

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería

REMOCIÓN DE 1,2 DICLOROETANO EN UN REACTOR BIOLÓGICO AEROBIO DE LECHO FLUIDIZADO.

T E S I S

Q U E P R E S E N T A : **TEÓFILO MARTÍNEZ REYES** PARA OBTENER EL GRADO DE **MAESTRO EN INGENIERÍA** (AMBIENTAL)

Director: M.en I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos



JIUTEPEC, MOR.

2005



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de mis estudios.

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, por todas las facilidades dadas para la realización de la parte experimental de este trabajo.

A la M. en I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos, por su invaluable apoyo y por la dirección de este trabajo.

Al Jurado evaluador: Dr. Pedro Martínez Pereda, Dr. María Teresa Orta Ledezma,
M. en I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos, Dr. German Buitrón Méndez, Dr.
Gabriela Möeller Chávez.

Al Dr. Osvaldo Flores Cedillo del Centro Ciencias Físicas de la UNAM-Campus Morelos.

Al Quim. Armando Gómez Navarrete del Laboratorio de Aguas Residuales y al Dr. Erick R. Bandala Gonzáles del Laboratorio de Calidad del Agua, personal del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

Dedicatorias:

A mi compañera Myriam, por el trecho recorrido y por lo que ofrece el horizonte.

A lazos filiales y casualidades confabuladas que hacen posible laureles.

ÍNDICE GENERAL

NDICE DE FIGURAS	IV
NDICE DE TABLAS	V
NDICE DE GRÁFICAS	VI
RESUMEN	VII
NTRODUCCIÓNI	IX
USTIFICACIÓN	Х
IIPÓTESIS	XI
DBJETIVO	XII

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1 INDUSTRIA PETROQUÍMICA	1
1.1.1 Impacto en el ambiente de la industria petroquímica	2
1.1.2 Industria petroquímica en México	2
1.1.3 Usos del agua en la industria petroquímica	3
1.1.4 Características de descargas en la industria petroquímica	3
1.2 HIDROCARBUROS CLORADOS: 1,2 DICLOROETANO	4
1.2.1 Presencia del 1,2 dicloroetano en el medio ambiente	5
1.2.2 Efectos a la salud del 1,2 dicloroetano	6
1.2.3 Toxicidad del 1,2 dicloroetano	7
1.3 PROCESO DE ELABORACIÓN DE CLORURO DE VINILO	8
1.3.1 Descripción del proceso de producción	9
13.1.1 Materias primas y productos	9
13.1.2 Eficiencia del proceso	11
13.1.3 Usos del agua en el proceso de producción	11
13.1.4 Generación de aguas residuales	11
1.4 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PARA LA REMOCIÓN DE 1,2	
DICLOROETANO	13
1.5 BIODEGRADACIÓN DE 1,2 DICLOROETANO	15

CAPITULO 2. FUNDAMENTOS

2.1 REACTORES BIOLÓGICOS (RB)	18
2.1.1 Reactores biológicos con biomasa suspendida	18
2.1.2 Reactores biológicos con biomasa inmovilizada	19
2.1.3 Reactores biológicos aerobios	19
2.1.4 Reactores biológicos de lecho fluidizado de tres fases	20
2.2 REACTOR BIOLOGICO DE LECHO FLUIDIZADO AEROBIO (RLF)	21
2.2.1 Reactores de lecho fluidizado para tratamiento de aguas residuales	23
2.2.2 Condiciones de operación de un RLF	27
2.2.3 Arranque del sistema	28

