garzón-Zúñiga y Buelna 2011, el periodo de lavado de las astillas de madera puede durar hasta 180 días, lo cual repercute en un aumento en de parámetros como DQO, COT.

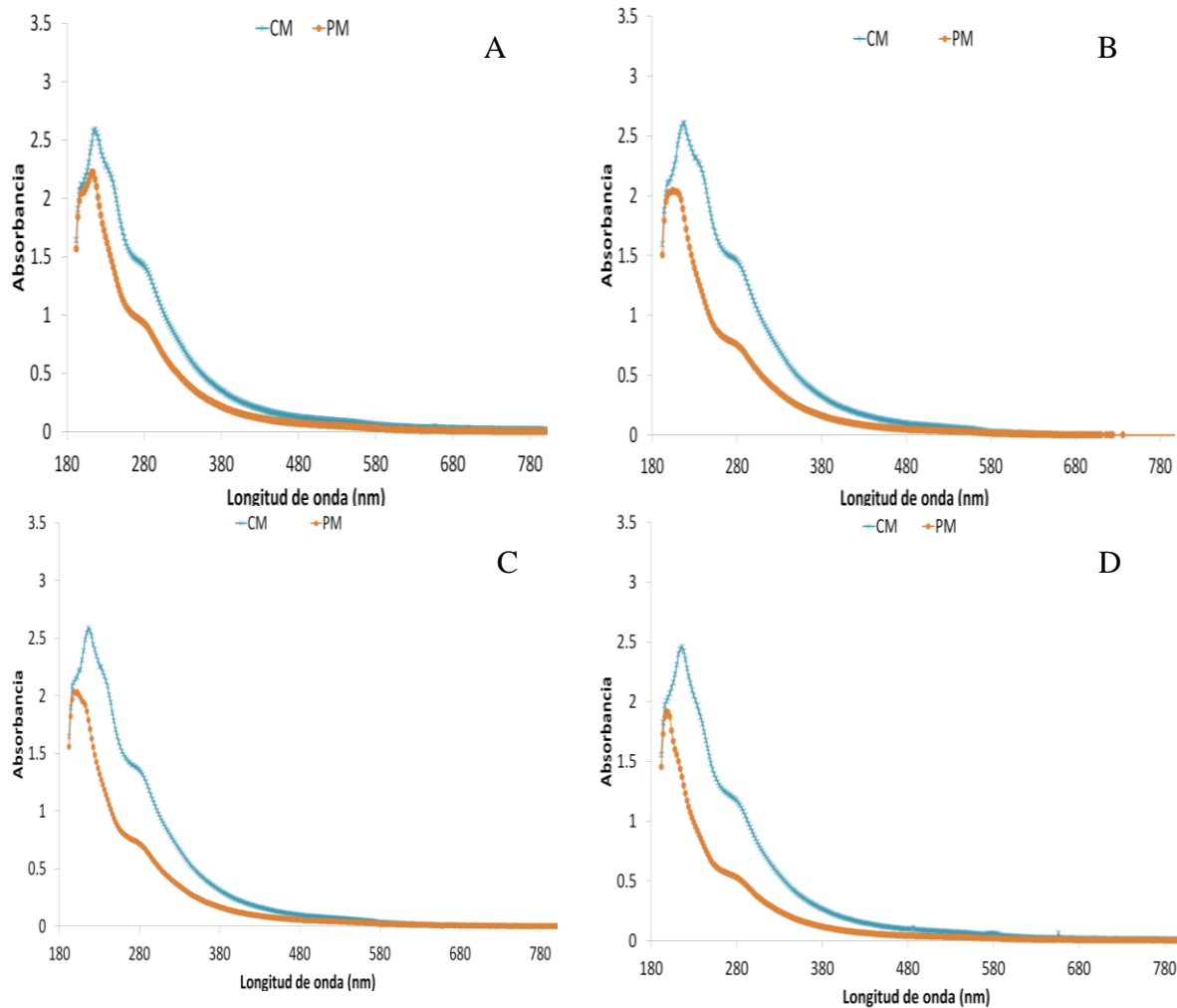


**Figura 3.48.** Espectros de absorbancia del efluente del biofiltro y concentrado de membrana, realizados a diferentes días de operación: A (3 días); B (15 días); C (29 días); D (31 días) y E (40 días). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana.

---

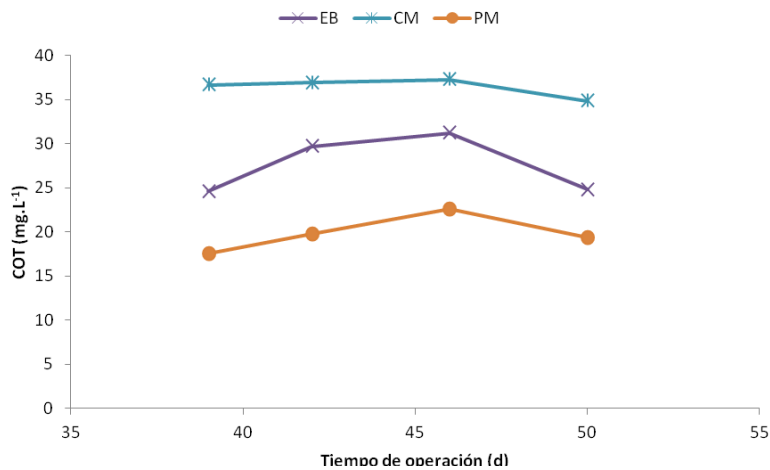
En la figura 3.49 se puede observar que al comparar el comportamiento de los espectros de CM y PM se presenta una disminución progresiva del espectro del permeado de la membrana entre las longitudes de onda que van de 180 a 440 nm aproximadamente. Región en la cual se detectan los picos de absorbancia de los aditivos presentes en el colorante (225 nm), así como de los ácidos húmicos (254 nm) y algunos otros compuestos orgánicos no especificados. Esta disminución se puede explicar por una mejora paulatina en la eficiencia de remoción de ciertos compuestos presentes en el efluente del biofiltro, la cual está relacionada con el ensuciamiento de la membrana. Tal y como ya ha sido mencionado anteriormente, al irse reteniendo partículas sobre la membrana estas van obstruyendo y disminuyendo progresivamente el tamaño de los poros con lo cual pueden ser retenidas moléculas cada vez más pequeñas lo que permite que la calidad del permeado mejore y el área bajo la curva de su espectro disminuya tal y como se puede observar en la sucesión de espectros correspondientes a los días 3, 17, 24 y 43 de operación mostrados en la figura 3.48. Al respecto Lin *et al.* (2000), realizaron una caracterización de diferentes fracciones de ácidos húmicos (hidrofóbicas, hidrofílicas y sustancias húmicas sin fraccionar), decidieron separar estas fracciones de ácidos húmicos en cuatro categorías dependiendo de su TCPM, siendo el primer grupo de los ácidos (A-1) la fracción más grande y así sucesivamente hasta llegar a la última fracción de ácidos húmicos A-4, como se presenta a continuación: A-1 (6500 – 22600 Da); A-2 (2200 – 6500 Da); A-3 (650 – 2200 Da) y A-4 (180 – 650 Da). Y al correlacionar dichos tamaños con la DQO se observó que cada uno de estos intervalos corresponde a un porcentaje como se describe a continuación: A-1 (32 – 36%), A-2 (26 – 27%), A-3 (21 – 22%) y A-4 (16 – 20%). Tomando los resultados de este estudio se podría inferir que en el caso de la membrana de ultrafiltración utilizada en el BRM la cual tiene un TCPM de 10,000 Da, cuando la membrana está limpia, puede retener parte de los ácidos húmicos de la fracción A-1 es decir menos del 32 al 36% de los ácidos húmicos que salen del módulo del biofiltro. La cual representaría una buena parte de la diferencia entre los espectros del CM y PM ilustrados para el día 3 de operación (Figura 3.48), y a medida que la membrana reduce el tamaño de sus poros por el ensuciamiento, podría ir reteniendo otras fracciones de ácidos húmicos p.e. A-1, A-2 (evolución del espectro de PM para los días 17, 24 y 43. Figura 3.49).





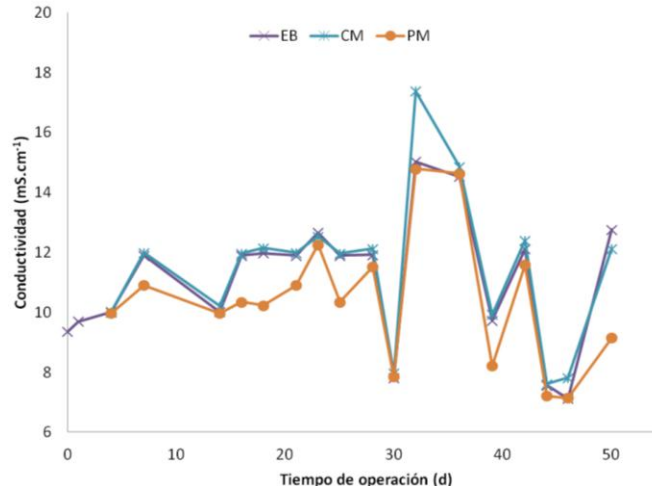
**Figura 3.49.** Espectros de absorbancia del concentrado y permeado de membrana realizados a diferentes días de operación: A (3 días); B (17 días); C (24 días) y D (43 días).  
CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.50, se presenta el comportamiento del COT en el módulo de membranas, con respecto a cada uno de los tres puntos de muestreo (EB, CM y PM). Se registró una concentración promedio de  $28\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\pm 3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en el EB, mientras que la concentración de COT reportado por el CM aumenta registrando un valor promedio de  $36\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\pm 1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Lo cual corresponde a un aumento de la concentración del 33%, que puede relacionarse con la retención de ácidos húmicos y partículas desprendidas de material orgánico filtrante por parte de la membrana. Esto se puede corroborar al observar que el COT se remueve en  $46\%\pm 5\%$  en el permeado de la membrana. Con estos resultados se puede comprobar que existe una retención de ácidos húmicos y partículas de material orgánico filtrante (medidos indirectamente por el COT).



**Figura 3.50.** Comportamiento del COT en el módulo de membranas. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.51, se presenta el comportamiento de la conductividad en el módulo de membranas para cada uno de los tres puntos de muestreo (EB, CM y PM). Para el caso del EB y CM los valores de conductividad son muy parecidos o ligeramente mayores al caso de CM, presentándose concentraciones promedio de  $11\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}\pm 2\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  y  $12\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}\pm 3\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores pueden ser atribuidos a las sales presentes en el agua residual textil que son utilizadas como aditivos (NaCl, Hexametánofosfato de sodio y  $\text{NaCO}_3$ ). En la figura 3.51 también se puede observar que la conductividad disminuye en el permeado de la membrana, lo cual indica que contrario a lo esperado existe una pequeña retención de sales en el módulo de membranas. Al respecto Hong y Elimelech (1997) reportan que al realizar un estudio de ensuciamiento de una membrana con ácidos húmicos encontraron que el ensuciamiento de la membrana aumenta con la presencia de altas concentraciones de sales de NaCl, los cationes monovalentes interactúan específicamente con los grupos funcionales carboxil de los ácidos húmicos formando complejos metal-húmicos. Por lo tanto los electrolitos (sales) que se combinan con los ácidos húmicos pueden ser retenidos por la membrana disminuyendo así ligeramente la conductividad del permeado.



**Figura 3.51.** Comportamiento de la conductividad en el módulo de membranas. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana

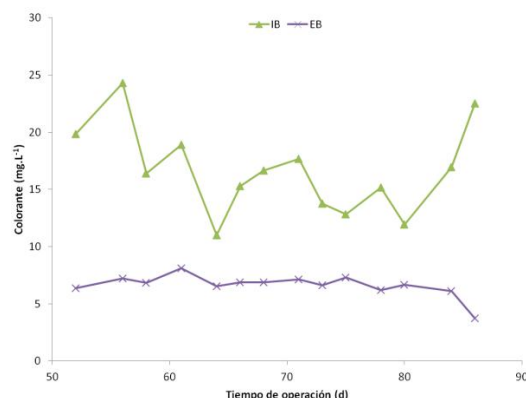
### 6.5.2 Evaluación de la segunda carga hidráulica superficial ( $0.158 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )

Al igual que en la evaluación de la primera carga hidráulica superficial los parámetros de operación fueron los siguientes: Colorante, aminas aromáticas totales (AAT), DBO<sub>5</sub>, DQO, espectros de absorbancia, COT, conductividad eléctrica y toxicidad. Para esta carga hidráulica correspondió una carga de AAT de  $8.3 \text{ gAAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .

