



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

**TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE UNA
REFINERÍA DE PETRÓLEO POR MEDIO DE UN
REACTOR BIOLÓGICO DE MEMBRANA**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

P R E S E N T A :

I.A. RAQUEL GASPERÍN SÁNCHEZ

TUTOR:

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

2013

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. ÓSCAR GONZÁLEZ BARCELÓ

Secretario: DR. IVÁN MORENO ANDRADE

Vocal: DR. ALFONSO DURÁN MORENO

1er. Suplente: M.I. MERCEDES ESPERANZA RAMÍREZ CAMPEROS

2do. Suplente: DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA

Lugar donde se realizó la tesis:

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

TUTOR DE TESIS:

DR. ALFONSO DURÁN MORENO

*A Dios
A mi familia
Al amor de mi vida*

*“Si se puede soñar,
se puede lograr”*

Walt Disney

*“A veces sentimos que lo que hacemos
es tan sólo una gota en el mar,
pero el mar sería menos
si le faltara una gota”*

Madre Teresa de Calcuta

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y estar a mi lado en todo momento. Por permitirme cumplir uno más de mis sueños.

A mis padres, Carlos y Coty, por apoyarme siempre, por su amor y ejemplo. Por enseñarme las cosas que en realidad valen la pena. Por darme una familia y hacer crecer mi fe en Dios. Los amo.

A Tere, por ser mi hermanita y mi amiga. Por escucharme y darme palabras de aliento cuando más lo necesito. Por todos los momentos que hemos pasado juntas. Te quiero.

A Moni, Carlos, Sergio, Elo y Héctor, por los buenos momentos en familia. Los quiero.

A Luis Abdiel, por su apoyo incondicional en los dos años que realicé la maestría. Por sus palabras que siempre me hacen sonreír, soñar y amarlo más. Por ser parte de mi vida y enseñarme que el amor es más grande que cualquier obstáculo. Te amo.

A mis nonos, Eloísa e Ismael, por todos los momentos que compartimos, por su amor, ejemplo, enseñanzas y oraciones. Siempre vivirán en mi mente y mi corazón. Los extraño.

A mi abuelo Fortino, por su ejemplo de trabajo y fortaleza. A mis abuelas Beta y Gloria, por su cariño y oraciones.

A mi tío, el P. Arturo Gasperín y a mis tías Irma, Elia, Eva y Mago, por su cariño.

A mis queridas amigas: Lupita, Haydee, Liz y Nora, que aunque estén cerca o lejos comparten mis alegrías y tristezas. Gracias por los momentos inolvidables, por su apoyo y cariño. Las quiero mucho.

Al P. Jorge Galán Piña, por sus consejos y amistad.

A Jorge Segura, por ser mi maestro en el trabajo y por convertirse en un valioso amigo.

Se agradece el apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca concedida dentro del programa de Becas para Estudios de Posgrado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por ser mi casa durante dos años y permitir continuar mi formación académica.

Al Dr. Alfonso Durán Moreno, por darme la oportunidad de trabajar con él, por sus enseñanzas y su ejemplo.

A la M.I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos y al Dr. Iván Moreno Andrade, por sus valiosas aportaciones que permitieron el fortalecimiento de este trabajo.

Al Dr. Óscar González Barceló y al Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga, por su contribución a este trabajo.

Se agradece el apoyo técnico brindado en el laboratorio por parte del M.I. Gonzalo López Ojeda, el M.I. Sergio García González, la QFB Isabel Arce Camacho, la M.I. Alexandra Cerón Vivas y el Ing. Eduardo Trujillo Subías. Además, se agradece la amabilidad y apoyo de Benjamín Ramírez Cruz y el Sr. Hilario Becerril Fuentes.

En especial, a la M.C. Lizeth Nava Urrego, por su amistad, las charlas y el apoyo en momentos difíciles. Por contribuir a la realización de este trabajo y por ser una gran amiga.

A todos mis compañeros de laboratorio y de la maestría, por su amistad, consejo y apoyo, en especial a Nora, Leonel, Karina, Paulina, Carlos, Raúl, Gonzalo, Flor, Caro y Tetzin.

“Por mi raza hablará el espíritu”

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ABREVIATURAS	vi
RESUMEN	8
ABSTRACT.....	9
1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 Justificación	11
1.2 Hipótesis	12
1.3 Objetivos	12
1.4 Alcances	12
2. MARCO TEÓRICO.....	13
2.1 Características de una refinería	13
2.1.1 Procesos de refinación del petróleo.....	14
2.2 Consumo de agua en una refinería.....	17
2.3 Aguas residuales de refinería, tratamiento y reúso	18
2.3.1 Aguas desflemadas	18
2.3.2 Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales de refinería	21
2.3.3 Reúso de agua tratada	22
2.4 Reactor biológico de membrana	23
2.4.1 Características de las membranas.....	26
2.4.2 Esquemas de filtración	28
2.4.3 Parámetros de operación.....	29
2.4.4 Ensuciamiento de la membrana.....	31
2.4.5 Mecanismos y tipos de ensuciamiento	33
2.4.6 Sustancias poliméricas extracelulares (SPE).....	34
2.4.7 Control del ensuciamiento.....	36
2.5 Transformación de compuestos presentes en el agua desflemada.....	36
2.6 Crecimiento bacteriano.....	43
2.7 Cinética de crecimiento microbiano	44
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	47
3.1 Muestreo y caracterización	48
3.1.1 Análisis fisicoquímico	48
3.1.2 Análisis cromatográfico	49
3.1.3 Bioensayos de toxicidad con semillas de <i>Lycopersicum esculentum</i>	49
3.2 Aclimatación de la biomasa.....	51
3.3 Dispositivo experimental	52
3.4 Pretratamiento del agua desflemada	54
3.5 Inoculación y arranque del MBR en discontinuo	56
3.5.1 Perfiles de degradación.....	56

3.5.2 Cinética de degradación.....	56
3.6 Operación del MBR en continuo	57
3.7 Seguimiento del sistema.....	60
3.8 Pruebas de actividad biológica	62
3.9 Análisis al sistema de membranas.....	63
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	64
4.1 Caracterización del agua desflepada.....	64
4.1.1 Análisis fisicoquímico	64
4.1.2 Análisis cromatográfico.....	66
4.1.3 Bioensayos de toxicidad.....	66
4.2 Aclimatación de la biomasa.....	70
4.3 Inoculación y arranque del MBR	71
4.3.1 Perfiles de degradación.....	72
4.3.2 Cinética de degradación.....	74
4.4 Operación en continuo	76
4.4.1 Remoción de materia orgánica	78
4.4.2 Remoción de compuestos fenólicos	80
4.4.3 Comportamiento de las especies de nitrógeno	81
4.4.4 Comportamiento de las especies de azufre	83
4.4.5 Dureza	83
4.4.6 Grasas y aceites.....	84
4.4.7 Generación de biomasa y comportamiento de la carga orgánica.....	85
4.4.8 Oxígeno disuelto y pH	87
4.4.9 Choques de carga	87
4.4.10 Bioensayos de toxicidad con agua tratada	88
4.4.11 Desempeño de la membrana.....	89
4.4.12 Sustancias poliméricas extracelulares.....	90
4.5 Pruebas de actividad biológica	91
4.6 Visualización de la membrana	93
4.7 Reúso del agua tratada	94
5. CONCLUSIONES	96
REFERENCIAS	98
ANEXOS.....	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Capacidad de proceso de las refinerías de México.....	13
Tabla 2.2	Uso de agua cruda en las refinerías de México.....	17
Tabla 2.3	Caracterización de aguas residuales generadas en procesos de refinación del petróleo.....	18
Tabla 2.4	Caracterización de agua desfleada de refinerías mexicanas.....	20
Tabla 2.5	Determinación de compuestos específicos en el agua desfleada.....	20
Tabla 2.6	Estudios realizados con aguas residuales de refinería.....	21
Tabla 2.7	Parámetros de calidad del agua de reúso para torres de enfriamiento.....	23
Tabla 2.8	Estudios de tratamiento de aguas residuales con MBR.....	25
Tabla 2.9	Estudios sobre el ensuciamiento de la membrana.....	32
Tabla 2.10	Técnicas analíticas para determinar el material de ensuciamiento.....	36
Tabla 3.1	Técnicas analíticas.....	48
Tabla 3.2	Composición del medio mineral.....	51
Tabla 3.3	Ecuaciones utilizadas para el diseño del reactor MBR.....	52
Tabla 3.4	Dimensiones del reactor MBR.....	52
Tabla 3.5	Características de la membrana.....	53
Tabla 3.6	Condiciones de operación de la prueba de jarras.....	55
Tabla 3.7	Gasto en el influente del reactor.....	57
Tabla 3.8	Programa de seguimiento.....	60
Tabla 4.1	Caracterización fisicoquímica del agua desfleada.....	64
Tabla 4.2	Largo de hipocótilo y radícula de <i>Lycopersicum esculentum</i> utilizando agua desfleada de la refinería Ing. Antonio M. Amor.....	67
Tabla 4.3	Largo de hipocótilo y radícula de <i>Lycopersicum esculentum</i> utilizando agua desfleada de la refinería Francisco I. Madero.....	68
Tabla 4.4	Índice de tolerancia de las semillas de <i>Lycopersicum esculentum</i> al agua desfleada.....	69
Tabla 4.5	Comportamiento del MBR en la etapa de arranque.....	71
Tabla 4.6	Coeficientes cinéticos.....	75
Tabla 4.7	Características del agua desfleada después del pretratamiento.....	77
Tabla 4.8	Concentración de grasas y aceites en el influente y efluente del MBR en la primera etapa.....	85
Tabla 4.9	Remoción de materia orgánica y fenoles durante los choques de carga...	88
Tabla 4.10	Índice de tolerancia de las semillas de <i>Lycopersicum esculentum</i> al agua tratada.....	89
Tabla 4.11	Características del agua tratada y del agua de reúso.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema general del sistema de refinación del petróleo.....	16
Figura 2.2	Uso de agua cruda en PEMEX 2005-2011.....	17
Figura 2.3	Diagrama general del proceso de desorción de agua amarga.....	19
Figura 2.4	Reactor biológico con membrana sumergida.....	27
Figura 2.5	Reactor biológico con membrana externa.....	27
Figura 2.6	Membrana de fibra hueca.....	28
Figura 2.7	Filtración directa y tangencial.....	28
Figura 2.8	Tipos de ensuciamiento de la membrana.....	33
Figura 2.9	Proceso de ensuciamiento de la membrana.....	34
Figura 2.10	Representación de SPE y PMS.....	35
Figura 2.11	Ciclo del azufre.....	37
Figura 2.12	Ciclo del nitrógeno.....	38
Figura 2.13	Hidroxilación del fenol para formar catecol.....	40
Figura 2.14	Degradación del fenol.....	41
Figura 2.15	Oxigenación del anillo aromático.....	42
Figura 2.16	Ruptura del anillo aromático.....	42
Figura 2.17	Curva de crecimiento.....	43
Figura 2.18	Representación gráfica del modelo de Monod.....	45
Figura 3.1	Metodología experimental.....	47
Figura 3.2	Membrana de ultrafiltración.....	53
Figura 3.3	Separación por gravedad de grasas y aceites.....	54
Figura 3.4	Pretratamiento del agua desfleada: coagulación-floculación y filtración	55
Figura 3.5	Imagen del dispositivo experimental para la primera y segunda etapa....	58
Figura 3.6	Diagrama del dispositivo experimental utilizado en la primera etapa.....	59
Figura 3.7	Diagrama del dispositivo experimental utilizado en la segunda etapa.....	60
Figura 3.8	Sistema para medición de la actividad de la catalasa.....	62
Figura 4.1	Cromatograma del agua desfleada proveniente de la refinería Francisco I. Madero.....	66
Figura 4.2	Largo de hipocótilo y radícula de <i>Lycopersicum esculentum</i> utilizando agua desfleada de la refinería Ing. Antonio M. Amor.....	67
Figura 4.3	Largo de hipocótilo y radícula de <i>Lycopersicum esculentum</i> utilizando agua desfleada de la refinería Francisco I. Madero.....	68
Figura 4.4	Bioensayos de toxicidad a 25% y 100% de agua desfleada.....	69
Figura 4.5	Remoción de contaminantes en el proceso de aclimatación de la primera etapa.....	70
Figura 4.6	Remoción de contaminantes en el proceso de aclimatación de la segunda etapa.....	71

Figura 4.7	Remoción de contaminantes en la etapa de arranque del MBR.....	72
Figura 4.8	Perfiles de degradación de materia orgánica.....	73
Figura 4.9	Perfil de degradación de fenoles.....	73
Figura 4.10	Curvas de degradación de DQO y fenoles en la cinética de degradación	74
Figura 4.11	Linealización de la ecuación de Monod para la cinética de degradación..	75
Figura 4.12	Remoción de fenoles y materia orgánica en el MBR.....	77
Figura 4.13	DQO en el influente y efluente del MBR.....	79
Figura 4.14	COD en el influente y efluente del MBR.....	79
Figura 4.15	Fenoles en el influente y efluente del MBR.....	80
Figura 4.16	Cromatograma de una muestra de agua tratada.....	81
Figura 4.17	Nitrógeno amoniacal, orgánico y de nitratos en el influente y efluente del MBR.....	82
Figura 4.18	Sulfuros y sulfatos en el influente y efluente del MBR.....	83
Figura 4.19	Dureza en el influente y efluente del MBR.....	84
Figura 4.20	Generación de biomasa y comportamiento de la carga orgánica en el MBR.....	86
Figura 4.21	Unidades de pH en el MBR.....	87
Figura 4.22	Presión transmembrana en la segunda etapa de operación.....	89
Figura 4.23	Polisacáridos y proteínas en los PMS en el efluente del MBR.....	90
Figura 4.24	Polisacáridos y proteínas en las SPE.....	91
Figura 4.25	Generación de oxígeno a diferentes cantidades de biomasa.....	92
Figura 4.26	Actividad de la catalasa.....	92
Figura 4.27	Micrografías electrónicas de la membrana limpia y de la membrana usada.....	93

ABREVIATURAS

A	Área
ASTM	American Society for Testing and Materials
CE	Conductividad eléctrica
cm	Centímetros
CO	Carga orgánica
COD	Carbono orgánico disuelto
COT	Carbono orgánico total
COV	Carga orgánica volumétrica
d	Días
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
EPRI	Electric Power Research Institute
g	Gramos
GC	Cromatografía de gases
h	Horas
H	Altura
HPLC	Cromatografía de líquidos
IT	Índice de tolerancia
J	Flux
K	Permeabilidad
k	Constante de permeabilidad
kd	Coefficiente de decaimiento endógeno
kg	Kilogramos
kPa	Kilopascales
K_s	Coefficiente de saturación media de sustrato
L	Litros
M	Molar
MBD	Millones de barriles diarios
MBR	Reactor biológico de membrana
MEB	Microscopio electrónico de barrido
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
MMm^3	Millones de metros cúbicos
Mpa	Megapascales

M _R	Media del largo radical de las plantas en contacto con el agua residual
M _T	Media del largo radical de las plantas testigo
ND	No detectable
nm	Nanómetros
NMX	Norma mexicana
NTK	Nitrógeno total kjeldahl
NTU	Unidad nefelométrica de turbiedad
P	Presión
PEMEX	Petróleos Mexicanos
pH	Potencial de hidrógeno
PMS	Productos microbianos solubles
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PTM	Presión transmembrana
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
Q	Gasto
r	Radio del reactor
R	Resistencia
S	Concentración de sustrato
SDT	Sólidos disueltos totales
SENER	Secretaría de Energía
SPE	Sustancias poliméricas extracelulares
SST	Sólidos suspendidos totales
SSTLM	Sólidos suspendidos totales en el licor mezclado
SSVLM	Sólidos suspendidos volátiles en el licor mezclado
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
T	Temperatura
t	Tiempo
TRC	Tiempo de residencia celular
TRH	Tiempo de residencia hidráulica
UV-VIS	Ultravioleta-Visible
V	Volumen
X	Concentración de biomasa
Y	Coeficiente de crecimiento celular
μ	Tasa específica de crecimiento
μ _m	Tasa específica máxima de crecimiento
μL	Microlitros
μm	Micrómetros
η	Viscosidad

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se muestran los estudios realizados en un reactor biológico con membrana sumergida para el tratamiento de agua residual de una refinería de petróleo. El reactor biológico de membrana (MBR, por sus siglas en inglés) involucra dos tecnologías: el sistema de biomasa en suspensión y la separación por medio de membranas.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el desempeño de un reactor biológico de membrana en la degradación de compuestos presentes en un efluente real proveniente de la desorción de agua amarga, mejor conocido como “agua desflemada” y determinar la factibilidad de su reúso en la misma refinería.

El trabajo experimental se puede dividir en tres partes: 1) caracterización del agua desflemada, 2) aclimatación de la biomasa y 3) operación del MBR en continuo en dos etapas.

De acuerdo a la caracterización, el agua desflemada está compuesta por una matriz compleja de contaminantes entre los que destacan compuestos fenólicos, hidrocarburos y nitrógeno amoniacal, por lo que antes de iniciar la operación en continuo para cada etapa, se realizó la aclimatación de la biomasa a la degradación de los compuestos presentes en el agua desflemada por medio de la estrategia de eficiencias fijas, logrando una remoción del 99.99% de fenoles y más del 60% de la DQO.

La operación en continuo del MBR se realizó en dos etapas. La primera etapa consistió en operar el reactor considerando tres tiempos de residencia hidráulica (12, 9 y 6 h). Esta etapa tuvo una duración de 60 días y se alcanzó una remoción del 99.99% de compuestos fenólicos, 66% de DQO y 81% de COD.

Debido a la disminución de la actividad biológica de los microorganismos presentes en el reactor por la acumulación de grasas, se implementó una segunda etapa que incluyó un pretratamiento fisicoquímico del agua desflemada, consistente en un proceso de coagulación-floculación-filtración, que permitió disminuir en un 95% la concentración de grasas. Esta etapa tuvo una duración de 15 días y se logró una remoción del 99.99% de compuestos fenólicos, 89% de DQO y 86% de COD.

ABSTRACT

The treatment of an oil refinery wastewater was investigated using a submerged membrane bioreactor to different operating conditions. The submerged membrane bioreactor (MBR) involves two technologies that comprise the suspended biomass system and the membrane separation.

The aim of this study was to evaluate the membrane biological reactor performance in degradation of compounds present in a real effluent from sour water desorption, namely stripped sour water and determine the reuse feasibility in the refinery.

The experimental work can be divided into three parts: 1) characterization of stripped sour water, 2) biomass acclimatization and 3) MBR continuous operation in two stages.

According to the characterization, stripped sour water is a complex matrix of contaminants including phenols, hydrocarbons and ammonia nitrogen, so before starting the continuous operation for each stage, the biomass was acclimated to degradation of the compounds present in stripped sour water through fixed efficiencies strategy, reached a 99.99% phenols removal and over 60% of COD.

The MBR continuous operation was conducted in two stages. The first step was to operate the reactor considering three hydraulic residence times (12, 9 and 6 h). This stage lasted 60 days and achieved a 99.99% phenols removal, 66% of COD and 81% of DOC.

The second stage was implemented because the biological activity of microorganisms present in the reactor was affected by the grease accumulation, so that was implemented a physicochemical pretreatment consisting of a coagulation-flocculation-filtration, which allowed a 95% decrease in greases concentration. This stage lasted 15 days and reached a 99.99% phenols removal, 89% of COD and 86% of DOC.

1. INTRODUCCIÓN

La industria de refinación del petróleo se dedica a la producción de combustibles, lubricantes y productos petroquímicos intermedios, utilizando el petróleo crudo como su principal material de insumo. Prácticamente todas las operaciones de refinación, desde la destilación primaria hasta el tratamiento final, exigen grandes volúmenes de agua para proceso y enfriamiento. En el año 2011 Petróleos Mexicanos (PEMEX) reportó un consumo de 177.1 millones de metros cúbicos de agua cruda (PEMEX, 2011).

En México, el grado de contaminación y flujo producido de aguas residuales es muy variable de una refinación a otra. De los diferentes tipos de aguas residuales que se producen en una refinación, por su volumen y toxicidad destacan las aguas amargas, las cuales provienen principalmente de los procesos de craqueo catalítico e hidrotreatmento; estas aguas contienen hidrocarburos, amoníaco, fenoles y sulfuros.

Para disminuir la concentración de sulfuros y amoníaco de las aguas amargas existen varias tecnologías, la más utilizada es la desorción en torres de agotamiento. El efluente de estas torres se conoce como “agua desflemada” que presenta concentraciones significativas de hidrocarburos, fenoles, amoníaco y sulfuros, principalmente debido a inconvenientes en el proceso como el taponamiento de la torre y dificultad para controlar la presión.

Se han reportado diferentes tecnologías para el tratamiento de agua residual con las características del agua desflemada, entre las que se encuentran sistemas biológicos, adsorción, oxidación química, métodos electroquímicos, entre otros. En particular, los tratamientos biológicos se han usado ampliamente debido a su aplicación a gran escala y menores costos de operación con respecto a los tratamientos fisicoquímicos.

En los últimos años, el concepto de lodos activados acoplado a un sistema de membranas ha tomado importancia, debido a que presenta varias ventajas (Viero *et al.*, 2008):

- Es significativamente más compacto que los procesos convencionales.
- La producción de lodos en exceso es menor.
- Permite la reducción del tiempo de residencia hidráulico.
- El permeado puede ser adecuado para reúso.
- Permite la operación con choques de carga y fluctuaciones hidráulicas.

1.1 Justificación

La actividad industrial provoca un impacto negativo en el ambiente debido a los contaminantes que emite. El tratamiento del agua residual industrial es uno de los problemas de mayor importancia en la actualidad, debido a los contaminantes que se encuentran en este tipo de efluentes.

El agua residual de la industria petrolera contiene contaminantes como hidrocarburos, compuestos nitrogenados, sulfuros, fenoles, entre otros, que requieren ser tratados de forma adecuada para evitar daños a la salud humana y al ambiente.

Por otra parte, uno de los objetivos de Petróleos Mexicanos en el rubro de protección ambiental, es reducir la cantidad de agua fresca que se utiliza en los procesos de refinación del petróleo, tratando sus efluentes para obtener agua de reúso con la calidad requerida (PEMEX, 2011).

Los procesos biológicos son los más empleados para el tratamiento de aguas residuales, principalmente el sistema de lodos activados, debido a que es ampliamente conocido y fácil de operar. Sin embargo, los tratamientos biológicos convencionales únicamente tienen la capacidad de remover materia orgánica biodegradable de fácil a medianamente biodegradable, además de que presentan problemas en la operación como flotación de lodos debido a la presencia excesiva de bacterias filamentosas y la desestabilización de la biomasa cuando el influente contiene compuestos tóxicos, lo que ocasiona una mala calidad en el efluente cuando se aplica una carga másica muy baja o alta.

Los reactores biológico de membrana (MBR, por sus siglas en inglés de *Membrane Biological Reactor*) tienen la capacidad de resistir el choque de carga de contaminantes (Xing *et al.*, 2000), es decir, la fluctuación de la carga másica no tiene un efecto negativo sobre la calidad del efluente debido a que la cantidad de biomasa en el reactor es alta y se mantiene constante, además de que se evita el fenómeno de flotación de los lodos (Salazar *et al.*, 2009).

Este trabajo de investigación se centra en el montaje y prueba de un reactor biológico de membrana a escala de laboratorio con el objetivo de degradar sulfuros, nitrógeno amoniacal, hidrocarburos y fenoles presentes en el agua desflemada de la Refinería Ing. Antonio M. Amor, ubicada en la ciudad de Salamanca, Guanajuato.

1.2 Hipótesis

Si un reactor biológico de membrana utiliza biomasa adaptada a la degradación de compuestos recalcitrantes presentes en el agua desflemada, se logrará una remoción eficiente de estos compuestos y el sistema será resistente a choques de carga másica.

1.3 Objetivos

Objetivo general

Evaluar la eficiencia de remoción de contaminantes presentes en el agua desflemada utilizando un reactor biológico de membrana a escala laboratorio para obtener un efluente de buena calidad para su re-úso.

Objetivos específicos

- Caracterizar el agua residual proveniente de las unidades de desorción de agua amarga de las refinerías Ing. Antonio M. Amor y Francisco I. Madero.
- Adaptar un consorcio microbiano mixto a la degradación de contaminantes presentes en el agua desflemada.
- Evaluar el desempeño de un reactor biológico de membrana para la degradación de los contaminantes presentes en el agua desflemada.
- Analizar el comportamiento de un reactor en continuo al inducir choques de carga, disminuyendo drásticamente el tiempo de residencia hidráulica.

1.4 Alcances

- Construir y operar un reactor biológico de membrana sumergida en continuo con un volumen útil de 5 L para el tratamiento del efluente proveniente de la desorción de aguas amargas.
- Realizar pruebas en el reactor biológico de membrana en continuo con tres tiempos de residencia hidráulica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Características de una refinería

La industria de refinación del petróleo es una de las más importantes a nivel mundial, debido a que el consumo de combustibles derivados del petróleo va en aumento a pesar del uso creciente de fuentes alternas de energía. Esta industria ha evolucionado para convertirse en una de las más complejas con la finalidad de obtener productos derivados con la calidad requerida por el mercado.

La materia prima para una refinería es el petróleo, también conocido como crudo, que es una mezcla de hidrocarburos, nitrógeno, oxígeno, azufre y algunos metales como vanadio, níquel y cromo. Las propiedades físicas y químicas del crudo varían con respecto al número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas. En promedio, se puede considerar que el petróleo contiene entre 83 y 86% de carbono y entre 11 y 13% de hidrógeno.

PEMEX es la empresa paraestatal encargada de realizar la refinación del petróleo en México a través de la subsidiaria PEMEX Refinación, cuyo objetivo es transformar el petróleo crudo en combustibles entre los que se encuentran las gasolinas, diesel, combustóleo, gasavión, turbosina, parafinas, asfaltos, coque de petróleo, entre otros.

México cuenta con seis refinerías con una capacidad de proceso de 1,540 millones de barriles diarios, como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Capacidad de proceso de las refinerías de México (PEMEX, 2012)

Refinería	Ubicación	Capacidad de proceso (MBD)
Ing. Héctor R. Lara Sosa	Cadereyta, Nuevo León	275
Francisco I. Madero	Cd. Madero, Tamaulipas	190
Ing. Antonio M. Amor	Salamanca, Guanajuato	245
Miguel Hidalgo	Tula, Hidalgo	315
Gral. Lázaro Cárdenas	Minatitlán, Veracruz	185
Ing. Antonio Dovalí Jaime	Salina Cruz, Oaxaca	330

MBD: millones de barriles diarios

2.1.1 Procesos de refinación del petróleo

En una refinería típica se llevan a cabo doce procesos, que se ilustran en la figura 2.1 y se describen a continuación (Torres y Castro, 2003):

Destilación primaria. Este proceso tiene como función separar los componentes del crudo en una torre de destilación, para obtener gas combustible, gasolina de destilación directa, naftas ligera y pesada, combustóleos y crudo reducido.

Destilación al vacío. Este proceso se alimenta de crudo reducido de la destilación primaria y su función es continuar su separación. Los productos de la destilación al vacío son gasóleo ligero y pesado, aceites lubricantes, asfalto o combustóleo pesado y la alimentación del coquizador.

Hidrosulfuración. En esta unidad se purifica la corriente alimentada eliminándose los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados. Los productos de este proceso son gasolina desulfurizada, naftas ligera y pesada desulfurizada o combustóleos desulfurizados.

Reformación. La nafta desulfurizada se bombea a este proceso, el cual cumple la función de reorganizar los hidrocarburos por medio de desintegración en catalizadores para producir gasolina de alto octano. Los productos de este proceso son gasolina reformada de alto octano, hidrógeno, gas combustible y residuos ligeros.

Isomerización. En este proceso se emplea como materia prima la gasolina producto de la destilación primaria y desulfurizada, además son reorganizados los hidrocarburos de la gasolina. El producto es la gasolina de alto octano y gas combustible.

Desintegración catalítica. El gasóleo ligero sirve de carga en este proceso, el cual cumple la función de romper los hidrocarburos del gasóleo con ayuda de un catalizador. Los productos de este proceso son gasolina catalítica, destilados ligeros y gasolina que se emplean como combustóleos destilados.

Alquilación. Los compuestos de cuatro átomos de carbono y algunas veces los de tres, se hacen reaccionar en esta unidad para formar el alquilado ligero. Los productos de este proceso son alquilados ligeros de alto octano y gas licuado del petróleo o LP.

Polimerización. En este proceso son aprovechados los polipropilenos que se producen en la desintegración catalítica haciéndolos reaccionar entre sí y en presencia de un catalizador. En este proceso se producen la gasolina de polimerización de alto octano y gas licuado del petróleo o LP.

Coquización. Los residuos de la destilación al vacío son integrados térmicamente para convertirlos en combustibles ligeros y en coque. Los productos de este proceso son gas combustible, nafta, gasóleos ligeros y pesados y coque.

Recuperación de azufre. En varios procesos de una refinería se produce ácido sulfhídrico que es recolectado en forma gaseosa o disuelto en soluciones de amina y es convertido en azufre y ácido sulfúrico.

Mezclado de gasolina. En esta unidad se reciben todos los componentes para el mezclado de gasolinas. Una vez formada la mezcla se le agregan aditivos que sirven como antidetonantes y que dan los grados de octanaje.

Unidad de servicios auxiliares. En esta unidad se da soporte técnico a los otros once procesos suministrándoles vapor de agua de alta, media y baja presión, electricidad, aire comprimido y agua de enfriamiento.

2.2 Consumo de agua en una refinería

Las refinerías de petróleo consumen grandes cantidades de agua para proceso, torres de enfriamiento, producción de vapor y servicios. Se estima que el consumo de agua en una refinería típica es de aproximadamente 1 m³ de agua por 1 m³ de petróleo procesado (Faria, 2004).

El consumo de agua cruda en PEMEX ha disminuido en los últimos 3 años, debido principalmente al reciclaje de agua en PEMEX-Refinación, como se puede observar en la figura 2.2

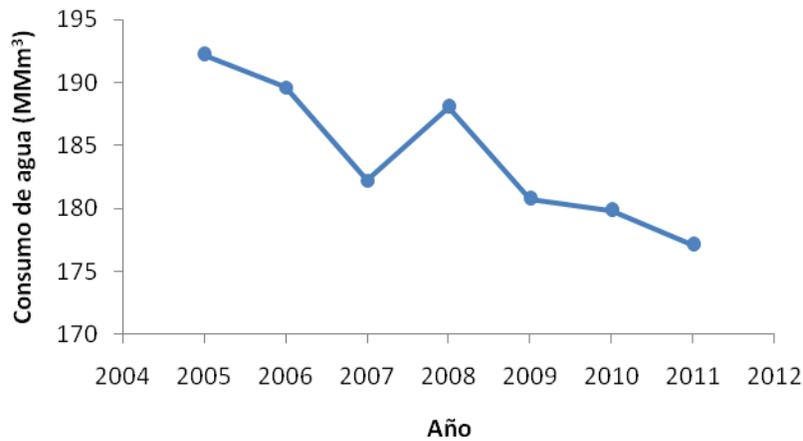


Figura 2.2 Uso de agua cruda en PEMEX 2005-2011 (PEMEX, 2011)

Así mismo, en la tabla 2.2 se muestra el consumo de agua cruda en las refinerías mexicanas.

Tabla 2.2 Uso de agua cruda en las refinerías de México (PEMEX, 2011)

Refinería	Consumo anual de agua cruda (MMm ³)
Ing. Héctor R. Lara Sosa, N.L.	N.D.
Francisco I. Madero, Tamps.	7.3
Ing. Antonio M. Amor, Gto.	9.0
Miguel Hidalgo, Hgo.	11.8
Gral. Lázaro Cárdenas, Ver.	N.D.
Ing. Antonio Dovalí Jaime, Oax.	7.8

MMm³: millones de metros cúbicos
 N.D.: No disponible

2.3 Aguas residuales de refinería, tratamiento y reúso

El proceso de refinación del petróleo involucra transformaciones del crudo en sus derivados que generan grandes volúmenes de efluentes acuosos. Después de realizar la desalación y el fraccionamiento del crudo, se llevan a cabo procesos de conversión y tratamiento empleados para obtener los productos requeridos. Los procesos de conversión del crudo incluyen el craqueo térmico y catalítico, isomerización, alquilación, entre otros. Por otro lado, los procesos de tratamiento incluyen la desulfuración de gasolina y diesel, desorción de agua amarga y regeneración de catalizadores (Al-Zarooni *et al.*, 2006).

El agua residual generada en los procesos de refinación del petróleo es una matriz compleja de contaminantes que presenta variabilidad, como se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Caracterización de aguas residuales generadas en procesos de refinación del petróleo

Parámetro	Unidad	Refinería					
		Egipto (Abdelwahab <i>et al.</i> 2008)	Emiratos Árabes Unidos (El-Naas <i>et al.</i> , 2010)	Turquía (Altas <i>et al.</i> , 2008)	Holanda (Teodosiu <i>et al.</i> , 1999)	Brasil (Coelho <i>et al.</i> , 2006)	México (Lazcano, 2010)
pH		8	8.2	9.22	7.5-7.7	8.0-8.2	9.3
DBO	mg/L	40	---	---	5	570	210
DQO	mg/L	80-120	3,504	192	70-190	850-1,020	859
COT	mg/L	---	---	---	---	---	179
Fenol	mg/L	13	88	---	---	98-128	42
N-NH ₃	mg/L	---	---	---	---	5.1-21.1	7
Sulfuros	mg/L	---	---	---	---	15-23	0.3

2.3.1 Aguas desflemadas

Uno de los efluentes de refinería más contaminado es el agua amarga debido a su contenido elevado de sulfuro de hidrógeno (H₂S), amoníaco (NH₃), cianuros (CN⁻) y fenoles.

El agua amarga recibe tratamiento por desorción en una torre de agotamiento para reducir las concentraciones de sulfuro de hidrógeno y amoníaco. El efluente de la torre agotadora se conoce como agua desflemada.