2.2.4 Inoculación	29
2.2.5 Economia en el uso energia 2.3 CONSIDERACIONES PARA EL DISEÑO DE UN REACTOR DE LECHO	29
FLUIDIZADO.	31
2.3.1 Relación altura/diámetro	33
2.3.2 Distribución de flujo	34
2.3.3 Suministro de aire	35
2.3.4 Medio de soporte	36
2.3.4.1 Características generales	36
2.3.4.2 Características básicas	36
2.3.4.3 Ventajas del carbón activado granular(CAG) como biosoporte	37
2.4 PARAMETROS RELEVANTES PARA REACTORES BIOLÓGICOS	38
2.4.1 Carga orgánica másica	38
2.4.2 Carga orgánica volumétrica	38
2.4.3 Tiempo de retención celular	39
2.4.4 Tiempo de retención hidráulica	39
2.4.5 Relación alimento-microorganismos(F/M)	40
2.4.6 Conductividad Eléctrica	41
2.4.7 pH	41
2.4.8 Biomasa adherida sobre medio de soporte	41
2.5 BIODEGRADACION DE COMPUESTOS TOXICOS	42
2.5.1 Toxicidad	43

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.7.5 Conductividad y Temperatura 3.7.6 Oxígeno Disuelto	54 54
3.7.7 Determinación de pH	54
3.7.8 Tasa de Consumo Específica de Oxígeno	54
3.7.9 Índice Volumétrico de Lodos	55
3.7.10 Pruebas de Toxicidad	55
3.7.11 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido	55
3.7.12 Identificación de Bacterias por la prueba API 20	55
3.7.13 Determinación de biomasa adherida al CAG	56
3.8 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL RLF	56

CAPITULO 4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL	58
4.2 ACLIMATACIÓN DE LA BIOMASA AL 1,2 DCE	60
4.3 OPERACIÓN DEL REACTOR BIOLÓGICO DE LECHO FLUIDIZADO	70
4.4 EFICIENCIA DE OPERACIÓN DE REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO	79
4.5 PÉRDIDAS POR DESORCIÓN	84
4.6 PRUEBA API - 20	85
4.7 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	85
4.8 PRUEBAS DE TOXICIDAD	87
4.9 EVALUACIÓN ESTADISTICA DE DATOS EXPERIMENTALES	87
4.9.1 Distribución de datos experimentales	88
4.9.2 Distribución de residuales	90
4.9.3 Análisis de varianza (ANVA)	91
4.9.4 Análisis de regresión múltiple	93
4.10 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	96
4.11 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	102
4.11.1 Conclusiones	102
4.11.2 Recomendaciones	103

ANEXOS REFERENCIAS

ÍNDICE DE GRÁFICAS

4.1 42 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 4.9 4.10 4.11 4.12 4.13	Comportamiento de DQO durante la aclimatación Comportamiento de la remoción de DQO durante la aclimatación Comportamiento de los SSV durante la aclimatación Comportamiento de la T.E.C.O durante la aclimatación Comportamiento del IVL durante la aclimatación Comportamiento del pH durante la aclimatación Comportamiento de la conductividad durante la aclimatación Comportamiento de la COM y de la remoción de DQO Comportamiento de la DQO en la operación del RLF Comportamiento de la DBO5 durante la operación del RLF Comportamiento de la COM y de la remoción del RLF Comportamiento de la DBO5 durante la operación del RLF Comportamiento de la DBO5 durante la operación del RLF Comportamiento de la COM y de la conductividad durante la operación del RLF Comportamiento de la DBO5 durante la operación del RLF Comportamiento de la conductividad durante la operación del RLF	60 61 63 65 67 68 69 70 71 72 73 74 75
4.14	Comportamiento de la temperatura durante la operación del RLF	76
4.15a	Comportamiento de la concentración de 1,2 DCE en influente del RLF.	77
4.15b	Comportamiento de la concentración de 1,2 DCE en efluente del RLF.	77
4.16	Eficiencia de remoción de la demanda Química de Oxígeno en el RLF	80
4.17	Eficiencia de remoción de Carbono Orgánico Total en el RI E	81
4.18	Eficiencia de remoción de la Demanda Química de Oxígeno en el RI E	82
4.19	Eficiencia remoción de 1.2 DCE en el RI E	83
4 20	Comportamiento de la COV v % R DOO en la operación del RI F	84
4 21	Demanda Química de Oxígeno en influente vs porcentaie de valores	04
	menores o iguales que el valor indicado (TRH=10min)	88
4 22	Demanda Ouímica de Ovígeno en efluente ve porcentaie de valores	00
	menores o iguales que el valor indicado (TRH=10min)	88
4 23	Demanda Ouímica de Ovígeno en influente vs porcentaie de valores	00
	menores o iguales que el valor indicado (TRH=30min)	80
1 21	Demanda Química de Ovígene en efluente ve percentaio de valores	09
7.27	monoros o igualos que ol valor indicado (TPH=20min)	20
1 25	Demanda Química de Ovígene en influente ve percentaio de valores	09
7.20	Demanda Química de Oxígeno en efluente ve percentaje de valores	09
4.20	meneros o igualos que ol valor indicado (TDU-50min)	00
1 27	Ineriores o iguales que el valor indicado. (TRH=50min)	89
+.21 1 20	Residuales de remación de DOO versadia de cada tratamiente	90
4.20	Residuales de remotion de DQU vs media de cada tratamiento	90
4.29	Comportamiento de R DQO en funcion del TRH y DQOI en el RLF	95