#### 6.5.2.1 Módulo de biofiltración

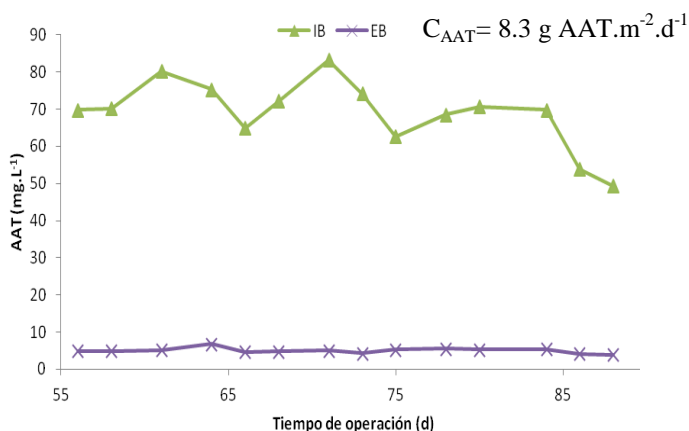
Como ya se mencionó anteriormente los resultados obtenidos en el proceso de fotólisis permanecieron constantes durante la experimentación, por lo que una vez evaluada esta etapa del tren de tratamiento, se procedió a determinar el desempeño del prototipo BRM híbrido. La primera etapa evaluada fue el módulo de biofiltración. En la figura 3.52, se presenta el comportamiento del colorante en el biofiltro. Se observa que en esta etapa se logra una remoción promedio del colorante rojo brillante de  $58\% \pm 11\%$ , además de presentar una concentración promedio después del proceso de biofiltración de  $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , mostrándose una disminución del colorante en comparación con la primera etapa experimental ( $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Existen investigaciones que han demostrado que los mediadores redox, tales como quinonas pueden acelerar la transferencia de electrones durante la transformación reductora de los contaminantes que contienen grupos aceptores-electrón, como los colorantes azo, nitroaromáticos y contaminantes policlorados, incrementando las tasas de conversión reductora de una a cientos y miles de órdenes de magnitud (Guo *et al.*, 2007; Van der Zee y Cervantes, 2009). Las quinonas que son abundantes en las sustancias húmicas, forman parte de los grupos redox activos. El empaque de materiales orgánicos utilizados en los biofiltros de turba y astillas de madera presentan un alto contenido de sustancias húmicas las cuales son liberadas constantemente por el lavado de estos materiales inducido por la percolación del agua residual (Garzón-Zúñiga *et al.* 2011). Por lo tanto, puede ser posible que, al aumentar la carga hidráulica superficial sobre el medio filtrante, se produzca una mayor liberación de quinonas, lo cual mejora la biotransformación reductiva que conduce a mayor remoción de color. La

remoción global de color después de la fotólisis de peróxido y el módulo de biofiltración del BRM híbrido fue de  $93\% \pm 2\%$ .



**Figura 3.52.** Comportamiento del colorante en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; Efluente biofiltro

En la figura 3.53, se presenta el comportamiento de las AAT durante el proceso de biofiltración. Se observa que existió una remoción promedio de  $93\% \pm 1\%$ , como ya se mencionó anteriormente. Esta eficiencia de remoción se debió a la previa aclimatación de la biomasa y, a que el co-sustrato mantiene activos a los microorganismos. Además de que la remoción aumento ligeramente, esta se mantuvo estable ya que la desviación estándar fue menor al 1%. Lo cual pudo deberse a que la biocenosis del biofiltro alcanzó un estado de madurez. Presentándose mejores eficiencias que las reportadas por Cruz y Buitrón, 2001 quienes lograron la degradación de las aminas aromáticas totales de 65% en 24h en un reactor secuencial por lotes aerobio.

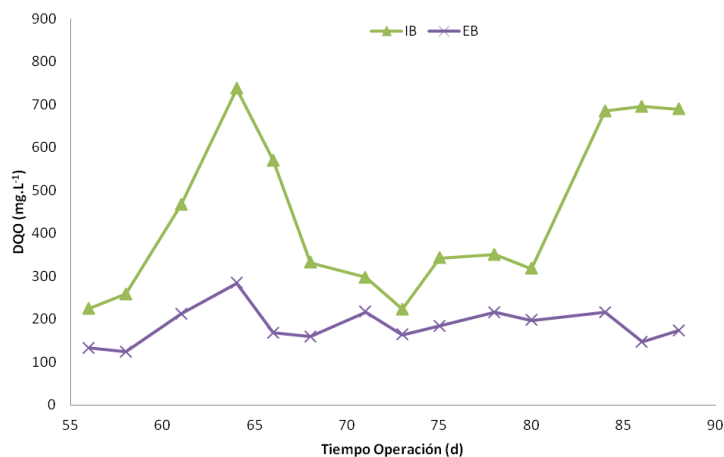


**Figura 3.53.** Comportamiento de las AAT en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EB= Efluente biofiltro.

En la figura 3.54, se presenta el comportamiento de la DQO en el módulo de biofiltración, se puede observar una eficiencia de remoción promedio de  $52\% \pm 16\%$ , esta variación de la DQO se puede explicar a que el influente al biofiltro es la combinación de agua residual municipal y agua efluente del proceso de fotólisis, por el cual la concentración de DQO presenta variaciones en el IB como se puede observar en el día 71 de operación donde debido a la baja concentración de materia orgánica fácilmente biodegradable, la eficiencia

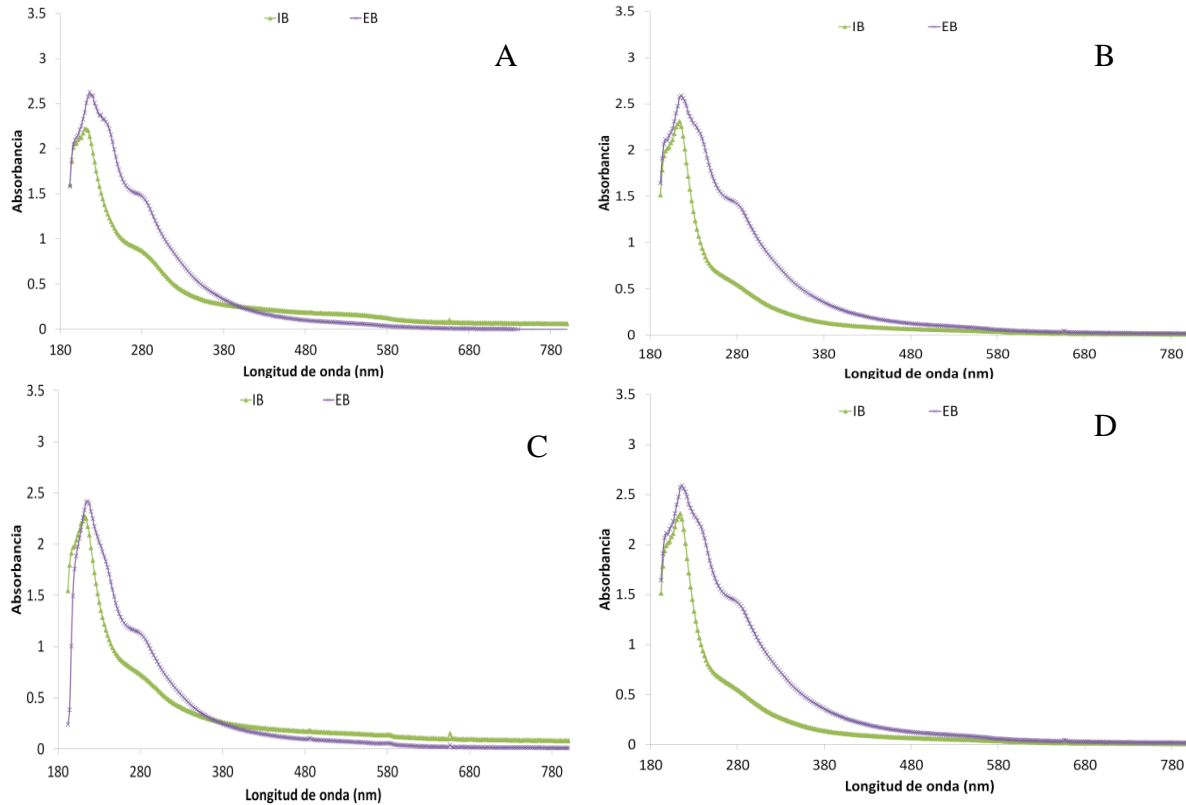
---

de remoción alcanzada fue de tan solo 27%, debido a que existe un remanente mayor de DQO en el EB, este aumento se debe a la presencia de subproductos derivados de la biodegradación de las aminas aromáticas y la liberación de iones ( $-\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{CH}_3$ ), la presencia de estos compuestos en el efluente del biofiltro aumenta el contenido de materia orgánica medida como DQO y por ende la disminución de la eficiencia de remoción (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2011).



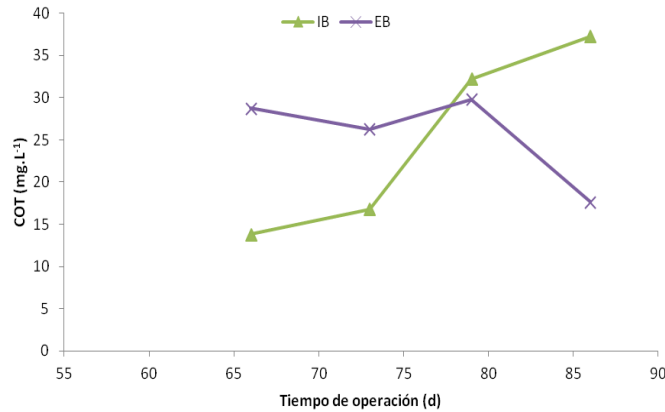
**Figura 3.54.** Variación de la DQO en el BRM híbrido. IB= Influyente biofiltro; EB=Efluente biofiltro.

En la figura 3.55, se presenta el comportamiento de los espectros del IB y EB en la segunda etapa experimental, correspondientes a los días 57, 73, 85 y 91. Al igual que en la primera etapa experimental se observó un aumento del área bajo la curva entre una longitud de onda de 220 y 380 nm. Este aumento de carga favoreció una mayor intensidad de lavado de ácidos húmicos y un progresivo desprendimiento de las partículas de material de soporte orgánico, los cuales fueron detectados en este intervalo de longitud de onda (220 y 380 nm).



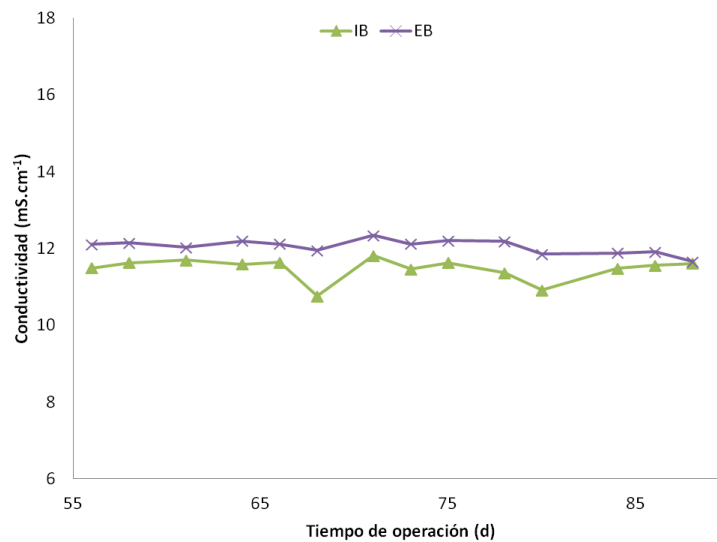
**Figura 3.55.** Espectros de absorbancia del influente y el efluente del biofiltro realizadas a diferentes días de operación: A (57 días); B (73 días); C (85 días) y D (91 días).  
IB= Influyente biofiltro; EB= Efluente biofiltro

En la figura 3.56, se muestra el comportamiento del COT del IB y EB en el módulo de biofiltración. El COT inicial medido en el IB registró una concentración de  $14 \text{ mg.L}^{-1}$  y mantuvo incrementos constantes en el transcurso de los días operación hasta llegar a un máximo de  $37 \text{ mg.L}^{-1}$  en el último día de operación. Mientras que en el EB inicial se registraron  $29 \text{ mg.L}^{-1}$  como COT y en el último día (86), se observó un COT de  $18 \text{ mg.L}^{-1}$ ; esta variación inversa se podría explicar por fenómenos de lavados de ácidos húmicos y al desprendimiento de las partículas de material de soporte orgánico.