El proceso de desorción consiste en alimentar el agua amarga en la torre agotadora que se encuentra empacada con anillos o platos. El agua fluye hacia el fondo de la columna donde tiene contacto con vapor proveniente de una corriente adicional de alimentación o como producto del calentamiento del agua desflemada en un rehervidor que se debe operar a una temperatura promedio de 60 °C para evitar la formación de sales de polisulfuro de amonio que pueden provocar taponamientos. La condensación en la torre agotadora se lleva a cabo a través de un reflujo circulante extrayendo líquido que se retorna a la torre con previo enfriamiento. La cantidad de flujo que se extrae se controla para que el vapor que se obtiene de la parte superior de la columna se mantenga a una temperatura mayor de 83 °C para evitar la formación de incrustaciones en las tuberías y equipo (Armsntrong *et al.*, 1996). En la figura 2.3 se muestra un diagrama general del tratamiento de agua amarga por desorción.

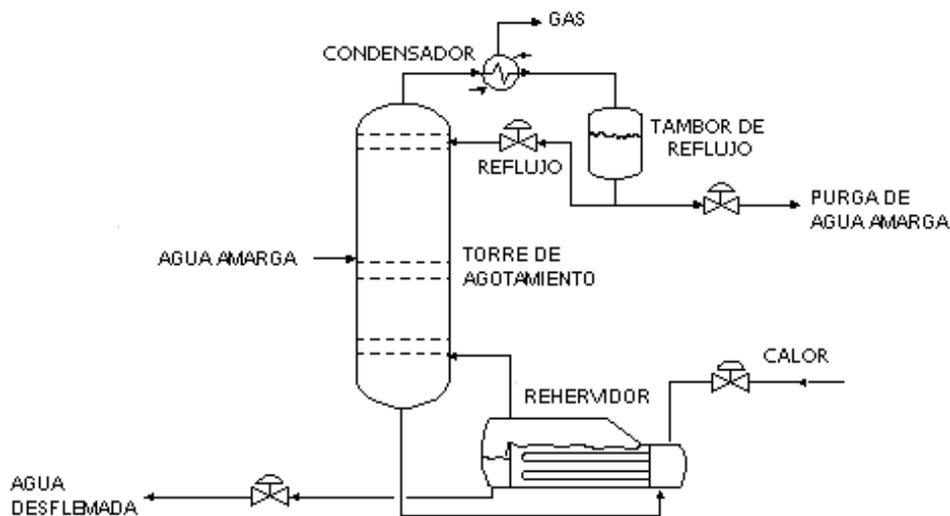


Figura 2.3 Diagrama general del proceso de desorción de agua amarga

La concentración de contaminantes en el agua desflemada varía de acuerdo a las condiciones de operación y la eficiencia del sistema de tratamiento del agua amarga, como se observa en la tabla 2.4, donde se muestra la caracterización de agua desflemada de refinerías nacionales según varios autores.

Tabla 2.4 Caracterización de agua desfleada de refinerías mexicanas

Parámetro	Unidad	Referencia							
		Hernández, 2010	Lazcano, 2010	Domínguez, 2010	García, 2008				
					R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R.5
pH	U. pH	8	8.3	7	8.4	5.4	7.6	9.8	10.1
DBO	mg/L	200	---	---	---	---	---	---	---
DQO	mg/L	1,200	718	256	433	120	332	244	2593
COT	mg/L	220	126	110	---	---	---	---	--
Sulfuros	mg/L	320	0.04	24	0.04	0.05	0.6	0.02	110.7
N-NH ₃	mg/L	515	40	---	39.4	4.0	12.7	341.3	29.3
Fenoles	mg/L	30	201.3	82	75.5	0.6	64.4	12.3	1.1

R.= Refinería

Por otra parte, algunos autores han realizado análisis específicos por medio de cromatografía de líquidos (HPLC) y cromatografía de gases (GC), con el objetivo de determinar compuestos fenólicos e hidrocarburos específicos, como se muestra en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Determinación de compuestos específicos en el agua desfleada

Compuesto	Unidad	Referencia	
		Lazcano, 2010 ^a	Domínguez, 2010 ^b
Fenol	mg/L	201.3	50.73
o-cresol	mg/L	64.6	3.72
m-cresol	mg/L	8.2	16.89
p-cresol	mg/L	2.8	
2,4 dimetil fenol	mg/L	2.4	-
3,5 dimetil fenol	mg/L	13.7	-
3,4 dimetil fenol	mg/L	4.8	-
Tolueno	mg/L	3.0	-
Etilbenceno	mg/L	0.2	-
o, p-xileno	mg/L	2.2	-
m-xileno	mg/L	3.6	-

^a Análisis realizado por GC

^b Análisis realizado por HPLC

2.3.2 Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales de refinería

Los efluentes acuosos de refinerías se consideran altamente tóxicos para la salud humana y el ambiente. Se han utilizado tratamientos biológicos, adsorción, oxidación química, métodos electroquímicos, entre otros, para remover contaminantes de estas aguas, como se aprecia en la tabla 2.6. En el anexo I se muestra una tabla más detallada de los estudios realizados con aguas residuales de refinería.

Tabla 2.6 Estudios realizados con aguas residuales de refinería

Ubicación de la refinería	Tipo de tratamiento	Remoción (%)		Referencia
		DQO	Fenoles	
Arabia Saudita	Reactor biológico con membrana externa	82-97	-	Rahman <i>et al.</i> , 2006
Irán	Fotocatálisis	63	-	Saien <i>et al.</i> , 2007
Brasil	Reactor biológico con membrana sumergida	58-67	99	Viero <i>et al.</i> , 2008
Egipto	Electrocoagulación	20	97	Abdelwahab <i>et al.</i> , 2008
Emiratos Árabes Unidos	Electrocoagulación	42-63	-	El-Naas <i>et al.</i> , 2009
Emiratos Árabes Unidos	Adsorción	-	99	El-Naas <i>et al.</i> , 2010
Turquía	Oxidación electroquímica, electrofenton y electrocoagulación	96	99	Yavuz <i>et al.</i> , 2010
China	Destilación catalítica al vacío	99	-	Yan <i>et al.</i> , 2010

La mayoría de los tratamientos estudiados para la remoción de contaminantes en el agua residual de refinería son de tipo fisicoquímico y electroquímico, sin embargo, Rahman *et al.* (2006) y Viero *et al.* (2008) utilizaron tratamientos biológicos consistentes en lodos activados acoplados a un módulo de membrana.

Como se puede observar en la tabla anterior, el porcentaje de remoción de fenol en todos los casos es mayor al 97%, mientras que la remoción de DQO es menor debido a la complejidad del agua residual utilizada.

El tratamiento típico de las aguas residuales en las refinerías mexicanas, consiste en una separación de grasas y aceites en separadores API, posteriormente se conduce el agua a una laguna de homogenización, seguida de una laguna de oxidación y finalmente a una laguna de estabilización. Es común que el efluente de este tipo de plantas de tratamiento no cuente con la calidad requerida para reúso o descarga en un cuerpo de agua.

La tecnología seleccionada para el tratamiento del agua residual de refinería depende de sus características, las cuales varían como consecuencia de la calidad del petróleo crudo procesado, las condiciones de operación de los equipos y el porcentaje de remoción de contaminantes en los sistemas de tratamiento intermedio.

2.3.3 Reúso de agua tratada

El agua es un elemento clave para el funcionamiento de la industria del petróleo. Hoy en día, la escasez de agua dulce, descarga de aguas residuales sin tratamiento en cuerpos de agua, así como los gastos de abastecimiento y tratamiento de aguas residuales son las principales razones para encontrar nuevos métodos para reducir al mínimo el consumo de agua fresca en las industrias.

En su esfuerzo por reducir el consumo de agua cruda PEMEX logró una reducción de 0.5% del líquido en 2010 con respecto al año anterior. Asimismo, se reciclaron 8.17 MMm³ en sus operaciones, el 95.5% del cual se presenta en las refinerías, en virtud de que se trata el agua residual antes de descargarla a cuerpos receptores, al tiempo que se aprovecha aquella que tiene calidad para un uso directo en torres de enfriamiento, lavado de maquinaria y equipo, desalación de crudo o tratamiento adicional para la generación de vapor. Sin embargo, es necesaria la implementación de tecnologías que permitan un mayor reúso de agua tratada.

El agua de reúso requiere características específicas para evitar corrosión, incrustaciones o la formación de biopelículas en la tubería y equipos donde se utiliza. En la tabla 2.7 se muestran los parámetros de calidad para agua de reúso en torres de enfriamiento.

Tabla 2.7 Parámetros de calidad del agua de reúso en torres de enfriamiento

Parámetro	Unidad	EPRI*	Mancuso & Santos, 2003
Cloruros	mg/L	600	<500
Sólidos disueltos totales	mg/L	1500	<500
Dureza	mg CaCO ₃ /L	300	<650
Alcalinidad	mg CaCO ₃ /L	618	<350
pH		6-8	6 -9
DQO	mg/L	<100	<75
SST	mg/L	<100	<100
Turbidez	NTU	40	<50
DBO	mg/L	<100	<25
N-NH ₃	mg/L	<2	<1.0
Fosfatos	mg/L	18	<4
Sílice	mg/L	<150	<50
Aluminio	mg/L	<1	<0.1
Hierro	mg/L	<0.5	<0.5
Manganeso	mg/L	<0.5	<0.5
Calcio	mg/L	<900	<50
Magnesio	mg/L	0	<0.5
Bicarbonatos	mg/L	<30	<24
Sulfatos	mg/L	<250	<200
Grasas y aceites	mg/L	0	0
Fenoles	mg/L	0	0

* Electric Power Research Institute.

En respuesta a la problemática actual, se han estudiado diferentes tecnologías para obtener agua tratada de calidad para su reúso. Uno de los métodos más utilizados es la separación por medio de membranas de micro y ultrafiltración.

2.4 Reactor biológico de membrana

El proceso de lodos activados convencional es un método utilizado con frecuencia en el tratamiento de aguas residuales industriales. Sin embargo se ha reportado que cuando existen concentraciones elevadas de fenol y otros contaminantes, hay presencia de bacterias filamentosas que no permiten la sedimentación del lodo, por lo que este sistema se vuelve ineficiente (Rozich *et al.*, 1985; Watanabe *et al.*,

1999). Por esta razón se ha buscado realizar modificaciones al proceso de lodos activados para retener los microorganismos filamentosos.

En los últimos años se ha utilizado el concepto de sistema de lodos activados acoplado a un módulo de membranas, que sustituye al sedimentador secundario. Desarrollado en los años 60 por Dorr-Olivier Inc. (Smith *et al.*, 1969), el reactor biológico de membrana MBR (por sus siglas en inglés), consiste en la combinación de un proceso de degradación biológica de lodos activados y una separación (sólido-líquido) por membranas de filtración en sustitución de la sedimentación por gravedad.

Los MBR mantienen un amplio espectro de biomasa, así como enzimas extra celulares y oxidantes solubles, generando una mezcla biológica activa capaz de degradar una amplia gama de fuentes de carbono (Cicek, 2003). Además, debido a que operan con altos tiempos de residencia celular y por consecuencia una concentración elevada de sólidos suspendidos en el licor mezclado, aumentan la degradación de compuestos difícilmente biodegradables, incluyendo compuestos de alto peso molecular (Reemtsma *et al.*, 2002; Schröder, 2002).

La tecnología MBR presenta varias ventajas con respecto al sistema de lodos activados convencional, debido a que requiere una menor superficie, la producción de lodos es menor y se logra una mejor calidad en el efluente.

Los MBR se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, lográndose altas eficiencias en la remoción de contaminantes (Gao *et al.*, 2009). El tratamiento de aguas residuales de la industria del petróleo se puede realizar en sistemas aerobios y anaerobios, sin embargo en el caso específico de la remoción de hidrocarburos y fenoles se utilizan reactores aerobios debido a que la degradación anaerobia de este tipo de compuestos es más lenta.

El uso de la tecnología MBR a nivel mundial ha aumentado en los últimos años debido a la aplicación de normas más estrictas que regulan la calidad de los efluentes y la reutilización del agua (Yang *et al.*, 2006).

En la tabla 2.8 se muestra una variedad de estudios en los que se trata agua sintética y agua residual real de origen municipal e industrial, aplicando reactores biológicos de membrana. En el anexo II se encuentra una tabla más detallada de los estudios con biorreactores de membrana.

Tabla 2.8 Estudios de tratamiento de aguas residuales con MBR

Tipo de agua residual	Membrana		TRH (h)	TRC (d)	SSTLM (g/L)	Referencia
	Ubicación	Tipo				
Mezcla de agua sanitaria e industrial	Externa	Tubular	1.28 0.97	65 79	18.1 14.5 ¹	Roberts <i>et al.</i> , 2000
Industrial (refinería de petróleo)	Externa	Fibra hueca	17-34	-	5	Rahman <i>et al.</i> , 2006
Industrial (medicina tradicional china)	Sumergida	Fibra hueca	3.2-8	50-100	2.14	Ren <i>et al.</i> , 2005
Sintética (municipal)	Externa	Fibra hueca	5.5	25	2.1-3.6	Cao <i>et al.</i> , 2005
Sintética (municipal)	Sumergida	Fibra hueca	8.3	-	3-20	Liu <i>et al.</i> , 2005
Sintética (fenol)	Sumergida	Fibra hueca	-	-	9-12	Marrot <i>et al.</i> , 2006.
Sintética (fenol)	Externa	Fibra hueca	5	7	3-10	Barrios-Martínez <i>et al.</i> , 2006
Sintética (municipal)	Sumergida	Fibra hueca	5	30	4.5	Chae <i>et al.</i> , 2006
Municipal	Sumergida	Fibra hueca	4-10	60	4.21	Chae <i>et al.</i> , 2006
Sintética (fenol)	Sumergida	Fibra hueca	8	-	2-9	Ahn <i>et al.</i> , 2007
Municipal	Sumergida	Fibra hueca	-	-	6.5	Tay <i>et al.</i> , 2007
Sintética (fenol)	Externa	Fibra hueca	5	5-17	10-12	Marrot <i>et al.</i> , 2008
Sintética (4-clorofenol)	Sumergida	Tubular	0.5	-	2-3	Vargas <i>et al.</i> , 2008
Municipal	Sumergida	Placa	3.9	40	15-18	Wang <i>et al.</i> , 2008
Municipal	Sumergida	Fibra hueca	-	20-80	15-25	Pollice <i>et al.</i> , 2008
Lixiviados de relleno sanitario	Sumergida	Fibra hueca	1-3.5	30-60	9-22	Sadri <i>et al.</i> , 2008
Industrial (refinería de petróleo)	Sumergida	Fibra hueca	10	-	1.7-10.4	Viero <i>et al.</i> , 2008
Industrial (medicina tradicional china)	Sumergida	Fibra hueca	3.2-8	50-100	2.14	Chen <i>et al.</i> , 2009
Industrial y doméstica	Sumergida	Fibra hueca	0.5-8	-	16.7	Gao <i>et al.</i> , 2009
Sintética (textil)	Externa	Polisulfona	9	45	0.84	Salazar., 2009
Municipal	Sumergida	Placa	8	20-60	3-10	Wang <i>et al.</i> , 2010
Sintética (medicamentos)	Externa	Tubular	48	50	-	Delgado <i>et al.</i> , 2010

¹ Se reportaron SSV en el licor mezclado

Como se puede observar en la tabla anterior, en la mayoría de los estudios analizados el tiempo de residencia hidráulica varía entre 3 y 10 horas, además la concentración de sólidos en el licor mezclado se encuentra entre 3 y 20 g/L. Por otro lado, únicamente se encontraron dos reportes sobre biorreactores de membrana utilizados en la depuración de aguas residuales de refinería.

Rahman *et al.* (2006), desarrollaron una investigación con agua residual de refinería con alto contenido de grasas y aceites (160 g/L), utilizando un reactor biológico de lodos activados acoplado a una membrana externa. Se añadieron nutrientes de forma continua al reactor y el agua residual fue bombeada intermitentemente por dos minutos cada dos horas. A lo largo del estudio se mantuvo una concentración de sólidos suspendidos totales en el licor mezclado (SSTLM) de 5,000 mg/L. Con este tratamiento obtuvieron un porcentaje de remoción de 93% de la DQO, demostrando que la remoción de este parámetro es independiente del tiempo de residencia hidráulica (TRH) y el incremento de SST en el reactor.

Por otro lado, Viero *et al.* (2008), utilizaron un reactor biológico con membrana sumergida operado a flux constante y un TRH aproximado de 10 horas. El agua de alimentación fue una mezcla de una corriente contaminada con petróleo y una corriente con compuestos fenólicos, ambas generadas en una refinería de petróleo. Se obtuvo un porcentaje de remoción significativo de materia orgánica (alrededor de 70%), considerando la complejidad del agua residual utilizada, además se logró más del 90% de remoción de fenoles en todo el periodo de operación del sistema.

2.4.1 Características de las membranas

Las membranas empleadas en este tipo de aplicaciones se sitúan entre los intervalos de micro y ultrafiltración, con un tamaño medio de poro entre 0.05 y 0.4 μm (Le Clech *et al.*, 2006); con el fin de separar el agua depurada del concentrado. Las membranas se pueden acoplar interna (sumergidas o integradas) o externamente al reactor, como se muestra en las figuras 2.4 y 2.5, respectivamente.

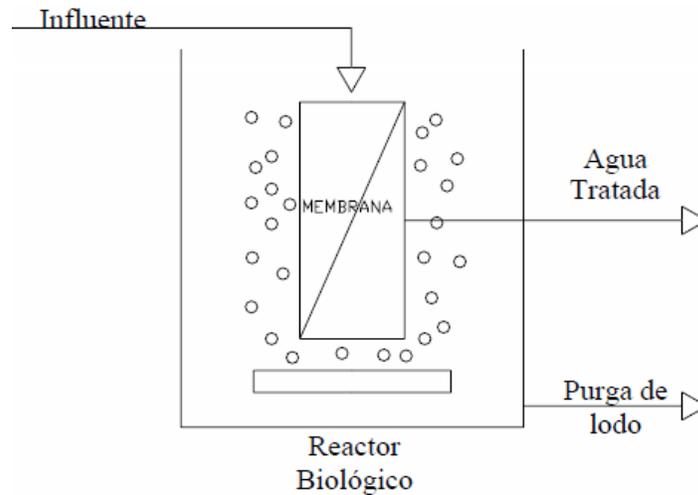


Figura 2.4 Reactor biológico con membrana sumergida

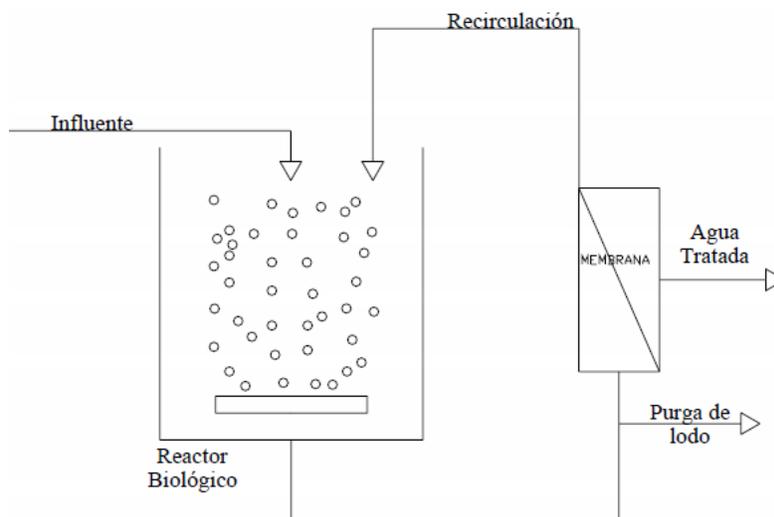


Figura 2.5 Reactor biológico con membrana externa

Los diseños con membranas sumergidas, al no tener que recircular grandes volúmenes de agua, consumen menos energía, se eliminan las necesidades de bombeo y se aprovecha la agitación mecánica de la aireación. Mientras que en los diseños de membranas externas, el contenido del reactor se bombea al módulo de membranas.

Existen seis configuraciones principales en los procesos de membrana: plana, fibra hueca, multitubular, tubo capilar, filtro de pliegue y espiral; siendo las

membranas planas y de fibra huecas, las más utilizadas en el tratamiento de aguas residuales.

La mayoría de los reportes analizados en la tabla 2.8 utilizan MBR con membrana sumergida fabricada de cerámica o fluoruro de polivinilideno (PVDF), principalmente. La configuración de la membrana más común es fibra hueca (figura 2.6).

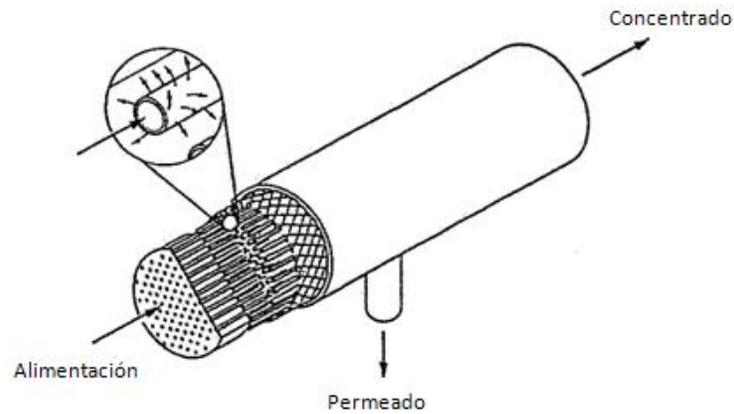


Figura 2.6 Membrana de fibra hueca

2.4.2 Esquemas de filtración

La filtración a través de la membrana puede ser de dos formas: filtración directa y filtración tangencial. Se considera filtración directa cuando no existe un flujo concentrado, mientras que en la filtración tangencial el concentrado fluye continuamente a través del módulo de membrana (Judd, 2006), como se puede apreciar en la figura 2.7.

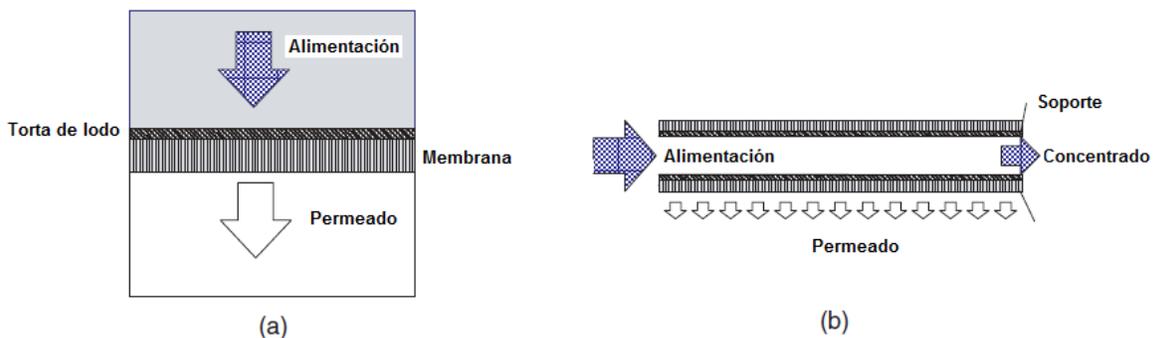


Figura 2.7 Filtración directa (a) y tangencial (b)

En la filtración directa los sólidos suspendidos y disueltos son transportados hacia la membrana lo que propicia la formación de una torta de lodo y por lo tanto la colmatación de la membrana. La formación de la torta de lodo en el caso de la filtración tangencial es menor, sin embargo el consumo de energía para bombeo en este modo de filtración encarece los costos de proceso (Judd, 2006).

2.4.3 Parámetros de operación

Los principales parámetros que se deben considerar en la operación de un sistema de membranas son: la presión transmembrana, el flux, la permeabilidad y la resistencia.

Presión transmembrana

La presión transmembrana es un gradiente de presión y se define como la fuerza empleada para hacer pasar el agua a través de la membrana. La presión transmembrana en un sistema que opera en la modalidad de flujo tangencial se determina con la siguiente expresión:

$$PTM_m = \frac{P_i + P_o}{2} - P_p \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

PTM_m = presión transmembrana media

P_i = presión en la entrada del módulo de membrana

P_o = presión a la salida del módulo de membrana

P_p = presión del permeado

Flux

El flux (J) se refiere a la tasa volumétrica de flujo o fluido que pasa a través de la membrana por unidad de área y por unidad de tiempo, también se le conoce como velocidad de filtración. El flux se relaciona directamente con la presión transmembrana (PTM); si se opera a flux constante, la PTM aumentará gradualmente debido al ensuciamiento de la membrana.

El flux a través de una membrana de ultrafiltración es definido por la ley de Darcy como:

$$J = k(\Delta P) \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde k es la constante de permeabilidad hidráulica de la membrana y ΔP es la presión transmembrana.

El concepto de flux crítico es ampliamente utilizado en la operación de los MBR. El flux crítico se refiere al flux por debajo del cual no hay aumento de la presión transmembrana con el tiempo operando a flux constante, sin embargo por encima de ese nivel, se observa ensuciamiento de la membrana (Field *et al.*, 1995)

Permeabilidad

La permeabilidad (K) se refiere a la facilidad con la que el agua fluye a través de la membrana y se representa como la razón de flux a cierta presión transmembrana, por lo tanto se expresa como m/s-kPa.

Este parámetro se encuentra en función del material de la membrana, la porosidad y espesor de la membrana y el tamaño de poro.

Resistencia

La resistencia se refiere a la oposición al flujo a través de la membrana y se expresa como sigue:

$$R = \frac{\Delta P}{\eta J} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde:

R= resistencia

ΔP = presión transmembrana

η = viscosidad del fluido

J= Flux

La resistencia está dada por varias componentes:

- La resistencia de la membrana
- La resistencia de la torta de lodos
- La resistencia que ofrece el sistema membrana-solución en la región interfacial

2.4.4 Ensuciamiento de la membrana

Uno de los principales inconvenientes del uso de biorreactores de membrana para el tratamiento de aguas residuales es la disminución de la eficiencia de filtración debido a la deposición de sólidos solubles y particulados no sólo en la superficie de la membrana sino también en el interior de sus poros (Vargas *et al.*, 2008).

Los principales factores que afectan el ensuciamiento de la membrana son (Le-Clech *et al.*, 2006a):

- Características de alimentación
- Características de la biomasa
- Condiciones de operación
- Características de la membrana

El ensuciamiento de la membrana es uno de los temas de actualidad para la investigación en el área de tratamiento de aguas residuales como se puede observar en la tabla 2.9. En el anexo III se muestra una tabla más detallada sobre los estudios sobre ensuciamiento de la membrana.

La mayoría de los estudios sobre el ensuciamiento de la membrana en los MBR se enfocan en la determinación de sustancias poliméricas extracelulares (polisacáridos y proteínas) y el seguimiento de la presión transmembrana. Así mismo, se han realizado algunas técnicas para visualizar el ensuciamiento irreversible de la membrana, entre las que destaca la microscopía electrónica de barrido láser utilizada por Wang *et al.* (2008), Le-Clech *et al.* (2006b) y Huang *et al.* (2008).

Tabla 2.9 Estudios sobre el ensuciamiento de la membrana

Tipo de agua residual	Variables estudiadas	Análisis a la membrana	Referencia
Sintética (municipal)	- Flux crítico	-	Cao <i>et al.</i> , 2005
Sintética	-	-Microscopía confocal de barrido láser -Microscopía electrónica de barrido	Le-Clech <i>et al.</i> , 2006b
Sintética	- PTM - SPE - Resistencia de la membrana	-	Chae <i>et al.</i> , 2006
Sintética	-SPE - PTM -Resistencia de la membrana	-	Metzger <i>et al.</i> , 2007
Industrial (refinería de petróleo)	-SPE - PTM	-Fotomicrografía	Viero <i>et al.</i> , 2008.
Municipal	- SPE - PTM - Tamaño de partícula	-Microscopía electrónica de barrido -Energía dispersiva de rayos X	Wang <i>et al.</i> , 2008
Sintética (4-clorofenol)	- PTM	-	Vargas <i>et al.</i> , 2008
Sintética	- SPE - PTM -Resistencia de la membrana	- Microscopía electrónica de barrido	Huang <i>et al.</i> , 2008
Sintética	- SPE - PTM -Resistencia de la membrana	-	Wu <i>et al.</i> , 2008
Municipal	- SPE - PTM	-	Wang <i>et al.</i> , 2010
Sintética (medicamentos)	- SPE - PTM -Tamaño de partícula	-	Delgado <i>et al.</i> , 2010

PTM: Presión transmembrana
SPE: Sustancias poliméricas extracelulares

2.4.5 Mecanismos y tipos de ensuciamiento

El ensuciamiento de la membrana se presenta debido a los siguientes mecanismos (Meng *et al.*, 2009):

1. Adsorción de solutos o coloides dentro o sobre la membrana.
2. Deposición de flóculos de lodo en la superficie de la membrana.
3. Formación de una capa de lodo en la superficie de la membrana.
4. Desprendimiento de las partículas de ensuciamiento debido a las fuerzas de corte.
5. Los cambios espaciales y temporales de la composición de las partículas de ensuciamiento durante la operación del sistema.

Por otra parte, el ensuciamiento puede ser clasificado en dos tipos: ensuciamiento reversible e irreversible (Drews, 2010). El primero se debe a la formación de una torta de lodo como resultado de la deposición externa de material (figura 2.8.a), mientras que el segundo se debe al incrustamiento de coloides y solutos en los poros de la membrana (figura 2.8.b).

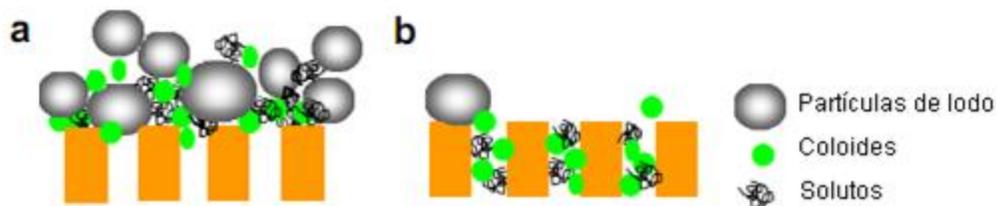


Figura 2.8 Tipos de ensuciamiento de la membrana (Meng *et al.*, 2009)

El ensuciamiento reversible se puede eliminar fácilmente utilizando limpieza física (ej. retrolavado con agua o aire). Por otro lado, para remover el ensuciamiento irreversible se requiere de limpieza química. En la figura 2.9 se muestra el proceso de ensuciamiento de la membrana, donde se puede observar que hay partículas que permanecen incrustadas en los poros de la membrana a pesar de la limpieza química.

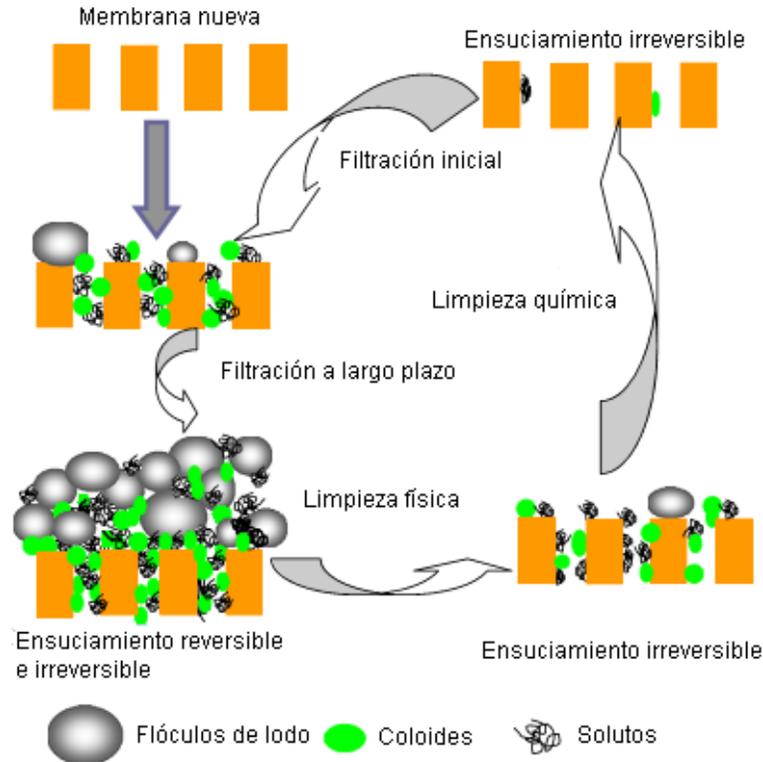


Figura 2.9 Proceso de ensuciamiento de la membrana (Meng *et al.*, 2009)

2.4.6 Sustancias poliméricas extracelulares (SPE)

La biomasa presente en un MBR está conformada por cantidades variables de partículas, coloides y fracciones disueltas, que pueden taponar la membrana. Inicialmente se pensaba que la concentración de SSTLM era el principal responsable del ensuciamiento, sin embargo en los últimos años muchas publicaciones reportan que las sustancias poliméricas extracelulares (SPE) tienen un papel fundamental en la formación de la capa de ensuciamiento en los sistemas de lodos activados (Le-Clech *et al.*, 2006a).

Las SPE son materiales insolubles de origen biológico que se utilizan para la construcción de agregados microbianos como las biopelículas y flóculos de lodos activados. Consisten en diferentes clases de macromoléculas como polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos, fosfolípidos, entre otros; que se producen por secreción activa, lisis celular o por la dispersión del material celular (Flemming *et al.*, 2001). Usualmente, se considera que las proteínas y los polisacáridos son las fracciones que contribuyen en mayor medida al ensuciamiento de la membrana.

Las SPE se pueden dividir en dos categorías: Las SPE que se encuentran ligadas a los flóculos y las SPE solubles. Cuando las SPE se encuentran en forma soluble reciben el nombre de productos microbianos solubles (PMS). En la figura 2.10 se muestra una representación simplificada de la definición de SPE y PMS.