ÍNDICE DE TABLAS

1.1	Extracción, consumo y descarga de la IP en México	3
1.2	Contaminantes prioritarios del medio ambiente reportados por EPA.	5
1.3	Producción de cloruro de vinilo en México	9
1.4	Requerimientos de energía para la elaboración de cloruro de vinilo	11
1.5	Presencia de organoclorados en descarga del proceso de	40
10	elaboración de cioruro de vinilo	12
1.6	Procesos comunmente empleados en el tratamiento de	
	organoclorados	13
1.7	Tratamientos mas comúnmente empleados para remover DCE	14
1.8	Bacterias que utilizan como sustrato al 1,2 DCE	17
2.1	Ventajas de un sistema de lecho fluidizado	22
2.2	Ventajas y desventajas de un bioreactor de lecho fluidizado	23
2.3	Reactores de lecho fluidizados empleados en la remoción de	
	tóxicos	26
2.4	Parámetros que afectan el funcionamiento de un bioreactor de	
	lecho fluidizado de tres fases	28
2.5	Consideraciones para la selección de la relación H/D en un lecho	
	fluidizado	34
3.1	Etapas de la operación del RLF	49
32	Programa de monitoreo y control del RLF	49
3.3	Programa de monitoreo y control en la aclimatación de la biomasa	51
3.4	Etapas durante la aclimatación	51
3.5	Concentración de 1,2 DCE y porcentajes de agua residual durante	
	la aclimatación	52
3.6	Diseño Experimental	57
4.1	Características del agua residual	58
4.2	Compuestos organoclorados típicos presentes en el agua	
	residual	59
4.3	Parámetros de la celda de aclimatación en condiciones	
	estables por etapa	64
4.4	Características del Reactor de lecho fluidizado	70
4.5	Condiciones de operación del RLF en estado estable	79
4.6	Eficiencias de remoción en el RLF	83
4.7	Pérdidas por desorción en el RLF	85
4.8	Toxicidad a la entrada v salida del RLF	87
49	Remociones de la DQO en el RI F(%)	91
4 10	Análisis de varianza para los datos de la tabla 4.9	92
4 11	Diferencia Mínima Significativa en la remoción de DOO	92
Δ 1 2	Análisis de regresión nara la demanda química de ovígeno	02
<u>ד.</u> ו∠ ⊿ 1२	Análisis de varianza nara el modelo de regresión empleado	90 Q/
- T. I U		57