**Figura 3.56.** Comportamiento del COT en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EB= Efluente biofiltro

En la figura 3.57, se observa el comportamiento de la conductividad en el módulo de biofiltración. Después de presentarse la saturación del medio filtrante en la primera etapa experimental, se observó que en la segunda etapa experimental la concentración de la conductividad en la entrada y salida del biofiltro permanecieron constantes, presentando concentraciones de  $12\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1} \pm 0.3\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $12\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1} \pm 0.2\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Este comportamiento de la conductividad sugiere que no se llevó a cabo la mineralización completa ( $\text{CO}_2$ , iones y  $\text{H}_2\text{O}$ ), sino que solamente se presentó una biodegradación de las aminas aromáticas a otras moléculas simples.

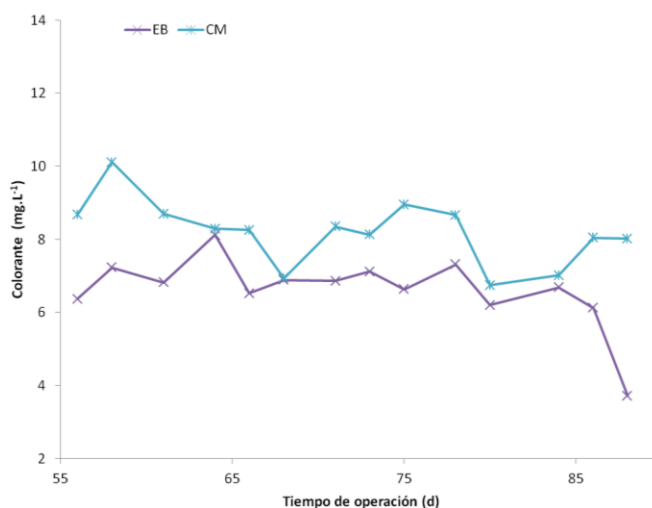


**Figura 3.57.** Comportamiento de la conductividad en el módulo de biofiltración. IB= Influyente biofiltro; EB= Efluente biofiltro.

---

### 6.5.1.2 Módulo de membranas

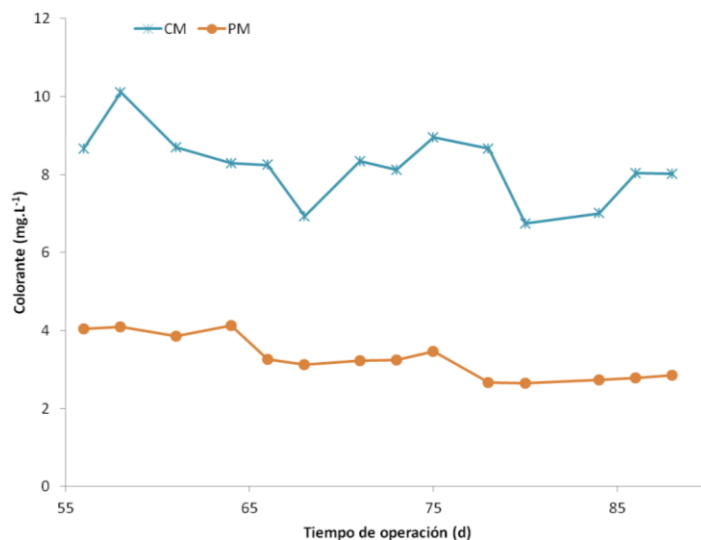
En la figura 3.58, se presenta el comportamiento del colorante en el efluente del biofiltro y el concentrado que se encuentra en el módulo de membrana. Se observó, que durante toda la segunda etapa experimental la concentración del colorante en la salida del biofiltro fue ligeramente menor a la concentración presentada en el licor en donde está sumergida la membrana. Esto debido, a la retención por parte de la membrana de compuestos que aportan color, presentando concentraciones de colorante promedio de  $7\text{mg.L}^{-1} \pm 1\text{mg.L}^{-1}$  y  $8\text{mg.L}^{-1} \pm 1\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Es importante señalar que en la segunda etapa experimental las concentraciones del colorante en EB y CM, presentaron valores menores a los reportados en la primera etapa experimental, lo cual puede explicarse, como ya fue mencionado, al aumento de quinonas (mediadores redox) liberadas por el aumento de la carga hidráulica superficial, las cuales a su vez aumentan la eficiencia de remoción.



**Figura 3.58.** Comportamiento del colorante en el EB y CM. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana.

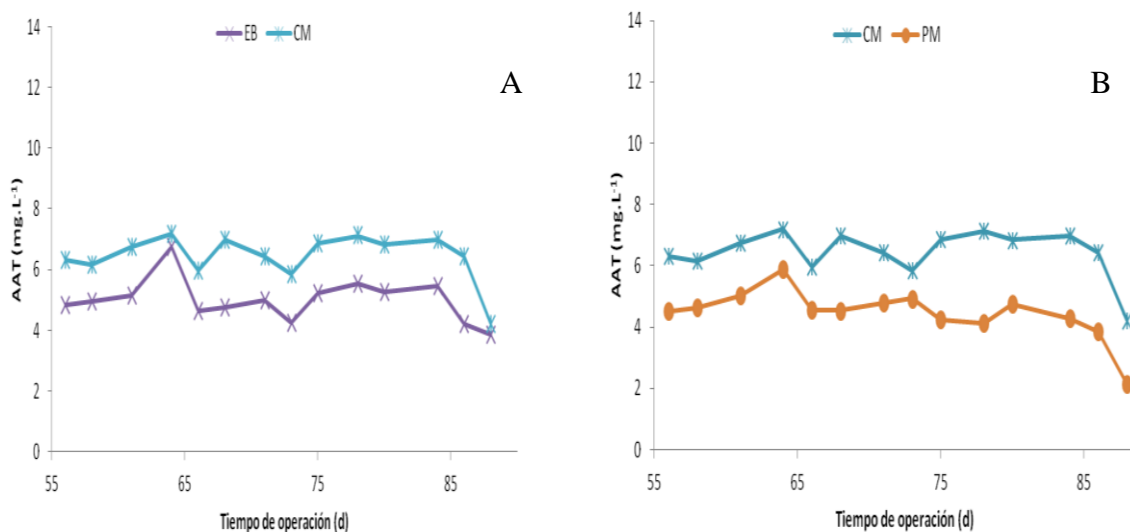
En la figura 3.59, se observa el comportamiento del colorante durante el proceso de filtración con membrana. Se aprecia que hay una eficiencia de remoción del colorante adicional a la obtenida en el proceso de fotólisis y en el módulo de biofiltración correspondiente a un promedio durante toda la segunda etapa experimental de  $57\% \pm 8\%$ . Se observa que existe una remoción de partículas de colorante similar durante la segunda etapa experimental. Este comportamiento puede ser explicado con base en el proceso de ensuciamiento de la membrana por partículas retenidas. Las cuales disminuyen el TCPM (inicialmente igual a 10 kDa) creando un efecto *tamiz* que permite la retención de partículas cada vez de menor tamaño en la membrana.





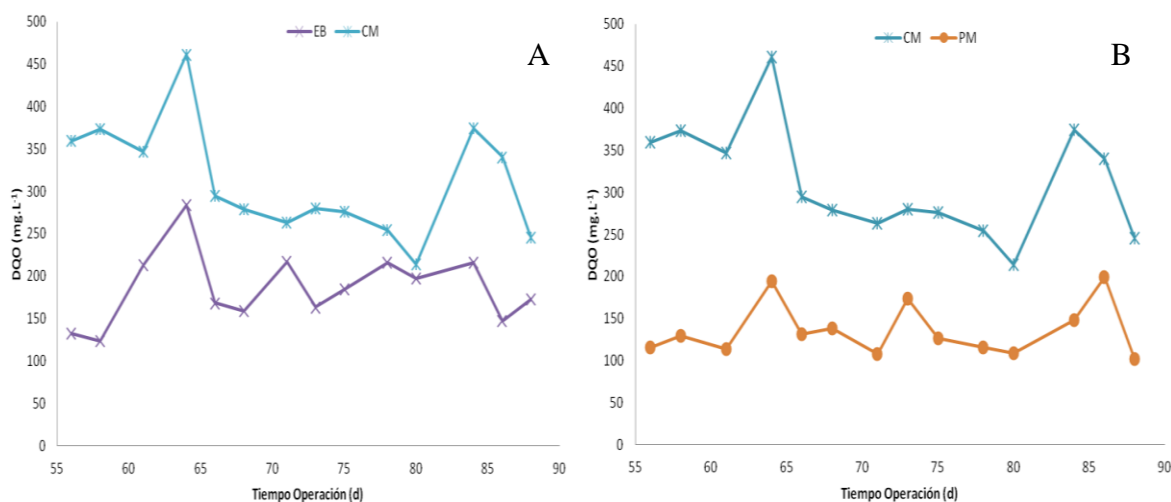
**Figura 3.59.** Comportamiento del colorante en el módulo de membranas. CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.60, se muestra una comparación entre las concentraciones de AAT en el EB y en el CM (A) y entre las concentraciones en el CM y PM (B), la figura 3.60A, se observa un aumento estable de la concentración en el CM de  $1\text{mg.L}^{-1}$  con respecto a la concentración del efluente del biofiltro. Mientras que al comparar el CM y PM se observó una disminución estable de la concentración de AAT, a diferencia del comportamiento en la primera etapa, en donde inicialmente no se observó remoción de AAT y posteriormente un aumento progresivo de remoción que fue relacionado con el ensuciamiento progresiva de la membrana como ya fue descrito anteriormente. Razón por la cual en la segunda etapa experimental existe una mejor remoción de AAT (figura 3.60B), obteniéndose una eficiencia de remoción promedio de  $31\% \pm 10\%$ .



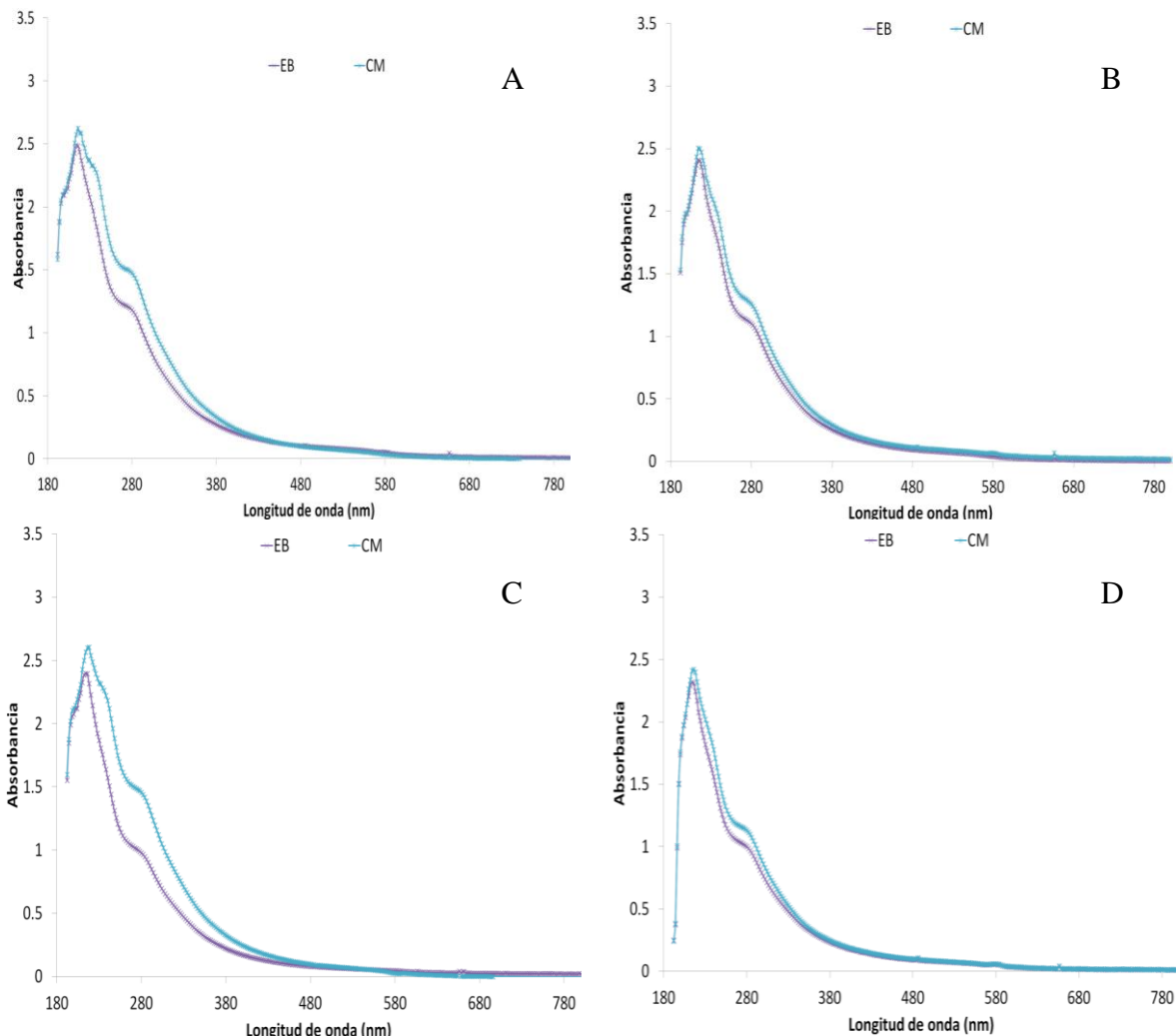
**Figura 3.60.** Comportamiento de las aminas aromáticas en el módulo de membranas. Dividido por puntos de muestreo: A (EB – CM) y B (CM – PM). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.61 se presenta el comportamiento de la DQO en el módulo de membranas con respecto a cada uno de los tres puntos de muestreo (EB, CM y PM). Se observa que durante la segunda etapa experimental un aumento bien definido y constante de la concentración de DQO en el CM con respecto al EB de 41% (figura 3.61A); a diferencia de la primera etapa experimental en la que la concentración del EB como CM presentó valores similares. Esto está relacionado, con el aumento de la retención de compuestos por parte de la membrana debido a la disminución del tamaño de poro de la membrana por la colmatación. En la figura 3.61B, se presenta el comportamiento de CM y PM, observándose una disminución constante de la DQO en el permeado obtenido después del proceso de filtración por membrana, relacionada con el proceso de colmatación. Obteniéndose un promedio de remoción de  $56\% \pm 9\%$ .