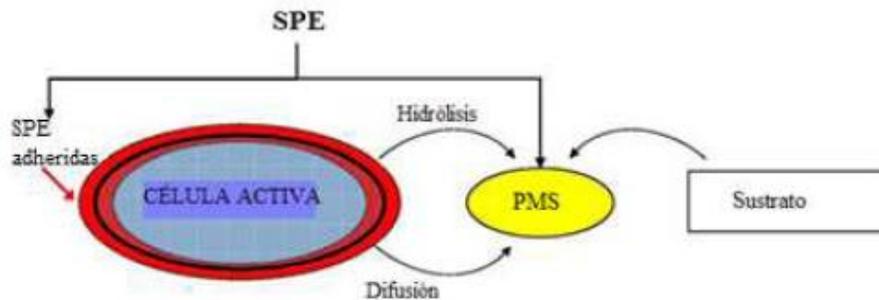


Figura 2.10 Representación de SPE y PMS (Le-Clech *et al.*, 2006a)

Los PMS son componentes celulares solubles que se liberan durante la lisis de la célula, la síntesis o son excretados por algún propósito (Laspidou *et al.*, 2002). Este tipo de compuestos se pueden subdividir en dos categorías: los productos asociados a la utilización del sustrato y los productos asociados a la biomasa.

No se ha llegado a un consenso en la comunidad científica sobre el tipo de SPE que provocan en mayor medida el ensuciamiento de la membrana. Las SPE enlazadas al flóculo tienen efectos principalmente sobre las características del lodo, tales como el índice volumétrico, la capacidad de floculación, hidrofobicidad, carga superficial y la viscosidad de los lodos, por lo tanto las SPE deben ser controladas con la finalidad de mitigar el ensuciamiento de forma eficiente (Meng *et al.*, 2009).

Por otro lado, los PMS son absorbidos en la superficie de la membrana y pueden llegar a bloquear los poros o formar una estructura gelatinosa que actúa como fuente de nutrientes para la formación de biopelículas y como barrera hidráulica al flujo de permeado (Rosenberg *et al.*, 2005). La concentración y composición de los PMS influye significativamente en el ensuciamiento de la membrana, además la presencia de PMS en los efluentes de los MBR pueden ocasionar problemas ambientales adicionales al ser descargados al ambiente, debido a que este tipo de compuestos pueden ser tóxicos o recalcitrantes (Meng *et al.*, 2009).

Las SPE se caracterizan de acuerdo a su concentración de proteínas y polisacáridos. Algunas de las técnicas para determinar los compuestos responsables del ensuciamiento irreversible de la membrana, se muestran en la tabla 2.10.

Tabla 2.10 Técnicas analíticas para determinar el material de ensuciamiento

Parámetro	Método	Referencia
Proteínas	Método de Lowry	Lowry <i>et al.</i> , 1951
	Método de Lowry modificado por Peterson	Peterson <i>et al.</i> , 1977
	Método de Lowry modificado por Frolund	Frolund <i>et al.</i> , 1996
	Método de Bradford	Bradford <i>et al.</i> , 1976
Polisacáridos	Método de Dubois (fenol-ácido sulfúrico)	Dubois <i>et al.</i> , 1956
	Método con antrona modificado	Raunkjer <i>et al.</i> , 1994

2.4.7 Control del ensuciamiento

Las principales estrategias utilizadas para el control del ensuciamiento de la membrana son (Judd, 2006):

- Utilizar un pretratamiento adecuado del agua de alimentación.
- Emplear técnicas de limpieza física o química apropiadas.
- Disminuir el flujo.
- Incrementar la aireación.
- Modificar química o bioquímicamente el licor mezclado.
- Adición de soportes para fijar la biomasa.

2.5 Transformación de compuestos presentes en el agua desflemada

El agua desflemada contiene contaminantes diversos que son utilizados por ciertos microorganismos para realizar sus funciones biológicas. Los cuatro contaminantes más importantes presentes en el agua desflemada son: sulfuros, nitrógeno amoniacal, fenoles e hidrocarburos. A continuación se describen las vías de transformación biológica de cada uno de los compuestos mencionados.

Sulfuros

La dinámica del azufre en el ambiente es relativamente compleja debido a que este elemento se encuentra en diferentes estados de oxidación, entre los principales podemos mencionar al azufre elemental, sulfuros y sulfatos. En la figura 2.11 se muestra el ciclo biológico del azufre.

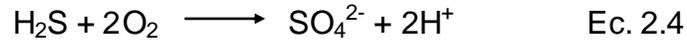


Figura 2.11 Ciclo del azufre (González, 2002)

El azufre está presente en el agua residual de varias formas. El petróleo regularmente contiene azufre elemental que puede formar sulfuro de hidrógeno (H_2S) que es un gas tóxico y corrosivo. El H_2S en disolución es altamente tóxico para la vida acuática en concentraciones muy bajas de 0.5 mg/L (Henshaw *et al.*, 2001).

La forma de sulfuro más importante es el H_2S , que existe en equilibrio con el bisulfuro (HS^-) y el sulfuro (S^{2-}) en solución acuosa, sin embargo se puede volatilizar a H_2S gas (Altas *et al.*, 2008). El sulfuro tiene una alta demanda de oxígeno de 2 mol O_2 /mol S^{2-} (Kobayashi *et al.*, 1982) lo que resulta en el abatimiento del oxígeno disuelto en los cuerpos de agua donde se descarga agua residual con alto contenido de sulfuros.

En las células el azufre se encuentra principalmente como mercaptano, formando parte de los aminoácidos azufrados. En la descomposición anaeróbica de la materia orgánica los grupos mercaptano se disocian mediante desulfuración para formar ácido sulfhídrico. Este ácido puede ser oxidado a sulfato por bacterias aerobias entre las que se encuentran el género *Thiobacillus*. Las reacciones de oxidación realizadas por especies aerobias en condiciones estándar son las siguientes (Brock & Madigan, 1991):



Nitrógeno amoniacal

El nitrógeno se puede encontrar en la naturaleza en diferentes formas: Nitrógeno atmosférico, nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal y nitrógeno oxidado (nitritos y nitratos). En la figura 2.12 se muestra un diagrama del ciclo del nitrógeno.

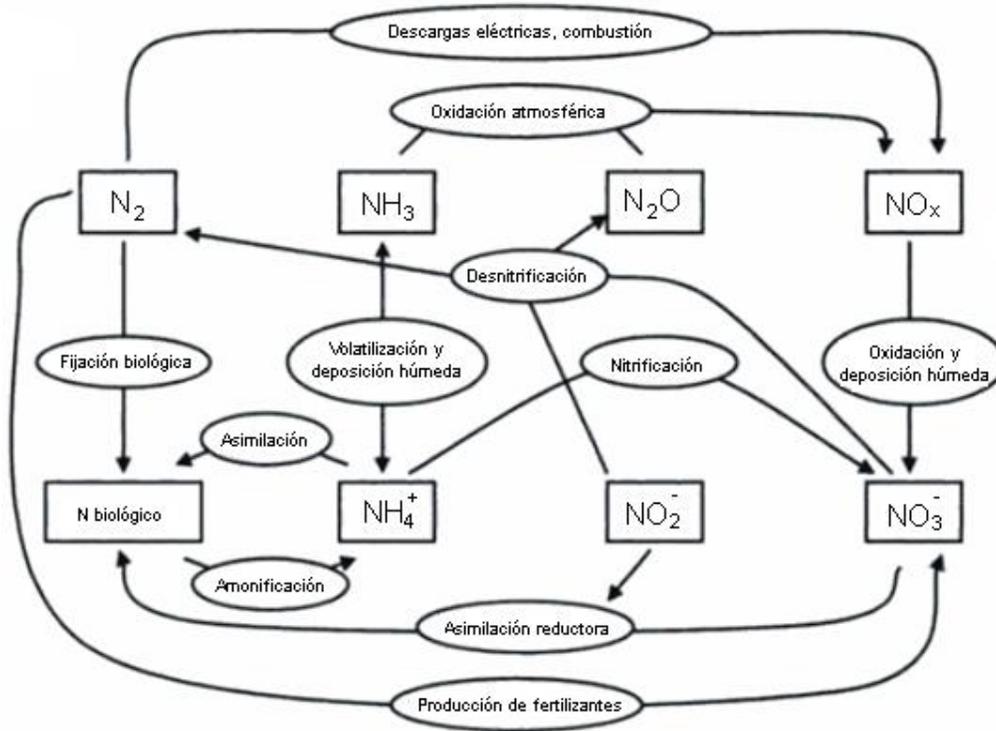
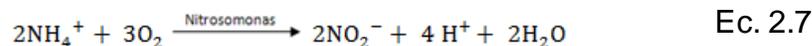


Figura 2.12 Ciclo del nitrógeno

El nitrógeno amoniacal presente en las aguas residuales puede causar graves problemas de deterioro en la calidad de los cuerpos de agua debido a que para la oxidación de este contaminante a nitritos y nitratos se requiere oxígeno, lo que provoca la disminución de los niveles de oxígeno disuelto, además en bajas concentraciones es tóxico para los peces (Fang *et al.*, 1993).

La oxidación biológica del nitrógeno amoniacal se realiza en dos pasos: la oxidación del nitrógeno amoniacal a nitrito y la oxidación de nitrito a nitrato. Las reacciones de nitrificación son las siguientes (Metcalf & Eddy, 2003):



Los métodos utilizados para remover el nitrógeno amoniacal incluyen sistemas biológicos, precipitación química, desorción, entre otros. En la mayoría de los casos, en la industria de la refinación del petróleo se utiliza la desorción en torres de agotamiento para eliminar el nitrógeno amoniacal del agua amarga, sin embargo, suele estar presente en el efluente de las torres, por lo que es necesario un tratamiento posterior para eliminar este contaminante.

Compuestos fenólicos

El fenol y sus derivados son contaminantes complejos, resistentes a la degradación debido a la estabilidad que presentan sus anillos aromáticos (Leahy *et al.*, 1990). Estos compuestos pueden tener efectos cancerígenos (Khan *et al.*, 2009) e incluso en bajas concentraciones pueden ser tóxicos para microorganismos y algunas especies acuáticas (Mamma *et al.*, 2004). Si se vierte como residuo industrial al ambiente en especial al agua resulta muy tóxico, se considera mortal para algunas especies acuáticas a una concentración relativamente baja de 1 mg/L (Brown *et al.*, 1967). Por lo tanto, la remoción de fenol y sus derivados de las aguas residuales es de interés evidente.

La degradación de compuestos fenólicos se puede llevar a cabo por procesos fisicoquímicos o biológicos. En muchos casos se prefiere la degradación biológica debido a que presenta costos más bajos en comparación con otras opciones de tratamiento y la posibilidad de obtener una mineralización completa de los compuestos (Wantanabe *et al.*, 1999; Kibret *et al.*, 2000). Además, los procesos biológicos se pueden aplicar a gran escala para remover este tipo de contaminantes (Barrios-Martínez *et al.*, 2006).

Los procesos biológicos bajo condiciones aerobias y anaerobias pueden degradar fenol en presencia de biomasa aclimatada a este sustrato (Eiroa *et al.*, 2008; Marañón *et al.*, 2008). Sin embargo se utilizan preferentemente los procesos aerobios debido a que la degradación anaerobia de este tipo de compuestos es menos frecuente y más lenta (Melo *et al.*, 2005).

La degradación de compuestos fenólicos mediante procesos biológicos es difícil debido a la toxicidad del fenol, incluso en concentraciones bajas (menos de 200 mg/L) los fenoles pueden causar la inhibición del crecimiento microbiano (Marrot, 2006). En varios estudios (Buitrón *et al.*, 1998; Lante *et al.*, 2000; Prieto *et al.*, 2002; Margesin *et al.*, 2005) se han aislado e identificado los microorganismos responsables de esta degradación entre los que destacan los pertenecientes al los géneros *Rhodococcus* y *Pseudomonas*, los cuales tienen un potencial de degradación alto.

Sin embargo, se ha visto que la aclimatación de los microorganismos a los compuestos fenólicos permite la producción de enzimas capaces de degradar de manera eficiente estos compuestos (Marrot *et al.*, 2008).

La degradación del fenol en sistemas aerobios se lleva a cabo por la vía del catecol. El fenol se hidroxila mediante la enzima mono-oxigenasa. Uno de los átomos de oxígeno del oxígeno molecular se incorpora a la molécula de fenol y el otro se reduce a agua, como se muestra en la figura 2.13.

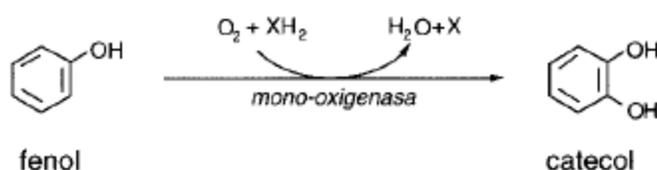


Figura 2.13 Hidroxilación del fenol para formar catecol (Schlegel, 1997)

En la ruptura del anillo aromático intervienen las enzimas dioxigenasas, incorporando oxígeno molecular. En la figura 2.14 se muestra la vía típica de degradación del fenol que ocurre vía derivados del catecol, que puede ser oxidado por vía orto para obtener muconato o vía meta donde se obtiene 2-hidroxi muconato semialdehído. Las especies de *Pseudomonas* mineralizan el fenol a través de la vía meta-oxidación (Barrios-Martinez *et al.*, 2006).

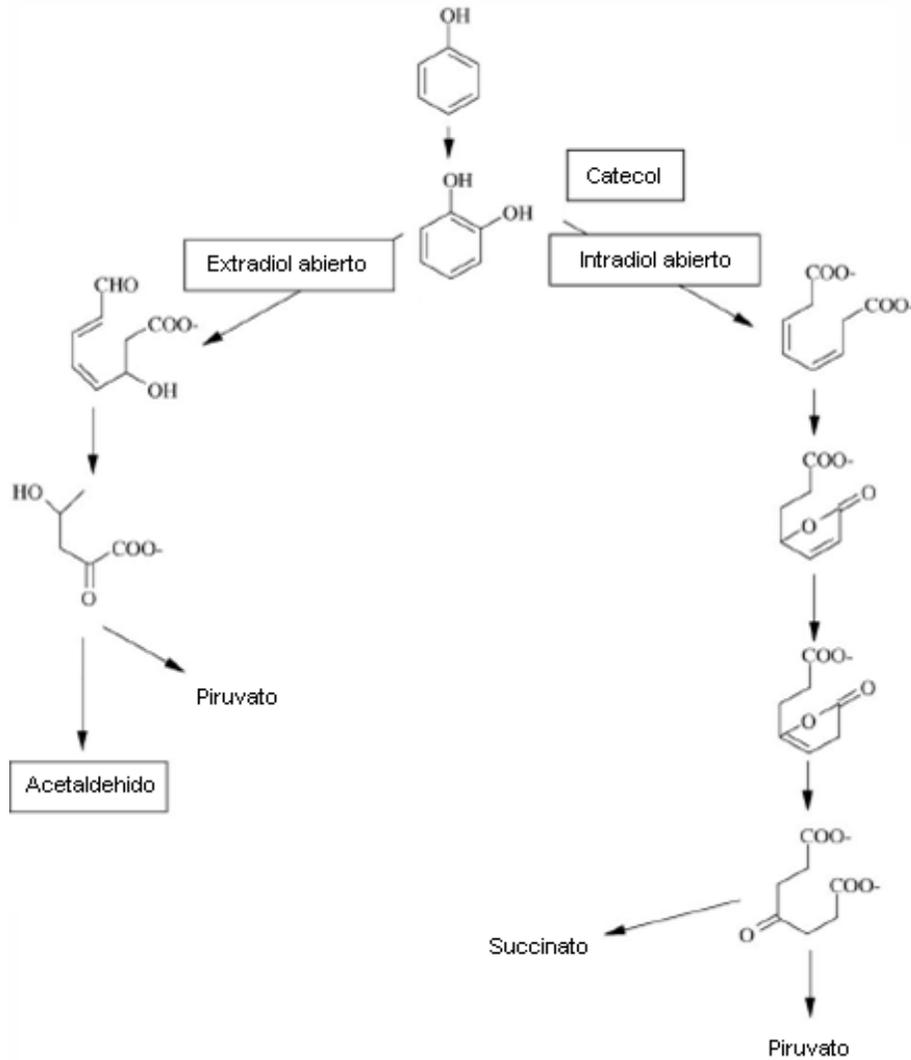


Figura 2.14 Degradación del fenol (Barrios-Martinez *et al.*, 2006)

Hidrocarburos

A pesar de que los hidrocarburos son compuestos químicamente estables pueden ser utilizados por los microorganismos como fuente energética. La degradación de los hidrocarburos, tanto alifáticos como aromáticos, ocurre por lo general en presencia de oxígeno.

La reacción de oxidación se caracteriza por la incorporación de oxígeno en la molécula orgánica. Las enzimas que intervienen en la oxigenación son las mono-oxigenasas si se incorpora un átomo de oxígeno y las dioxigenasas si se incorporan dos átomos de oxígeno.

Los hidrocarburos se pueden degradar por dos vías: catecol o protocatecuato. En la vía del catecol se degradan con una sola sustitución o se sustituyen en las posiciones 1 y 2 como se puede observar en la figura 2.15.

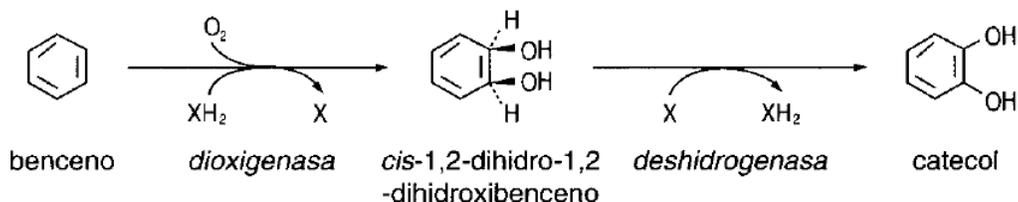


Figura 2.15 Oxigenación del anillo aromático (Schlegel, 1997)

En la vía del protocatecuato se degradan los anillos aromáticos con dos sustituciones en las posiciones 1,3 y 1,4. En todos los casos se introducen grupos hidroxilo en el anillo. En la figura 2.16 se muestra la rotura del anillo aromático hasta la degradación a succinato y acetyl-CoA.

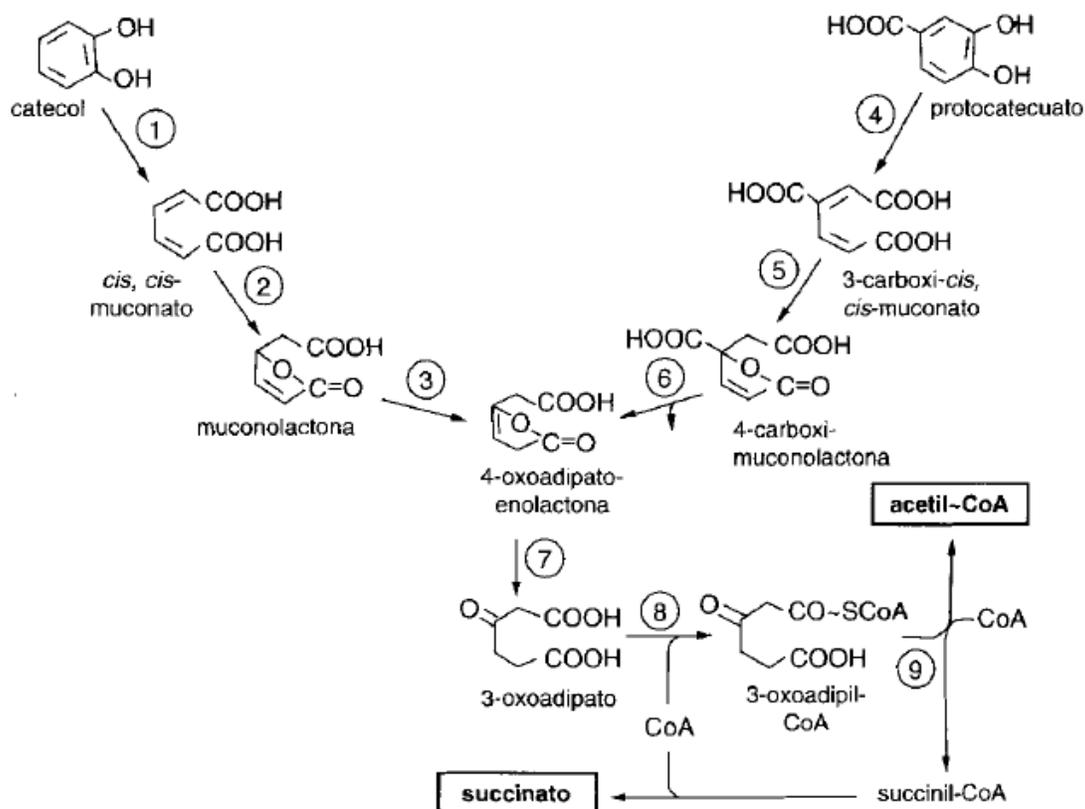


Figura 2.16 Ruptura del anillo aromático (Schlegel, 1997)

2.6 Crecimiento bacteriano

El crecimiento de un cultivo de bacterias en un reactor discontinuo está representado por cuatro fases: adaptación, exponencial, estacionaria y endógena, como se muestra en la figura 2.17.

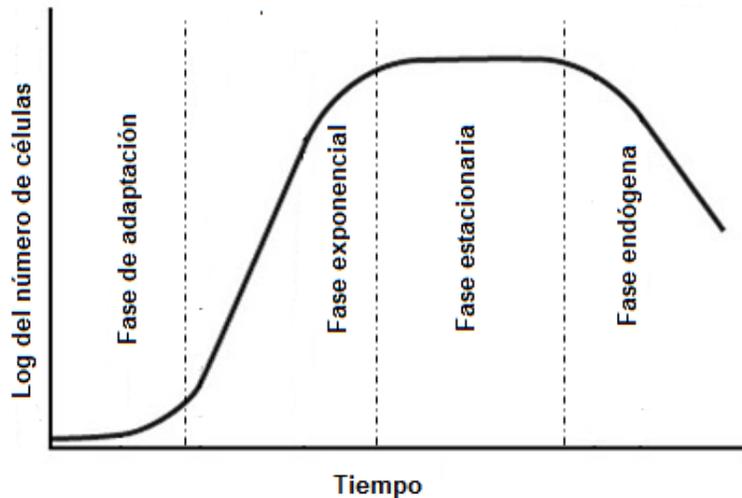


Figura 2.17 Curva de crecimiento

La fase de adaptación corresponde al tiempo que requieren los microorganismos para aclimatarse al nuevo medio de cultivo. Esta fase depende del cultivo previo y de las condiciones favorables en el nuevo cultivo. Si la fuente de energía y de carbono del nuevo cultivo son diferentes a las del cultivo previo, la adaptación a las nuevas condiciones implica la síntesis de enzimas (Schlegel, 1997).

En la fase de crecimiento exponencial las células se multiplican a su tasa máxima, ya que no existe limitación de sustrato o nutrientes. Esta fase se caracteriza por un tiempo de generación constante que es un parámetro específico para cada especie bacteriana y depende del medio.

La fase estacionaria se instaura cuando la concentración de la biomasa permanece relativamente constante debido a que el crecimiento se compensa con la muerte celular. La transición entre la fase exponencial a la estacionaria tiene lugar paulatinamente. Algunos factores que pueden hacer disminuir la tasa de crecimiento son: la disminución de sustrato, la presión parcial de oxígeno baja y la acumulación de productos metabólicos tóxicos.

En esta fase los microorganismos pueden utilizar materiales de reserva, descomponer parte de los ribosomas y sintetizar enzimas, por lo cual, siempre que las células puedan obtener energía necesaria las bacterias permanecen vivas por largo tiempo.

En la fase endógena el sustrato se ha agotado por lo cual ya no hay crecimiento y el cambio en la concentración de la biomasa se debe a la muerte de las células. Durante esta fase los nutrientes remanentes de las células lisadas se difunden para proporcionar alimento a los microorganismos vivos.

2.7 Cinética de crecimiento microbiano

La cinética de crecimiento microbiano está determinada por la oxidación del sustrato y la producción de biomasa. En el año de 1942, Monod propuso una ecuación que relaciona la tasa específica de crecimiento (μ) con el sustrato limitante (S). La ecuación propuesta por Monod es la siguiente:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad \text{Ec. 2.9}$$

En donde:

μ = Tasa específica de crecimiento, d^{-1}

μ_m = Tasa específica máxima de crecimiento, d^{-1}

S= Concentración de sustrato, mg/L

K_s = Coeficiente de saturación media de sustrato, mg/L

El coeficiente de saturación media de sustrato se refiere a la afinidad de los microorganismos por el sustrato, entre más pequeña sea K_s el sustrato es más asimilable por los microorganismos. El valor de K_s es igual a la concentración de sustrato donde la tasa específica máxima de crecimiento es la mitad de su valor, como se puede observar en la figura 2.18.

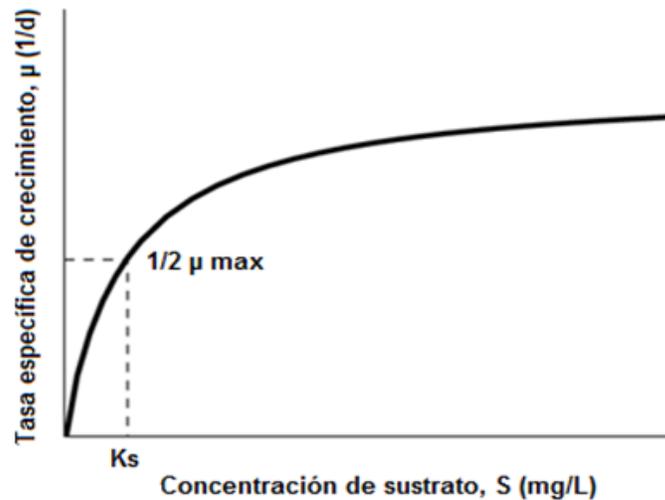


Figura 2.18 Representación gráfica del modelo de Monod

Para describir el crecimiento de la biomasa con respecto al consumo de sustrato se tiene la ecuación 2.10, donde Y es un coeficiente de crecimiento celular que es diferente para cada microorganismo y está definido como la relación entre la masa de células formadas (X) y el sustrato consumido (S) con respecto al tiempo.

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} \quad \text{Ec. 2.10}$$

La ecuación 2.10 también se puede escribir de la siguiente manera:

$$Y = \frac{X_f - X_i}{S_i - S_f} \quad \text{Ec. 2.11}$$

Cuando se tiene la máxima cantidad de microorganismos, se puede suponer que la concentración del sustrato es nula, por lo tanto se tiene la siguiente ecuación:

$$X_{\max} = Y S_i + X_i \quad \text{Ec. 2.12}$$

El crecimiento de los microorganismos se puede describir mediante la ecuación 2.13. El primer término se refiere al crecimiento de la biomasa y el segundo término corresponde a la tasa de decaimiento celular.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - k dX \quad \text{Ec. 2.13}$$

En donde:

μ = Tasa específica de crecimiento, d^{-1}

X = Concentración de biomasa, mg/L

k_d = Coeficiente de decaimiento endógeno, d^{-1}

Si se consideran las condiciones en que el término que corresponde al decaimiento endógeno es despreciable con respecto al crecimiento de la biomasa, se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad \text{Ec. 2.14}$$

Sustituyendo la ecuación 2.14 en la ecuación 2.10 se tiene:

$$\mu X = -Y \frac{dS}{dt} \quad \text{Ec. 2.15}$$

Para calcular la tasa específica de crecimiento, se despeja μ de la ecuación 2.15, y se obtiene la siguiente ecuación:

$$\mu = -\frac{Y \frac{dS}{dt}}{X} \quad \text{Ec. 2.16}$$

Para obtener los parámetros cinéticos se puede utilizar un método gráfico, mediante la linealización de Lineweaver-Burk, donde la pendiente es K_s/μ_m , el cero de abscisas es $-1/K_s$ y la ordenada en el origen es $1/\mu_m$, como ese muestra en la ecuación 2.17:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{k_s}{\mu_m} \frac{1}{S} + \frac{1}{\mu_m} \quad \text{Ec. 2.17}$$

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen las etapas experimentales del trabajo de investigación. En la figura 3.1 se muestra un esquema de la secuencia de actividades que comprende la metodología experimental.



Figura 3.1 Metodología experimental

3.1 Muestreo y caracterización

3.1.1 Análisis fisicoquímico

Se realizaron cuatro visitas a la refinería Ing. Antonio M. Amor y una a la refinería Francisco I. Madero para coleccionar agua desfleada necesaria para llevar a cabo la experimentación. El muestreo se realizó a la salida de una torre agotadora de aguas amargas y se mantuvo a una temperatura de 4 °C para su conservación.

Se realizó la caracterización fisicoquímica del agua desfleada de los cinco lotes recolectados, para lo cual se implementaron las técnicas analíticas que se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Técnicas analíticas

Parámetro	Método/Principio	Equipo	Referencia
pH	Potenciómetro	Potenciómetro Corning	NMX-AA-008-SCFI-2000
Temperatura	Directo	Termómetro de mercurio	NMX-AA-007-SCFI-2000
Conductividad	Conductímetro	Conductímetro Conductronic	NMX-AA-093-SCFI-2000
Turbiedad	Nefelométrico	Turbidímetro HANNA	NMX-AA-038-SCFI-2001
Grasas y aceites	Extracción	Equipo de extracción Soxhlet	NMX-AA-005-SCFI-2000
DQO	Oxidación ácido cromo-sulfúrico	Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20	NMX-AA-030-SCFI-2001
DBO ₅	Método winkler modificado por azida	Horno Felisa	NMX-AA-028-SCFI-2001
COD	Oxidación térmica	Analizador TOC-VCSN Shimadzu	Método US EPA 415.1
SST	Diferencia de peso, secado a 105°C	Balanza analítica OHAUS Horno Felisa	NMX-AA-034-SCFI-2001
SSV	Diferencia de peso, calcinación a 550°C	Balanza analítica OHAUS Mufla Barnstead 48000	NMX-AA-034-SCFI-2001
NTK	Kjeldahl	Digestor Büchi K-435 Depurador Büchi B-414 Destilador Büchi K-350	NMX-AA-026-SCFI-2001
Nitratos	Espectrofotocolorimétrico	Espectrofotómetro Varian 50 Scan UV-Visible	NMX-AA-079-SCFI-2001
Alcalinidad	Colorimétrico	---	NMX-AA-036-SCFI-2001
Sílice	Espectrofotocolorimétrico	Espectrofotómetro Varian 50 Scan UV-Visible	ASTM D859/88

Tabla 3.1 Técnicas analíticas

Parámetro	Método	Equipo	Referencia
Dureza	Colorimétrico	---	NMX-AA-072-2001
Cloruros	Colorimétrico	---	NMX-AA-073-2001
Sulfuros	Colorimétrico	---	NMX-AA-084-1982
Sulfatos	Espectrofotocolorimétrico	Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 20	NMX-AA-075-SCFI-1981
Fenoles totales	Espectrofotocolorimétrico	Espectrofotómetro Varian 50 Scan UV-Visible	NMX-AA-050-SCFI-2001

3.1.2 Análisis cromatográfico

El agua desfleada se analizó mediante cromatografía de líquidos (HPLC), con base en la técnica reportada por García *en prep.* (2012) para la determinación de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos.

Esta técnica consiste en utilizar una columna C18 en fase reversa para la separación de los compuestos orgánicos a 30 °C y un volumen de inyección de muestra de 50 µL. La fase móvil es una mezcla de ácido fosfórico 0.1 M (fase A) y acetonitrilo (fase B), con un flujo de 1 mL/min. Se inicia con un gradiente de 100% de la fase A y cambia a 50% de ácido fosfórico y 50% de acetonitrilo en 15 minutos. Después de 3 minutos, la composición de la fase móvil regresa a su valor inicial.

3.1.3 Bioensayos de toxicidad con semillas de *Lycopersicum esculentum*

Los bioensayos de toxicidad con semillas de *Lycopersicum esculentum* (jitomate) son una prueba estática de toxicidad aguda (168 horas de exposición) en la que se pueden evaluar los efectos fitotóxicos de compuestos puros o de mezclas complejas en el proceso de germinación de las semillas y en el desarrollo de las plántulas durante los primeros días de crecimiento.

En esta prueba se determina la inhibición en el crecimiento de la radícula y el hipocótilo, que constituyen indicadores subletales muy sensibles para la evaluación de efectos biológicos en vegetales. La evaluación de la elongación de la radícula y del hipocótilo, permite ponderar el efecto tóxico de compuestos

solubles presentes en niveles de concentración que no son suficientes para inhibir la germinación, pero que pueden retardar o inhibir completamente los procesos de crecimiento (Sobrero y Ronco, 2004).

Este ensayo puede ser aplicado para la evaluación de la toxicidad de compuestos puros solubles, de aguas superficiales, aguas residuales domésticas e industriales, además de lixiviados de suelos, sedimentos, lodos u otras matrices sólidas (Cheung *et al.*, 1989).

Se realizaron bioensayos con el agua desfleada y el agua tratada para evaluar el efecto de los contaminantes sobre el crecimiento de las semillas. Para conocer el efecto de diferentes concentraciones de contaminantes se realizaron diluciones del agua desfleada al 25%, 50%, 75% y 100%.

Se colocaron 10 semillas de *Lycopersicum esculentum* sobre una capa de algodón y una capa de papel filtro dentro de cajas de Petri, adicionándose 10 mL de la solución problema. Posteriormente, se colocaron en una caja cerrada a una temperatura de 20 ± 2 °C, durante 168 horas. Se prepararon 5 réplicas por cada dilución de agua desfleada.

Una vez transcurrido el tiempo establecido, se cuantificó el número de semillas germinadas y el largo del hipocótilo y la radícula.

Para calcular el índice de tolerancia definido por Baker *et al.*, 1994, se utilizó la ecuación 3.1.

$$IT = \frac{M_R}{M_T} \quad \text{Ec. 3.1}$$

En donde:

M_R = Media del largo radical de las plantas en contacto con el agua desfleada

M_T = Media del largo radical de las plantas testigo

Además, para determinar el efecto del agua desfleada sobre el desarrollo de las semillas de *Lycopersicum esculentum*, se llevó a cabo un análisis de varianza de un solo factor (concentración del agua desfleada).

3.2 Aclimatación de la biomasa

Debido a que el agua desflema es de difícil biodegradación, se realizó la aclimatación de los microorganismos en un reactor por lotes de 3 L, con la finalidad de tener un consorcio microbiano mixto adecuado para el tratamiento del agua desflema en el MBR.