1.A	Datos de la Demanda química de oxígeno registrados	
	durante laclimatación	Anexo A
2.A	Datos de los Sólidos Suspendidos Volátiles registrados	. V
	durante la aclimatación	Anex.
3.A	Datos de la Lasa Especifica de Consumo de Oxigeno	
<i>۱</i> ۸	Observada durante la aclimatación	Anexo A
4.A	aclimatación	Anexo A
5.A	Datos del Potencial Hidrógeno (pH) registrados durante la	
	aclimatación	Anexo A
5.A	Datos de la Conductividad Eléctrica registrados durante la	
	aclimatación	Anexo A
7.A	Datos de la temperatura registrados durante la aclimatación.	Anexo A
1.B	Datos de la Demanda Química de Oxígeno registrados	Anava D
20	Datas del Carbona Orgánica Total registrada durante la	Anexo B
Z.D	operación del RI F	Anevo B
3.B	Datos de la Demanda Química de Oxígeno registrados	
•	durante la operación del RLF	Anexo B
4.B	Datos del pH registrados durante la operación del RLF	Anexo B
5.B	Datos de la Conductividad Eléctrica registrados durante la	
	operación del RLF	Anexo B
6.B	Datos de la Temperatura registrados durante la operación	
	del KLF	Anexo B

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Esquema ilustrativo de la industria petroquímica	1
1.2	Esquema de uso de agua en la industria petroquímica	4
1.3	Esquema general de un complejo petroquímico que produce cloruro	
	de vinilo	8
1.4	Esquema integral del proceso de elaboración de cloruro de vinilo	10
2.1	Algunos tipos de reactores de lecho fluidizado de tres fases	20
2.2	Ahorro de energía en diferentes procesos biológicos	30
2.3	Esquema de varios distribuidores de flujo	35
2.3	Velocidad específica de crecimiento en presencia de un compuesto	
	tóxico	44
3.1	Diagrama de flujo de la metodología	46
3.2	Esquema del sistema experimental	47
3.3	Esquema de la celda de aclimatación	50
4.1	Microfotografía del CAG empleado	86
4.2	Microfotografía del CAG empleado	86
4.3	Microfotografía del CAG colonizado	86
4.4	Microfotografía del CAG colonizado	86
4.5	Microfotografía de la biopelícula formada sobre el CAG	86
4.6	Microfotografía de la biopelícula formada sobre el CAG	86

VI

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados obtenidos en la operación de un reactor de lecho fluidizado (RLF), bajo condiciones aerobias, para tratar un descarga con alta concentración de 1,2 dicloroetano (1,2 DCE), que proviene del proceso de elaboración de cloruro de vinilo. El RLF emplea carbón activado granular (CAG) como biosoporte. El experimento se divide en dos partes principales: aclimatación de una población mixta de microorganismos y operación del reactor de lecho fluidizado.

La aclimatación se realizó durante un periodo de 270 días. Después de cuatro meses de aclimatación se obtuvo una biomasa estable, con una concentración aproximada de Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) de 1900 mg/L, un índice Volumétrico de Lodos (IVL) de 90 ml/g, una tasa específica de consumo de oxígeno de 0.12 mgO₂ mg SSV⁻¹ d⁻¹ y una remoción de Demanda Química de Oxígeno (DQO) superior al 60%. La biomasa formada fue empleada como inóculo del RLF.

La operación del RLF se realizó durante 113 días. Los parámetros principales de control en la operación del RLF fueron DQO, Carbono Orgánico Total (COT), Demanda bioquímica de Oxígeno a los cinco días (DBO₅), y la concentración de 1,2 DCE. Se realizaron pruebas de microscopia electrónica de barrido al CAG y se cuantificó la cantidad de biomasa adherida; también se llevaron a cabo pruebas de toxicidad a la entrada y salida del reactor.