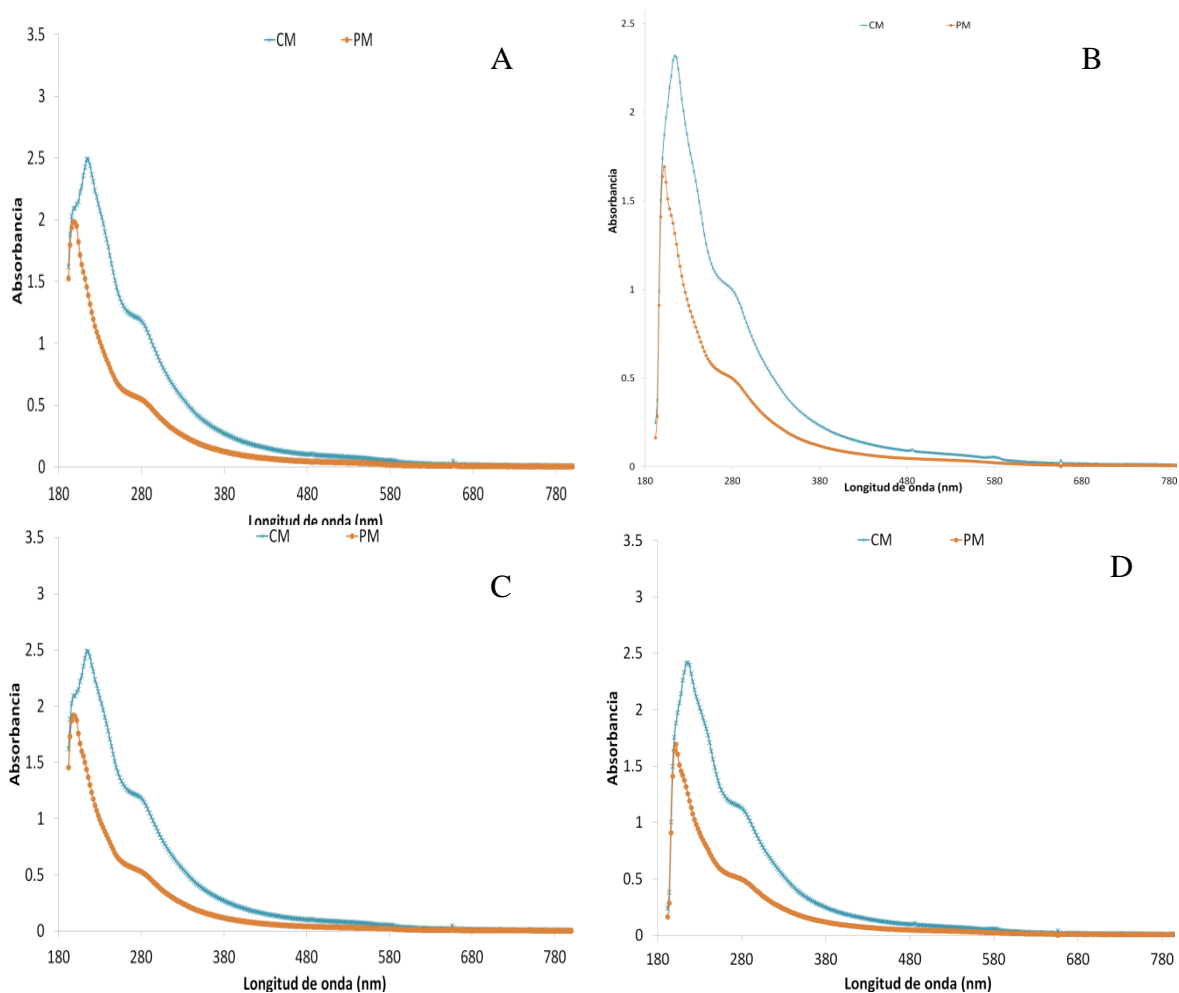
**Figura 3.61.** Comportamiento de la DQO en el módulo de membranas. Dividido por puntos de muestreo: A (EB-CM) y B (CM-PM). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.62, se presenta la variación de los espectros de EB y CM en la segunda etapa experimental, correspondiente a los días 57, 66, 78 y 91. A diferencia de lo que ocurrió en la primera etapa experimental, en esta segunda etapa se observó que el área bajo la curva del espectro de absorción de CM fue siempre mayor que la absorbancia presentada por el espectro del EB. Esta diferencia puede explicarse por que al comienzo de la segunda etapa (después de 54 días de operación) la cantidad de moléculas retenidas por la membrana y contenidas en el licor en el módulo de membrana es tal que el espectro del CM siempre fue mayor al del EB.



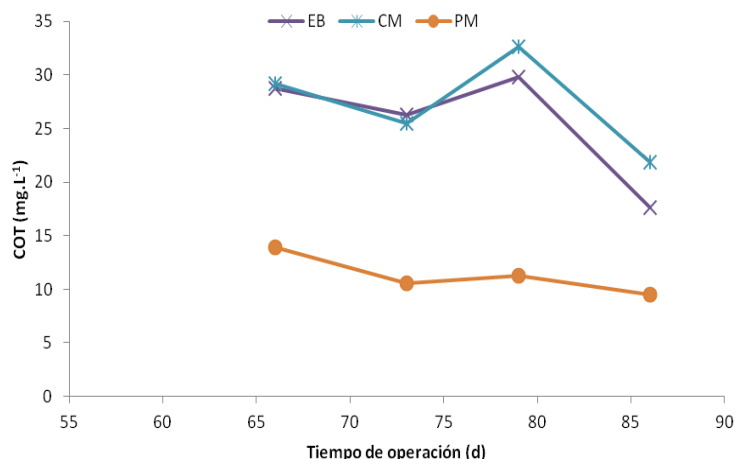
**Figura 3.62.** Espectros de absorbancia del efluente del biofiltro y concentrado de membrana, realizados a diferentes días de operación: A (57 días); B (66 días); C (78 días) y D (91 días). EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana.

En la figura 3.63, se puede observar que al comparar la variación de los espectros de CM y PM se presenta el mismo comportamiento observado en la primera etapa experimental es decir, una disminución progresiva del espectro del permeado de la membrana entre las longitudes de onda que van de 180 a 440 nm aproximadamente. Tal y como se explicó anteriormente, esta disminución marcada y progresiva del espectro del permeado ocurre debido al proceso de ensuciamiento de la membrana, que al ir obstruyendo los poros y reduciendo su diámetro libre, con el tiempo retiene partículas cada vez más pequeñas. Debido a que este proceso ocurre desde el arranque de la operación del BRM, al iniciar la segunda etapa (54 días más tarde) la calidad del permeado es mucho mayor que al inicio de la operación y por lo tanto el espectro del PM es notablemente menor que el espectro del CM al inicio de la etapa experimental.



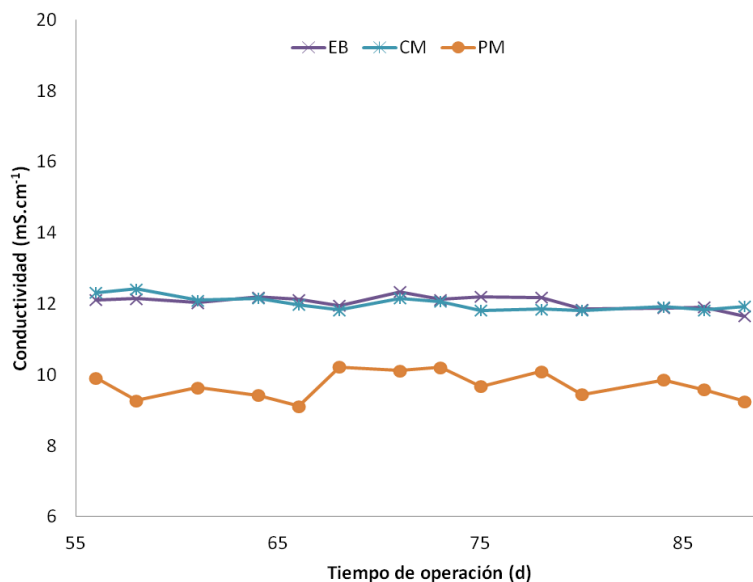
**Figura 3.63.** Espectros de absorbancia del concentrado y permeado de membrana realizados a diferentes días de operación: A (55 días); B (71 días); C (84 días) y D (91 días). CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.64, se presenta el comportamiento del COT en el módulo de membranas, con respecto a cada uno de los tres puntos de muestreo (EB, CM y PM). Registrándose una concentración promedio de  $26\text{mg.L}^{-1} \pm 6\text{mg.L}^{-1}$  en el EB,  $27\text{mg.L}^{-1} \pm 5\text{mg.L}^{-1}$  en el CM y  $11\text{mg.L}^{-1} \pm 2\text{mg.L}^{-1}$  en el PM. Estos resultados vienen a corroborar la hipótesis de que el permeado mejora con el tiempo debido al ensuciamiento de la membrana. Una vez más, el aumento del COT en la concentración en el CM, sería debido a la retención de ácidos húmicos por parte de la membrana. Después del proceso de filtración la concentración de COT disminuye marcadamente ya que se removió  $58\% \pm 6\%$  en promedio durante toda la segunda etapa experimental. Mientras que en la primera etapa la remoción promedio del COT en la membrana fue de  $46\% \pm 5\%$ . Sin embargo al comparar la concentración de COT en el permeado entre la primera ( $20\text{mg.L}^{-1} \pm 2\text{mg.L}^{-1}$ ) y segunda etapa ( $11\text{mg.L}^{-1} \pm 2\text{mg.L}^{-1}$ ) se observó una disminución del 43%. Esta mejora sustancial en la calidad del permeado se explica por la evolución tanto de la composición del EB y CM, como por la evolución en el ensuciamiento de la membrana.



**Figura 3.64.** Comportamiento de la COT en el módulo de membranas. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

En la figura 3.65, se observa la conductividad en el módulo de membranas para cada uno de los tres puntos de muestreo (EB, CM y PM). En esta gráfica se puede observar que al igual que en la primera etapa experimental las concentraciones en el EB y CM permanecieron constantes. Mientras que en el PM se observa una disminución importante en la concentración de la conductividad con respecto a la primera etapa experimental. Ya que en la primera etapa se removió  $9\% \pm 7\%$  y en la segunda etapa la remoción aumentó y la desviación estándar disminuyó a  $19\% \pm 3\%$ . Como se mencionó anteriormente este comportamiento se debe a la interacción de cationes monovalentes por ejemplo  $\text{Na}^+$  (provenientes de los aditivos utilizados para la fijación del color) con los ácidos húmicos, permitiendo que dos o más moléculas de ácido húmico formen complejos metal-húmicos utilizando los iones de las sales como puentes de enlace. La formación de estas moléculas de mayor tamaño permiten una retención de moléculas que anteriormente podían pasar por los poros de la membrana. Tal y como ha sido anteriormente explicado con base en los resultados presentados por Hong y Elimelech (1997).