La aclimatación de la biomasa se llevó a cabo por medio de la estrategia de eficiencias fijas (Buitrón *et al.*, 2004) que consiste en alimentar el reactor por lotes con agua desflema diluida adicionada con nutrientes necesarios para la reproducción de la biomasa. Se incrementó gradualmente la concentración del agua residual, hasta alcanzar una remoción de COD, DQO y fenoles de por lo menos 50%. El periodo concluía cuando la eficiencia de remoción de contaminantes permaneciera constante por al menos tres ciclos.

El reactor se inoculó con lodos activados de la planta de tratamiento de agua residual municipal “Cerro de la Estrella”, con una concentración de 6 gSST/L. Se añadió agua desflema diluida (25, 50, 75 y 100 %), una solución buffer de fosfatos para amortiguar el pH (solución A) y tres soluciones de nutrientes para el crecimiento adecuado de la biomasa (solución B, C y D), que se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Composición del medio mineral (Lazcano, 2003)

Solución	Unidades	Cantidad (g/L)
Solución A	Fosfato monobásico de potasio (KH_2PO_4)	0.85
	Fosfato dibásico de potasio (K_2HPO_4)	2.175
	Fosfato dibásico de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3.34
	Cloruro de amonio (NH_4Cl)	0.05
Solución B	Cloruro de calcio anhidro (CaCl_2)	0.275
Solución C	Sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.225
Solución D	Cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.0025

Diariamente se realizaron pruebas de demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico disuelto (COD) y fenoles totales hasta obtener la eficiencia de remoción deseada, después de lo cual se procedía a interrumpir la aireación para permitir la sedimentación de los lodos por aproximadamente una hora y remover el sobrenadante.

El reactor por lotes se operó bajo las condiciones que se describen a continuación:

- Se trabajó con un pH de 6.5 a 7.5, por lo cual fue necesario adicionar ácido fosfórico al agua desflemada.
- Se garantizó que el oxígeno disuelto fuera mayor de 2 mg/L.
- Se mantuvo el reactor en mezcla completa.

3.3 Dispositivo experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor biológico con membrana sumergida con un volumen efectivo de 5 L. Para el diseño del reactor MBR se utilizaron las ecuaciones que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Ecuaciones utilizadas para el diseño del reactor MBR

Variable	Ecuación	Descripción	Ec.
Gasto en el influente	$Q = \frac{V}{TRH}$	Q= Gasto en el influente, L/h V= Volumen del reactor, L TRH= Tiempo de residencia hidráulica, h	3.2
Área del reactor	$A = \pi r^2$	A= Área del reactor, m ² r= Radio del reactor, m	3.3
Altura útil	$H = \frac{V}{A}$	H=altura útil del reactor, m V= Volumen del reactor, L A= Área del reactor, m ²	3.4

Considerando utilizar un reactor a escala laboratorio, se construyó un sistema con un cilindro de acrílico de 6" de diámetro, cuyas dimensiones se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Dimensiones del reactor MBR

Parámetro	Valor	Unidad
Diámetro	15.24	cm
Altura útil	27.41	cm
Altura total	45	cm
Volumen útil	5	L
Volumen total	8.21	L

El módulo de ultrafiltración utilizado es una membrana de fibra hueca de ultrafiltración, fabricada de fluoruro de polivinilideno (PVDF), con un área efectiva de 0.04 m², como se observa en la figura 3.2.



Figura 3.2 Membrana de ultrafiltración (Jofur S.A.)

Las características técnicas y condiciones de uso de la membrana de ultrafiltración se presentan en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Características de la membrana (Jofur S.A.)

	Parámetro	Valor
Parámetros técnicos	Tamaño de poro	0.1 µm
	Diámetro de membrana (interno/externo)	0.7/1.3 mm
	Estructura del poro	Poros esponjosos
	Adhesivo	Epóxico
	Índice de densidad de lodo	≤ 2.5
Condiciones de uso	Método de filtración	Interna/externa
	Presión	0.01-0.05 Mpa
	Temperatura de operación	5-45 °C
	Rango de pH	2 - 11
	Rango de Flux	10-20 L/m ² -h
	Relación aire:agua recomendado	20:1 – 30:1
	Contenido de grasa	< 2 mg/L
	Concentración máxima de cloro residual	200 mg/L
Efecto de filtración	Sólidos suspendidos > 2 µm	100 %
	Microorganismos	99.999 %
	U. nefelométricas de turbiedad en el permeado	≤ 1 NTU

3.4 Pretratamiento del agua desflemada

Antes de utilizar el agua desflemada para la aclimatación de la biomasa y la operación en continuo del reactor en las dos etapas experimentales, se realizó una separación de las grasas por gravedad con el objetivo de minimizar la concentración de estos contaminantes en el proceso biológico, como se puede observar en la figura 3.3.



Figura 3.3 Separación por gravedad de grasas y aceites

Sin embargo, dicho tratamiento no fue suficiente para remover las grasas hasta valores aceptables en el influente del reactor, por lo que en la segunda etapa de la operación en continuo se realizó un pretratamiento al agua desflemada, que consiste en un sistema de coagulación-floculación-filtración. Este sistema permite remover las grasas tanto emulsificadas como no emulsificadas (Mijaylova *et al.*, 2002).

El proceso de coagulación-floculación se realizó en un reactor por lotes de 30 L de volumen efectivo con una propela acoplada a un motorreductor (figura 3.4a). Con base en la experiencia del tratamiento de aguas residuales aceitosas, el proveedor recomendó el uso de una sal polimerizada de clorhidratos de aluminio PACHB de la marca FLOERGER® que contiene 23-24% de alúmina y 8-9% de cloruros, para el proceso de coagulación y un polímero aniónico AN905VHM de la misma marca como floculante.



Figura 3.4 Pretratamiento del agua desflepada: a) coagulación-floculación y b) filtración

Se realizó una prueba de jarras para determinar la dosis de coagulante y floculante de acuerdo a las recomendaciones del proveedor, que se muestran en la tabla 3.6. En el anexo IV se detalla el procedimiento que se llevó a cabo para realizar la prueba de jarras.

Tabla 3.6 Condiciones de operación de la prueba de jarras

Parámetro	Velocidad (rpm)	Tiempo (s)
Mezcla rápida	150-200	5-10
Mezcla lenta	60-80	30-180

De acuerdo a los resultados obtenidos en la prueba de jarras, se dosificaron 5 mL de una solución al 0.1% de coagulante catiónico y 2.5 mL de una solución al 0.1% de polímero aniónico, por cada litro de agua desfleada. Las condiciones de operación (velocidad y tiempo) para el proceso de coagulación-floculación, son las mismas que se utilizaron en la prueba de jarras.

Después de la mezcla lenta se dejó reposar el agua por un tiempo de 15 min para permitir la formación de flóculos; posteriormente el agua se pasó por un filtro de arena (figura 3.4b), con el objetivo de retener los flóculos formados en el proceso de coagulación-floculación.

3.5 Inoculación y arranque del MBR en discontinuo

El reactor biológico de membrana se inoculó con biomasa previamente aclimatada y se inició el arranque en discontinuo para su estabilización hasta obtener una remoción estable de DQO, COD y fenoles, durante por lo menos tres días.

3.5.1 Perfiles de degradación

Una vez que se estabilizó el reactor se realizaron perfiles de degradación para entender la capacidad de los microorganismos para degradar los contaminantes y determinar el tiempo de residencia hidráulica necesario para la degradación.

Para realizar los perfiles de degradación se colocaron 5 L de agua desfleada adicionada con nutrientes en un reactor discontinuo con biomasa aclimatada. Cada hora se tomó una alícuota de aproximadamente 80 ml para realizar la determinación de los parámetros requeridos. El tiempo de reacción finaliza cuando se llega a la máxima remoción de COD y fenoles, que se consideran parámetros indicativos ya que su determinación es fácil y rápida.

3.5.2 Cinética de degradación

Con el objetivo de determinar las constantes cinéticas y si los contaminantes presentes en el agua desfleada ejercían algún tipo de inhibición sobre los microorganismos, se realizó una cinética de degradación utilizando agua residual al 25%, 50%, 75% y 100%.

De la misma forma que para los perfiles de degradación, se colocaron 5 L de agua desflemada adicionada con nutrientes en un reactor discontinuo con biomasa aclimatada. Durante la primera hora de reacción se tomaron alícuotas cada 15 minutos, posteriormente cada 30 minutos y finalmente cada hora. Se detuvo la reacción cuando se obtuvieron valores constantes de fenoles y COD.

3.6 Operación del MBR en continuo

En virtud de que el agua desflemada recolectada en las refinerías contenía una concentración alta de grasas y aceites que afectó negativamente la operación del MBR, la estrategia experimental para la operación del sistema en continuo se conformó por dos etapas:

- Etapa I: Operación en continuo sin pretratamiento.
- Etapa II: Operación en continuo con pretratamiento e instrumentación del sistema.

Con el objetivo de obtener la mayor cantidad de información se implementó una estrategia experimental que consistió en la variación del tiempo de residencia hidráulica (TRH). El gasto en el influente del reactor considerando el TRH para cada experimento propuesto, se muestra en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Gasto en el influente del reactor

Etapa	Experimento	TRH (h)	Q (L/h)	Q (mL/min)	Flux (L/m ² ·h)
I	1	12	0.42	6.94	10.42
	2	9	0.56	9.26	13.89
	3	6	0.83	13.89	20.83
II	4	6	0.83	13.89	20.83

Para analizar los choques de carga en el sistema, se disminuyó a la mitad el tiempo de residencia hidráulica al finalizar el periodo de operación de cada experimento.

El agua desflemada que se alimentó al reactor en las dos etapas de operación fue adicionada con una solución buffer de fosfatos y tres soluciones de nutrientes, cuya composición se encuentra en la tabla 3.2.

El dispositivo experimental utilizado en la primera etapa (Figura 3.5a) no contó con ningún tipo de instrumentación, sin embargo para la segunda etapa se utilizó un sistema con instrumentación y control de variables (presión transmembrana), como se muestra en la figura 3.5b.

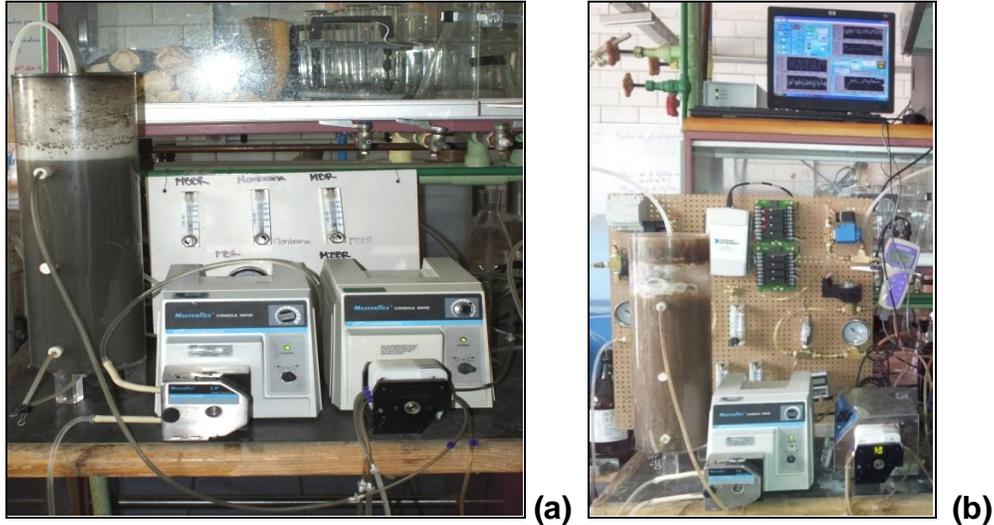


Figura 3.5 Imagen del dispositivo experimental para la primera (a) y segunda etapa (b)

La operación en continuo para la primera etapa consistió en alimentar el reactor con agua residual por medio de una bomba peristáltica con un gasto variable de 6.9 a 13.9 mL/min.

El agua tratada se succionó a través de la membrana de ultrafiltración por medio de una bomba peristáltica con un flujo de 6.9 a 13.9 mL/min. La presión transmembrana se registró por medio de un manómetro. Un diagrama del dispositivo experimental utilizado para la primera etapa se muestra en la figura 3.6.

1. Tanque de almacenamiento
2. Bomba peristáltica
3. Manómetro
4. Toma de aire
5. Rotámetro
6. Difusor de aire
7. Membrana de ultrafiltración

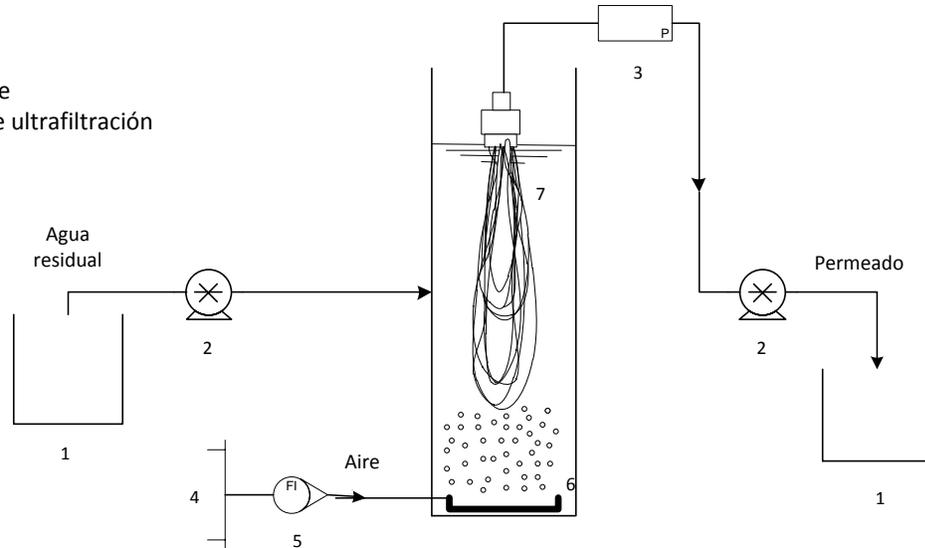


Figura 3.6 Diagrama del dispositivo experimental utilizado en la primera etapa

La operación del sistema para la segunda etapa consideró tres periodos: Permeado, retrolavado y relajación. El periodo de permeado, tuvo una duración de 24 horas, en el cual se mantuvo cerrada la válvula 3 y la válvula 4 abierta. El agua residual almacenada, se introdujo en el reactor por medio de la bomba peristáltica con un gasto de 13.9 mL/min. El agua tratada se succionó a través de la membrana de ultrafiltración por medio de una segunda bomba peristáltica, con un gasto de 13.9 mL/min.

Inmediatamente después del periodo de permeado, se cerraba la válvula 4 y se abría la válvula 3 para realizar el retrolavado con aire por un tiempo de 30 segundos. Al terminar el retrolavado se iniciaba el periodo de relajación por 10 segundos para posteriormente reiniciar el periodo de permeado.

La presión transmembrana se midió cada minuto mediante un transductor, conectado a una tarjeta de adquisición de datos de *National Instruments*. Un diagrama del dispositivo experimental utilizado para la segunda etapa se muestra en la figura 3.7.

1. Tanque de almacenamiento
2. Bomba peristáltica
3. Válvula solenoide para retrolavado
4. Válvula solenoide para permeado
5. Transductor
6. Manómetro
7. Toma de aire
8. Rotámetro
9. Difusor de aire
10. Membrana de ultrafiltración
11. Tarjeta de adquisición de datos
12. Computadora

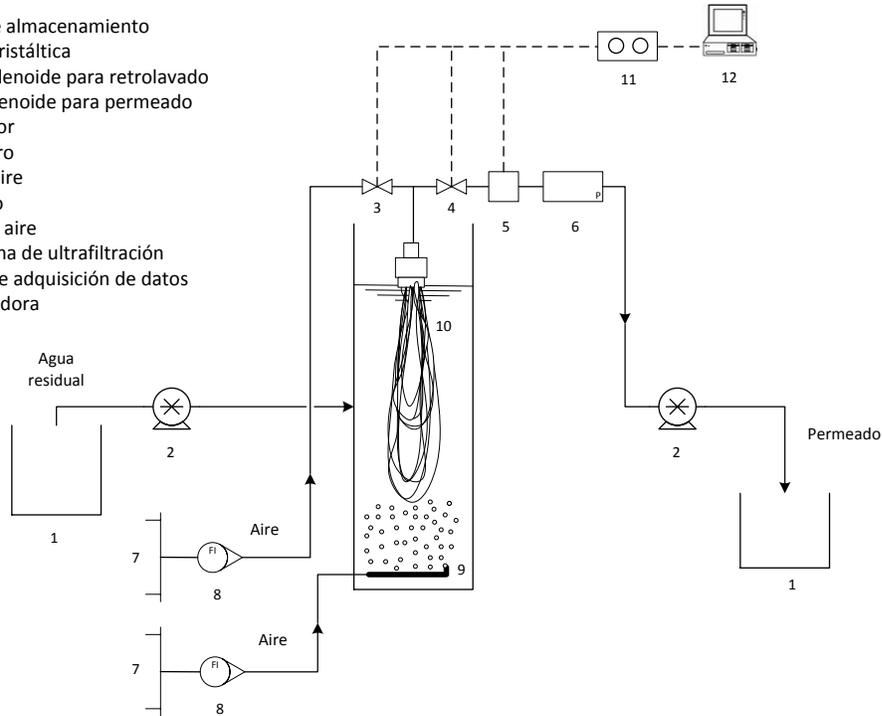


Figura 3.7 Diagrama del dispositivo experimental utilizado en la segunda etapa

3.7 Seguimiento del sistema

El seguimiento del sistema en continuo consistió en el análisis de contaminantes en el efluente del reactor, así como los parámetros importantes en el licor mezclado. En la tabla 3.8 se muestra el programa de seguimiento.

Tabla 3.8 Programa de seguimiento

Parámetro	Punto de muestreo	Periodo
DQO	E	Diario
COD	E	Diario
Fenoles	E	Diario
Sulfuros	E	3 veces por semana
Sulfatos	E	3 veces por semana
NTK	E	3 veces por semana
Nitratos	E	3 veces por semana

E: Efluente

Tabla 3.8 Programa de seguimiento

Parámetro	Punto de muestreo	Periodo
Dureza	E	3 veces por semana
Grasas y aceites	E	1 vez por semana
Proteínas	R	3 veces por semana
Polisacáridos	R	3 veces por semana
SSTLM	R	3 veces por semana
Oxígeno disuelto	R	Diario
pH	R	Diario

E: Efluente, R: Reactor

Para conocer el tipo de material de ensuciamiento de la membrana se determinaron las sustancias poliméricas extracelulares (SPE), tanto las solubles mejor conocidas como productos microbianos solubles (PMS), como las insolubles que se encuentran ligadas a los flóculos, las cuales se determinaron únicamente para la segunda etapa.

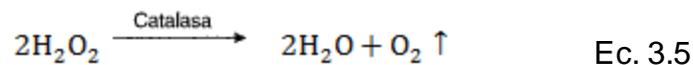
Las SPE solubles e insolubles se caracterizaron de acuerdo a la metodología propuesta por Le-Clech *et al.* (2006a), donde se determinan polisacáridos (de acuerdo a Lowry *et al.*, 1951) y proteínas (Fenol-Ácido sulfúrico de acuerdo con Dubois *et al.*, 1956) por medio de técnicas fotométricas. En el anexo V se muestra la descripción detallada de las técnicas utilizadas para la determinación de proteínas y polisacáridos.

Los PMS se determinaron en el permeado del MBR, sin embargo para cuantificar las SPE enlazadas a los flóculos fue necesario realizar un procedimiento de extracción que consiste en tomar una muestra de 50 ml de licor mezclado y centrifugar a 5,000 rpm durante 20 min. Se retira el sobrenadante y a la torta de lodo se adicionan 5 ml de NaOH (2N), después se centrifuga a 5,000 rpm durante 20 min. El sobrenadante se filtra sobre una membrana de 0.2 μm y se miden las proteínas y polisacáridos enlazados a los flóculos.

3.8 Pruebas de actividad biológica

La actividad biológica en el MBR se cuantificó mediante la prueba actividad de la catalasa, que se utiliza para comprobar la presencia de esta enzima que se encuentra en la mayoría de bacterias aerobias y facultativas (MacFaddin, 2003).

Para proteger a la célula contra daños causados por especies reactivas del oxígeno, esta enzima utiliza un mecanismo de transferencia de dos electrones para dividir el peróxido de hidrógeno en oxígeno molecular y agua, como se muestra en la Ec. 3.5.



La medición de la actividad de la catalasa se ha sugerido como un método para cuantificar el contenido de bacterias en aguas residuales de plantas de tratamiento (Hosetti *et al.*, 1988), debido a que dicha actividad se puede relacionar linealmente con el peso de las células presentes en el cultivo mixto (Guwy *et al.*, 1999). De esta forma, la medición de la actividad de la catalasa permite el estudio de los microorganismos viables en sistemas de lodos activados (Hosetti *et al.*, 1994).

Se realizaron tres pruebas de actividad de la catalasa al finalizar la segunda etapa de operación del reactor en continuo, con la finalidad de determinar las células viables presentes en el licor mezclado. Las pruebas de actividad biológica se desarrollaron en el sistema que se muestra en la figura 3.8, en el cual se cuantificó la producción de oxígeno, por medio del cambio en la presión en el manómetro. En el anexo VI se muestra la metodología utilizada para realizar dicha prueba.



Figura 3.8 Sistema para medición de la actividad de la catalasa

3.9 Análisis al sistema de membranas

Una vez finalizada la operación del sistema, se procedió a remover el módulo de membrana empleado y se almacenó a 4°C para su posterior análisis.

Con el propósito de observar el ensuciamiento de la membrana se llevó a cabo una técnica de visualización descrita por Wang *et al.* (2008), sobre una membrana nueva y una usada, utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB), modelo JEOL 5900-LV con microanálisis EDS, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM.

Se realizó la disección de las membranas para obtener las muestras requeridas para el análisis, para lo cual se cortaron en cuadrados de 1 cm y se fijaron con glutaraldehído al 2% durante 48 horas.

Posteriormente, los cuadrados de membrana se lavaron con buffer de fosfatos hasta eliminar cualquier residuo de glutaraldehído. A continuación, se procedió a realizar la deshidratación de las muestras mediante lavados sucesivos con diluciones de etanol (20%, 40% 60% y 100% de etanol absoluto). Finalmente, las muestras se recubrieron con película de oro para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el desarrollo del trabajo experimental y su análisis correspondiente.

4.1 Caracterización del agua desflemada

4.1.1 Análisis fisicoquímico

La caracterización del agua desflemada colectada se muestra en la tabla 4.1. Los primeros cuatro lotes se obtuvieron de la refinería Ing. Antonio M. Amor, mientras que el lote 5 se colectó en la refinería Francisco I. Madero.

Tabla 4.1 Caracterización fisicoquímica del agua desflemada

Parámetro	Lote de agua desflemada					Unidad
	AD 1	AD 2	AD 3	AD 4	AD 5	
pH	10	10	9	9	9	Unidad de pH
Temperatura	46	50	90	120	90	°C
Conductividad	382	250	526	292	481	μS/cm
DQO	1,431	334	572	528	572	mgO ₂ /L
DBO ₅	357	20	100	186	140	mgO ₂ /L
COT	418	139	437	465	309	mg/L
SST	48	45	76	68	120	mg/L
SSV	43	41	60	63	109	mg/L
NTK	364	146	211	118	50	mg/L
N-NH ₄	321	53	81	67	36	mg/L
N-orgánico	43	93	130	51	14	mg/L
Nitratos	<1	<1	<1	<1	<1	mg/L
Sulfuros	344	ND	28	8	ND	mg/L
Sulfatos	690	210	1,280	753	312	mg/L
Alcalinidad total	1,200	250	220	125	60	mg CaCO ₃ /L
Sílice	29	135	61	95	8	mg SiO ₂ /L
Cloruros	41	60	54	92	95	mg/L
Fenoles	180	60	210	190	80	mg/L
Turbiedad	557	51	12	50	205	NTU
Grasas y aceites	5,000	1,000	200	824	1,557	mg/L

ND: No detectable

Como se puede observar en la tabla anterior, el agua desflemada presenta variabilidad en la concentración de contaminantes, por ejemplo, sobresale la presencia de nitrógeno amoniacal a pesar de haber utilizado un proceso de desorción del agua amarga. Lo cual se debe al mal funcionamiento de la torre de agotamiento, por causas como: el taponamiento de los platos y la reducción de la presión.

Además, se pueden encontrar otros contaminantes en concentraciones elevadas como los compuestos fenólicos, la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT), por lo cual se considera un efluente de baja calidad que requiere de un tratamiento para la reducción de contaminantes antes de su reúso en la propia refinería o disposición en cuerpos de agua.

Por otra parte, la relación DBO/DQO es menor a 0.35, por lo que se considera un efluente difícilmente biodegradable, que contiene una parte no biodegradable o compuestos tóxicos (Mutamim *et al.*, 2012), por lo cual requiere de la aclimatación de la biomasa para lograr la degradación de los contaminantes en un reactor biológico (Metcalf & Eddy, 2003).

Otro parámetro importante es la presencia de hidrocarburos (medidos como grasas y aceites) en el agua desflemada, debido a que pueden causar interferencias en la actividad biológica de la superficie de los flóculos e inhibir el sistema, por lo que sería necesaria la implementación de un tratamiento para su reducción.

Las sales inorgánicas (sílice, cloruros y sulfatos) presentes en el agua desflemada no representan un problema para su reúso, debido a que se encuentran por debajo de la concentración indicada como límite para reúso del agua.

El pH del agua desflemada tiende a la basicidad por lo cual fue necesario añadir ácido fosfórico para neutralizarlo y permitir el crecimiento adecuado de los microorganismos.

4.1.2 Análisis cromatográfico

El análisis por cromatografía HPLC del agua desfleada del lote 4 muestra la presencia de compuestos fenólicos entre los minutos 10 y 20, así como ácidos carboxílicos en los primeros minutos del cromatograma, como se muestra en la figura 4.1. Suárez (2006), reporta la presencia de ácidos carboxílicos con tiempos de retención entre 2 y 7 minutos y compuestos fenólicos entre los minutos 10 y 25.

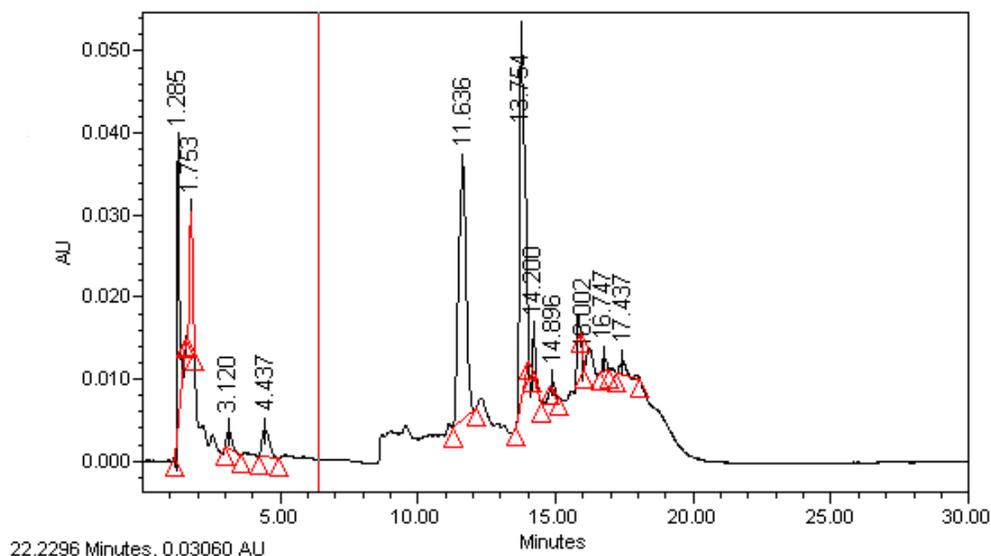


Figura 4.1 Cromatograma del agua desfleada proveniente de la refinería Francisco I. Madero

4.1.3 Bioensayos de toxicidad

Se realizaron análisis de toxicidad para el agua desfleada del lote 3, colectado en la refinería Ing. Antonio M. Amor y el lote 5 (agua desfleada decantada con una concentración de grasas y aceites de 150 mg/L), colectado en la refinería Francisco I. Madero.

Los resultados de los bioensayos de toxicidad para el agua desfleada de la refinería Ing. Antonio M. Amor, se muestran en la tabla y la figura 4.2, donde se puede observar que el largo del hipocótilo y la radícula disminuye al aumentar la concentración de agua desfleada.

Tabla 4.2 Largo de hipocótilo y radícula de *Lycopersicum esculentum* utilizando agua desflema de la refinera Ing. Antonio M. Amor

Agua desflema (%)	Largo de hipocótilo (cm)	Largo de radícula (cm)
0	5.5 ± 1.5	6 ± 3
25	3.75 ± 1.25	3.5 ± 1.5
50	3.35 ± 1.35	2.5 ± 1.5
75	2.6 ± 1.6	1.45 ± 0.95
100	2 ± 1.5	0.95 ± 0.65

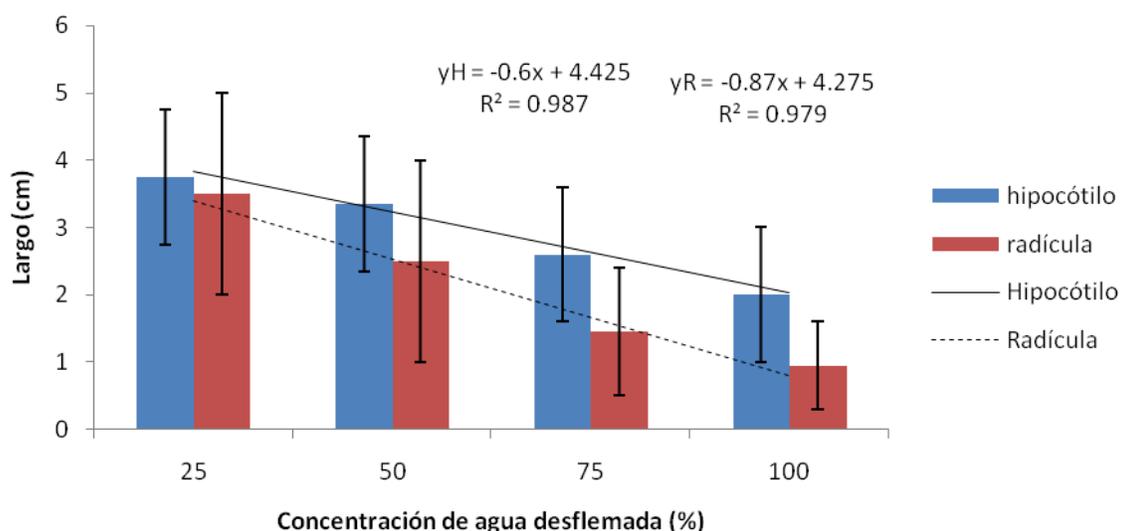


Figura 4.2 Largo de hipocótilo y radícula de *Lycopersicum esculentum* utilizando agua desflema de la refinera Ing. Antonio M. Amor

Asimismo, los resultados de las pruebas de toxicidad para el agua desflema de la refinera Francisco I. Madero se muestran en la tabla y la figura 4.3, donde al igual que en el caso anterior, disminuye el largo de hipocótilo y radícula al aumentar la concentración de agua desflema.

Tabla 4.3 Largo de hipocótilo y radícula de *Lycopersicum esculentum* utilizando agua desflema de la refinera Francisco I. Madero

Agua desflema (%)	Largo de hipocótilo (cm)	Largo de radícula (cm)
0	5.5 ± 1.5	6 ± 3
25	4.35 ± 1.65	4.25 ± 1.75
50	3.85 ± 1.65	3.15 ± 1.85
75	3.5 ± 1.5	2.7 ± 1.8
100	3 ± 1.3	1.35 ± 1.35

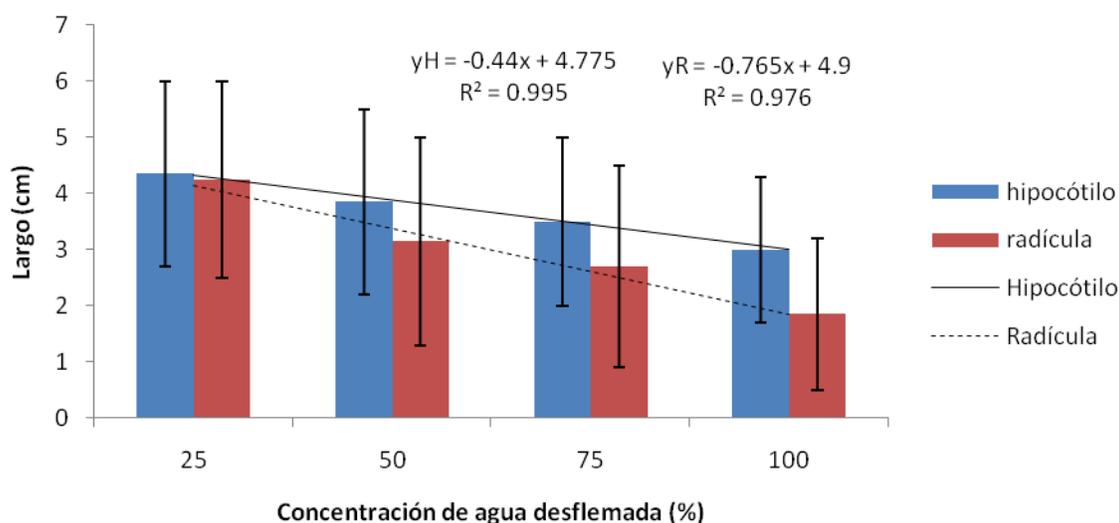


Figura 4.3 Largo de hipocótilo y radícula de *Lycopersicum esculentum* utilizando agua desflema de la refinera Francisco I. Madero

El análisis de varianza indicó que los contaminantes presentes en el agua desflema de ambas refineras presentan un efecto significativo ($\alpha = 0.01$) sobre el largo del hipocótilo y de la radícula de las plántulas de *Lycopersicum esculentum*, es decir, conforme va aumentando la concentración de agua desflema el desarrollo del hipocótilo y la radícula es afectado negativamente por la presencia de los contaminantes presentes en el agua, como también se puede observar en la figura 4.4.