Los resultados obtenidos en la operación del RLF, muestran que el sistema es capaz de remover al 1,2 DCE en un 99% y alcanzar eficiencias de remoción de materia orgánica superiores al 90%. El TRH resultó ser un factor de mayor influencia en la remoción de materia orgánica. El empleo de CAG proporcionó capacidad al sistema para soportar altas cargas orgánicas y una superficie favorable para el desarrollo de biopelícula. El género *Pseudomonas* fue predominante identificándose a *Pseudomona aeruginosa* y *Pseudomona fluorecens pútida* en la biopelícula formada. El sistema fue capaz de remover la toxicidad de la descarga en estudio.

SUMMARY

This work presents the results obtained in the operation of a granular activated carbon fluidized-bed reactor (FBR) under aerobic conditions to try a wastewater with high concentration of 1,2 dichloroethane (1,2 DCA). The experiment is divided in two main parts: acclimation of microorganisms and operation of the FBR. After four months of acclimatization a stable biomass was obtained with an concentration of volatile suspended solids (VSS) of 1900 mg/L, a volumetric index sludge (VIS) of 90 ml/g, a specific rate oxygen consumption of 0.12 mgO₂ mg SSV⁻¹ d⁻¹ and a removal of chemical oxygen demand (COD) > 60%. The formed biomass was employee to inoculate the FBR.

The operation of the FBR was carried out during 113 days. The main parameters of control were COD, total organic carbon (TOC), biochemical oxygen demand to the five days (BDO_5), and the concentration of 1,2 DCE. Tests of electronic microscopy, determination of attachment biomass and toxicity tests were carried out, too.

The FBR was able to remove the 1,2 DCE in 99% and to reach removal of matter organic(OM) upper to 90%. The hydraulic residence time (HRT) was the factor of more influence in the removal of OM. The CAG provided capacity to the system to support organic loads shocks and it was a favorable surface for the development biofilm. The *Pseudomonas* was predominant being identified *Pseudomona aeruginosa* and *Pseudomona fluorecens putida* in the formed biofilm. The system was able to remove the toxicity of the discharge in study.

INTRODUCCIÓN

La industria petroquímica es muy compleja, debido a que incluye una gran variedad de procesos y de productos derivados del petróleo. Debido a esto, las sustancias que podemos encontrar en sus desechos, variarán considerablemente de proceso a proceso. Un de los procesos químicos relevantes, es la elaboración de cloruro de vinilo. Este compuesto se emplea como materia prima para la producción del policloruro de vinilo (PVC). En la elaboración de cloruro de vinilo se generan descargas de hidrocarburos alifáticos clorados, entre estos, destaca la elevada presencia del 1,2 DCE. Estos compuestos son un grupo importante de contaminantes (altamente tóxicos), que se han encontrado en sedimentos, aguas residuales, agua subterránea y emisiones gaseosas.

En países desarrollados, como Estados Unidos, Gran Bretaña y países de la Comunidad Europea, se encuentra al 1,2 DCE dentro de la lista de contaminantes prioritarios. En México se considera al 1,2 DCE como un residuo peligroso. Consecuentemente, las descargas al ambiente con presencia de hidrocarburos alifáticos clorados y particularmente con 1,2 DCE, deben ser tratadas.

Una de las alternativas en la remoción de compuestos tóxicos, son los procesos biológicos. Estos presentan la capacidad de mineralizar un amplio rango de compuestos tóxicos y se caracterizan por ser más económicos que otros tratamientos. Dentro de esta alternativa se encuentra el empleo de reactores biológicos de lecho fluidizado. Los reactores biológicos de lecho fluidizado son sistemas donde la biomasa se desarrolla sobre un medio de soporte. El medio de soporte proporciona una alta área superficial disponible, por lo que se llegan a alcanzar concentraciones elevadas de biomasa. Por éstas y otras características que le confieren ventaja sobre otros sistemas, los lechos fluidizados presentan una alta aplicación en la remoción de sustancias tóxicas.

El objetivo de este trabajo es evaluar el desempeño, bajo condiciones aerobias, de un reactor biológico de lecho fluidizado en la remoción de 1,2 dicloroetano; presente en una descarga generada en el proceso de elaboración de cloruro de vinilo.