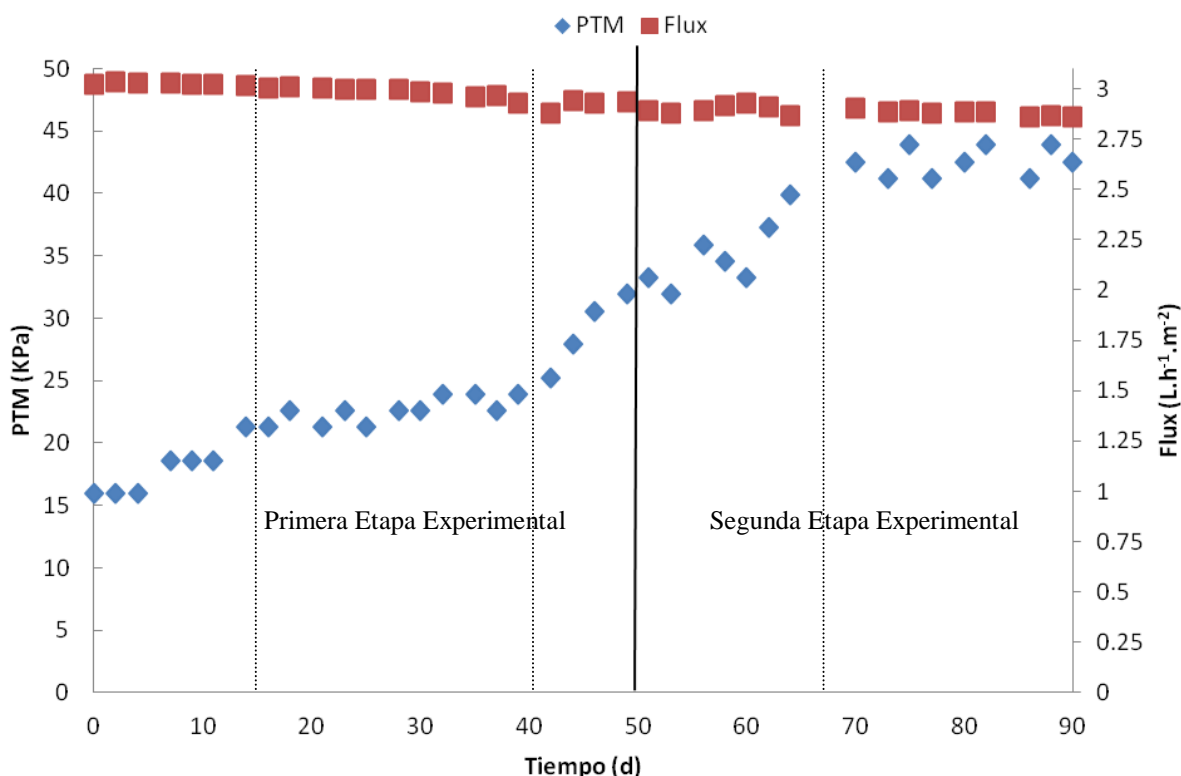
**Figura 3.65.** Comportamiento de la conductividad eléctrica en el módulo de membranas. EB= Efluente biofiltro; CM= Concentrado membrana; PM= Permeado membrana.

## 6.6 EVALUACIÓN COMPORTAMIENTO HIDRÁULICO DEL MÓDULO DE MEMBRANAS

Con el objeto de observar el comportamiento hidráulico de las membranas en el BRM híbrido durante toda la experimentación, el sistema se evaluó en términos del flux, presión transmembrana (PTM), resistencia total ( $R_T$ ) y la permeabilidad (K). En la figura 3.66, se muestra la evolución del flux y PTM con respecto al tiempo. Observándose que aún cuando la filtración se llevó a cabo bajo condiciones sub-críticas y con retrolavados, se presentó un incremento continuo de la PTM resultado del ensuciamiento progresivo de las membranas.

Como ya se mencionó anteriormente, el módulo de membranas trabajo con tiempos de succión y retrolavado de 1 h y 1 min, respectivamente. Observándose cuatro periodos en la evolución del comportamiento hidráulico independientes de las etapas experimentales. El primer periodo entre el día 0 y 16 se observa un aumento de la presión transmembrana en 33%, una disminución del flux en 5%. Este aumento se debió a una acumulación del material generado en el biofiltro del BRM híbrido, el cual, tal y como lo sugiere Field *et al.* (1995), posiblemente se depositó en la superficie de las membranas ocasionando la reducción del flux y el aumento de la PTM. Posteriormente se presentó un segundo periodo comprendido del día 18 al 40 de operación en el cual la PTM permaneció relativamente constante entre 21 y 24 kPa. En el tercer periodo, se observó que entre los días 40 y 64 se presentó un segundo incremento progresivo, constante y de mayor importancia de la PTM la cual aumentó en 66% (40 kPa). Sin embargo, el flux en este mismo periodo únicamente se redujo en un 2%, debido a que se incrementa el flujo por cada uno de los poros que aun están abiertos, lo cual compensa el flux e incrementa la presión. Después del día 50 de trabajo, la obstrucción de los poros y el consecuente aumento de la PTM se incrementaron porque el tiempo de operación del módulo de membranas aumento pasando en la primera etapa de 8 horas por día y a 20 horas por día en la segunda etapa. Sin embargo, a pesar del

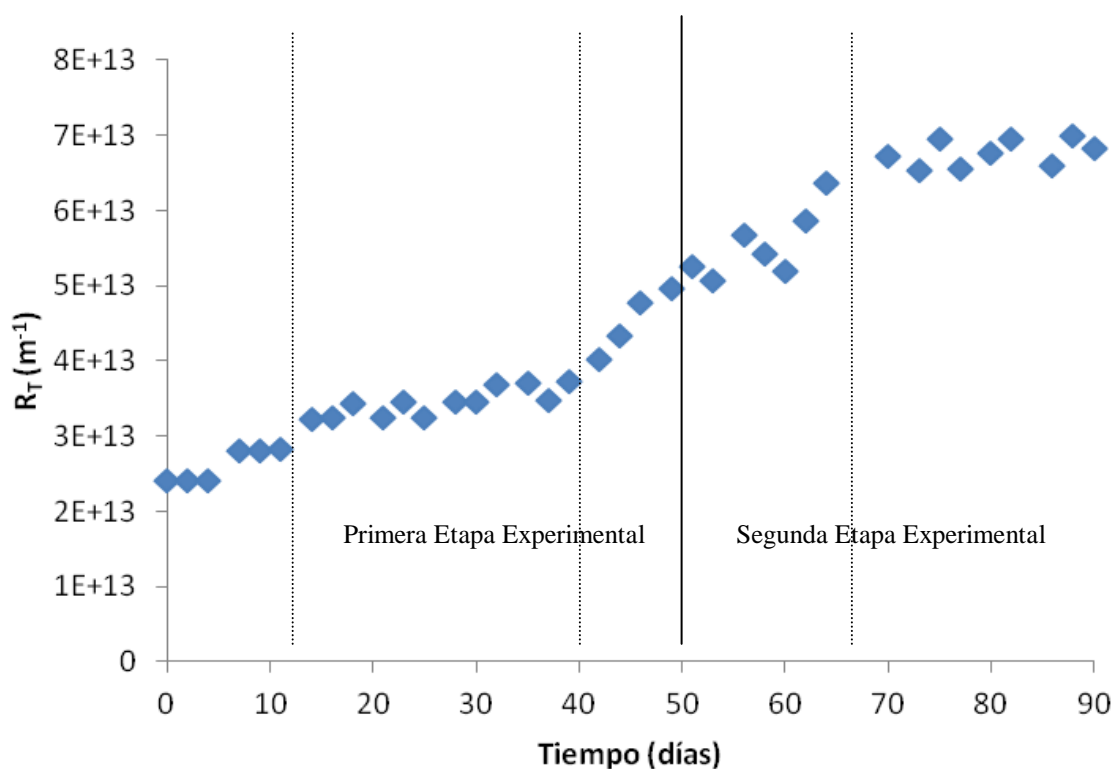
aumento en las horas diarias de operación del módulo de membrana, se observó que el flux obtenido en las dos etapas experimentales no fue reducido considerablemente y permaneció casi constante durante toda la experimentación (a valores entre 3 y 2.85  $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ). En el último periodo comprendido del día 70 al 91 de operación, se observó una estabilización de la PTM a valores entre 42.6 y 43.9 kPa. Este comportamiento indicó que el sistema operó durante las dos etapas experimentales sin llegar a la presión crítica (46 kPa). Esto se pudo lograr debido a que se presentó solamente un ensuciamiento reversible, mitigable con retrolavados continuos. Los cuales al ser aplicados a las membranas permitieron una constante apertura de los poros. Por lo que durante toda la experimentación no se llevó a cabo una limpieza química. Una razón más para no realizar dicha limpieza fue el hecho, anteriormente descrito, de que la remoción de todos los parámetros (color, AAT, DBO<sub>5</sub>, DQO, espectros, COT, conductividad eléctrica, toxicidad) se vió favorecida por la disminución del tamaño de poro de la membrana.



**Figura 3.66.** Comportamiento hidráulico de la membrana durante la etapa experimental de BRM híbrido.

En la figura 3.67, se muestra la evolución de la  $R_T$  con respecto al tiempo. Se puede observar una resistencia inicial de  $2.42 \times 10^{13} m^{-1}$  a diferencia de la primera prueba con agua efluente del proceso de biofiltración donde la resistencia comienza a valores de  $1.5 \times 10^{13} m^{-1}$ , observándose que al igual que para el comportamiento de la PTM (figura 3.66) se presentaron cuatro periodos en la evolución del comportamiento hidráulico. El primer periodo comprendido de los días 0 a 16 se observó un aumento de la resistencia total de  $2.42 \times 10^{13} m^{-1}$  a  $3.24 \times 10^{13} m^{-1}$ , posteriormente en el segundo periodo (18 a 40 días de operación), la resistencia se mantiene constante con valores promedio de  $3.44 \times 10^{13} m^{-1}$ . En

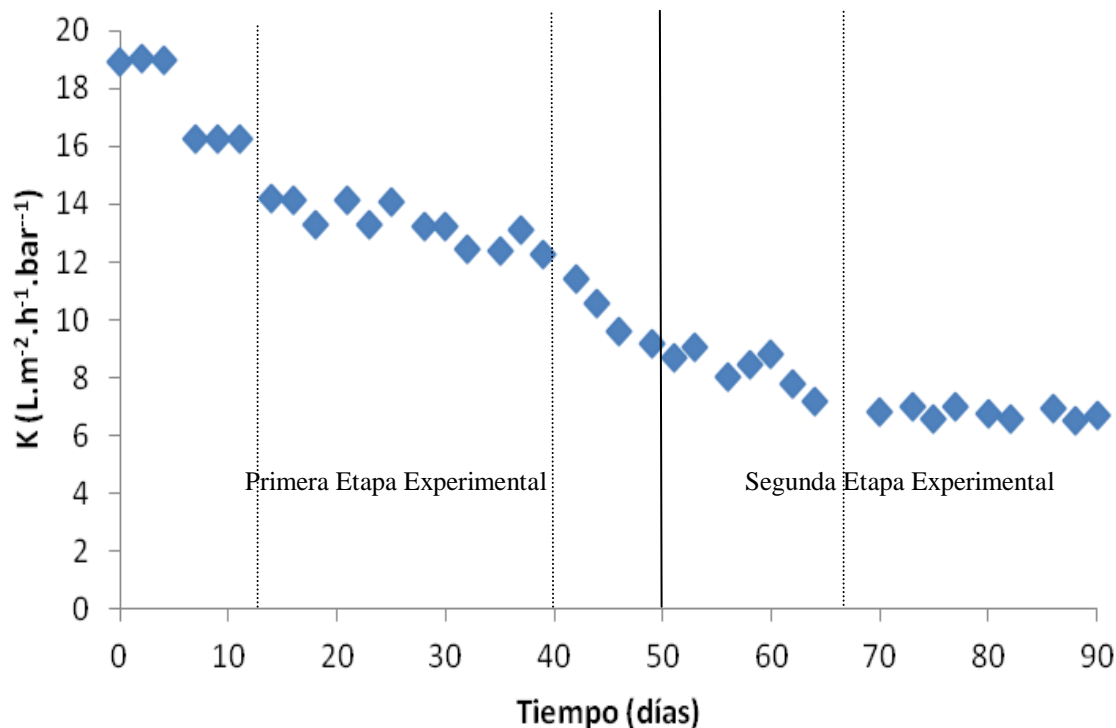
el tercer periodo comprendido del día 40 a 65 se presentó un incremento progresivo y constante de la resistencia total, mayor al observado en el primer periodo, siendo  $6.37 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$  la resistencia al final de esta etapa. Este aumento puede ser atribuido a que parte de las partículas previamente depositadas no logran ser removidas por los retrolavados; y al continuar operando el módulo de membranas (succión de permeado) se podría presentar una incrustación de los mismos, generando disminución de diámetro de poro y el aumento de la resistencia. Además, este proceso, incrementó a partir del día 50 de trabajo, cuando se aumento el tiempo de operación del módulo de membranas a 20 horas por día. En el último periodo se observó una estabilización de la resistencia presentando un valor máximo de  $7 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ .