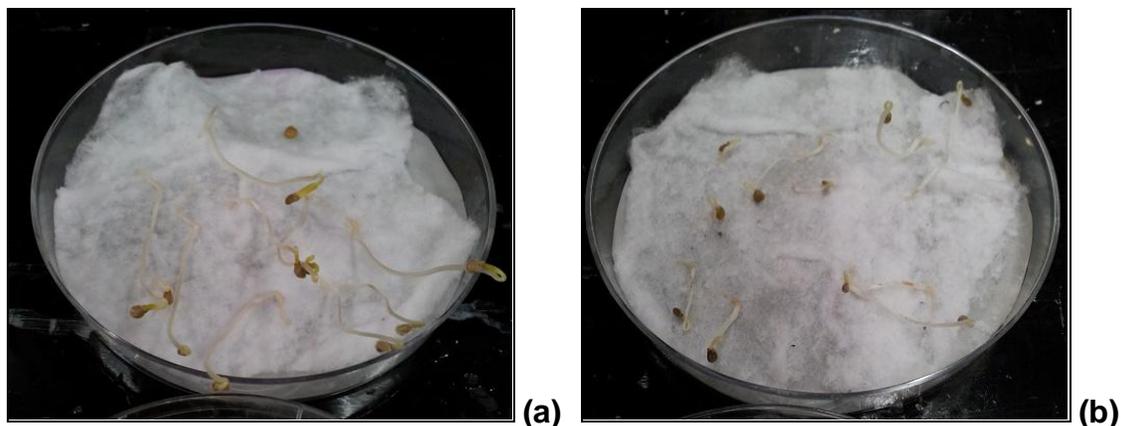


Figura 4.4 Bioensayos de toxicidad a 25% (a) y 100% (b) de agua desflema

En la tabla 4.4 se presenta el índice de tolerancia de las plántulas de *Lycopersicum esculentum* a diferentes concentraciones de agua desflema. Se observa que el índice de tolerancia de las semillas al agua desflema de la refinera Ing. Antonio M. Amor es menor al obtenido con el agua de la refinera Francisco I. Madero, lo que indica una mayor concentración de contaminantes en el agua desflema de la primera refinera.

Tabla 4.4 Índice de tolerancia de las semillas de *Lycopersicum esculentum* al agua desflema

Agua desflema (%)	Índice de tolerancia	
	R. Ing. Antonio M. Amor	R. Francisco I. Madero
25	58	71
50	42	53
75	24	45
100	16	31

De acuerdo a la caracterización del agua residual, el lote correspondiente a la refinera Ing. Antonio M. Amor contenía una mayor cantidad de fenoles totales e hidrocarburos (medidos como grasas y aceites), con respecto al agua desflema (después de la decantación) del lote 5 correspondiente a la refinera Francisco I. Madero, por lo cual es probable que la presencia de hidrocarburos de bajo peso molecular (menos de tres anillos) fuera la principal causa de la inhibición de la germinación y crecimiento de las plántulas (Pascale *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 2002).

4.2 Aclimatación de la biomasa

Se llevaron a cabo dos procesos de aclimatación de la biomasa, uno con agua desflema del lote 2, colectado en la refinería Ing. Antonio M. Amor (primera etapa) y otro con agua desflema del lote 5, colectado en la refinería Francisco I. Madero (segunda etapa).

En la figura 4.5 se muestra la remoción de materia orgánica (DQO y COD) y fenoles totales durante los ciclos de aclimatación para la primera etapa. Como se puede observar, al inicio del proceso se obtuvo una remoción baja de materia orgánica correspondiente al 30% de remoción en términos de DQO. Después de 20 días de aclimatación se alcanzó una remoción del 77% de DQO y 72% de COD, al utilizar agua desflema sin dilución. Además, se logró una remoción del 99.99% de los compuestos fenólicos en los cuatro periodos de aclimatación.

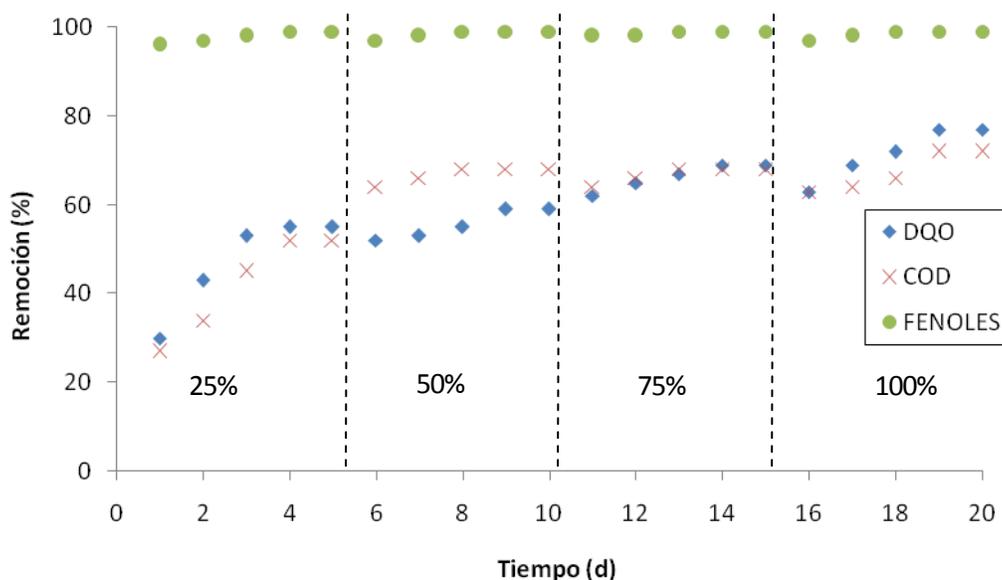


Figura 4.5 Remoción de contaminantes en el proceso de aclimatación de la primera etapa

De la misma forma, en la figura 4.6 se muestra la remoción de materia orgánica y fenoles durante los ciclos de aclimatación para la segunda etapa. Como se puede observar, en cada ciclo aumentó la remoción de materia orgánica hasta estabilizarse, alcanzando un 72% de remoción para DQO y COD. Además, se logró una remoción del 99.99% de los compuestos fenólicos en los cuatro periodos de aclimatación.

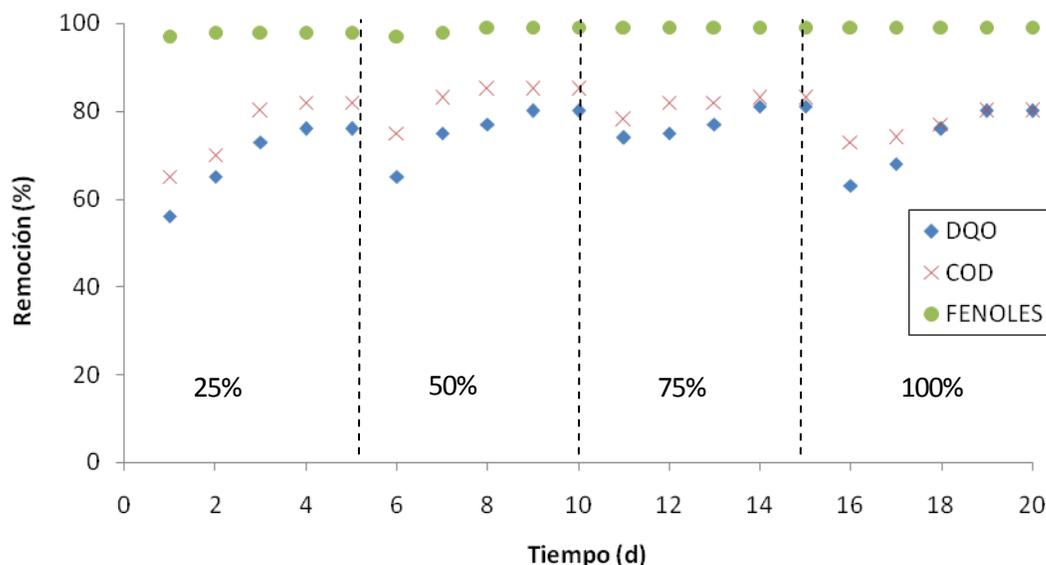


Figura 4.6 Remoción de contaminantes en el proceso de aclimatación de la segunda etapa

4.3 Inoculación y arranque del MBR

El reactor biológico de membrana se inoculó con lodos previamente aclimatados a la degradación de los contaminantes presentes en el agua desflema, con una concentración de 1,500 mg/L de sólidos suspendidos totales.

Para lograr la estabilización del MBR, se realizó el arranque del sistema en discontinuo con una duración de 11 días, considerando un tiempo de residencia hidráulica de 24 horas. El reactor se alimentó con agua desflema del lote 2 y 3, colectados en la refinería Ing. Antonio M. amor. El comportamiento del MBR discontinuo con respecto a la DQO, COD y fenoles se presenta en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Comportamiento del MBR en la etapa de arranque

Parámetro	Inicial	Final
DQO (mgO ₂ /L)	487 ± 84	119 ± 30
COD (mg/L)	144 ± 47	46 ± 26
Fenoles (mg/L)	45 ± 8	0.7 ± .0.4

Al inicio de la operación del reactor se obtuvo una remoción baja de COD de cerca del 60%, sin embargo la eficiencia de remoción aumentó hasta un 80%. El porcentaje de remoción de DQO y fenoles no presentó variaciones importantes en

los 11 días de operación y se mantuvo alrededor del 80% y 99.99%, respectivamente. La etapa de arranque finalizó una vez que se obtuvieron porcentajes de remoción constantes por al menos tres ciclos, indicando que se había logrado la estabilización del sistema, como se puede observar en la figura 4.7.

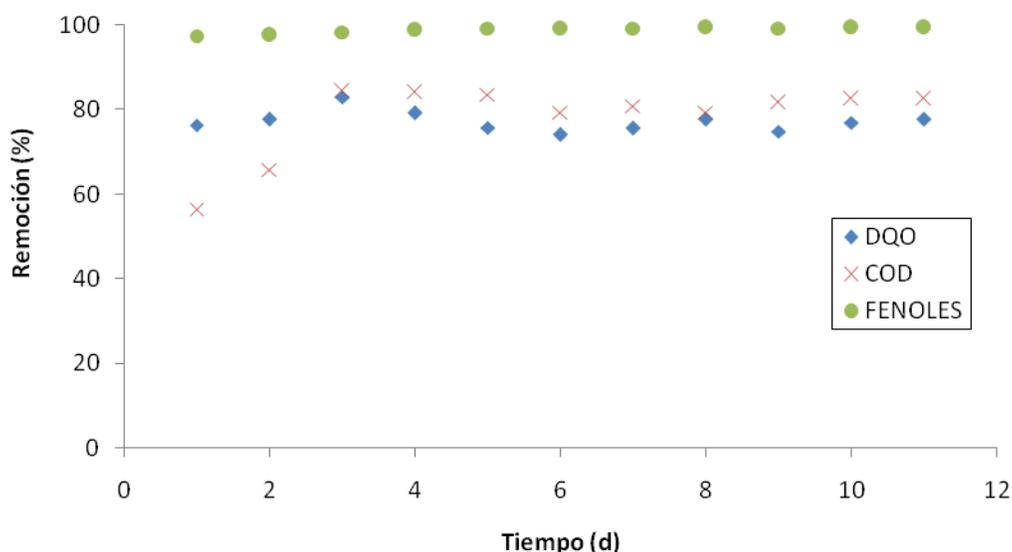


Figura 4.7 Remoción de contaminantes en la etapa de arranque del MBR

4.3.1 Perfiles de degradación

Una vez que se logró la estabilización del sistema se llevaron a cabo dos perfiles de degradación a bajas y altas concentraciones de sustrato, con la finalidad de obtener el tiempo de residencia hidráulica adecuado para la operación en continuo. Para el perfil a bajas concentraciones de sustrato (perfil 1) se utilizó agua desflema del lote dos, mientras que para el perfil de altas concentraciones de sustrato (perfil 2) se utilizó el lote tres.

Materia orgánica

La remoción máxima de DQO y COD en el primer perfil se alcanzó en las primeras 4 horas de reacción, donde se obtuvo una concentración final de 67 y 40 mg/L, respectivamente, como se muestra en la figura 4.8. Por otro lado, en el segundo perfil la eficiencia de remoción fue menor del 70% en los dos casos, obteniéndose una concentración final de 250 mgO₂/L de DQO y 120 mg/L de COD.

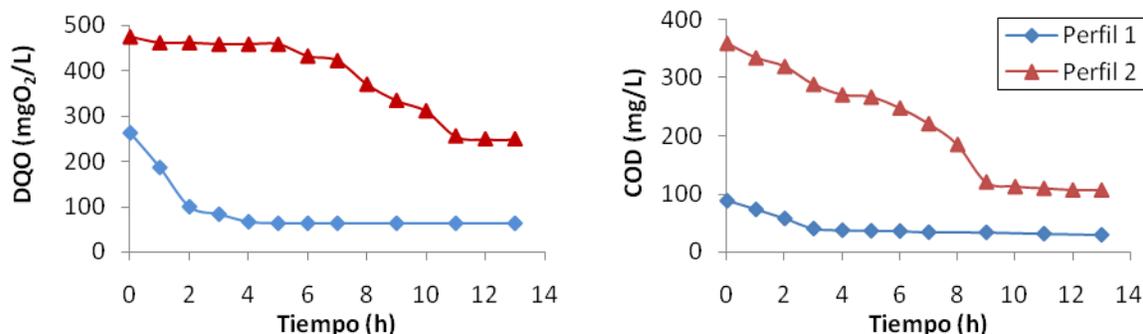


Figura 4.8 Perfiles de degradación de materia orgánica

La disminución de la eficiencia de remoción de materia orgánica en el segundo perfil se puede atribuir a la inhibición de la actividad microbiana por la presencia de compuestos recalcitrantes, por lo que la concentración de ambos parámetros disminuye lentamente.

Compuestos fenólicos

En la figura 4.9 se presenta el perfil de degradación de los compuestos fenólicos, donde se observa una eficiencia de remoción de 99.99% en ambos perfiles, obteniéndose una concentración final menor a 1 mg/L.

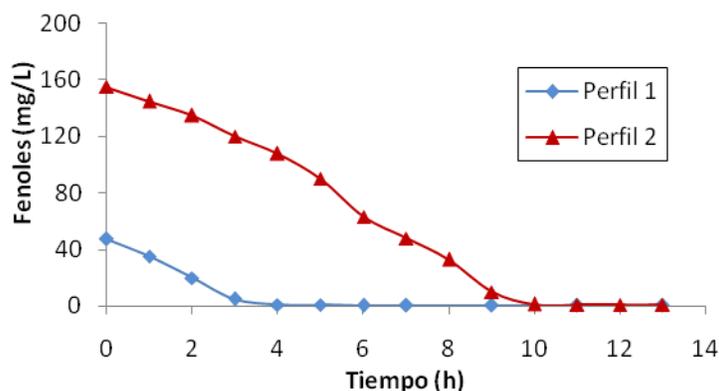


Figura 4.9 Perfil de degradación de fenoles

En el perfil con una concentración baja de fenoles (~40 mg/L) no se presenta inhibición, sin embargo en el perfil con una alta concentración (~160 mg/l) la curva indica la inhibición de los microorganismos. Es importante considerar que aunque se presentó inhibición en el segundo perfil, no impidió que la degradación tuviera lugar.

4.3.2 Cinética de degradación

Se realizó una cinética de degradación a diferentes concentraciones de agua desflema, con el objetivo de obtener los coeficientes cinéticos. Para realizar la cinética se utilizó agua desflema del lote 5 colectada en la refinería Francisco I. Madero.

En la figura 4.10 se muestran las curvas de degradación de DQO y fenoles, donde se puede observar que en la primera hora de reacción se removi6 el 99.99% del fenol en todos los casos, mientras que en este mismo periodo de tiempo se tuvo el mayor porcentaje de remoci6n de la DQO (~60%).

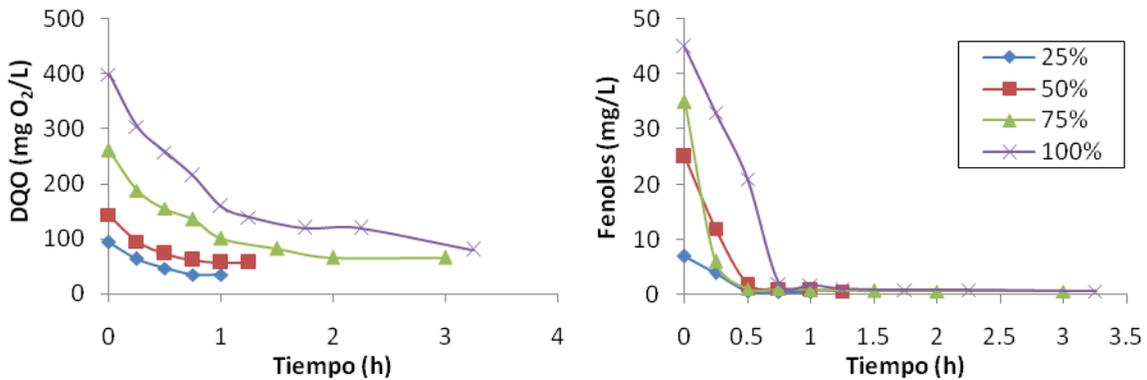


Figura 4.10 Curvas de degradaci6n de DQO y fenoles en la cin6tica de degradaci6n

Es importante destacar que se utilizaron los datos de DQO para determinar los coeficientes cin6ticos debido a que se trata de un agua real con una matriz compleja de contaminantes.

Para obtener los coeficientes cin6ticos se linealiz6 la ecuaci6n de Monod de acuerdo a la ecuaci6n 2.17 (Lineweaver-Burk), como se muestra en la figura 4.11.

Se determin6 la ordenada en el origen, que corresponde a la tasa m6xima espec6fica de crecimiento (μ_{max}) y la pendiente, que corresponde al coeficiente de saturaci6n de sustrato K_s dividido por μ_{max} . Los coeficientes cin6ticos obtenidos se muestran en la tabla 4.6.

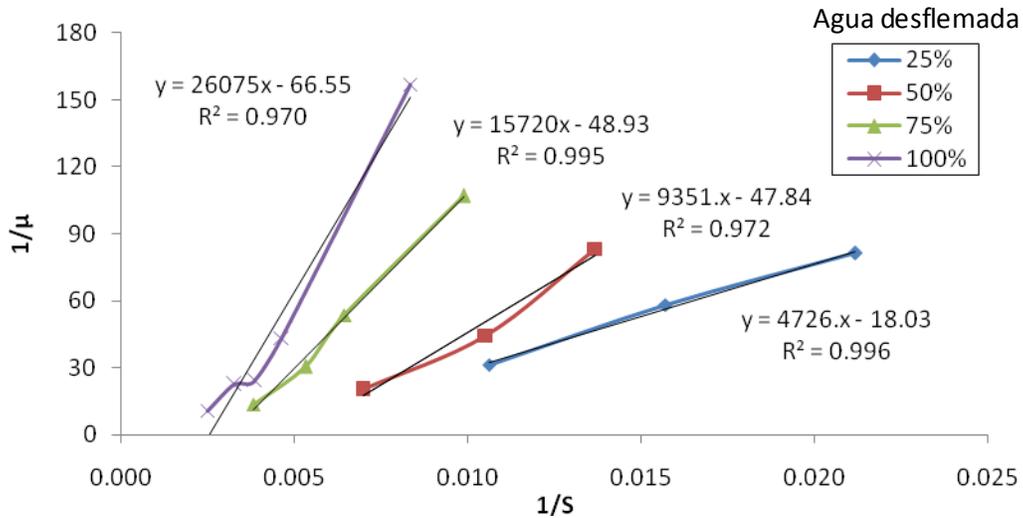


Figura 4.11 Linealización de la ecuación de Monod para la cinética de degradación

Tabla 4.6 Coeficientes cinéticos

S (mg/L)	μ_{max}	K_s
94	0.055	259.94
145	0.020	187.02
261	0.020	314.4
400	0.015	391.13

De acuerdo a los resultados obtenidos, la afinidad de los microorganismos al sustrato es baja, ya que los valores de K_s son superiores a la concentración de sustrato. En este sentido, se puede afirmar que a pesar de que los fenoles se remueven satisfactoriamente, hay compuestos presentes en el agua desfleada que los microorganismos no son capaces de degradar.

No se encontraron reportes de cinéticas de degradación de materia orgánica en aguas residuales de refinera, donde se obtengan los coeficientes cinéticos considerando la DQO como sustrato. Rancaño (2011), determinó los coeficientes cinéticos para la degradación de fenol en aguas de refinera y obtuvo que la cinética de Monod describe bien la degradación del fenol cuando se parte de concentraciones de este compuesto inferiores a 300 mg/L. Reportó valores de μ_{max} entre 0.016 y 0.1 h⁻¹ y de K_s entre 21 y 40 mg/L, para concentraciones entre 40 y 260 mg/L de fenol.

Debido a que se presentó inhibición de la actividad de los microorganismos, se recurrió a la aplicación del modelo de Haldane a los datos experimentales, sin embargo, este modelo no describió la cinética de crecimiento.

4.4 Operación en continuo

Después de la inoculación y estabilización del reactor por lotes, se inició la operación del reactor biológico de membrana en continuo, de acuerdo a la estrategia experimental descrita en el capítulo 3, que comprende dos etapas:

- Etapa I. Sin pretratamiento de grasas y aceites.
- Etapa II. Con pretratamiento de grasas y aceites.

En la primera etapa del trabajo experimental se utilizaron tres tiempos de residencia hidráulica (TRH): 12, 9 y 6 horas. Durante 15 días se llevó a cabo la operación del reactor con un TRH de 12 horas, utilizando agua desfleada del lote tres, colectada en la refinería Ing. Antonio M. Amor. Para los primeros 15 días de operación con un TRH de 9 horas, se utilizó el mismo lote de agua que en el experimento anterior, mientras que para los siguientes 15 días de operación con este TRH, se utilizó agua desfleada del lote cuatro, colectada en la misma refinería. Con respecto al TRH de 6 horas, para los primeros 15 días de operación se utilizó agua desfleada del lote cuatro, mientras que para los siguientes días de operación se utilizó agua desfleada del lote cinco, colectada en la refinería Francisco I. Madero.

Para la segunda etapa de la operación en continuo se utilizó agua desfleada del lote 5, colectada en la refinería Francisco I. Madero. En esta etapa se consideró un tiempo de residencia hidráulica de 6 horas, durante 15 días de operación.

El agua desfleada utilizada en la segunda etapa recibió un pretratamiento que consistió en un proceso de coagulación-floculación-filtración para reducir su contenido de grasas y aceites. En la tabla 4.7 se presentan las características del agua desfleada después del pretratamiento fisicoquímico, donde se puede observar que con la remoción de grasas y aceites disminuyó cerca de la mitad la DQO y el COD.

Tabla 4.7 Características del agua desfleada después del pretratamiento

Parámetro	Inicial	Pretratamiento fisicoquímico	Remoción (%)
DQO (mgO ₂ /L)	653	363	44
COD (mg/L)	316	161	49
Fenoles (mg/L)	80	63	21
Grasas y aceites (mg/L)	1,557	66	95

El porcentaje de remoción de materia orgánica (en términos de DQO y COD) y compuestos fenólicos durante las dos etapas de operación del reactor se muestra en la figura 4.12.

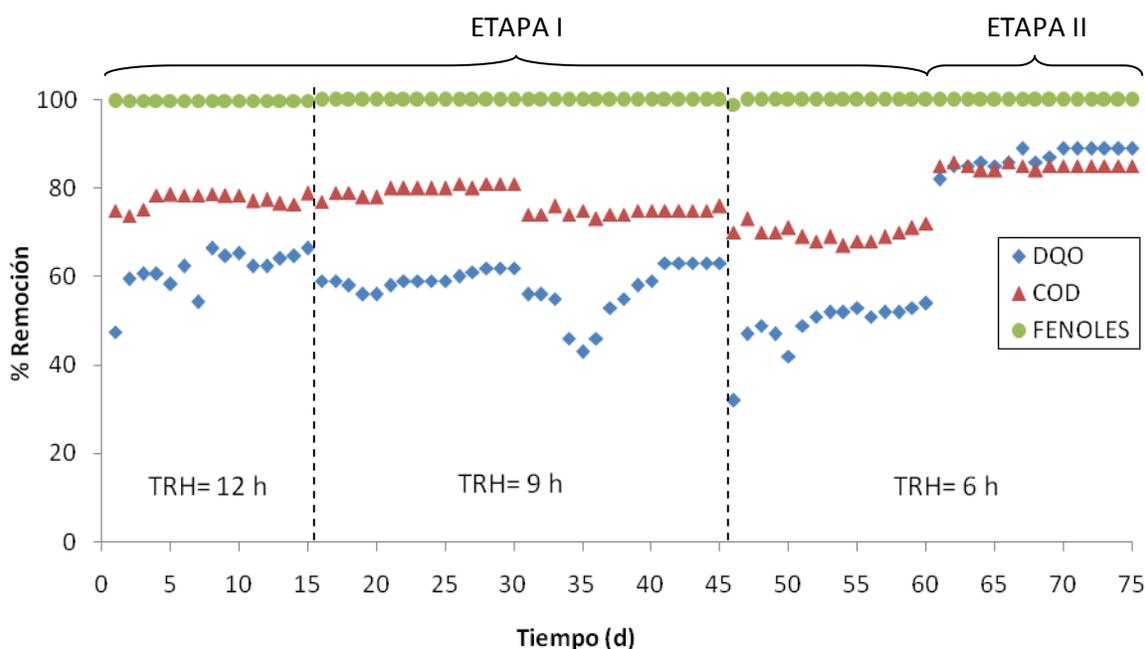


Figura 4.12 Remoción de fenoles y materia orgánica en el MBR

La degradación de los compuestos fenólicos no se vio afectada por la desestabilización del reactor entre los días 31 y 60, ya que se registró una remoción del 99.99% en los 75 días de operación del reactor, independientemente del TRH utilizado.

Por otro lado, la eficiencia de remoción de la materia orgánica se vio afectada por la desestabilización del reactor. El día 31 se inició la alimentación con agua del lote 4, que contenía una mayor concentración de grasas y aceites que el lote 3 con

el que se alimentó los primeros 30 días de operación. El porcentaje de remoción de DQO disminuyó hasta 43% el día 35 y posteriormente aumentó hasta estabilizarse en 63%. Sin embargo cuando se modificó el TRH a 6 horas, la eficiencia de remoción de materia orgánica disminuyó otra vez en el día 46 y se logró estabilizar pero con una remoción de apenas el 50%. Por otro lado, la concentración de COD se mantuvo constante, sin embargo disminuyó la eficiencia de remoción hasta el 70% cuando se inició la alimentación del reactor con el lote 4.

El porcentaje de remoción de contaminantes en la segunda etapa alcanzó valores del 86% para el COD y 89% para la DQO, lo cual se atribuye a que el pretratamiento fisicoquímico del agua desflemada mediante el sistema de coagulación-floculación-filtración, logró la remoción de hidrocarburos presentes en el agua desflemada, medidos como grasas y aceites, por lo que permitió un mejor desempeño del MBR.

Los resultados de la remoción de contaminantes en el MBR similares a los porcentajes de remoción obtenidos en estudios realizados con aguas residuales de refinería: Viero *et al.* (2008), obtuvieron remociones del 41 al 79% de DQO, del 41 al 87% de COD y del 98% de fenoles totales en un MBR a escala laboratorio; mientras que Galil *et al.* (2007), reportan una remoción del 56% de DQO y 60% de COD en un MBR a escala piloto.

4.4.1 Remoción de materia orgánica

Como se puede observar en la figura 4.13, en la primera etapa la DQO en el agua tratada para un TRH de 12 y 9 horas fue de 247 ± 54 mgO₂/L, alcanzando un valor mínimo de 192 mgO₂/L. Sin embargo en el experimento con un TRH de 6 horas la DQO aumentó a 301 ± 56 mgO₂/L, lo cual se atribuye a la desestabilización del reactor por la presencia de grasas y aceites en el agua desflemada.

Por otro lado, en la segunda etapa del tratamiento mejoró la remoción de materia orgánica con respecto a la primera etapa, obteniendo un efluente con una DQO de 27 ± 6 mgO₂/L.

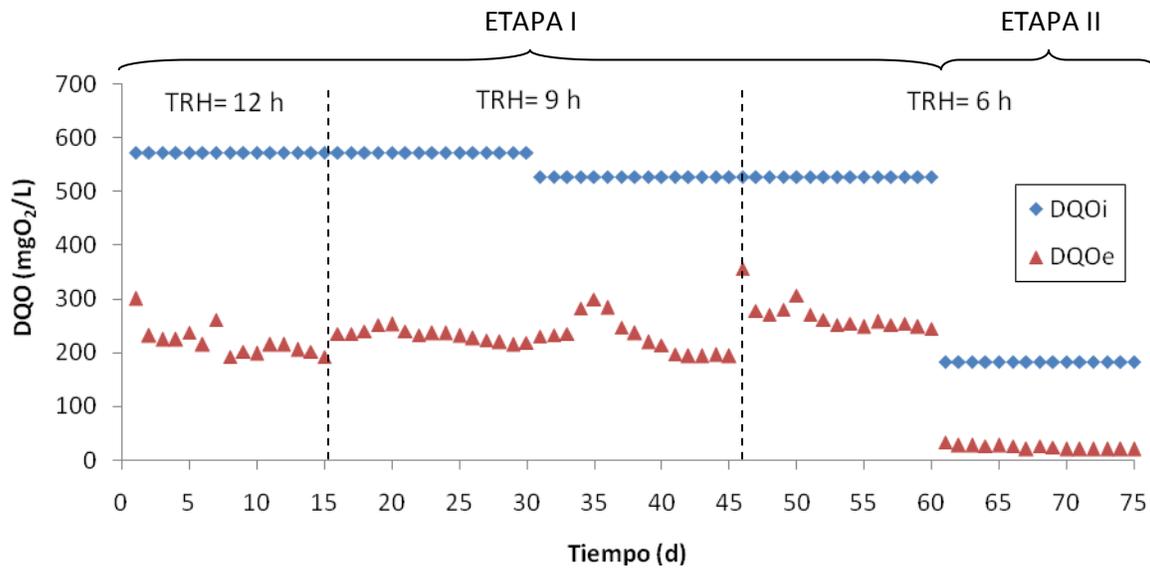


Figura 4.13 DQO en el influente y efluente del MBR

La concentración de COD en el agua tratada de la primera etapa disminuyó ligeramente en los primeros 30 días de operación hasta alcanzar un valor de 83 mg/L, pero a partir del día 31 aumentó constantemente hasta 115 mg/L en el día 60. Para la segunda etapa de tratamiento, se obtuvo una concentración de COD en el efluente del reactor menor a 25 mg/L, como se muestra en la figura 4.14.

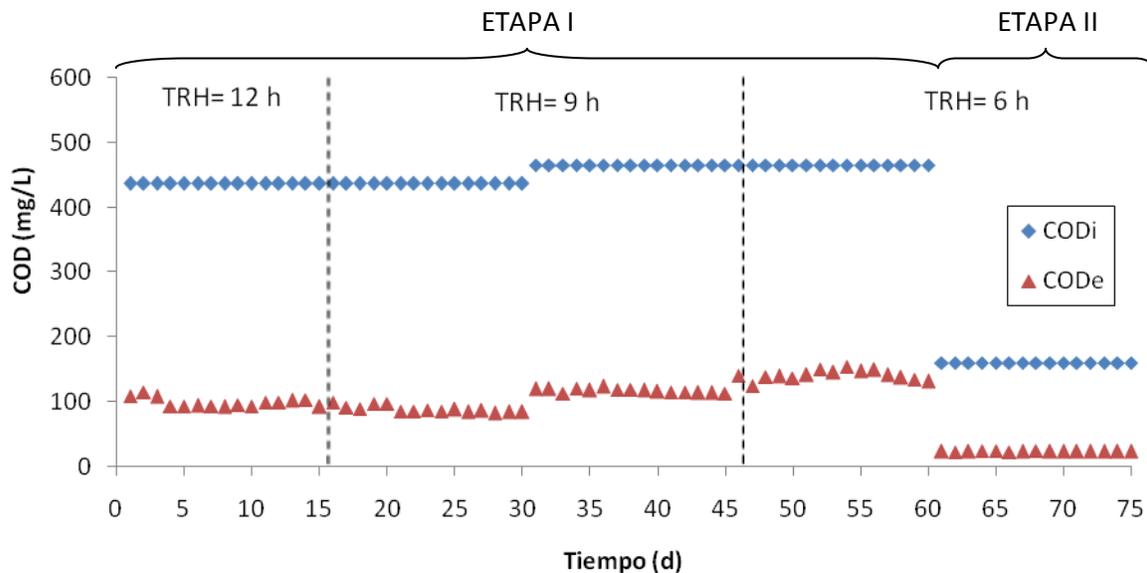


Figura 4.14 COD en el influente y efluente del MBR

4.4.2 Remoción de compuestos fenólicos

Con respecto a los compuestos fenólicos, el agua tratada presentó una concentración de 0.4 ± 0.2 mg/L en las dos etapas de operación, con excepción de algunos puntos al inicio de cada experimento que no superaron los 2 mg/L, como se aprecia en la figura 4.15.