En el capítulo 1, se presenta una breve descripción de la industria petroquímica, haciendo énfasis en la producción de cloruro de vinilo, las descargas que se generan en este proceso, y los métodos empleados en el tratamiento de descargas con presencia de hidrocarburos alifáticos clorados. En el capitulo 2, se describen los fundamentos teóricos de los bioreactores de lecho fluidizado. En el capitulo 3, se presenta el desarrollo experimental, que consistió en dos partes: la aclimatación de biomasa y la operación del RLF. Finalmente, en el capitulo 4 se presentan los resultados, las conclusiones y recomendaciones generadas en este trabajo.

JUSTIFICACIÓN

Entre los compuestos tóxicos presentes en las aguas residuales de la industria petroquímica se encuentran los hidrocarburos alifáticos clorados de cadena corta (C1-C4) como: el percloroetileno, cloruro de vinilo, dicloroetano, etc. Los compuestos orgánicos clorados constituyen uno de los tipos de contaminantes ambientales que más preocupación han despertado en las últimas décadas. Incluyen una gran cantidad de productos tóxicos para el ser humano, cuya velocidad de degradación biológica en suelos y agua es baja. Estos compuestos son capaces de generar radicales libres en la atmósfera con posible daño a la capa de ozono.

En la elaboración del cloruro de vinilo se generan aguas residuales con concentraciones altas de hidrocarburos alifáticos clorados(C1-C4). Entre los compuestos orgánicos clorados presentes en las descargas destaca el 1,2 dicloroetano en comparación con otros clorados como cloruro de vinilo, tricloroetileno, cloroformo, tetracloroeteno, entre otros. Estos compuestos son removidos principalmente por métodos fisicoquímicos, estos métodos no resuelven completamente el problema ya que solo transfieren el contaminante de una fase a otra. A pesar de ser considerado un compuesto recalcitrante, se han reportado microorganismos capaces de degradar al 1,2 DCE mediante metabolismo aerobio (Janssen *et al.*, 1985; Stucki *et al.*, 1983; Hage *et al.*, 1999; Riebeth *et al.*, 1992; Wijngaard *et al.*, 1993). Una alternativa que se propone en el presente trabajo, para la remoción de estos compuestos tóxicos, particularmente el 1,2 dicloroetano; es la utilización de un reactor biológico de lecho fluidizado bajo condiciones aerobias que utiliza como biosoporte carbón activado.

En un lecho fluidizado las partículas proveen una vasta superficie para el crecimiento de la biopelícula lo cual contribuye a una acumulación de biomasa cinco o diez veces más grande de lo que normalmente se encuentra en otros reactores (lodos activados, reactor batch, reactor empacado con flujo ascendente o descendente). Se reportan concentraciones de biomasa bajo condiciones aerobias de 15000 a 40000 mg/L (Edwars 1994) que son concentraciones más elevadas en comparación con un proceso de lodos activados convencional (2000 - 6000 mg/L). Estas concentraciones altas de biomasa reducen el volumen requerido del reactor. Otras ventajas del lecho fluidizado son: alta eficiencia de tratamiento a tiempos retención reducidos, buena adaptación a cambios en la concentración de alimentación y velocidad de carga, no existe colmatación del lecho y, presenta bajas pérdidas de presión. Aunado a esto, las ventajas de utilizar carbón activado como medio de soporte son: las propiedades adsortivas del carbón activado incrementan la materia orgánica soluble en la interfase estimulando el biocrecimiento y asimilación del sustrato, habilidad de adsorber un amplio rango de compuestos orgánicos de la fase acuosa, habilidad de adsorber compuestos tóxicos evitando que dañen la biopelícula y dando tiempo a la biodegradación de compuestos recalcitrantes.

HIPÓTESIS.