**Figura 3.67.** Evolución de la resistencia en el BRM híbrido.

En la figura 3.68, se presenta la evolución de la permeabilidad con respecto al tiempo. Se observó que su comportamiento es inversamente proporcional al de la PTM (figura 3.66). En este caso, también se observaron cuatro periodos durante la experimentación. En el primer periodo se observa una disminución de 25.7% en la permeabilidad del día 4 de operación al 16, para finalizar el periodo con una permeabilidad de  $14.11 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . En el segundo periodo se estabilizó la permeabilidad a valores promedio de  $13.3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . Durante el tercer periodo se presentó una disminución progresiva de la permeabilidad hasta llegar a un valor de  $7.18 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . Por último en el cuarto periodo la permeabilidad presentó un descenso a valores de  $6.53 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , siendo este el valor menor de la permeabilidad antes de que se llegue a la presión crítica del módulo de membranas.





**Figura 3.68.** Evolución de la permeabilidad de la membrana con respecto al tiempo.

### 6.7 EVALUACIÓN DEL COLOR EN EL BRM HÍBRIDO

En la tabla 3.23, se presenta la evolución del colorante en el proceso de fotólisis y el BRM híbrido. Después del proceso de oxidación avanzada se remueve la mayor parte del color, presentando porcentajes promedio de remanente de color para la primera y segunda etapa de  $19\% \pm 8\%$  y  $14\% \pm 5\%$ , respectivamente, esto debido a la ruptura de la doble ligadura de los colorantes mediante los radicales  $OH \cdot$  generados por los fotones de los rayos ultravioleta, generándose así aminas aromáticas que podrían ser más tóxicas que el mismo colorante. Una vez que se realiza la mezcla agua efluente del proceso de fotólisis y ARM, se observó un ligero aumento de la concentración de color, posiblemente debido a los compuestos presentes en el ARM, con lo cual el porcentaje de color remanente aumentó, para la primera y segunda etapa a  $29\% \pm 9\%$  y  $14\% \pm 3\%$ . Al tratar esta mezcla en la componente biológica del BRM híbrido, se observó una disminución del color hasta alcanzar porcentajes remanentes de  $8\% \pm 1\%$  y  $6\% \pm 1\%$ , para la primera y segunda etapa experimental respectivamente; este aumento en la disminución de color en el biofiltro aerobio pudo ser debida a la liberación de mediadores redox por parte del material de soporte orgánico lo cual acelera la transformación reductora de los colorantes azo en las microzonas anoxicas que se presentan en el sistema (Garzón-Zúñiga *et al.* 2011). En el concentrado de membrana se observó un aumento en la concentración de color remanente, reportándose porcentajes promedio de color remanente de  $8\% \pm 1\%$  y  $7\% \pm 1\%$ , respectivamente; como se observa el color se concentro más en la segunda etapa experimental lo cual puede ser atribuido a una mayor retención de compuestos por medio de la membrana, debido a su saturación progresiva. En el permeado que se obtiene en el

módulo de membranas de BRM híbrido, la concentración del colorante se reduce otro poco más (3% y 4%) presentando los siguientes remanentes  $5\% \pm 1\%$  y  $3\% \pm 1\%$ .

El aumento en la eficiencia de remoción observada durante la experimentación puede ser atribuida a que existe un ensuciamiento progresivo de la membrana por partículas con TCPM mayor a 10 KDa logrando así la retención de partículas con un tamaño de corte de peso molecular cada vez menor.

**Tabla 3.23.** Evolución del la remoción del colorante en el proceso experimental.

	CHS <sub>1</sub>				CHS <sub>2</sub>			
	Concentración (mg.L <sup>-1</sup> )	$\sigma$	%Rem	$\sigma$	Concentración (mg.L <sup>-1</sup> )	$\sigma$	%Rem	$\sigma$
<b>IF</b>	116	4	0	-	117	3	0	-
<b>EF</b>	22	10	19	8	17	6	14	5
<b>IB</b>	34	10	29	9	17	4	14	3
<b>EB</b>	9	2	8	1	7	1	6	1
<b>CM</b>	9	2	8	1	8	1	7	1
<b>PM</b>	6	1	5	1	3	1	3	1

## 6.8 TOXICIDAD

Durante la experimentación se realizaron dos análisis al final de cada etapa experimental para determinar la toxicidad y genotoxicidad en cada punto del tren de tratamiento. Los resultados se presentan en las Tablas 3.24 y 3.25. En la tabla 3.24 se puede observar que el colorante presenta una toxicidad medida con *Pseudokirchneriella subcapitata* de 8 y 9 para la 1ª y 2ª etapa experimental respectivamente; es importante mencionar que una concentración superior a 2.0 UT es considerada tóxica (Bulich, 1982). Después de llevarse a cabo la ruptura de la doble ligadura de los colorantes por el proceso de fotólisis se observó un aumento de la concentración de la toxicidad de 54 veces (4623 UT y 407 UT) por la formación de aminas aromáticas mas tóxicas que el mismo colorante. Al respecto Chung y Steves (1993) y Sponza y Isik (2004) mencionan que la toxicidad de los colorantes es una propiedad de gran importancia debido a que aproximadamente 130 de 3,200 colorante azo pueden producir aminas aromáticas carcinogénicas.

En la tabla 3.24, se puede observar que el proceso biológico del BRM híbrido se llevó a cabo una transformación de las aminas aromáticas (en zonas aerobias) y remanentes de color (en microzonas anaerobias), presentándose eficiencias de remoción 99% para cada etapa experimental. A pesar de las altas eficiencias aun queda un remanente importante de toxicidad de 6 UT y 5 UT, respectivamente. En el PM se alcanzaron concentraciones de 3 UT y 1 UT, respectivamente. Fue hasta la segunda etapa experimental cuando se alcanzó una concentración por debajo del umbral de toxicidad (2 UT), lo cual pudo ser debido a al ensuciamiento progresiva de la membrana, provocándose la retención de compuestos con un tamaño de corte de peso molecular menor a 10 KDa. En contraste en el trabajo precedente a esta investigación realizado por Cuevas 2009, donde se utilizaron los siguientes parámetros de operación pH= 3, 0.89 h.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y t=2.5h obteniendo así una toxicidad medida con *Pseudokirchneriella subcapitata* 27.5 UT, mientras que al aumentar el tiempo de operación a 3 horas de reacción en el fotoreactor se obtuvo una toxicidad  $\geq$

406 UT, asociada a una concentración de 95.5 mg.L<sup>-1</sup> de AAT. En el biofiltro aerobio (Cuevas 2009), logró la reducción de la toxicidad a 1.9 UT, en comparación a las 6 UT obtenidas al alimentar el biofiltro con una toxicidad  $\geq$  a 406 UT, por lo cual fue necesario la implementación de una membrana de ultrafiltración para lograr un efluente por debajo del umbral de toxicidad (2.0 UT).

**Tabla 3.24.** Toxicidad en cada etapa de tratamiento.

Etapa	Toxicidad* (UT)				
	Experimental	Colorante	Fotólisis	Efluente biofiltro	Permeado membrana
1ª (día 59)		8.5	463.0	5.6	2.9
2ª (día 86)		9.0	406.5	4.6	1.2

\* Para *Pseudokirchneriella subcapitata*

## 6.9 GENOTOXICIDAD

Se sabe que una tasa de mutación (MR)  $\geq$  2.0 se considera como mutagénico (Mortelmans y Zeiger, 2000). El agua residual textil no mostró genotoxicidad en pruebas con la cepa TA98 de *Salmonella typhimorium*. Sin embargo, al añadir el cofactor S9, se presentó un efecto genotóxico, con una tasa de mutación de 2.02 (tabla 3.25). El cofactor S9 es una fracción microsomal de hígado de rata y al adicionarlo a las muestras se estima el efecto de la incorporación de los tóxicos en el catabolismo de un organismo complejo. Esto significa que el colorante no provoca mutaciones genéticas en organismos sencillos (bacterias), pero, al ser degradado por el metabolismo de organismos superiores (en particular los mamíferos), los subproductos que se generan catabólicamente causan un efecto mutagénico.

Una vez que se lleva a cabo el proceso de fotólisis los valores de los efluentes mostraron una tasa de mutación con el co-factor S9 de 2.10 y 2.04 para la primera y segunda etapa experimental respectivamente (Tabla 3.25). Esto se podría explicar porque, durante el proceso de fotólisis se rompe la mayoría de las dobles ligaduras de los colorantes, formándose aminas aromáticas que son más tóxicas y genotóxicas. El IB presentó una tasa de mutación muy similar con el co-factor S9 de 2.00, ya que el efluente de fotólisis solamente se diluye un 20% con ARM. Al ser tratado por el proceso biológico del BRM híbrido, la genotoxicidad se remueve por completo ya que no se detectó ni con la adición de cofactor S9 (tabla 3.24), indicando de manera indirecta, que los intermediarios genotoxicos (aminas aromáticas) son removidos en el módulo de biofiltración del BRM híbrido. Estos resultados concuerdan con la eficiencia de remoción de aminas aromáticas totales descrita anteriormente en las figuras 3.36 y 3.52. Al respecto Garzón-Zúñiga *et al.* 2011, determinaron que al utilizar un sistema combinado de biofiltros anaerobio/aerobio, se logra la remoción del 100% de la genotoxicidad, alcanzando así un grado avanzado de biotransformación y mineralización del colorante azo AO24.

**Tabla 3.25.** Genotoxicidad en cada etapa de tratamiento.

Etapa Experimental	Genotoxicidad ** (UT)																			
	Colorante				Fotólisis				Influyente biofiltro				Efluente Biofiltro		Permeado membrana					
	CEPA TA 98		TA 100		CEPA TA 98		TA 100		CEPA TA 98		TA 100		CEPA TA 98	CEPA TA 100	CEPA TA 98	CEPA TA 100				
	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9				
1ª (día 59)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	2.10	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	
2ª (día 86)	(-)	(+)	2.02	(-)	(-)	(-)	(+)	2.04	(-)	(-)	(-)	(+)	2.00	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

(-) Genotoxicidad negativa

\*\* Para la cepa TA98 y TA100 del microorganismo *Salmonella typhimorium* con (+S9) y sin (-S9) activación metabólica. La muestra induce mutaciones si es mayor a 2.

---

## 7. Conclusiones

El sistema de tratamiento formado por fotólisis de peróxido más un bioreactor con membrana híbrido (constituido por un biofiltro con material de empaque orgánico acoplado a una membrana de ultrafiltración sumergida) permitió obtener altas eficiencias de remoción de colorante, mayores de 95%, al tratar agua residual con colorantes azo y aditivos de la industria textil

Se observó que al aplicar un tiempo de reacción de 3 horas en el fotoreactor se generó un efluente con una concentración de  $110 \text{ mg.L}^{-1}$  de aminas aromáticas totales (AAT).

Se logró aclimatar una biomasa para degradar aminas aromáticas generadas en el proceso de fotólisis, utilizando agua residual municipal como co-sustrato.

Al operar el BRM híbrido con una carga de  $3.3 \text{ g AAT.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y una carga hidráulica de  $0.063 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  se alcanzó una eficiencia de remoción de  $89\% \pm 3\%$  de AAT en el compartimento de biofiltración y en el compartimento de membranas, se retuvo un 1% adicional alcanzando una eficiencia global del 90%; mientras que con una carga de  $8.3 \text{ g AAT.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y una carga hidráulica de  $0.158 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  se alcanzó una eficiencia de remoción de  $93\% \pm 1\%$  en el compartimento de biofiltración y en el compartimento de membranas se alcanzó una eficiencia global de 94%.

Los resultados de DQO en el proceso de biofiltración indican baja remoción, de hasta 52%.

Se observó que en el módulo de biofiltración la conductividad, una vez que el medio filtrante se satura por adsorción, tiende a ser mayor en el efluente. Posiblemente, este comportamiento se relaciona con el proceso de mineralización de los anillos aromáticos.

Contrario a lo esperado, en el módulo de filtración se alcanzó una eficiencia de remoción de la conductividad de hasta 19%. De acuerdo con trabajos previos esto podría deberse a que la presencia de sales, específicamente de iones de  $\text{Na}^+$  que salen del módulo de biofiltración junto con los ácidos húmicos favorecen la formación de conglomerados de mayor tamaño que el tamaño de corte de peso molecular de los poros de la membrana por lo que son retenidos.

El fenómeno descrito anteriormente al parecer se intensificó con el tiempo ya que se observó que la eficiencia de remoción de la conductividad aumento con el tiempo y el mismo comportamiento se observó con respecto a la remoción del COT, el cual puede considerarse una medida indirecta de la concentración de ácidos húmicos, la cual paso de 46% a 59% para la primera y segunda etapa experimental, respectivamente.