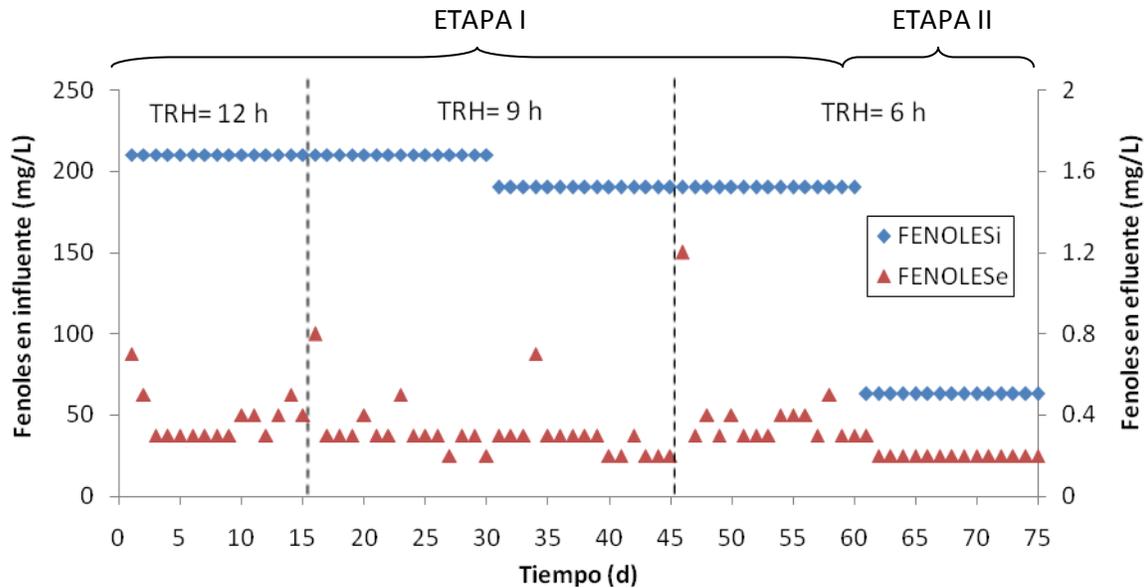


Figura 4.15 Fenoles en el influente y efluente del MBR

En la figura 4.16 se muestra un análisis cromatográfico del agua tratada donde ya no se observan los compuestos fenólicos, que deberían aparecer entre los minutos 15 y 25, sin embargo se tienen picos en los primeros cinco minutos que indican la presencia de ácidos carboxílicos que son producto de la degradación de compuestos fenólicos e hidrocarburos.

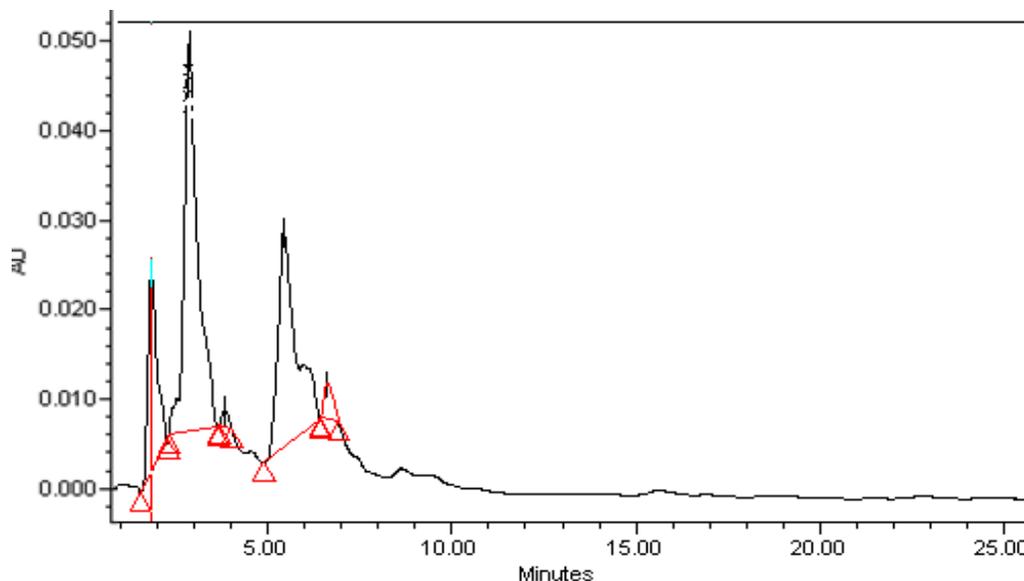


Figura 4.16 Cromatograma de una muestra de agua tratada

4.4.3 Comportamiento de las especies de nitrógeno

Como se muestra en la figura 4.17, la concentración de nitrógeno amoniacal en el agua tratada tuvo fluctuaciones en los primeros 25 días de operación y posteriormente se estabilizó. Se observa una disminución a la mitad con respecto a la concentración de nitrógeno amoniacal en el influente en los primeros diez días de operación, lo se atribuye a que la biomasa se encontraba en la fase de crecimiento exponencial y es probable que utilizaran el ion amonio para sintetizar material celular. Sin embargo, en los días siguientes se observa un aumento en la concentración de nitrógeno amoniacal, que puede ser el resultado de la degradación de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno en su estructura molecular (Metcalf & Eddy, 2003).

Entre los días 30 y 60 prácticamente no se observan cambios en la concentración de nitrógeno amoniacal, que probablemente se deba a que el nitrógeno amoniacal generado por la degradación de compuestos orgánicos fue bioasimilado. El nitrógeno orgánico remanente puede formar parte de las proteínas solubles que se encuentran alrededor de 90 mg/L, como se muestra más adelante en la figura 4.23.

La concentración de nitratos en el influente y efluente del reactor fue menor a 1 mg/L, por lo cual se puede afirmar que no existe nitrificación en el sistema.

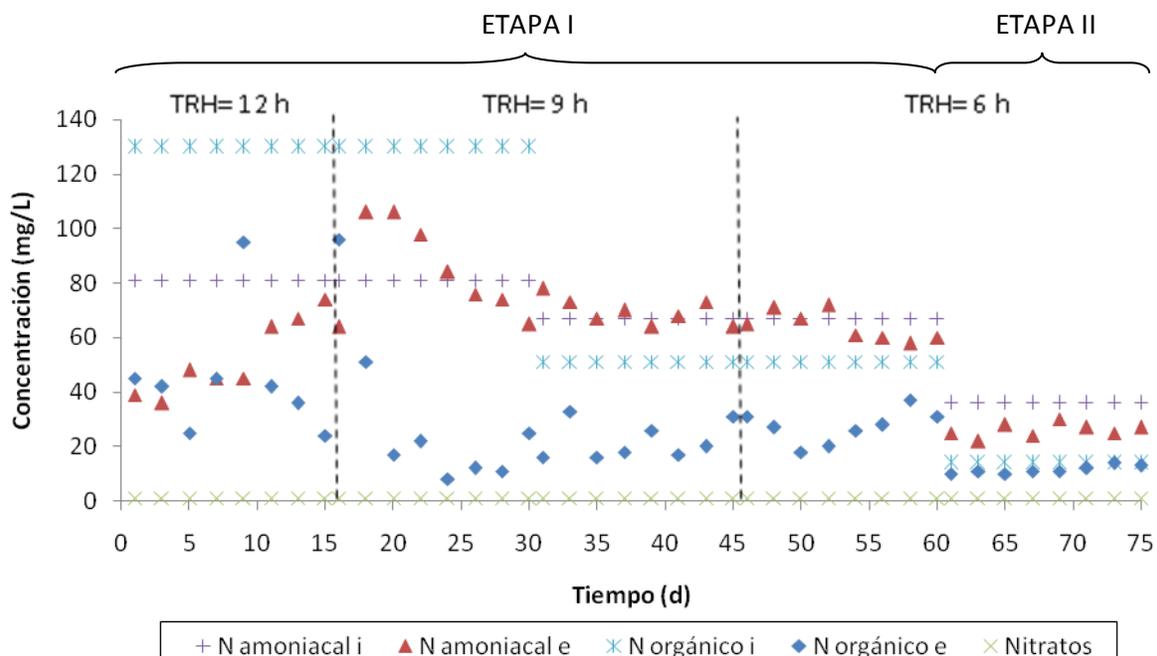


Figura 4.17 Nitrógeno amoniacal, orgánico y de nitratos en el influente y efluente del MBR

El intervalo óptimo de pH para la nitrificación es estrecho, entre 7.5 y 8.0, sin embargo cuando el sistema se encuentra aclimatado a condiciones de pH más bajos también se puede conseguir la nitrificación. Ruiz *et al.* (2003), encontraron que la nitrificación no se ve afectada en un rango de pH de 6.45 a 7.85, sin embargo por debajo de 6.35 observaron inhibición completa de la nitrificación. El pH a lo largo de la operación del MBR permaneció por arriba de 6.5 unidades, por lo cual el pH no tuvo un efecto negativo sobre el proceso de nitrificación.

Por otra parte, las bacterias nitrificantes (autótrofas) son aproximadamente 10 veces más sensibles a factores ambientales y a la presencia de compuestos tóxicos con respecto a las bacterias heterótrofas (Juliastuti *et al.*, 2003a).

Kim *et al.* (2008), encontraron que los cianuros y los compuestos fenólicos afectan de manera negativa la nitrificación en el tratamiento de agua residual de coques. Asimismo, Juliastuti *et al.* (2003b), reportan que una gran variedad de metales pesados y compuestos orgánicos inhiben la nitrificación. En el caso del fenol encontraron que 3 mg/L inhiben 50% de la nitrificación y que la inhibición completa se presenta con una concentración de 50 mg/L de este compuesto.

4.4.4 Comportamiento de las especies de azufre

La concentración de sulfuros en el agua tratada disminuyó alrededor del 50% en los tres tiempos de residencia hidráulica de la primera etapa, como se muestra en la figura 4.18. La concentración de sulfatos permaneció constante en todo el periodo de operación, debido a que no existe oxidación de sulfuros a sulfatos, por lo cual se considera que los sulfuros se desorbieron por la aireación del reactor.

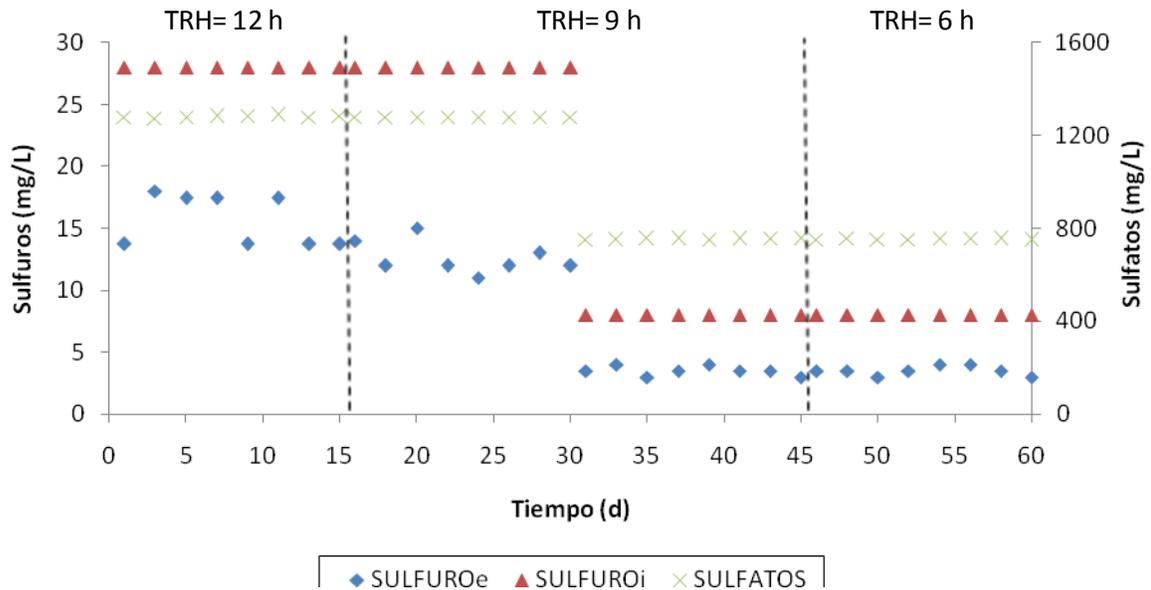


Figura 4.18 Sulfuros y sulfatos en el influente y efluente del MBR

El lote de agua desfleada utilizado para la operación en continuo de la segunda etapa no presentaba sulfuros, por lo cual no se realizó la determinación de este parámetro en el agua tratada. Los sulfatos permanecieron constantes con valores de 312 ± 5 mg/L.

4.4.5 Dureza

La remoción de la dureza total en las dos etapas de operación en continuo fue del $46\% \pm 12\%$, que resulta ligeramente superior a las eficiencias de remoción obtenidas en otros trabajos. Viero *et al.* (2002), reportaron una remoción de alrededor del 30% de la dureza utilizando una membrana de ultrafiltración,

mientras que Trejo (2008), obtuvo una remoción del 45% de la dureza utilizando el mismo tipo de membrana.

La dureza total en el agua tratada se mantuvo por debajo de 250 mg/L a lo largo de todo el periodo de operación del MBR, como se puede observar en la figura 4.19. Según Mancuso & Santos (2003), el agua para reúso requiere una concentración menor a 650 mg/L, por lo cual la dureza del agua tratada no se considera un inconveniente para su reúso.

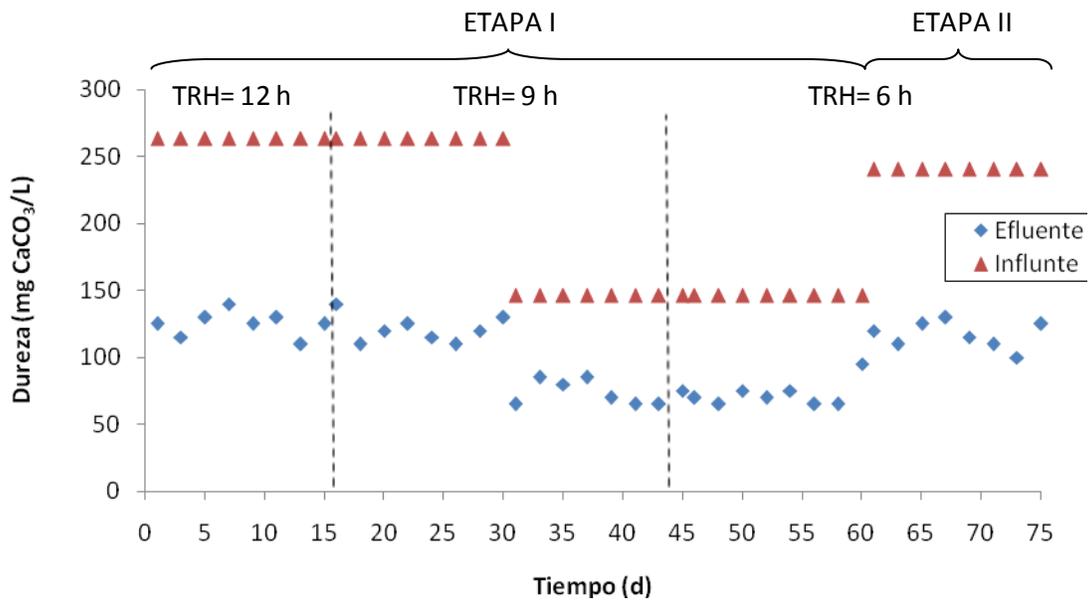


Figura 4.19 Dureza en el influente y efluente del MBR

4.4.6 Grasas y aceites

Se determinó la concentración de grasas y aceites en el influente y efluente del reactor y se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 4.8. Es importante destacar que las grasas contenidas en los lotes de agua desflemada que se utilizaron para la primera etapa fueron principalmente del tipo emulsificadas, por lo cual no se removieron con la decantación del agua residual.

Tabla 4.8 Concentración de grasas y aceites en el influente y efluente del MBR en la primera etapa

Lote de agua desfleada	TRH (h)	Grasas y aceites (mg/L)	
		Influente	Efluente
3	12	200	125 ± 34
	9	200	134 ± 28
4	9	824	633 ± 37
	6	824	652 ± 45

Al finalizar el último experimento de la primera etapa, la remoción de materia orgánica disminuyó, como se mostró anteriormente en las gráficas de las figuras 4.13 y 4.14. Se observó la formación de espumas, el blanqueamiento y baja sedimentabilidad de los lodos y finalmente el colapso del reactor. Según Galil y Levinsky (2005), la sensibilidad de los procesos biológicos a algunos compuestos tóxicos puede provocar la reducción de la cantidad de biomasa activa en el reactor lo que conduce finalmente a un fallo completo del proceso.

Con el objetivo de determinar si la acumulación de grasas en el reactor había provocado su desestabilización, se realizó una prueba de grasas y aceites en el licor mezclado, obteniéndose una concentración mayor a 20,000 mg/L.

Para realizar la segunda etapa de la operación del reactor, fue necesario realizar la aclimatación de nuevos lodos y aplicar al agua desfleada un pretratamiento fisicoquímico que permitió la reducción de las grasas en un 95%, obteniendo un efluente con una concentración de grasas y aceites de 55 ± 10 mg/L. Sin embargo a pesar de ser un valor bajo con respecto al obtenido en la primera etapa, el agua tratada para reúso en torres de enfriamiento debe estar libre de este contaminante, por lo cual sería necesario reducir e incluso eliminar el contenido de grasas y aceites en el agua desfleada antes del tratamiento biológico.

4.4.7 Generación de biomasa y comportamiento de la carga orgánica

Para analizar el comportamiento de la biomasa se determinaron los sólidos suspendidos totales (SST) en el licor mezclado. En los primeros días de operación de cada experimento la concentración de sólidos aumentó hasta presentar pequeñas variaciones, como se muestra en la figura 4.20.

La carga orgánica (CO) al inicio de la operación en continuo fue de 2 gDQO/gSST·d, que corresponde al máximo valor registrado en los 75 d de operación, lo cual se atribuye a la baja concentración de SST en el licor mezclado (560 mg/L). Sin embargo a medida que la biomasa aumentó en el reactor la CO disminuyó y se mantuvo entre 0.3 y 0.6 gDQO/gSST·d, para la primera etapa. De la misma forma, en la segunda etapa del tratamiento se inició con una CO de 0.3 gDQO/gSST·d y disminuyó hasta 0.17 gDQO/gSST·d.

Los valores de carga orgánica obtenidos en este trabajo se encuentran en el intervalo de operación típica de un MBR, que de acuerdo a Metcalf & Eddy (2003) es de 0.08 a 0.32 gDQO/gSST·d (considerando una relación SSV/SST de 0.8). Xing *et al.*, (2000), reportaron valores de CO en un MBR para el tratamiento de aguas residuales municipales en un rango de 0.1 a 0.8 gDQO/gSST·d.

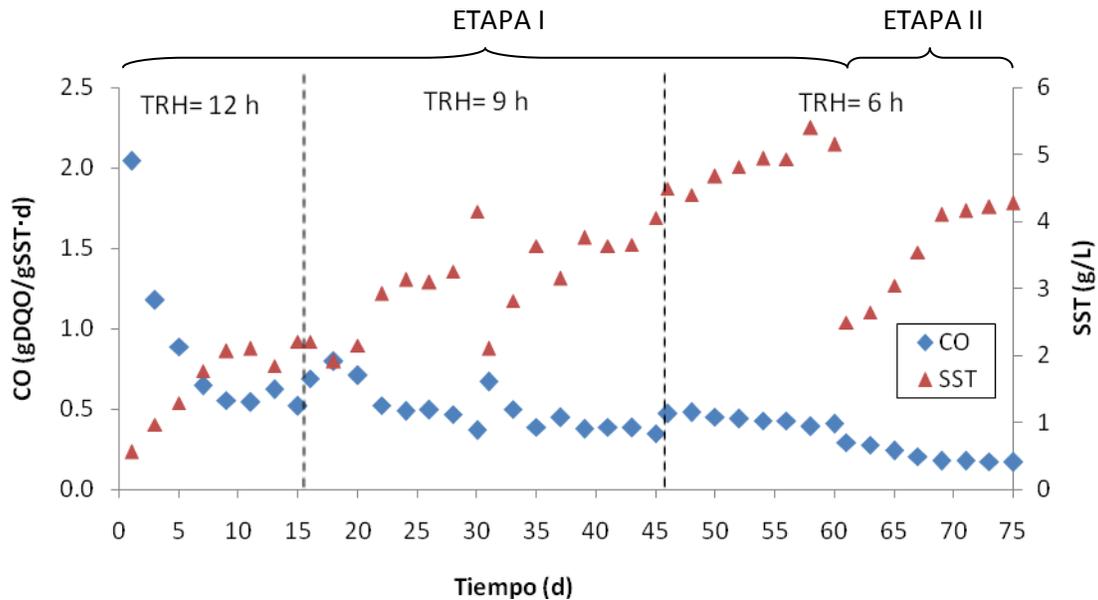


Figura 4.20 Generación de biomasa y comportamiento de la carga orgánica en el MBR

Debido a que la DQO en el influente del reactor para cada TRH se considera prácticamente constante, la variación de la CO depende únicamente de la concentración de SST en el licor mezclado. Para este trabajo, el MBR operó en un estado semiestacionario con respecto a la biomasa, debido a que no se realizaron purgas de lodo.

4.4.8 Oxígeno disuelto y pH

La solución buffer utilizada durante la operación del reactor en continuo permitió evitar su acidificación, que puede ocasionarse por la generación de ácidos carboxílicos, que son intermediarios en la degradación de compuestos orgánicos (Watson *et al.*, 2002). El pH se mantuvo cerca de la neutralidad a lo largo de todo el experimento, como se muestra en la figura 4.21, lo cual se considera óptimo para la degradación biológica en un sistema de lodos activados.

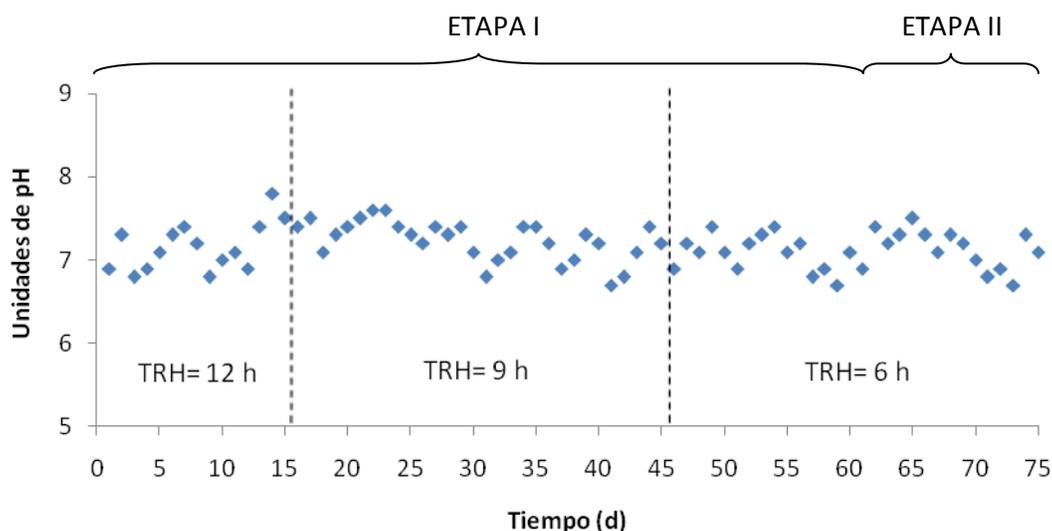


Figura 4.21 Unidades de pH en el MBR

Durante la operación del MBR se suministró un flujo de aire de 20 LMP, que fue medido y controlado mediante un rotámetro (marca Omega FL-2000). La concentración de oxígeno disuelto en el reactor se mantuvo por arriba de 2 mg/L, que se considera necesaria para la oxidación eficiente de la materia orgánica.

4.4.9 Choques de carga

Los choques de carga de contaminantes en los sistemas de tratamiento de aguas residuales de la industria de refinación de petróleo son muy comunes debido a la falta de control operacional. Por lo cual la tecnología MBR ha sido aplicada para el tratamiento de este tipo de efluentes debido a que la robustez del proceso permite la operación con choques de carga másica y fluctuaciones hidráulicas (Viero *et al.*, 2008).

Al finalizar el periodo de operación de cada experimento, se realizó un choque de carga, que consistió en disminuir el tiempo de residencia hidráulica a la mitad y por consiguiente el aumento al doble del gasto de agua desfleada. Este evento se mantuvo por 4 horas, tomando una muestra cada hora para determinar si el sistema era resistente al aumento repentino en la concentración de contaminantes.

En la tabla 4.9 se muestran los porcentajes de remoción de fenoles y materia orgánica durante el choque de carga, donde se puede observar que las eficiencias de remoción fueron constantes y similares a las obtenidas durante el periodo de operación del MBR.

Tabla 4.9 Remoción de materia orgánica y fenoles durante los choques de carga

Etapa	Choque de carga	TRH	% Remoción		
			DQO	COD	Fenoles
I	1	6	58 ± 2	78 ± 2	99.99
	2	4.5	52 ± 2	72 ± 2	99.99
	3	3	53 ± 3	70 ± 3	99.99
II	4	3	88 ± 1	84 ± 1	99.99

4.4.10 Bioensayos de toxicidad con agua tratada

Se evaluó la toxicidad del agua tratada en las dos etapas de la operación en continuo, mediante la determinación del índice de tolerancia de las plántulas de *Lycopersicum esculentum* al agua tratada.

Los resultados indican que el efluente del MBR que no recibe pretratamiento fisicoquímico presenta compuestos que no se remueven con el tratamiento biológico y afectan de forma negativa el crecimiento del hipocótilo y la radícula de las plántulas, como se muestra en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Índice de tolerancia de las semillas de *Lycopersicum esculentum* al agua tratada

Tipo de agua tratada	Largo de hipocótilo (cm)	Largo de radícula (cm)	Índice de tolerancia
Blanco	5.5 ± 1.5	6 ± 3	-
Sin pretratamiento	2.5 ± 1.2	1.65 ± 0.65	28
Con pretratamiento	5.1 ± 2.4	4.6 ± 2.4	76

4.4.11 Desempeño de la membrana

En la primera etapa la presión transmembrana (PTM) se mantuvo constante durante los 60 días de operación, por lo cual no fue necesario realizar retrolavados ni limpiezas químicas. En esta etapa la PTM se midió por medio de un manómetro, registrando una presión de 4 kPa.

En la segunda etapa de la experimentación, la PTM se midió por medio de un transductor acoplado a una tarjeta de adquisición de datos. La PTM osciló entre 3.5 y 5 kPa durante los 15 días de operación del sistema, como se muestra en la figura 4.22.

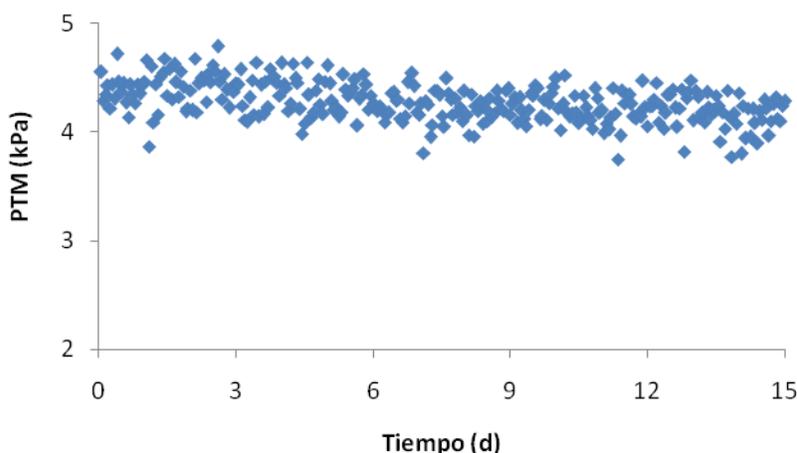


Figura 4.22 Presión transmembrana en la segunda etapa de operación

La PTM se mantuvo relativamente constante a lo largo de los 75 días de experimentación, debido a que se trabajó por abajo del flujo subcrítico y no se presentó ensuciamiento irreversible tal que aumentara la PTM. De acuerdo a la información aportada por el proveedor, el flux crítico de la membrana es de aproximadamente $25 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ y el flux subcrítico es de aproximadamente $20 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$.

4.4.12 Sustancias poliméricas extracelulares

Las sustancias poliméricas extracelulares (SPE) consisten en polisacáridos, proteínas, lípidos, ácidos nucleicos, ácidos húmicos, entre otros. Por lo general, se considera que las proteínas y polisacáridos son las principales fracciones de las SPE que contribuyen al ensuciamiento irreversible de la membrana. Por lo cual, para evaluar el potencial de ensuciamiento causado por las SPE, se determinó la concentración de polisacáridos y proteínas. Se observó que tanto en las SPE solubles, también llamadas productos microbianos solubles (PMS), como en las SPE enlazadas al floculo, las proteínas están presentes en mayor concentración que los polisacáridos

En la figura 4.23 se muestra la concentración de polisacáridos y proteínas en los productos microbianos solubles (PMS) en el efluente del MBR para las dos etapas de tratamiento. En esta gráfica se puede observar que los PMS están compuestos principalmente por proteínas, con una concentración de 94 ± 11 mg/L, mientras que se obtuvo una concentración de 10 ± 3 mg/L.

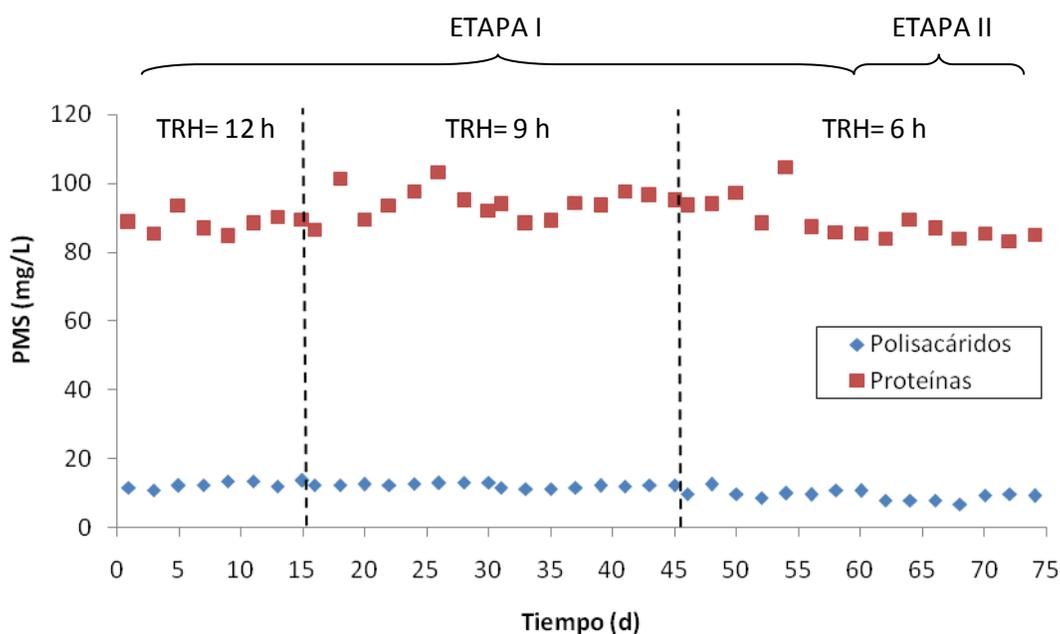


Figura 4.23 Polisacáridos y proteínas en los PMS en el efluente del MBR

La concentración promedio de proteínas obtenida en este trabajo se encuentra ligeramente arriba de la obtenida por Grelier *et al.* (2005), que reportaron concentraciones de proteínas y polisacáridos en los PMS de 10-34 mg/L y 5-33 mg/L, respectivamente. Sin embargo, la concentración de polisacáridos se encuentra en el rango obtenido en ese estudio y también coincide con los

resultados obtenidos por Delgado *et al.* (2010), que reportan aproximadamente 10 mg/L de carbohidratos en el permeado del MBR.

Asimismo, se determinaron las sustancias poliméricas extracelulares (SPE) enlazadas al flóculo, que como se muestra en la figura 4.24, están compuestas principalmente por proteínas. Se obtuvo una concentración de 509 ± 21 mg/L de proteínas y 300 ± 9 mg/L de polisacáridos. Estos resultados son similares a los reportados por Wang *et al.* (2009), quienes obtuvieron concentraciones de proteínas y polisacáridos en las SPE enlazadas al flóculo de 242.5 ± 15 mg/L y 196.8 ± 13.4 mg/L, respectivamente.

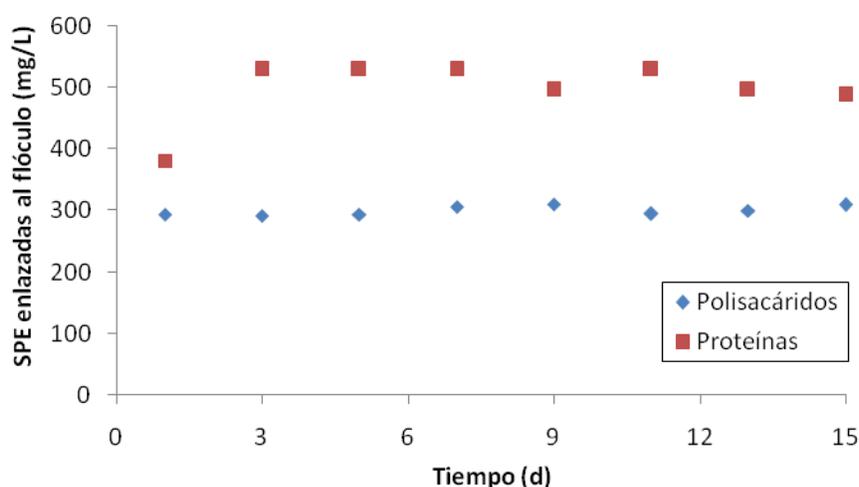


Figura 4.24 Polisacáridos y proteínas en las SPE enlazadas a los flóculos

4.5 Pruebas de actividad biológica

Para realizar las pruebas de actividad de la catalasa se utilizaron tres cantidades diferentes de biomasa (licor mezclado), por lo que se puede decir que se tenían tres concentraciones de la enzima. Como se observa en la figura 4.25, la cantidad de oxígeno generado y la rapidez de formación, que indica la actividad de la enzima, es mayor conforme aumenta la concentración de biomasa.