Un reactor biológico de lecho fluidizado bajo condiciones aerobias, utilizando carbón activado como biosoporte, puede ser una alternativa en la remoción del 1,2 dicloroetano del agua de residual generada durante el proceso de elaboración de cloruro de vinilo.

OBJETIVO GENERAL.

Evaluar el desempeño, bajo condiciones aerobias, de un reactor biológico de lecho fluidizado en la remoción de 1,2 dicloroetano; presente en una descarga generada en el proceso de elaboración de cloruro de vinilo.

ACTIVIDADES ESPECÍFICAS.

- > Caracterizar la descarga de agua residual en estudio.
- > Aclimatar una población mixta de microorganismos al 1,2 dicloroetano.
- Dimensionar y construir un reactor biológico de lecho fluidizado escala laboratorio.
- > Realizar acciones de arranque y operación del reactor
- Cuantificar la remoción del 1,2 dicloroetano durante la operación del reactor.
- > Establecer la eficiencia del proceso.
- > Realizar análisis de microscopia electrónica de barrido al CAG.
- Realizar pruebas de toxicidad a la entrada y salida del reactor de lecho fluidizado.

1. ANTECEDENTES.

1.1 INDUSTRIA PETROQUÍMICA.

Los orígenes de la moderna industria petroquímica se remontan a la mitad del siglo XIX. El impacto del petróleo sobre la industria (1930's en E.U., y 1950's en otras partes del mundo) fue estimulado principalmente por la provisión de una fuente amplia y segura de materia prima barata.

La industria petroquímica alcanzó el grado de desarrollo actual debido a la innovación y sustitución continua en sus procesos. Además, ha alcanzado un crecimiento arriba de cualquier economía en general. Su inherente utilidad y atractivo económico es una característica importante que ayudará a su crecimiento. Es paradójico que numerosos estudios han mostrado que los productos petroquímicos, a pesar de ser producidos a partir del petróleo, generalmente requieren menor energía total de entrada que similares artículos hechos de otros materiales. El uso de petroquímicos puede así contribuir a un uso más eficiente de energía.

En 1980 cerca de 70 millones de toneladas de petroquímicos fueron producidos alrededor del mundo, predominando plásticos y resinas. Este grupo junto con otros polímeros (fibras y gomas sintéticas) constituyen cerca del 85% del total de petroquímicos producidos ese año. El siguiente esquema presenta una clasificación ilustrativa de materias primas y productos de la industria petroquímica.



Fuente: Modificado de Nemerow y Dasgupta (1998).

Fig 1.1 Esquema ilustrativo de la industria petroquímica.

Por su inherente versatilidad, los petroquímicos en general y los polímeros en particular se utilizan en grandes volúmenes y virtualmente en todas las industrias, extendiendo este concepto, podemos decir que la vida que conocemos hoy día, pudiera ser imposible si los petroquímicos no estuvieran disponibles.

1.1.1 Impacto en el Ambiente de da Industria Petroquímica.

En el ambiente acuático los petroquímicos pueden estar presentes de seis maneras, el impacto será diferente para cada circunstancia.

- 1) Formando una microcapa en la superficie acuática.
- 2) En forma de gotas libres
- 3) Emulsiones dispersas
- 4) Espumas
- 5) Absorción y adsorción sobre materia sólida.
- 6) Solución

Las descargas de plantas petroquímicas al ambiente acuático, cuando estas no son tratadas adecuadamente tienen diferentes efectos:

1)Efectos interfaciales: Son aquellos en los cuales el transporte de especies dadas entre fases se inhibe. Como ejemplos podemos citar la resistencia al contacto de electrodos contaminados con aceite (lo que ocasiona una falla en el electrodo controlador de bombas de agua) y una reducción en la transferencia de oxigeno en la interfase acuática. Esto puede tener consecuencias ambientales y puede inhibir los procesos biológicos aeróbicos de tratamiento de efluentes. El efecto de ahogamiento puede ser serio en el caso de la contaminación marina.