Se comprobó que el BRM híbrido alcanzó una alta eficiencia de remoción de la toxicidad con *Pseudokirchneriella subcapitata* al reducirse ésta, primero en el módulo de biofiltración de concentraciones entre 406 y 463 UT a valores de entre 4.6 y 5.6 UT y posteriormente en el módulo de membrana a valores de 2.89 UT y 1.19 UT para cada una

---

de las etapas experimentales, lográndose en la segunda etapa experimental un permeado por debajo del umbral de toxicidad (2.0 UT).

Las moléculas de colorante presentes en el agua residual textil y el efluente del proceso de pretratamiento por fotólisis no presentaron efecto genotóxico directo. Sin embargo al simular su degradación en el metabolismo de mamíferos (adicción de co-factor S9) se presentó un efecto promutagénico superior a 2 unidades de toxicidad en ambos efluentes. Durante el tratamiento en el módulo de biofiltración del BRM híbrido este efecto fue removido presentándose un efluente libre de genotoxicidad.

Se determinó que la presión crítica fue de 46 kPa para el agua efluente del módulo de biofiltración que tiene la característica de no presentar altas concentraciones de biomasa.

Trabajando el módulo de membranas durante 72 horas, a presión de 16 kPa y con tiempos de succión y retrolavados de 1 h y 1 minuto, respectivamente, se obtuvo un flujo promedio de permeado de de 5.3 L.d<sup>-1</sup> y 3.03 L.d<sup>-1</sup> para agua desionizada y para agua efluente del proceso de biofiltración, respectivamente.

Operando el sistema con una carga hidráulica de 0.158 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, la presión transmembrana se incremento de 16 kPa hasta 42.56 kPa, presentándose a esta presión las mejores eficiencias de remoción de colorante, AAT, DBO<sub>5</sub>, DQO, espectros, COT, conductividad eléctrica y toxicidad.

Se determinó que el ensuciamiento en el módulo de membranas mejoró la calidad del permeado, motivo por el cual no se llevó a cabo una limpieza química de las membranas.

El desarrollo de sistemas de bio-reactores con membrana híbrido puede ser potencialmente considerado como una tecnología prometedora para la remoción simultanea de compuestos generados de la ruptura de colorantes azo (potencialmente tóxicos y genotóxicos), materia orgánica y sales presentes en efluentes textiles, generando un agua tratada de excelente calidad para su reúso.

## **8. Recomendaciones**

Determinar los metabolitos intermediarios formados durante el proceso de oxidación avanzada, los cuales incrementan la toxicidad del efluente pretratado.

Así mismo, identificar la comunidad de microorganismos que colonizaron el biofiltro aerobio sobre material de soporte orgánico, ya que estos deben ser tipo especializados por encontrarse dentro de un ambiente extremo, debido principalmente a las condiciones de salinidad.

El sistema de filtración con membrana construido presentó problemas de hermeticidad y condiciones hidráulicas adecuadas. Por lo que se propone la construcción de un módulo de membranas, probando diferentes tipos de resinas y utilizar un acomodo axial a las burbujas, para favorecer su limpieza.

---

Utilizar una membrana con un tamaño de poro menor, para lograr una mayor retención de sales presentes en el efluente del biofiltro.

Determinar si en algún punto de la etapa productiva de la industria textil se puede utilizar esta agua tratada que presenta altas concentraciones de sales.

---

## 9. Referencias

- Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J.C., Aptel, P. and Remigy, J.C. (2006) New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents. *Journal of Membrane Science* **286**, 342-350.
- An, H., Qian Y., Gu X. and Tang, W. Z. (1996) Biological Treatment of dye wastewater using an anaerobic-oxic system. *Chemosphere* **33** (12), 2533-2542.
- Anjaneyulu, Y., Chary, N.S. and Raj, D.S.S. (2005) Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies - a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* **4**, 245-273.
- Barclay, S. and Buckley, C. (2000) Waste minimisation guide for the textile industry - a step toward cleaner production. The pollution research group University of Natal Durban South African Water Research Commission.
- Blenkinsopp, S. A. and Costerton, J. W. (1991) Understanding bacterial biofilms. *Tibtech* **9**, 138-143.
- Brown, D. and Laboureur, P. (1983) The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere* **12** (3), 405-414.
- Buelna, G. (1994) La biofiltración en lecho orgánico: una novedosa alternativa para el tratamiento de efluentes industriales y de pequeños municipios. *Memorias del II Congreso y Exposición Internacional de la Industria del Medio Ambiente*. México, D.F. México.
- Bulich, A.A. (1982) A Practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic samples. *Process Biochemistry* **17**, 45-47.
- Chang, S. and Fane, A.G. (2000) Filtration of biomass with axial inter-fibre upward slug flow: performance and mechanisms. *Journal of Membrane Science* **180**, 57-68.
- Chang, S. and Fane, A.G. (2002) Filtration of biomass with laboratory-scale submerged hollow fibre modules – effect of operating conditions and module configuration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **77**, 1030 – 1038.
- Chang, M.C., Shu, H.Y., and Yu, H. H. (2006) An integral technique using zero-valent iron and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sequential process for complete decolorization and mineralization of C.I. acid black 24 wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **B138**, 574-581.
- Chen, V., Fane, A.G., Mandaeni, S. and Wenten, I.G. (1997) Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. *Journal of Membrane Science* **125**, 109-122.



- 
- Chiemchaisri, C., Yamamoto, K. and Vigneswaran, S. (1993) Household membrane bioreactor in domestic wastewater treatment. *Water Science and Technology* **27** (1), 171-178.
- Chung, K.T and Cerniglia, C. E. (1992) Mutagenicity of azo dyes: structure activity relationships. *Mutation Research* **277**, 201-220.
- Chung, K.T. and Stevens, S.E.J. (1993) Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes. *Environmental Toxicology and Chemistry* **12** (11), 2121-2132.
- Cohen, Y. (2000) Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized. *TIBTECH* **9**, 138-143.
- Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Tepper A. and Bishop P.L. (1997) Characterization of aerobic azo dye-degrading bacteria and their activity in biofilms. *Water Science and Technology* **36** (1), 215- 220.
- Crites, R. and Tchobanoglous, G. (2000) *Sistemas de Manejo de Aguas Residuales para Núcleos Pequeños y Descentralizados*. Tomo I. Mc Graw Hill. México, D.F. 343 p.
- Cruz, A. and Buitrón, G. (2001) Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. *Water Science and Technology* **44** (4), 159-166.
- Cuevas D. F. (2009). Treatment of wastewater containing dyes used in the textile industry, by combined advanced oxidation process and a biological process. Master's Thesis. Mexican Institute of Water Technology. 1-97 p.
- Domènech, X., Jardim, F., and Litter, M. (s.f.) *Procesos Avanzados de oxidación para la Eliminación de Contaminantes*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G. Comisión Nacional de Energía Atómica.
- Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J. and van Lier, J.B. (2007) Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Biosource Technology* **98**, 2369-2385.
- Eckici, P., Leupold G. and Parlar H. (2001) Degradability of selected azo dye metabolites in activated sludge systems. *Chemosphere* **44**, 721-728.
- EPA (1996) *Best management Practices for pollution prevention in the textile industry*. Environmental Protection Agency.
- EPA (1997) *Profile of the textile industry*. Environmental Protection Agency, 136.
- EPA/310-R-97-009 (1997) *EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Textile Industry*.

- 
- Evenblik, H. (2006) Membrane characteristics in membrane bioreactors. Editorial, Pasman Offsetdrukkerij bv – 's Gravenhage, Holanda, Róterdam, 210 p.
- Farabegoli, G., Chiavola, A., Rolle, E. and Naso, M. (2010). Decolorization of reactive red 195 by a mixed culture in an alternating anaerobic–aerobic sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal* **52**, 220 – 226.
- Fersi, C. and Dhahbi, M. (2008) Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination* **222**, 263-271.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A. and Gupta, B.B. (1995) Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science* **100**, 259-272.
- FitzGerald, S.W. and Bishop, P.L. (1995) Two stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonated azo dyes. *Journal of environmental science and health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxic and hazardous substances Control* **30** (6), 1251–1276.
- Fletcher, M. (1986) Measurement of glucose utilization by *Pseudomonas fluorescens* that are free-living and that are attached to surfaces. *Applied and Environmental Microbiology* **52** (4), 672-676.
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A. and Yamasmit, N. (2004) Use of sequencing batch reactors and fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal* **21** (3), 213-220.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2001) Fungal decolorization of dye wastewater: a review. *Bioresource Technology* **79**, 251–262.
- Ganesh, R., Boardman, G.D. and Michelsen, D. (1994) Fate of azo dyes in sludges. *Water Research* **28** (6), 1367-1376.
- García, S. L. (2007) Decoloración fúngica de efluentes industriales con colorantes azo en sistemas de biofiltración con diferentes empaques orgánicos. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería.
- Garzón-Zúñiga, M.A. (2004) La biofiltración sobre cama de turba, un tratamiento eficiente para diferentes tipos de agua residual industrial. *Congreso AIDIS Puerto Rico*.
- Garzón-Zuñiga, M. A., Tomasini-Ortiz, A.C., Moeller-Chávez, G., Hornelas-Uribe, Y., Buelna, G. and Mijaylova-Nacheva, P. (2008) Enhanced pathogen removal in on-site biofiltration systems over organic filtration materials. *Water Practice and Technology* **3** (2), 1-8.

- 
- Garzón-Zúñiga, M.A., Sandoval-Villasana, A.M. and Moeller-Chávez, G.E. (2011) Decolorization of the AO24 azo dye and reduction of toxicity and genotoxicity in trickling biofilters. *Water Environment Research* **83** (2), 107-115.
- Garzón-Zúñiga, M.A. and Buelna, G. (2011) Treatment of wastewater from a school in a decentralized filtration system by percolation over organic packing media. *Water Science and Technology* **64** (5), 1169 – 1177.
- Geis, S.W., Fleming, K. L., Korthals, E. T., Searle, G., Reynolds, L. and Karner D. A. (2000) Modifications to the algal growth inhibition test for use as a regulatory assay. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19** (1), 36-41.
- Georgiou, D., Metallinou, C., Aivasidis, A., Voudrias, E., and Gimouhopoulos, K. (2004) Decolorization of azo-reactive dyes and cotton-textile wastewater using anaerobic digestion and acetate-consuming bacteria. *Biochemical Engineering* **19**, 75-79.
- Golob, V., Vinder, A. and Simonic, M., (2005) Efficiency of coagulation/flocculation method for treatment of dye bath effluents. *Dyes and Pigments* **67** (2), 93-97.
- González-Elizalde, M.P., Fuentes-Ramírez, L.E. and Guevara-Villa M.R.G. (2009) Degradation of immobilized azo dyes by *Klebsiella* sp. UAP-b5 isolated from maize bioadsorbent. *Journal of hazardous Materials* **161** (2-3), 769-774.
- Gou, J., Zhou, J., Wang, D., Salah Uddin, M. and Yu, H. (2007) Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria. *Water Research* **41** (2), 426 – 432.
- Hai, F.I., Yamamoto, K. and Fukushi, K. (2007) Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **37** (4), 315-377.
- Hermens, J.L.M., Bradbury, S.P. and Broderius, S.J. (1990) Influence of cytochrome P450 mixed-function oxidase induction on the acute toxicity to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) of primary aromatic amines. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **20** (2), 156–166.
- Hihara, T. and Takahashi, Y. (1998) Red reactive dyes their compositions and dyeing method employing them, United States Patent No. 5,756,690.
- Hong, S. and Elimelech, M. (1997) Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **132**, 159 – 181.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 2000, XV Censo industrial.
- Isik, M. and Sponza, D.T. (2003) Aromatic amine degradation in a UASB/CSTR sequential system treating Congo Red dye. *Journal of environmental science and health. Part A: Toxic/hazardous substances and environmental engineering* **38** (10), 2301–2315.