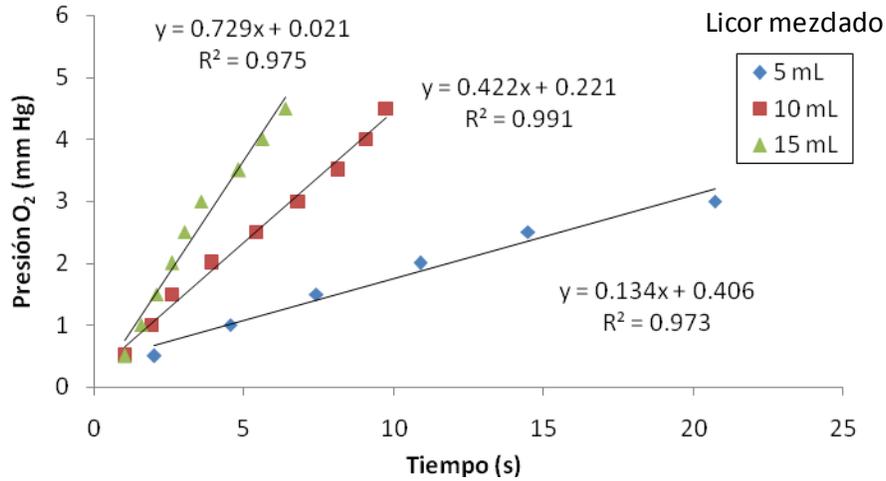


Figura 4.25 Generación de oxígeno a diferentes cantidades de biomasa

Para determinar la actividad de la catalasa, se utilizó el valor de la pendiente de las curvas de presión de oxígeno y se relacionó con el peso húmedo de la biomasa que se utilizó en cada prueba realizada. En la figura 4.26 se observa que el aumento en la actividad de la enzima catalasa es proporcional al aumento de la biomasa.

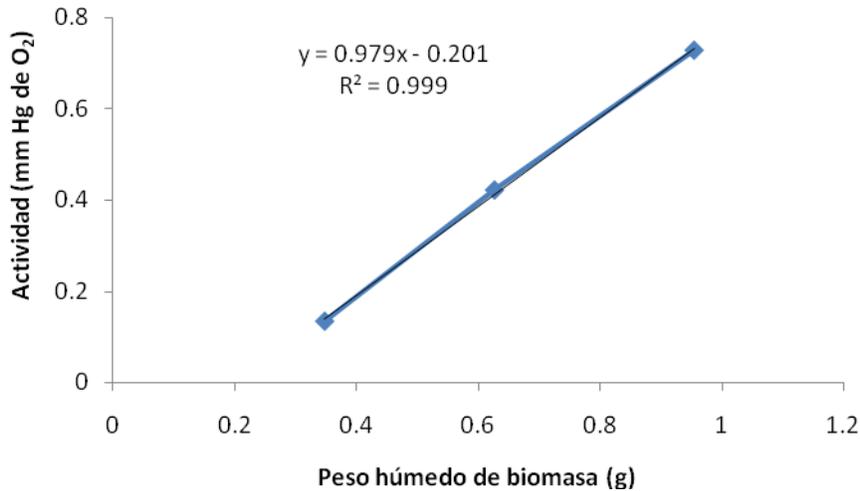


Figura 4.26 Actividad de la catalasa

Con los resultados obtenidos en este experimento se puede afirmar que la biomasa presente en el reactor se encontraba activa y es la responsable de la degradación de los contaminantes presentes en el agua desflepada. Por otra parte, la filtración del agua tratada a través de la membrana permite obtener un agua libre de sólidos suspendidos y turbiedad, mejorando la calidad del efluente.

4.6 Visualización de la membrana

En la figura 4.27 se muestran las fotografías tomadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB) antes y después de la operación del MBR.

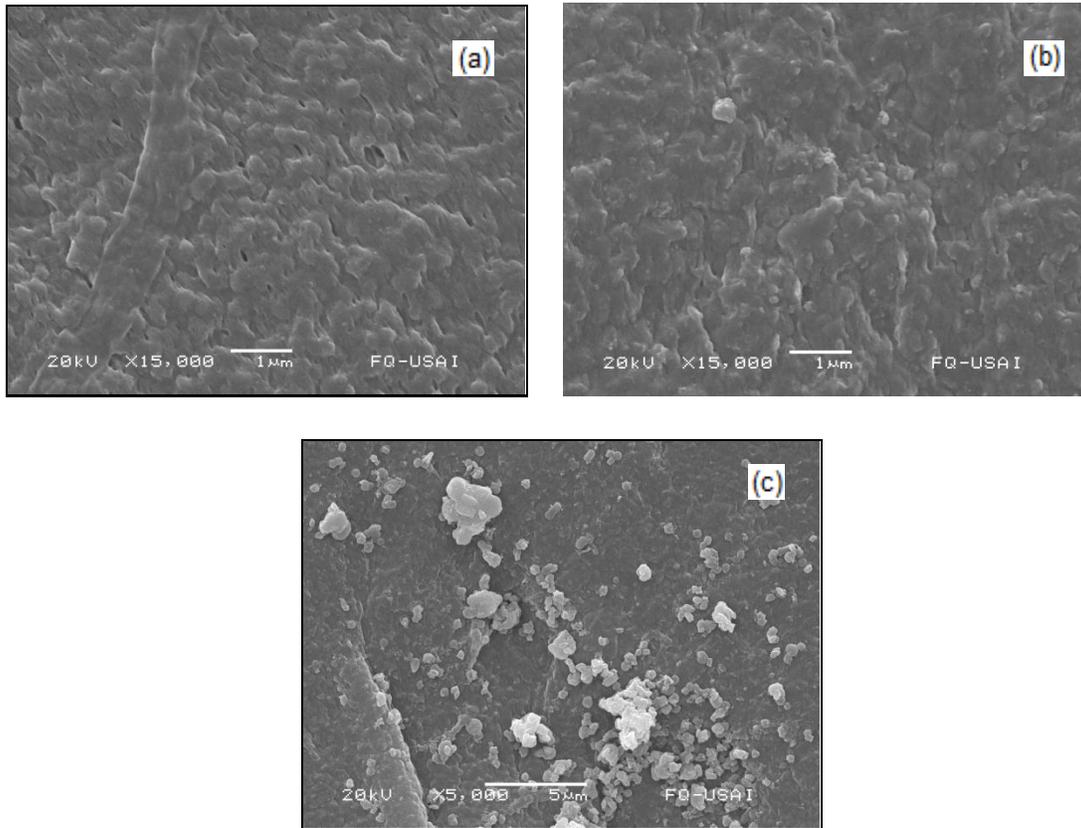


Figura 4.27 Micrografías electrónicas de la membrana limpia (a) y de la membrana usada (b) y (c)

En la figura 4.27a se muestra una micrografía de la superficie externa de una membrana nueva donde se puede observar su superficie porosa. En la figura 4.27b se muestra una membrana usada, que no presenta cambios significativos con respecto a la membrana nueva. Un alejamiento de la imagen (figura 4.27c) permite observar la presencia de bacterias en la superficie de la membrana después de 75 días de operación. Sin embargo, no se observa la formación de una capa de ensuciamiento irreversible como se reporta en la mayoría de los trabajos que estudian este tema, lo cual se puede atribuir a que el área superficial de la membrana fue superior a la requerida.

4.7 Reúso del agua tratada

El objetivo principal de este trabajo de investigación fue evaluar el desempeño del MBR en la remoción de los contaminantes presentes en el agua desfleada para obtener un efluente con la calidad requerida para su reúso. En la tabla 4.11 se muestran las características promedio del efluente de las dos etapas de tratamiento.

Tabla 4.11 Características del agua tratada y del agua para reúso

Parámetro	Unidad	Calidad de agua para reúso		Calidad del agua tratada	
		EPRI*	Mancuso & Santos, 2003	Etapas 1	Etapas 2
Dureza	mg CaCO ₃ /L	300	<650	98	117
pH		6-8	6-9	7.2	7.1
DQO	mgO ₂ /L	<100	<75	239	24
SST	mg/L	<100	<100	0	0
Turbidez	NTU	40	<50	<1	<1
N-NH ₃	mg/L	<2	<1.0	68	26
Sulfatos	mg/L	<250	<200	1,018	312
Grasas y aceites	mg/L	0	0	652	55
Fenoles	mg/L	0	0	0	0

* Electric Power Research Institute.

Como se puede observar en la tabla anterior, el agua tratada de la primera etapa presentó una concentración elevada de grasas y aceites (~652 mg/L) y DQO (~239 mgO₂/L), con respecto a la calidad requerida para su reúso en torres de enfriamiento. Después de aplicar el pretratamiento para la reducción del contenido de grasas y aceites, se obtuvieron mejores eficiencias de remoción de contaminantes, logrando disminuir la DQO en alrededor de un 90%.

Sin embargo, a pesar de que se logró la remoción del 95% de las grasas y aceites con el pretratamiento fisicoquímico del agua desfleada, las especificaciones indican que para el reúso en torres de enfriamiento el agua tratada debe estar libre de este tipo de contaminante.

Por otra parte, es importante considerar que la elevada concentración de grasas y aceites en el agua desfleada es resultado de fugas de crudo y un problema operacional en las torres de desorción de agua amarga, por lo cual la presencia de

este contaminante no es constante y podría no ser un inconveniente en la operación de una planta piloto.

Otro contaminante que causa problemas para el reúso del agua tratada es la presencia de sulfatos. Estos compuestos permanecen disueltos en el agua a pesar del tratamiento aerobio, debido a que para su degradación biológica se requiere un sistema anaerobio. Por lo cual para la remoción de estos compuestos es necesario que el agua reciba un tratamiento terciario.

En el caso de que la calidad del agua tratada no fuera la adecuada para su reúso en torres de enfriamiento, el efluente del MBR podría enviarse a la PTAR principal de la refinería para su pulimento, ya que no contiene compuestos tóxicos que puedan interferir con la actividad metabólica de los microorganismos presentes en la PTAR.

Asimismo, el efluente del MBR se podría utilizar en la desalación de crudo, como agua para lavado de equipo o contraincendios, para evitar el uso de agua fresca en estas actividades comunes en una refinería de petróleo.

5. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización del agua desfleada destacando un alto contenido de DQO (300-1,500 mgO₂/L) y fenoles (60-210 mg/L), los cuales le confieren un efecto tóxico a dichas aguas. Asimismo, se observó la presencia de grasas y aceites en concentraciones que van desde 200 mg/L hasta 5,000 mg/L, por lo cual se realizó la operación del reactor en continuo en dos etapas, considerando para la segunda etapa la aplicación de un pretratamiento fisicoquímico al agua desfleada.

Los bioensayos de toxicidad indicaron que el agua desfleada contiene compuestos tóxicos que influyen de forma negativa en el crecimiento de las semillas de *Lycopersicum esculentum*. Además se observó que el índice de tolerancia de las semillas de *Lycopersicum esculentum* al agua desfleada proveniente de la refinería Ing. Antonio M. Amor es menor que para el agua residual de la refinería Francisco I. Madero, debido a la presencia de una mayor concentración de compuestos fenólicos e hidrocarburos.

A pesar de la complejidad del agua desfleada, se logró aclimatar un consorcio mixto de microorganismos por medio de la estrategia de eficiencias fijas, obteniéndose remociones de 99.99% de los compuestos fenólicos y alrededor del 60% de la materia orgánica en los dos procesos de aclimatación.

De acuerdo a los coeficientes cinéticos que se obtuvieron al aplicar el modelo de Monod, los valores de K_s son superiores a la concentración de sustrato inicial, lo que indica que a pesar de que los fenoles se remueven satisfactoriamente, hay compuestos presentes en el agua desfleada que los microorganismos no son capaces de degradar.

La operación en continuo del MBR durante la primera etapa permitió la remoción de alrededor del 70% de DQO, 80% de COD y 99.99% de compuestos fenólicos, obteniéndose los mejores porcentajes de remoción con el tiempo de residencia hidráulica de 9 horas.

Con el pretratamiento fisicoquímico que se aplicó al agua desfleada, se logró la reducción de grasas y aceites en un 95%, permitiendo mejorar el desempeño del MBR en la segunda etapa de tratamiento.

En la segunda etapa se obtuvo una remoción del 90% de DQO, 85% de COD y 99.99% de compuestos fenólicos, utilizando un tiempo de residencia hidráulica de 6 horas.

El comportamiento de las especies de nitrógeno fue independiente de los TRH utilizados en los 75 días de operación, relacionándose principalmente con la concentración de nitrógeno orgánico y amoniacal en el influente del reactor. El proceso de nitrificación se vio afectado por la presencia de compuestos tóxicos como los fenoles y otros compuestos orgánicos que inhiben la actividad de las bacterias nitrificantes, por lo cual la concentración de nitratos en el influente y efluente del reactor permaneció menor a un mg/L.

Se presentaron remociones del 50% de sulfuros, lo cual se atribuye a la desorción de estos compuestos por la aireación del sistema, considerando que la concentración de sulfatos durante la operación permaneció constante en el influente y efluente del MBR.

Durante los choques de carga inducidos al finalizar cada experimento, se obtuvieron porcentajes de remoción similares a los registrados durante el periodo de operación en las dos etapas, por lo cual se considera que el sistema fue resistente a los choques de carga másica en un periodo de 4 horas.

Se visualizó la formación de colonias bacterianas en la superficie de la membrana, sin embargo, no se observó ensuciamiento irreversible por parte de las SPE, lo cual se atribuye principalmente a que durante los 75 días de experimentación se trabajó por abajo del flux subcrítico.

A pesar de que el agua tratada de la segunda etapa fue de mejor calidad que la obtenida en la primera etapa, no se considera un efluente adecuado para reúso en torres de enfriamiento debido a que no cumple con los requerimientos de calidad recomendados, particularmente por el contenido de grasas y aceites. Sin embargo, el agua tratada puede enviarse a la PTAR principal de la refinería para su pulimento o bien utilizarse para la desalación de crudo, como agua para lavado de equipo o contraincendios.

REFERENCIAS

- Abdelwahab O., Amin N., El-Ashtoukhy E. (2008). Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 711-716.
- Ahn S., Congeevaram S., Choung Y., Park J. (2007). Enhanced phenol removal by floating fungal populations in a high concentration phenol-fed membrane bioreactor. *Desalination*, 221: 494-501.
- Altas L., Büyükgüngör H. (2008). Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 153:462-469.
- Al-Zarooni M., Elshorbagy W. (2006). Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136:398-405.
- Armstrong T., Scott B., Taylor K., Gardner A. (1996). Refining details, notebook: Sour water stripping. *Today's Refinery*.
- Baker A., McGrath S., Reevers R., Smith J. Metal hiperaccumulator plants: A review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal polluted soils. In: Phytoremediation of contaminated soils and waters. Norman Terru, Gary Bañuelos eds. ISBN: 1-56670-450-2, pp 85-107. Lewis Publishers Washington, DC, EEUU.
- Barrios-Martinez A., Barbot E., Marrot B., Roche N. (2006). Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science*, 281:288-296.
- Bradford M.M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 7:248-254.
- Brock T.D., Madigan M.T. (1991). Biology of microorganisms. Prentice-Hall. 6th Edition. EEUU.
- Brown V., Jordan D., Tiller B. (1967). The effect of temperature on the acute toxicity of phenol to rainbow trout in hard water. *Water Research*, 1:587-594.
- Buitron G., Gonzalez A., Lopez-Marin L.M. (1998). Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria. *Water Science and Technology*, 37:371-378.
- Buitrón G., Moreno J. (2004). Modeling of the acclimation/deacclimation process of a mixed culture degrading 4-chlorophenol. *Water Science and Technology*, 49:79-86.
- Cao J., Zhu B., Lu H., Xu Y. (2005). Study on polypropylene hollow fiber based recirculated membrane bioreactor for treatment of municipal wastewater. *Desalination*, 183:431-438.
- Chae S., Ahn Y., Kang S., Shin H. (2006). Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR). *Journal of Membrane Science*, 280:572-581.

- Chen Z., Hu D., Ren N., Tian Y., Zhang Z. (2009). Biological COD reduction and inorganic suspended solids accumulation in a pilot-scale membrane bioreactor for traditional Chinese medicine wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 155:115-122.
- Cheung Y.H., Wong M.H., Tam N.F.Y. (1989). Root and shoot elongation as an assessment of heavy metal toxicity and 'Zn Equivalent Value' of edible crops. *Hydrobiologia*, 188/189:377-383.
- Cicek, N. (2003). A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Canadian Biosystems Engineering*, 45:637-649.
- Coelho A., Castro A.V., Dezotti M., Sant'Anna Jr. G.L. (2006). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 137:178-184.
- Delgado L., Faucet-Marquis V., Schetrite S., Pfohl-Leszkowicz A., Paranthoen S., Albasi C. (2010). Effect of cytostatic drugs on the sludge and on the mixed liquor characteristics of a cross-flow membrane bioreactor: Consequence on the process. *Journal of Membrane Science*, 347:165-173.
- Domínguez L.T. (2010). Propuesta de tratamiento fisicoquímico de aguas desfleadas mediante un método de oxidación avanzada: ozono/peróxido de hidrógeno. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. México.
- Drews, Anja. (2010). Membrane fouling in membrane bioreactors -Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science*, 363:1-28.
- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Biochemistry*, 28:350-356.
- Eiroa M., Vilar A., Kennes C., Veiga M. (2008). Effect of phenol on the biological treatment of wastewaters from a resin producing industry. *Bioresource Technology*, 99:3507-3512.
- El-Naas M., Al-Zuhair S., Alhaja M. (2010). Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 162:997-1005.
- El-Naas M., Al-Zuhair S., Al-Lobaney A., Makhlouf S. (2009). Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 91:180-185.
- Fang H.Y., Chou M.S., Huang C.W. (1993). Nitrification of ammonia-nitrogen in refinery wastewater. *Water Research*, 27:1761-1765.
- Faria D.C. (2004). Reuso das correntes de efluentes aquosos em refinarias de petróleo. Master of Science. Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Brazil.
- Field R.W., Wu D., Howell J.A., Gupta B.B. (1995). Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100:259-272.

- Flemming H.C., Wingender J. (2001). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs). Part 1. Structural and ecological aspects. *Water Science and Technology*, 43:1-8.
- Frolund B., Palmgren R., Keiding K., Per Halkjaer N. (1996). Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Research*, 30:1749-1758.
- Freeman, Harry M. (1998). Manual de prevención de la contaminación industrial. McGraw Hill. México.
- Galil N.I., Levinsky Y. (2005). Sustainable reclamation and reuse of industrial wastewater including membrane bioreactor technologies: case studies. *Desalination*. 202:411-417.
- Gao M., Chen Z., Ren N., Zhang Z. (2009). A novel application of automatic vacuum membrane bioreactor in wastewater reclamation. *Desalination*, 247:583-593.
- García J. (2008). Estudio cinético de ozonación de aguas residuales de una refinería: aguas desfleadas. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. México.
- González A. (2002). Operación, caracterización y modelado de un sistema de oxidación biológica de tiosulfato a azufre elemental. Tesis de Maestría. UAM-Iztapalapa. México.
- Grélier P., Rosenberger S., Tazi-Pain A. (2005). Influence of sludge retention time on membrane bioreactor hydraulic performance, in: Proceedings of the International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM). Seoul, Korea.
- Guwy A.J., Martin S.R., Hawkes F.R., Hawkes D.L (1999). Activity measurements in suspended aerobic biomass and soil samples. *Enzyme and microbial technology*, 25:669-676.
- Henshaw Paul F., Zhu Wei. (2001). Biological conversion of hydrogen sulphide to elemental sulphur in a fixed-film continuous flow photo-reactor. *Water Research*, 35:3605-3610.
- Hernández G. (2010). Aplicación de un sistema de carbón activado asistido biológicamente para la depuración de agua amarga pretratada en un proceso de desorción. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM. México.
- Hosetti B., Frost S. (1994). Catalase activity in wastewater. *Water Research*, 28:497-500.
- Hosetti B.B., Patil H.S., (1988). Enzymatic evaluation of oxidation pond performance. *Internationale revue der gesamten hydrobiologie*, 73:641-650.
- Huang X., Wei C., Yu K. (2008). Mechanism of membrane fouling control by suspended carriers in a submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 309:7-16.
- Judd, Simon. (2006). *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. Elsevier.

- Juliastuti S.R., Baeyens J., Creemers C. (2003a). Inhibition of nitrification by heavy metals and organic compounds: The ISO 9509 test. *Environmental Engineering Science*, 20:79-90.
- Juliastuti S.R., Baeyens J., Creemers C., Bixio D., Lodewyckx E. (2003b). The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 100:271-283.
- Khan F., Khan M., Usmani S., Sabir S. (2009). Biodegradation of phenol by anaerobic granulation technology. *Water Science and Technology*, 59:273-278.
- Kibret M., Somitsch W., Robra K. (1999). Characterization of a phenol degrading mixed population by enzyme assay. *Water Research*, 34:1127-1134.
- Kim Y.M., Park D., Lee D.S., Park J.M. (2007). Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 152:915-921.
- Kobayashi H.A., Stenstrom M., Mach R.A. (1982). Use of photosynthetic bacteria for hydrogen sulfide removal from anaerobic waste treatment effluent. *Water Research*, 17:179-587.
- Lante A., Crapisi A., Krastanov A., Spettoli P. (2000). Biodegradation of phenols by laccase immobilised in a membrane reactor. *Process Biochemistry*, 36:51-58.
- Lapidou C., Rittmann B. (2002). A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research*, 36:2711-2720.
- Lazcano A.L. (2003). Evaluación de la biodegradabilidad de diferentes aguas residuales pretratadas con método Fenton. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. UNAM. México.
- Lazcano A.L. (2010). Estudio de la oxidación química y la biodegradabilidad en la depuración del efluente acuoso final de una refinería: eliminación de fenoles e hidrocarburos. Tesis de Doctorado. Facultad de Química. UNAM. México.
- Leahy J., Colwell R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological Reviews*, 54:305-315.
- Le-Clech P., Chen V., Fane A.G. (2006a). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284:17-53.
- Le-Clech P., Marselina Y., Stuetz R., Chen V. (2006b). Fouling visualization of soluble microbial product models in MBRs. *Desalination*, 199:477-479.
- Lin Q., Mendelssohn I.A., Suidan M.T., Lee K., Venosa A.D. (2002). The dose-response relationship between No. 2 fuel oil and the growth of the salt marsh grass, *Spartina alterniflora*. *Marine Pollution Bulletin*, 44:897-902.

- Liu H., Fang H. (2002). Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges. *Journal of Biotechnology*, 95:249-256.
- Liu R., Huang X., Xi J., Quian Y. (2005). Microbial behaviour in a membrane bioreactor with complete sludge retention. *Process Biochemistry*, 40:3165-3170.
- Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall R.J. (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193:265-275.
- MacFaddin. (2003). Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de importancia clínica. 3a edición. Editorial Médica Panamericana, España.
- Mamma D., Kalogeris E., Papadopoulus N., Hatzinikolaou D., Christrakopoulos P., Kekos D. (2004). Biodegradation of phenol by acclimatized *Pseudomonas putida* cells using glucose as an added growth substrate. *Journal of Environmental Science and Health*, 39A:2093-2104.
- Mancuso P. C. S., Santos H. F. (2003). A escassez e o reuso de água em âmbito mundial. Ed. Manole, Brasil.
- Marañón E., Vázquez I., Rodríguez J., Castrillón L. (2008). Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale. *Bioresource Technology*, 99:4192-4198.
- Margesin R., Fonteyne P., Redl B. (2005). Low-temperature biodegradation of high amounts of phenol by *Rhodococcus* spp. and basidiomycetous yeasts. *Research in Microbiology*, 156:68-75.
- Marrot B., Barrios-Martinez A., Moulin P., Roche N. (2006). Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 30:174-183.
- Marrot B., Barrios-Martínez A., Moulin P., Roche N. (2008). Biodegradation of high phenol concentration in a membrane bioreactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6:1-12.
- Melo J., Kholi S., Patwardhan A., D'Souza S. (2005). Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation. *Process Biochemistry*, 40:625-628.
- Meng F., Chae S., Drews A., Kraume M., Shin H., Yang F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water research*, 43:1489-1512.
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th edition. McGraw-Hill Inc, EEUU.
- Metzger U., Le-Clech P., Stuetz R., Frimmel F., Chen V. (2007). Characterization of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes. *Journal of Membrane Science*, 301:180-189.

- Mijaylova P., Sandoval L., Villalobos M., Mantilla G., Garzón M., Domínguez V. (2002). Remoción de aceite emulsificado en efluentes de refinerías mediante desestabilización de la emulsión y flotación. *XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Cancún, México.
- Mutamim N.S.A., Noor Z.Z., Hassan M.A.A., Olsson G. (2012). Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. *Desalination*, 305:1-11.
- Pascale H., Schiavon M., Druelle V., Lichtfouse E. (1999). Phytotoxicity of ancient gaswork soils. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination. *Organic Geochemistry*, 30:963-969.
- PEMEX (2011). Informe de responsabilidad social. Petróleos Mexicanos. México.
- PEMEX (2012). Portal de internet. www.pemex.gob.mx.
- Peterson G.L. (1977). Simplification of protein assay method of Lowry *et al.*, which is more generally applicable. *Analytical Biochemistry*, 83: 346-356.
- Pollice A., Laera G., Saturno D., Giordano C. (2008). Effects of sludge retention time on the performance of a membrane bioreactor treating municipal sewage. *Journal of Membrane Science*, 317:65-70.
- Prieto M., Hidalgo A., Serra J., Llama M. (2002). Degradation of phenol by *Rhodococcus erythropolis* UPV-1 immobilized on Biolite in a packed-bed reactor. *Journal of Biotechnology*, 97:1-11.
- Rahman M., Al-Malack M. (2006). Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater. *Desalination*, 191:16-26.
- Rancaño A. (2011). Degradación del fenol de aguas residuales de coquería. *Ingeniería Química*, 490:80-86.
- Raunjær K., Hvitved-Jacobsen T., Nielsen P.H. (1994). Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater. *Water Research*, 28:251-262.
- Reemtsma T., Zywicki B., Stueber M., Kloepfer A., Jekel M. (2002). Removal of sulfur-organic polar micropollutants in a membrane bioreactor treating industrial wastewater. *Environmental Science Technology*, 36:1102-1106.
- Ren N., Chen Z., Wang X., Hu D., Wang A. (2005). Optimized operational parameters of a pilot scale membrane bioreactor for high-strength organic wastewater treatment. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 56:216-223.

- Roberts J., Sutton P., Mishra P. (2000). Application of the membrane biological reactor system for combined sanitary and industrial wastewater treatment. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 46:37-42.
- Rosenberger S., Evenblij H., Te Poele S., Wintgens T., Laabs C. (2005). The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes-six case studies of different European research groups. *Journal of Membrane Science*, 263:113-126.
- Rozich A., Gaudy A. (1985). Response of phenol-acclimated activated sludge process to quantitative shock loading. *Water Pollution Control Federation*, 57:795-804.
- Ruiz G., Jeison D., Chamy R. (2003). Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*. 37:1371-1377.
- Sadri S., Cicek N., Van Gulck J. (2008) Aerobic treatment of landfill leachate using a submerged membrane bioreactor: Prospects for on-site use. *Environmental Technology*, 29:899-907.
- Saien J., Nejati H. (2007). Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 148:491-495.
- Salazar L., Crespi M., Salazar R. (2009). Treatment of textile wastewater by membrane bioreactor. *Ingeniería y Desarrollo*. 26:84-99.
- Schlegel Hans G. (1997). *General Microbiology*. 7th edition. Cambridge University Press. UK.
- Schröder, H.Fr. (2002). Mass spectrometric monitoring of the degradation and elimination efficiency for hardly eliminable and hardly biodegradable polar compounds by membrane bioreactors. *Water Science and Technology*, 46:57-64.
- SENER (2002). Prospectiva de petrolíferos 2002-2011. Secretaría de Energía. México.
- Smith C.V., Digregorio D., Talcott R.M. (1969). The use of ultrafiltration membranes for activated sludge separation. *Proceedings of the 24th annual purdue industrial waste conference*.
- Sobrero M. C., Ronco A. (2004). Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa L.* En: Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Ed. por Gabriela Castillo. IDRC, IMTA, Canadá.
- Suárez M.E. (2006). Catalytic wet air oxidation coupled with an aerobic biological treatment to deal with industrial wastewater. PhD thesis. Universitat Rovira i Virgili. Spain.
- Tay J., Yang P., Zhuang W., Tay S., Pan Z. (2007). Reactor performance and membrane filtration in aerobic granular sludge membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 304:24-32.

- Teodosiu C. C., Denedy M. D., Van Straten H. A., Schippers J. C. (1999). Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes. *Water Reserch*, 33:2173-2180.
- Torres R. R., Castro A. J. (2003). Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo. Alfa omega. México.
- Trejo R. (2008). Investigación sobre eliminación de sales metálicas por procedimientos avanzados. Alfa omega. México. Tesis de Doctorado. Universidad Politécnica de Madrid. España.
- Vargas A., Moreno-Andrade I., Buitrón G. (2008). Controlled backwashing in a membrane sequencing batch reactor used for toxic wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 320:185-190.
- Viero A.F., Mazzarollo A.C.R., Wada K., Tessaro I.C. (2002). Removal of hardness and COD from retanning treated effluent membrane process. *Desalination*, 149:145-149.
- Viero A., De Melo T., Torres A.P., Ferreira N., Sant'Anna G., Borges C., Santiago V. (2008). The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. *Journal of Membrane Science*, 319:223-230.
- Wang Z., Wu A., Yin X., Tian L. (2008). Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant and gel layer characterization. *Journal of Membrane Science*, 325:238-244.
- Wang Z., Wu Z., Tang S. (2009). Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Water research*, 43:2504-2512.
- Wang Z., Tang S., Zhu Y., Wu Z., Zhou Q., Yang D. (2010). Fluorescent dissolved organic matter variations in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times. *Journal of Membrane Science*, 355:151-157.
- Watanabe K., Teramoto M., Harayama S. (1999). An outbreak of nonflocculating catabolic populations caused the breakdown of a pehnol-digesting activated-sludge process. *Applied and Environmental Microbiology*, 65:2813-2819.
- Watson J.S., Jones D.M., Swannell R.P.J., van Duin A.C.T. (2002). Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes. *Organic Geochemistry*, 33:1153-1169.
- Wu J., Le-Clech P., Stuetz R., Fane A., Chen V. (2008). Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 324:26-32.
- Xing C.H., Tardieu E., Qian Y., Wen X.H. (2000). Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *Journal of Membrane Science*, 177:73-82.

Yan L., Ma H., Wang B., Mao W., Chen Y. (2010). Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation. *Journal of Hazardous Materials*, 178:1120-1124.

Yang W., Cicek N., Ilg J. (2006). State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and applications in North America. *Journal of Membrane Science*, 270:201-211.

Yavuz Y., Koparal A., Ögütveren Ü. (2010). Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, 258:201-205.