- 
- Isik, M. and Sponza, D.T. (2004a) Anaerobic/aerobic sequential treatment of a cotton textile mill wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **79** (11), 1268–1274.
- Isik, M. and Sponza, D.T. (2004b) Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. direct black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. *Journal of Hazardous Materials* **114** (1–3), 29–39.
- Kapdan, I. K. and Alparslan, S. (2005) Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. *Enzyme and Microbial Technology* **36**: 273-279.
- Karcher, S., Kornmuller A. and Jekel, M. (2002) Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Research* **36**, 4717-4724.
- Katsoufidou, K., Yiantsios, S.G. and Karabelas, A.J. (2005) A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: experiments and modeling. *Journal of Membrane Science* **266** (1-2), 40 – 50.
- Kirk, R. E. and Othmer, D. F. (1985) Enciclopedia de tecnología química, cuarta ed. Wiley, New York.
- Knapp, J.S. and Newby, P.S. (1999) The decolourisation of a chemical industry effluent by white rot fungi. *Water Research* **33** (2), 575-577.
- Koros, W. J., Ma, Y.H. and Shimidzu, T. (1996) Terminology for membranes and membrane processes, IUPAC recommendations 1996. *Journal of membrane science* **120** (2), 149 – 159.
- Kosonwa, A.H. (2003) Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. *Desalination* **158** (1-3), 233-240.
- Kourkoutas, Y., Bekarorou, A., Banat, I.M., Marchant, R. and Koutinas, A. (2004) Immobilization technologies and support materials suitable in alcohol beverages production: A review. *Food Microbiology* **21**, 377-397.
- Krull, R., Hemmi, M., Otto, P. , and Hempel, D.C. (1998) Combined biological and chemical treatment of highly concentrated residual dyehouse liquors. *Water Science and Technology* **38** (4-5), 339-346.
- Verstraete, W., Kuai, L., De Vreese, I., Vandevivere, P. (1998) GAC-amended UASB reactor for the stable treatment of toxic textile wastewater. *Environmental Technology* **19** (11), 1111–1117.
- Lai, B. and Yeh, J. (2001) Yellow reactive dye composition, United States Patent No. 6,203,581 B1.

- 
- Lawrence, Y. and Yu, J. (1997) Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes. *Water Research* **31** (5), 1187-1193.
- Lazarova, V. and Manem, J. (1995) Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water Research* **29** (10), 2227-2245.
- Lens, P. N., Vochten, P.M., Speleers, L. and Verstraete, W. H. (1994) Direct treatment of domestic wastewater by percolation over peat bark and woodchips. *Water Research* **28** (1), 17 – 26.
- Lin, C.F., Lin, T.Y. and Hao O. J. (1999) Effects of humic substance characteristics on performance. *Water Research* **34** (4), 1097 – 1106.
- Loidl, M., Hinteregger, C., Ditzelmuller, G., Ferschl, A. and Streichsbier, F. (1990) Degradation of aniline and monochlorinated anilines by soil-born *Pseudomonas acidovorans* strains. *Archives of microbiology* **155**, 56-61.
- Mahmoodi, N.M. and Arami M. (2006) Bulk phase degradation of acid red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **182**, 60-66.
- Maljaei, A., Arami, M. and Mohammad, N. M. (2009) Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. *Desalination* **249** (3), 1074 - 1078.
- Manual de Riegel de Química Industrial (1984). Editado por James A. Kent. Compañía editorial Continental. Primera edición en español. Pp 709-760. México, D.F. México.
- Marmagne, O. and Coste, C. (1996) Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter. Degremon S.A.*: 15-21.
- McMullan, G., Meehan, C., Connely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., and Smyth, W.F. (2001) Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology* **56**, 81-87.
- Metcalf y Eddy (2003) Wastewater Engineering Treatment and Reuse. Editorial McGraw-Hill Higher Education. EUA, New York, 1771 p.
- Mielgo, I., Moreira, M.T., Feijoo, G., and Lema, J.M. (2001) A packed-bed fungal bioreactor for the continuous decolourisation of azo-dyes (Orange II). *Journal of Biotechnology* **89**, 99-106.
- Mittal, A. K. and Gupta, S.K. (1996) Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fotomitopsis carnea*: Batch Studies. *Water Science and Technology* **34** (10), 81-87.

- 
- Moeller, G.E. and Garzón-Zúñiga, M. A. (2003). Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo azo. *Anuario IMTA* 2003, pp 77-85.
- Mortelmans, K. and Zeiger (2000) The Ames *Salmonella*/microsome mutagenicity assay. *Mutation Research* **455** (1-2), 29-60.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M. (2004) Decolourisation of reactive orange 4 by fenton's and photo-fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments* **63** (3), 315-321.
- Ince, N.H. (1998) "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research* **33** (4), 1080 – 1084.
- Novotný, C., Dias, N., Kapanen, A., Malachová, K., Vándrovcová, M., Itävaara, M. and Lima, N. (2006) Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere* **63**, 1436-1442.
- Novotný, C., Svobodová, K., Benada, O., Kofronová, O., Heissenberger, A. and Fuchs, W. (2011) Potential of combined fungal and bacterial treatment for color removal in textile wastewater. *Bioresource Technology* **102**, 879 – 888.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M. and Delée, W., (1999a) Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74**, 1009-1018.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Esteves, S.R.R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S.J. (1999b) Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **74** (10), 993–999.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.W., Esteves, S. and Wilcox, S.J. (2000a) Anaerobic–aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye. *Water Research*. **34** (8), 2355–2361.
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. and Wilcox S. (2000b) Azo-dye degradation in an anaerobic – aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology and Biotechnology* **53** (2), 249–254.
- Ognier, S., Wisniewski, C. and Grasmick A. (2002) Membrane fouling during constant flux filtration in membrane bioreactors. *Membrane Technology* **7**, 6-10.
- Olabarrieta, I., L'Azou, B., Yuric, S., Cambar, J. and Cajaraville, M.P. (2001) In vitro effects of cadmium on two different animal cell models. *Toxicology in vitro* **15**, 511-517.

- 
- Oller, I., Malato, S. and Sánchez-Pérez J.A. (2011) Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment* **409**, 4141-4166.
- Ollikka, P., Alhonmaki, K., Leppanen, V.M., Glumoff, T., Raijola, T. and Souminen, I. (1993) Decolorization of azo, triphenyl methane, heterocyclic, and polymeric dyes by lignin peroxidase isoenzymes from *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology* **59** (12), 4010-4016.
- Pagga, U. and Taeger, K. (1994) Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research* **28** (5), 1051-1057.
- Pala, A. and Enis, T. (2002) Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Research* **36**, 2920-2925.
- Palma, C., Moreira, M. T., Mielgo, I., Feijoo, G. and Lema, J.M. (1999) Use of a fungal bioreactor as a pretreatment or post-treatment step for continuous decolorisation of dyes. *Water Science and Technology* **40** (8), 131-136.
- Pricelius, S., Held, C., Murkovic, M., Bozic, M., Kokol, V., Cavaco, A. and Guebitz, G. (2007) Enzymatic reduction of azo and indigoid compounds. *Applied Microbiology and Biotechnology* **77**, 321-327.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M. and Subburam, V. (2000) Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Applied Microbiology and Biotechnology* **54**, 268-273.
- Ramálho, R. S. (1996) Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté. España, Barcelona. 716 p.
- Ramírez, C. E., Garzón, Z. M. A., Sandoval, Y. L., Pica, G. Y., Moeller, G., Mijaylova, N. P., Bandala, M. E., Cardoso, V. L., Gomez, N. A., Garcia, R. J. and Escalante, E.V. (2005) Aerobic Treatability and toxicity of petrochemical wastewater. Proceedings of IWA, International Conference on Sustainable Development of Chemical Industries Whit the Environment. Tsukuba, Japan.
- Ramya, M., Anusha, B. and Kalavathy, S. (2008) Decolorization and biodegradation of indigo carmine by a textile soil isolate *Paenibacillus* larvae. *Biodegradation* **19**, 282-291.
- Rana, S. and Viraraghavan, T. (1987) Use of peat in Septic tank effluent treatment columns studies. *Water Pollution Research Journal of Canada* **22**, 491-504.
- Riga, A., Soutsas, K., Ntampeglitis, K., Karayannis, V. and Papapolymerou, G. (2007) Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of procion H-ex1 dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Desalination* **211**, 72-86.

- 
- Rittmann, B. E., Crawford, L., Tuck, C. K. and Namkung, E. (1986) *In Situ* determination of kinetic parameters for biofilms: isolation and characterization of oligotrophic biofilms. *Biotechnology and Bioengineering* **28**, 1753-1760.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigman, P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresourse Technology* **77**, 247-255.
- Russ, R., Rau, J. and Stolz, A. (2000) The function of cytoplasmic flavin reductases in the reduction of azo dyes by bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* **66** (4), 1429-1434.
- Ryu, B.H. and Weon, Y.D. (1992) Decolorization of azo dyes by *Aspergillus sojae* B-10. *Journal of Microbiology and Biotechnology* **2**, 215-219.
- Seshadri, S., Bishop, P.L. and Agha, A.M. (1994) Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Management* **14** (2), 127-137.
- Shaul, G.M., Tomas, J. H., Clyde, R.D. and Kenneth, A.D. (1991) Fate of water soluble azo dyes in activated sludge process. *Chemosphere* **22** (1-2), 107-119.
- Shu, H.Y., Chang, M.C., and Fan, H.J. (2005a) Effects of gap and UV dosage on decolorization of C.I. acid blue 113 wastewater in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials* **B118**, 205 - 211.
- Shu, H.Y. and Chang, M.C. (2005b) Pre-ozonation coupled with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C.I. direct black 22 wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **B121**, 127-133.
- Somasiri, W., Li, X.F., Ruan, W.Q. and Jian, C. (2008) Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresourse Technology* **99**, 3692-3699.
- Sosath, F. and Libra, J.A. (1997) Purification of wastewaters containing azo dyes (Biologische Behandlung von synthetischen Abwässern mit Azofarbstoffen). *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **25** (5), 259-264.
- Spagni, A., Grilli, S., Casu, S. and Mattioli, D. (2010) Treatment of a simulated textile wastewater containing the azo-dye reactive orange 16 in an anaerobic-biofilm anoxic-aerobic membrane bioreactor. *International Biodeterioration and Biodegradation* **64** (7), 676 - 681.
- Sponza, D.T. and Isik, M. (2005a) Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequential. *Process Biochemistry* **40** (1), 35-44.



- 
- Sponza, D.T. and Isik, M. (2005b) Toxicity and intermediates of C.I. direct red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment. *Process Biochemistry* **40**, 2735 – 2744.
- Tan, N.C.G., Borger, A., Slenders, P., Svitelskaya, A., Lettinga, G. and Field, J.A. (2000) Degradation of azo dye mordant yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor. *Water Science and Technology* **42** (5-6), 337-344.
- Tantak, N.P. and Chaudhari, S. (2006) Degradation of azo dyes by sequential fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials* **B136**, 698-705.
- Tavan, E., Cayuela, C., Antoine, J.M., Trugnan, G., Chaugier, C. and Cassand, P. (2002) Effects of dairy products on heterocyclic aromatic amine-introduced rat colon carcinogenesis. *Carcinogenesis* **23** (3), 477-483.
- Trussell, R.S., Adham, S. and Trussell, R.R. (2005) Process limits of municipal wastewater treatment with the submerged membrane bioreactor. *Journal of Environmental Engineering* **3**, 410-416.
- Ueda, T., Hata, K., Kikuoka, Y. and Seino, O. (1997) Effects of aeration on suction pressure in submerged membrane bioreactor. *Water Research* **31** (3), 489-494.
- Urrestarazu, R.E., Vaal, M.A. and Hermens, J.L.M. (2002) Interpecies sensitivity in the aquatic toxicity of aromatic amines. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **11**, 149-158.
- van der Zee, F. P. and Villaverde, S. (2005) Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies. *Water Research* **39**, 1425–1440.
- van der Zee, F.P. and Cervantes, F.J. (2009) Impact and application of electron shuttles on the redox (bio)transformation of contaminants: a review. *Biotechnology Advances* **27** (3), 256 – 277.
- Venceslau, M., Simon, J. and Tom, S. (1994) Characterization of textil wastewater a review. *Environmental Technology* **15** (10), 917 - 929.
- Verma, A.K., Rajesh, R.D., Bhunia, P. (2012) A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management* **93**, 154 – 168.
- Yeh, M., Chang, T., Lee, S. and Yin, D. (2000) Mixtures of symmetrical and unsymmetrical red reactive dyes, United States Patent, No. 6,068,667.
- You, S.J., Damodar, R.A. and Hou, S.C. (2010) Degradation of reactive black 5 dye using anaerobic/aerobic membrane bioreactor (MBR) and photochemical membrane reactor. *Journal of Hazardous Materials* **177**, 1112 – 1118.

- 
- Yuan, W. and Zydney, A. L. (1999) Humic acid fouling during microfiltration. *Journal of membrane science* **157**, 1-12.
- Zaoyan, Y., Guangliang, S.K.S., Jinshan, Y.F. D. and Huanian, M. (1992) Anaerobic-aerobic treatment of a dye wastewater by combination of RBC with activated sludge. *Water Science and Technology* **26** (9-11), 2093-2096.
- Zimmermann Thomas, Franz Gasser, Hans G. Kulla y Thomas Leisinger (1984). Comparison of two bacterial azoreductases acquired during adaptation to growth on azo dyes. *Archives of Microbiology* **138**, 37-43.