ANEXO I. Reportes sobre estudios con aguas residuales de la industria petrolera

Procedencia de las aguas residuales	Características principales de las aguas residuales	Tipo de sistema empleado	Resultados principales	Comentarios	Referencia
Agua residual de la petroquímica SIDI KERIR ubicada en Alejandría, Egipto.	-pH: 8 -Fenoles: 13 mg/L -SST: 22.8 mg/L -DBO: 40.25 mg/L -DQO: 80-120 mg/L -Turbiedad: 7.4 NTU	Electrocoagulación a escala laboratorio con ánodo y cátodo de aluminio.	Condiciones para mejorar la remoción de fenol: -pH neutro. -Incremento de la densidad de corriente. -Aumento de la concentración de NaCl. -Incremento del espesor del ánodo.	-Se utilizó 3.5 L de agua con 2 g/L de NaCl como electrolito. -La remoción de fenol durante la electrocoagulación se debe al efecto combinado de la coagulación y adsorción. -Se obtuvo una concentración de fenol de 1 mg/L después de aplicar el tratamiento.	Abdelwahab <i>et al.</i> , 2008
Agua residual de la Refinería TÜPRAS ubicada en Turquía.	Agua residual contaminada con sulfuros (~20 mg/L).	Precipitación química. Se utilizaron coagulantes que contienen hierro.	-El sulfuro puede ser eliminado eficazmente por iones de Fe ²⁺ y Fe ³⁺ . -El aumento en el pH mejora los procesos de coagulación y floculación. -Se obtuvieron eficiencias de remoción de DQO de 60 a 80% y de sulfuros de 90 a 97%.	Cuando se tiene pH alto es preferible usar ion Fe ²⁺ y a pH neutro se recomienda utilizar ion Fe ³⁺ .	Altas <i>et al.</i> , 2008
Agua residual de refinería ubicada en Emiratos Árabes Unidos.	pH: 8.2 DQO: 3,504 mg/L Fenoles: 88 mg/L SST: 0.08 g/L SDT: 10 g/L	Adsorción en carbón activado obtenido del hueso de dátil.	-La concentración de fenol disminuye con el aumento de la dosis de adsorbente. - Se prefieren pH básicos. -La regeneración química del carbón activado fue eficiente al utilizar etanol (86% después de 4 ciclos).	-La capacidad de adsorción del carbón activado obtenido del hueso de dátil comparable con otros adsorbentes comerciales, por lo que se considera una alternativa de bajo costo para remover fenoles.	El-Naas <i>et al.</i> , 2010

Procedencia de las aguas residuales	Características principales de las aguas residuales	Tipo de sistema empleado	Resultados principales	Comentarios	Referencia
Agua residual de refinería ubicada en Emiratos Árabes Unidos.	Se utilizaron 2 muestras: -pH _{1,2} : 6.6, 9.5 -sulfato _{1,2} : 0.887, 1.222 g/L -SST _{1,2} : 0.12, 0.08 g/L -SDT _{1,2} : 5.87, 10.11 g/L -DQO _{1,2} : 0.596, 4.05 g/L -CE: 9.76, 16.36 mS/cm	Reactor de electrocoagulación discontinuo de 250 mL. Se probaron tres eletrodos: hierro, aluminio y acero inoxidable.	-El electrodo de aluminio es el más efectivo para remover sulfatos. -pH óptimo: 8 -Temperatura óptima: 25°C -Eficiencia de remoción de sulfatos y DQO de 93 y 63% respectivamente. -El rendimiento del reactor está influenciado por la composición del agua residual y la densidad de corriente.	-Se utilizó una muestra de 200 ml. -Esta técnica se puede utilizar como un pretratamiento del agua residual de refinación de petróleo.	El-Naas <i>et al.</i> , 2009
Agua residual pretratada mediante coagulación-flotación de la refinería Arak ubicada en Irán.	-DQO: 170-180 mg/L -pH: 6.7-7.5 -Turbiedad: 50-95 NTU -SDT: 420-650 mg/L	Reactor fotocatalítico (UV/TiO ₂) de 850 mL.	-Se logró una eficiencia de remoción de contaminantes orgánicos de 90%. -La remoción máxima de contaminantes se obtiene a valores de pH alrededor de 3 y una temperatura de 318 K.	Es un proceso económicamente atractivo y puede ser considerado como una unidad eficiente en el tratamiento de agua residual de refinería.	Saien <i>et al.</i> , 2007
Agua residual de refinería ubicada en Arabia Saudita.	-Grasas y aceites: 160 g/L -DQO: 370 a 2,300 g/L	Biorreactor con membrana externa.	-Eficiencia de remoción de DQO de más de 93%. -El estudio demostró que la eficiencia de remoción de DQO es independiente del TRH y el incremento de SST en el reactor.	El lavado de la membrana con un detergente ácido, seguido de retrolavado es eficiente para limpiar la membrana y recuperar el flux.	Rahman <i>et al.</i> , 2006
Agua residual de refinería ubicada en Brasil	-NH ₄ ⁺ : 81-200 mg/L -DQO: 385 - 1,055 mg/L -Fenoles: 12-88 mg/L	Reactor biológico con membrana sumergida	-Eficiencias significativas de remoción de materia orgánica (~70%). -La remoción de fenoles fue mayor a 98% en las 3 fases de operación.	-Los polisacáridos tienen un fuerte efecto sobre el ensuciamiento de la membrana.	Viero <i>et al.</i> , 2008

Procedencia de las aguas residuales	Características principales de las aguas residuales	Tipo de sistema empleado	Resultados principales	Comentarios	Referencia
Agua residual de refinería ubicada en Kocaeli, Turquía.	-Fenol: 192.9 mg/L -DQO: 590 mg/L -CE: 15.63 mS/cm	Métodos electroquímicos: -oxidación electroquímica indirecta (ánodo de DDB). -oxidación electroquímica directa (electrodo de Ru-MMO). -Electrofenton y electrocoagulación.	-La oxidación electroquímica con electrodo de Ru-MMO (rutenio mezclado con óxido de metal) es eficiente para remover fenol pero presenta una baja remoción de DQO. -El electrofenton es eficiente sin embargo depende de la alimentación de peróxido de hidrógeno. -La oxidación electroquímica con DDB es muy eficiente para remover fenol y DQO.	-El método más eficiente fue el proceso de electrofenton seguido por la oxidación electroquímica con ánodo de DDB (Diamante dopado con boro). -En general, todos los métodos estudiados con excepción de la electrocoagulación son eficientes para tratar AR de refinería.	Yavuz <i>et al.</i> , 2010
Agua residual de una refinería ubicada en Yulin, provincia de Shaanxi, China	-T: 40°C -pH: 8.24 -DQO: 4,238 mg/L -Fenol: 1,230 mg/L -CE: 2.8124 µS/cm	Destilación catalítica al vacío a escala laboratorio	-El uso de un promotor (acelerador de catálisis) aumenta la eficiencia de remoción de DQO, principalmente el NaOH -99% eficiencia de remoción de DQO	-El proceso consume poca energía y presenta eficiencias aceptables en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos.	Yan <i>et al.</i> , 2010

ANEXO II. Reportes de sistemas MBR

Tipo de agua a tratar	Condiciones de operación	Características del reactor	Características de la membrana	Comentarios	Referencia
-Agua residual sintética -C ₆ H ₅ OH = 1.06 g/L	-Q=12 L/d -Qaire=10 L/min -O ₂ disuelto= 4.5 mg/L -SSTLM= 10 g/L -pH= 6.5	-MBR continuo con membrana sumergida a escala laboratorio -V efectivo= 60 L	-Fibra hueca (ultrafiltración 0.01µm)	-La aclimatación de los microorganismos es uno de los puntos más importantes para la degradación de altas concentraciones de fenol	Marrot <i>et al.</i> , 2006.
- Agua residual sintética -C ₆ H ₅ OH (99% pureza)= 0.5 -2 g/L	-Q permeado= 90 L/m ² -h -PTM= 0.85-1.3 bar -Qaire= 200-280 L/h -O ₂ disuelto= 2-4 mg/L -SSTLM=10-12 g/L -TRH= 5 h -TRC= 5-17 d -F _{p-OH} /M =0.32-0.72 d ⁻¹ -COV _{p-OH} =3.9-8.5 g/L-d -F _{DQO} /M=0.8-1.42 d ⁻¹ -COV _{DQO} =8.6-16.3 g/L-d -T= 15-23 °C -pH= 6-7	-MBR continuo con membrana externa a escala laboratorio -V efectivo= 10 L	-Fibra hueca (ultrafiltración) -Cerámica -Área= 0.0226 m ² -Distribuidor: Novasep -Marca: Carbosep	-El MBR tiene potencial en la eliminación de químicos tóxicos y en los procesos de estabilización. -Se obtuvo una eficiencia de remoción de 95% de DQO y más de 99% de fenol	Marrot <i>et al.</i> , 2008
- Agua residual sintética -C ₆ H ₅ OH (99% pureza)= 0.5 g/gSSTLM	-TRH= 5 h -TRC= 7 d -F _{DQO} /M=0.9 d ⁻¹ -COV _{DQO} =10.5 g/L-d -Purga de lodos=1.3 L/d -Y=0.16 kgSST/kgDQO	-MBR continuo con membrana externa a escala laboratorio -V efectivo= 15 L	-Fibra hueca -Cerámica -Longitud= 1.2 m -Área= 0.0226 m ² -Distribuidor: Novasep -Marca: Carbosep	-Se utilizó backpulsing -La eficiencia de remoción del fenol y SST fue de 100%. -La eficiencia de remoción de DQO fue de 98.6%	Barrios-Martínez <i>et al.</i> , 2006
- Agua residual sintética -C ₆ H ₅ OH en R1= 100 mg/L -C ₆ H ₅ OH en R2= 1,000 mg/L	-Q = 90 ml/min -O ₂ disuelto= 1.5 mg/L -Qaire = 3 L/min -SSTLM (R1)= 2-2.5 g/L -SSTLM (R2)= 9 g/L -TRH= 8 h	-2 MBR continuos con membrana sumergida a escala laboratorio -V efectivo= 1.8 L	-Fibra hueca (microfiltración 0.4 µm) -PVDF -Área= 14 cm ²	-Se utilizaron poblaciones de hongos flotantes para degradar concentraciones altas de fenol -Eficiencia de remoción de fenol de 90% aproximadamente.	Ahn <i>et al.</i> , 2007

Tipo de agua a tratar	Condiciones de operación	Características del reactor	Características de la membrana	Comentarios	Referencia
-Mezcla de Agua residual sanitaria e industrial -DBO _{1,2} = 310, 290 mg/L -DQO _{1,2} = 2,225, 1,598 mg/L -NH ₃ = 13.9, 23.5 mg/L -Grasas y aceites= 424, 254 mg/L	2 fases de operación: -Q _{1,2} = 1, 1.1 L/min -SSVLM _{1,2} = 18.1, 14.5 g/L -TRH _{1,2} = 1.28, 0.97 d -TRC _{1,2} = 65, 79 d -T= 27-38, 32-38 °C -pH= 6.8-7.6	-MBR continuo con membrana externa a gran escala -V= 1.51 m ³	-Tubular (ultrafiltración 0.4 µm) -Área= 0.98 m ² -Distribuidor: Zenon Environmental	-Aunque se logra una alta remoción de la DBO carbonácea, la DQO en el efluente se encuentra en un intervalo de 400 a 920 mg/L, lo que refleja la variabilidad de concentración en la alimentación	Roberts <i>et al.</i> , 2000
Lixiviados de un relleno sanitario	3 periodos de operación: -Operación _{1,2,3} : 128, 168, 250 -TRH _{1,2,3} = 3.5, 2, 1 d -TRC _{1,2,3} = 60, 60, 30 d -SSTLM= 9,193-21,769	-MBR continuo con membrana sumergida a escala laboratorio -V= 7.5 L	-Fibra hueca (0.04 µm) -Distribuidor: Zenon Environmental -Modelo: ZW-1 (ZeeWeed)	-Eficiencia de remoción de DBO alta (97%) para TRH de 1 día. -Eficiencia de remoción de DQO de 54 a 78% -Remoción significativa de metales -Eficiencia de remoción de toxicidad de 100% para un TRH de 3 días.	Sadri <i>et al.</i> , 2008
Agua residual de una refinería de petróleo. -Petróleo: 160 g/L -DQO: 370 a 2,300g/L	3 periodos de operación: -Carga másica influente _{1,2,3} =42.75, 40.78, 35.86 g/d -TRH _{1,2,3} = 17, 22, 34 h -vel. Horizontal= 3.24, 2.69, 2.21 m/s -SSTLM= 5000 mg/L	-MBR de flujo horizontal continuo con membrana externa a escala laboratorio -Vefectivo= 20 L	-Fibra hueca (0.2 µm) -Cerámica -Área= 0.019 m ² -Longitud= 20 cm	-Remoción de la DQO independiente del TRH -Se utilizó limpieza química de la membrana con detergente ácido seguido de retrolavado -Eficiencia de remoción de DQO mayor a 93%	Rahman <i>et al.</i> , 2006

Tipo de agua a tratar	Condiciones de operación	Características del reactor	Características de la membrana	Comentarios	Referencia
Agua residual del proceso de desalación del petróleo, agua residual ácida de las unidades de craqueo catalítico y agua drenada de los tanques de almacenamiento de petróleo crudo.	-Qaire = 2.5 L/min -TRH= 10 h -T= 25 °C -Tiempo filtración: 5 min -Tiempo retrolavado: 6.25 min -Q permeado=15-17 L/m ² -h-bar	-MBR continuo con membrana sumergida a escala laboratorio -V efectivo= 4.4 L	-Fibra hueca (0.15 µm) -Polieterimida	-Los polisacáridos ocasionan un fuerte ensuciamiento de la membrana. -Eficiencia de remoción de fenol superior a 99.3%	Viero <i>et al.</i> , 2008
Agua residual de una compañía de medicina tradicional china tratada con un reactor anaerobio de dos fases.	3 fases de operación: -Q permeado _{1,2,3} = 8, 12.8, 20 L/m ² -h -Q efluente _{1,2,3} = 400, 640, 1000 L/h -TRH _{1,2,3} = 8, 5, 3.2 h -TRC _{1,2,3} = 50, 100, 100 d -Duración _{1,2,3} :1-155, 160-307, 312-452 d -O ₂ disuelto= 2-4 mg/L	-MBR continuo con membrana sumergida a escala piloto -V efectivo= 3.2 m ³	-Fibra hueca (0.22 µm) -PVDF -Área= 12.5 m ² -Distribuidor: Tianjin Motian Membrane Engineering and Technology	-Existe acumulación de sólidos suspendidos inertes en el reactor debido al metabolismo microbiano. -Eficiencia de remoción de DQO superior a 95%	Chen <i>et al.</i> , 2009
Agua residual doméstica, agua residual de la medicina tradicional china	AR doméstica: -Operación: 300 d -TRH: 3, 1, 0.5 h -SSTLM: 16,700 mg/L AR Medicina TC: -Operación: 600 d -TRH: 1, 3, 5, 8 h	-MBR continuo con membrana sumergida a escala piloto -V efectivo= 3.2 m ³	-Fibra hueca (0.22 µm) -PVDF -Área= 12.5 m ² -Distribuidor: Tianjin Motian Membrane Engineering and Technology	-TRH mínimo para AR de la medicina tradicional china: <1000 mgDQO/L – 1 hora 1000 a 3000 mgDQO/L – 3 horas 3000 a 5000 mgDQO/L – 5 horas -Eficiencia de remoción de DQO de 94 a 98.5% -Eficiencia de remoción de N-NH ₃ de 60 a 85.9%	Gao <i>et al.</i> , 2009

Tipo de agua a tratar	Condiciones de operación	Características del reactor	Características de la membrana	Comentarios	Referencia
Agua residual municipal	-TRH= 8 h -TRC= 20, 40 Y 60 d -SSTLM=3-10 g/L Zona MBR: -O ₂ disuelto: 1-3 mg/L -T= 20 °C	-MBR continuo con membrana sumergida a escala piloto -V efectivo= 58.6 m ³ . El reactor se divide en 4 zonas: aerobia, anóxica I, anóxica II y MBR.	-Placa (0.2 µm) -PVDF -Área= 0.175 m ² -Distribuidor: Zizheng Environmental -Modelo: SHZZ-MF	La variación en la intensidad de fluorescencia en materia orgánica disuelta pueden usarse para monitorear el rendimiento del reactor	Wang <i>et al.</i> , 2010
Agua residual sintética: medicamentos citostáticos	-TRH= 48 h -TRC= 50 d -T= 25-32 °C -F/M= 0.15 kgDQO/kgSSTLM-d -O ₂ disuelto= 0-4.5 mg/L	-MBR continuo con membrana externa a escala laboratorio -V efectivo= 20 L.	-Tubular (0.1 µm) -Cerámica -Área= 0.0055 m ² -Distribuidor: Pall Exekia -Marca: Membralox	-El ensuciamiento de la membrana está más relacionado a los polisacáridos que a otras SPE. -Bajas concentraciones de medicamentos citostáticos modifican el comportamiento de la biomasa. -Eficiencia de remoción de medicamentos citostáticos, N total y DQO de 80%, 93% y 90%.	Delgado <i>et al.</i> , 2010
Agua residual municipal	-T= 15-20 ° -SSTLM: 15-18 g/L Zona anóxica: -TRH: 1.3 h -O ₂ disuelto= 0.2 mg/L Zona areada: -TRH= 3.9 h -TRC= 40 d -O ₂ disuelto= 1-3 mg/L -Qaire= 6 m ³ /h -Vel. Horizontal= 0.3 m/s -Qpermeado= 25 L/m ² -h -Qpermeado crítico= 32-38 L/m ² -h -PTM= 30 kPa	-MBR continuo con membrana sumergida a escala piloto -V efectivo zona anóxica= 160 L. -V efectivo zona areada= 480 L.	-Placa (0.2 µm) -PVDF -Área= 0.7 m ² -Distribuidor: Zizheng Environmental -Modelo: SHZZ-MF	-Se analizaron las características del material de ensuciamiento y la capa formada evaluando el estado de oxidación principal del carbono orgánico, cromatografía, análisis de distribución de partículas, infrarrojo con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X. - Eficiencia de remoción de fósforo total de 60%	Wang <i>et al.</i> , 2008

Tipo de agua a tratar	Condiciones de operación	Características del reactor	Características de la membrana	Comentarios	Referencia
Agua residual municipal	-TRC= 20, 40, 60, 80 d -COV= 1.2 mgDQO/L-d -O ₂ disuelto= 2 mg/L -SSTLM= 15-25 g/L	-MBR continuo con membrana sumergida a escala laboratorio -V efectivo= 6 L	-Fibra hueca -Área= 0.047 m ² -Distribuidor: Zenon Environmental	Se analizó el tiempo de succión capilar y resistencia del lodo a la filtración	Pollice <i>et al.</i> , 2008
Agua residual sintética: 4-clorofenol= 361 mg/L	-Operación: 45 d -Ciclos: 90 -Qaire= 2.5 L/min -T= 20 °C -SSLTM: 2-3 g/L	-MBR discontinuo con membrana sumergida a escala laboratorio -V efectivo= 6 L	-Tubular -PVDF -Área= 0.04 m ² -Distribuidor: MEMOS GmbH	-Se desarrolló un algoritmo de control para prevenir el ensuciamiento de la membrana -Eficiencia de remoción de fenol y DQO de 99% y 95%	Vargas <i>et al.</i> , 2008
Agua residual sintética	-Qpermeado= 6.2 L/m ² -h -SSTLM= 4.5 g/L Zona anóxica: -TRC= 30 d -TRH= 3 h Zona óxica: -TRH= 5 h	-MBR continuo con membrana sumergida a escala laboratorio. -V (zona anóxica)= 6 L -V (zona óxica)= 10 L	-Fibra hueca (0.45 µm) -Poli-tetrafluoruroetileno -Distribuidor: Sumitomo Electric Fine Polymer.	El MBR vertical presentó mejores rendimientos que el MBR convencional.	Chae <i>et al.</i> , 2006
Agua residual sintética	-Qpermeado= 6.2 L/m ² -h Zona anóxica: -TRC= 30 d -TRH= 3 h Zona óxica: -TRH= 5 h	-MBR vertical continuo con membrana sumergida a escala laboratorio. -V (zona anóxica)= 12 L -V (zona óxica)= 20 L	-Fibra hueca (0.45 µm) -Poli-tetrafluoruroetileno -Distribuidor: Sumitomo Electric Fine Polymer.		Chae <i>et al.</i> , 2006
Agua residual municipal y residuos de alimentos como fuente externa de carbono.	-Qpermeado= 6.2 L/m ² -h -TRH=4-10 g/L Zona anóxica: -TRC= 60 d -SSTLM= 8.68 g/L Zona óxica: -SSTLM= 4.21 g/L	-MBR vertical continuo con membrana sumergida a escala piloto. -V (zona anóxica)= 500 L -V (zona óxica)= 833 L	-Fibra hueca (0.45 µm) -Poli-tetrafluoruroetileno -Distribuidor: Sumitomo Electric Fine Polymer.		Chae <i>et al.</i> , 2006

Tipo de agua a tratar	Condiciones de operación	Características del reactor	Características de la membrana	Comentarios	Referencia
Agua residual municipal	MBR discontinuo: -Qaire= 3.5 L/min -t Alimentación= 3 min -t Aireación: 237 min -t Sedimentación= 40 min -t Descarga= 1 min -t Filtración= 177 min -F/M= 0.59 kgDQO/kgSSTLM-d -SSTLM= 6,500 mg/L	-MBR continuo con membrana sumergida a escala laboratorio -MBR discontinuo con membrana sumergida y lodo granular aerobio	-Fibra hueca (0.1 µm) -Área= 0.025 m ² -Distribuidor: U.S. Filter Memcor	-Mejores características de filtración en MBR con lodo granular aerobio -Eficiencia de remoción de DQO de 99%	Tay <i>et al.</i> , 2007
Agua residual de la medicina tradicional china tratada en un reactor anaerobio de dos fases.	3 etapas de operación: -Duración _{1,2,3} = 1-155, 160-307, 312-452 -Q permeado _{1,2,3} = 8, 12.8, 20 L/m ² -h -Q efluente _{1,2,3} = 400, 640, 1000 L/h -TRH _{1,2,3} = 8, 5, 3.2 h -TRC _{1,2,3} = 50, 100, 100 d -O ₂ disuelto= 2-4 mg/L -SSTLM= 2,140 mg/L	-MBR continuo con membrana sumergida a escala piloto -V efectivo= 3.2 m ³	-Fibra hueca (0.22 µm) -PVDF -Área= 12.5 m ² -Distribuidor: Tianjin Motian Membrane Engineering and Technology	-Modelo de simulación mediante el uso de una red neuronal de retro programación -Eficiencia de remoción de DQO superior a 95%	Ren <i>et al.</i> , 2005
Agua residual sintética (similar a agua residual municipal)	-PTM= 70-140 kPa -O ₂ disuelto= 3-4 mg/L -TRC= 25 d -TRH= 5.5 h -SSTLM= 2.1-3.6 g/L -pH= 6.4-7.5 -T= 24-34 °C	-MBR continuo con membrana externa a escala laboratorio -V efectivo= 25 L	-Fibra hueca (0.23-0.27 µm) -Polipropileno -Área= 0.087 m ² -Distribuidor: Hangzhou Zheda Hyflux Hualu Membrane Tec	-Incorporación de carbón activado en polvo -Eficiencia de remoción de DQO de 96.5%	Cao <i>et al.</i> , 2005

Tipo de agua a tratar	Condiciones de operación	Características del reactor	Características de la membrana	Comentarios	Referencia
Agua residual sintética (similar al agua residual municipal de China)	-TRH= 8.3 h -Duración= 280 d -SSTLM= 3-20 g/L	-MBR continuo con membrana sumergida a escala laboratorio -V efectivo= 15 L	-Fibra hueca (0.1 µm) -Polipropileno -Área= 0.40 m ² -Distribuidor: Zhejiang University	-Se observó una ligera acumulación de sustancias inorgánicas en el reactor con una disminución de la concentración de SS. La permeabilidad de la membrana disminuye con el tiempo. -Eficiencia de remoción de DQO superior a 93.4%	Liu <i>et al.</i> , 2005
Agua residual sintética (similar al agua residual de la industria textil)	-Q= 5 L/d -TRH= 9 d -TRC= 45 d -F/M= 0.20 gDQO/gSSVLM-d -SSTLM= 840 mg/L -O ₂ disuelto= 2-3 mg/L	-MBR continuo con membrana externa a escala piloto -V efectivo= 40 L	-Membranas de ultrafiltración y microfiltración -Polysulfona	-La cantidad de biomasa se mantiene constante y se evita el bulking comparado con un sistema de lodos activados convencional. --En el MBR Se obtuvieron eficiencias de remoción de DQO de 82 a 92% y SST de 95%	Salazar., 2009

ANEXO III. Reportes sobre estudios acerca del ensuciamiento de la membrana

Tipo de agua a tratar	Tipo de membrana	VARIABLES estudiadas	Análisis realizados a las membrana	Comentarios	Referencia
Agua residual del proceso de desalación del petróleo, agua residual ácida de las unidades de craqueo catalítico y agua drenada de los tanques de almacenamiento de petróleo crudo.	-Fibra hueca (0.15 μm) -Polieterimida	-Concentración de polisacáridos y proteínas en el permeado y sobrenadante -Permeabilidad -Presión transmembrana	-Fotomicrografía	-Se presenta una mayor probabilidad de ensuciamiento cuando existe una modificación repentina de la alimentación. -Los compuestos microbianos solubles (principalmente polisacáridos) tienen un fuerte efecto sobre el ensuciamiento de la membrana.	Viero <i>et al.</i> , 2008
Agua residual municipal	-Placa (0.2 μm) -PVDF -Área= 0.175 m^2 -Distribuidor: Zizheng Environmental -Modelo: SHZZ-MF	- Sustancias poliméricas extracelulares (SPE) -Presión transmembrana -Concentración de lodos -Intensidad de fluorescencia		Las variaciones de la intensidad de fluorescencia en la matriz de emisión-excitación de la materia orgánica disuelta, se puede relacionar con el incremento en la presión transmembrana (ensuciamiento).	Wang <i>et al.</i> , 2010
Agua residual sintética: medicamentos citostáticos	-Tubular (0.1 μm) -Cerámica -Área= 0.0055 m^2 -Distribuidor: Pall Exekia -Marca: Membralox	-Sustancias poliméricas extracelulares (proteínas, sustancias húmicas y polisacáridos) en el licor mezclado y permeado -Resistencia específica de la torta de lodo -Índice de presión transmembrana -Actividad biológica	No se realizaron análisis a la membrana	-El ensuciamiento de la membrana se encuentra más relacionado con los polisacáridos que con las proteínas y sustancias húmicas. -Se presentó un mayor ensuciamiento de la membrana del reactor que contenía medicamentos citostáticos comparado con un MBR de control.	Delgado <i>et al.</i> , 2010

Tipo de agua a tratar	Tipo de membrana	VARIABLES ESTUDIADAS	Análisis realizados a las membrana	Comentarios	Referencia
Agua residual municipal	-Hojas planas (0.2 μm) -PVDF -Área= 0.7 m^2 -Distribuidor: Zizheng Environmental -Modelo: SHZZ-MF	-Presión transmembrana -Peso específico y distribución del tamaño de partícula del material de ensuciamiento	- Microscopía electrónica de barrido -Energía dispersiva de rayos X	-La operación bajo flujo sub-crítico permitió controlar la formación de la torta de lodo que ensucia la membrana, sin embargo el ensuciamiento causado por macromoléculas, coloides y productos microbianos solubles fue inevitable. -La capa de gel que se forma sobre la membrana está formada por sustancias orgánicas y elementos inorgánicos como Mg, Al, Fe, Ca, Si.	Wang <i>et al.</i> , 2008
Agua residual sintética: 4-clorofenol= 361 mg/L	-Tubular -PVDF -Área= 0.04 m^2 -Distribuidor: MEMOS GmbH	-Presión transmembrana -Flujo permeado	No se realizaron análisis a la membrana	-El algoritmo propuesto permite iniciar el retrolavado automáticamente. -Los parámetros que se requieren controlar son el porcentaje de caída del flujo, la duración del retrolavado y la presión transmembrana.	Vargas <i>et al.</i> , 2008
Agua residual sintética	-Fibra hueca (0.45 μm) -Poli-tetrafluoroetileno -Distribuidor: Sumitomo Electric Fine Polymer.	-Presión transmembrana -Flujo permeado -Resistencia de la membrana	-Lavado con agua desionizada -Compactación	-La membrana del MBR presentó un mayor ensuciamiento que el MBR vertical, debido a valores más altos de SPE, viscosidad y SSV en el licor mezclado. -El ensuciamiento de la membrana es cuatro veces mayor en el MBR vertical a escala piloto que el MBR a escala laboratorio a un mismo TRH (8 horas). -En el MBR vertical a escala piloto, a TRH menores la resistencia de la membrana es mayor y se debe principalmente al incremento de SPE (polisacáridos).	Chae <i>et al.</i> , 2006

Tipo de agua a tratar	Tipo de membrana	Variables estudiadas	Análisis realizados a las membrana	Comentarios	Referencia
<p>Agua residual sintética (similar a agua residual municipal)</p>	<p>-Fibra hueca (0.23-0.27 μm) -Polipropileno -Área= 0.087 m^2 -Distribuidor: Hangzhou Zheda Hyflux Hualu Membrane Tec</p>	<p>-Remoción de DQO -Flujo permeado -Flujo permeado crítico</p>	<p>No se realizaron análisis a la membrana</p>	<p>-El carbón activado en polvo (CAP) intensifica el efecto de limpieza de la recirculación del líquido en la superficie de la membrana, retardando su ensuciamiento. -El CAP reduce el ensuciamiento de la membrana causado por microorganismos y partículas finas. -La adición de sulfato de aluminio también retarda el ensuciamiento por partículas finas debido a su efecto floculante. -El retrolavado del modulo de membrana es más eficiente si se usa agua, álcali y ácido.</p>	<p>Cao <i>et al.</i>, 2005</p>
<p>Solución con 200 mg/L de alginato</p>	<p>-Hoja plana (0.22 μm) -PVDF -Distribuidor: Whatman</p>		<p>1-Microscopía confocal de barrido láser (CLSM) 2-Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)</p>	<p>-Con la técnica CLSM se observó el interior de cada membrana (nueva y con ensuciamiento) y se estimó la altura de la capa de ensuciamiento sin necesidad de fracturar la membrana. -Con la técnica ESEM se encontró que el ensuciamiento de la membrana es únicamente externo.</p>	<p>Le-Clech <i>et al.</i>, 2006b</p>
<p>Agua residual sintética</p>	<p>-Fibra hueca -Polietileno -Área= 0.2 m^2 -Distribuidor: Mitsubishi Rayon</p>	<p>-Presión transmembrana Flujo permeado -Resistencia de la membrana</p>	<p>Microscopía electrónica de barrido</p>	<p>El uso de soportes suspendidos de polipropileno en el MBR presenta un efecto positivo por la limpieza mecánica de la superficie de la membrana y un efecto negativo debido al rompimiento de los flóculos.</p>	<p>Huang <i>et al.</i>, 2008</p>

Tipo de agua a tratar	Tipo de membrana	Variables estudiadas	Análisis realizados a las membrana	Comentarios	Referencia
Agua residual sintética	-5 módulos de membrana de fibra hueca (0.2 µm) -PVDF -0.05 m ² por módulo -Distribuidor: Memcor Siemens	-Presión transmembrana -Productos microbianos solubles (PMS) en la superficie de la membrana -Resistencia de la membrana -Flujo instantáneo	No se realizaron análisis a la membrana	-La relajación tiene un efecto positivo en el control del ensuciamiento de la membrana, sin embargo si se lleva a cabo de manera prolongada y frecuente puede causar ensuciamiento severo debido al flujo instantáneo alto. -El retrolavado tiene un efecto negativo sobre el control del ensuciamiento de la membrana cuando el flujo instantáneo aplicado es alto. -Las proteínas causaron más obstrucción de los poros de la membrana que los polisacáridos.	Wu <i>et al.</i> , 2008
Agua residual sintética	-6 módulos de membrana de fibra hueca (0.2 µm) -Distribuidor: Memcor Ltd.	-Presión transmembrana -Concentración de SPE Y PMS en la capa formada sobre la membrana -Resistencia de la membrana	No se realizaron análisis a la membrana	-La capa superior de la torta está compuesta principalmente por flóculos de biomasa y PMS, que se caracteriza por una resistencia mínima y alta permeabilidad. -La capa intermedia se integra por PMS y flóculos de biomasa o SPE en partes iguales, esta capa presenta una resistencia específica más alta que la capa superior. -La capa que ensucia la superficie y los poros de la membrana se compone fundamentalmente de PMS, presenta una permeabilidad baja.	Metzger <i>et al.</i> , 2007

ANEXO IV. Prueba de jarras

Reactivos:

- Coagulante al 0.1%. Diluir 1 ml de coagulante en 1 L de agua destilada.
- Floculante al 0.1%. Disolver 1 g de floculante en 1 L de agua destilada bajo agitación durante una hora.

Procedimiento:

Colocar 1 L de agua desflemada en cada uno de los vasos del equipo de prueba de jarras. Después, agregar coagulante iniciando con una concentración de 2 ppm hasta un máximo de 200 ppm y agitar (150-200 rpm por 5-10 s). Cuando se observa la formación de pequeños flóculos es indicio de que se ha vencido el potencial Z. Posteriormente, agregar el floculante en concentraciones de 0.5 ppm hasta un máximo de 10 ppm y agitar (60-80 rpm por 30-180 s). Observar la formación de flóculos de mayor tamaño. Finalmente, filtrar o flotar para separar los flóculos.

Nota: El procedimiento para realizar la prueba de jarras fue proporcionado por el proveedor de los reactivos.

ANEXO V. Técnicas analíticas para la determinación de proteínas y polisacáridos

Método para determinar proteínas (Lowry *et al.*, 1951)

Reactivos:

- Solución prestock: Disolver 4 g de NaOH y 30 g de Na₂CO₃ en agua destilada y aforar a 1 L (almacenar a temperatura ambiente).
- Solución A (tartrato de sodio y potasio al 4%). Disolver 4 g de KNaC₄H₄O₆ 4H₂O en agua destilada y aforar a 100 mL (almacenar en refrigeración).
- Solución B (sulfato de cúprico al 2%). Disolver 2 g de sulfato cúprico en agua destilada y aforar a 100 mL (almacenar a temperatura ambiente).
- Solución C. Mezclar 1 mL de solución A y 1 mL de solución B, posteriormente aforar a 100 mL con solución prestock.
- Solución D. Diluir reactivo Folin 1:1 con agua destilada. Esta solución tiene una duración de un día.

Procedimiento:

Colocar 1 mL de la muestra diluida en un tubo de ensayo y adicionar 3 mL del reactivo C preparado recientemente. Después de 10 minutos adicionar 0.3 mL de reactivo D, agitando vigorosamente. Dejar en reposo a temperatura ambiente durante 30 minutos.

Posteriormente, determinar la absorbancia del color azul producido en un espectrofotómetro UV-VIS a 750 nm. La concentración de proteínas se calcula a partir de una curva de calibración preparada con albúmina bovina sérica en concentraciones de 0 a 10 mg/L y de 0 a 1,000 mg/L, dependiendo la concentración de proteínas en la muestra.

Método para determinar polisacáridos (Dubois *et al.*, 1956)

Reactivos:

- Solución de fenol al 5% p/v.
- Ácido sulfúrico concentrado.

Procedimiento:

Colocar en un tubo de ensayo 1 mL de muestra y 1 mL de solución de fenol al 5% y proceder a su agitación en vórtex. Posteriormente adicionar 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y dejar reposar por 10 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, agitar nuevamente en vórtex y llevar los tubos a baño maría (25-30 °C) durante 15 minutos. Enfriar rápidamente en agua con hielo y leer la absorbancia a 490 nm en un espectrofotómetro UV-VIS.

La concentración de proteínas se calcula a partir de una curva de calibración preparada con dextrosa en concentraciones de 0 a 10 mg/L y de 0 a 100 mg/L.

ANEXO VI. Prueba de actividad de la catalasa (Guwy *et al.*, 1999)

Reactivos:

- Solución de peróxido de hidrógeno 0.485 M
- Buffer de ortofosfato diácido de sodio 0.1 M

Procedimiento:

a) Cuantificación de la biomasa

Centrifugar 10 ml de muestra a 4000 revoluciones por minuto durante 10 min, resuspendiendo la pastilla y lavando con 25 ml de agua desionizada dos veces. Pesar el recipiente antes y después del proceso para obtener la masa húmeda de la biomasa.

b) Medición de la actividad de la catalasa

Para iniciar se monta un sistema como el que se muestra en la figura 7.1. Se coloca en un matraz erlenmeyer un agitador magnético y se añade la pastilla de biomasa resuspendida con 10 mL de buffer de ortofosfato. Posteriormente se añaden 5 mL de peróxido de hidrógeno y se coloca inmediatamente el tapón, al mismo tiempo que se inicia el registro del tiempo cada vez que la presión aumente 0.5 mm de Hg. La prueba finaliza cuando la presión de oxígeno se mantiene constante.

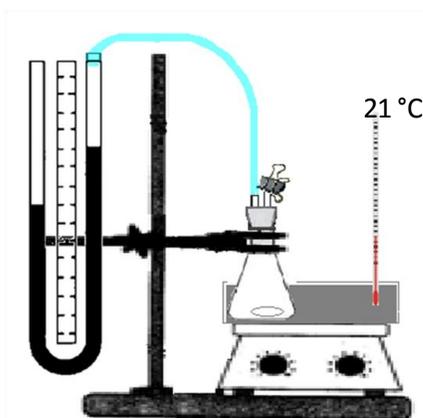


Figura 7.1 Sistema para realizar la prueba de la catalasa