2)*Impacto estético:* Los efectos estéticos provienen del mismo fenómeno interfacial. El aceite flotante, causa iridiscencia, cubre plantas y animales, depósitos sobre las playas ocasionan una mala apariencia, y esto es una fuente potencial de contaminación del vestuario y así sucesivamente. Es importante considerar que cantidades excesivas de compuestos volátiles, descargadas en el sistema de alcantarillado pueden causar una explosión o riesgo de incendio.

3) Toxicidad directa: La toxicidad de petroquímicos es una tema masivo el cual ha sido investigado y reportado extensivamente. La naturaleza del petróleo y constituyentes individuales varía ampliamente, y entonces estos efectos son extendidos en toxicidad. La extensión de los efectos dependerá de la naturaleza del ambiente receptor y del petroquímico en cuestión.

1.1.2 Industria Petroquímica en México.

En México la industria petroquímica (IP)se divide en básica y secundaria. De la primera existen en operación 25 plantas que producen, entre otros compuestos, benceno tolueno, metanol, etc., (correspondería a la primera generación de petroquímicos del esquema anterior). Todas ellas propiedad de petróleos mexicanos (PEMEX). Las plantas de este tipo se hallan distribuidas en cuatro regiones del país: Balsas, Istmo de Tehuantepec, Bravo, y Grijalva-Usumacinta.

La petroquímica secundaria se halla compuesta de 135 plantas en operación dedicadas a la producción de todo tipo de compuestos petroquímicos, en su mayoría productos para uso industrial.

Se ha estimado que en conjunto la petroquímica básica extrae 110.7 millones de metros cúbicos de agua y consume 25 millones de metros cúbicos de agua anualmente. Generando 5,717 toneladas de contaminantes de DBO y 15,321 toneladas en sólidos totales. El desglose regional de estos totales se muestra en el la tabla 1.1, en la que se observa que el 95% de los totales resulta del uso del agua en las regiones Istmo de Tehuantepec y Grijalva-Usumacinta.

Región	Núm. de	Extracción	Consumo	Descarga	DBO	ST
	Plantas			_	(ton/año)	(ton/año)
Balsas	6	14.60	3	116	675	1604.90
Istmo de Tehuantepec	15	496	107.4	388.60	38,738	103,600
Bravo	2	107.	18	89	7980	21,120
Grijalva-Usumacinta	2	499	122	367	9770	26,880

Tabla 1.1 Extracción, consumo y descarga de la IP en México.

Extracción, Consumo y Descarga: 10³ m³ anuales

1.1.3 Usos del Agua en la Industria Petroquímica.

Se distinguen diversos usos del agua, generando cada uno de ellos descargas con características especificas. El *Agua de servicio*, es empleada para labores de limpieza y contra incendios. El *Agua pretratada*, se emplea como medio de enfriamiento y para los sanitarios. El *Agua desmineralizada*, es utilizada para la generación de vapor y como agua para proceso en algunas plantas. Las unidades petroquímicas generan descargas generales: condensados, descargas de torres de enfriamiento y escurrimiento del agua de lluvia. De manera ilustrativa se presenta un balance del uso de agua en una planta petroquímica en la figura 1.2.

Se puede observar en el esquema que aproximadamente el 50% del agua utilizada en toda la planta se ocupa en las torres de enfriamiento. Cada área que utiliza agua genera una descarga de características particulares. Es importante mencionar que el agua es un subproducto de algunas reacciones presentes en algunos procesos petroquímicos.

1.1.4 Características de las Descargas en la Industria Petroquímica.

Debido a la gama tan amplia de productos de la industria petroquímica, el agua residual presenta características variables:

- Alta concentración de DQO
- Alto contenido de sólidos disueltos totales
- Alta relación DQO/DBO
- Compuestos inhibidores del tratamiento biológico
- Alta frecuencia de derrames accidentales.
- Contaminación por metales pesados debida a los catalizadores utilizados

En la síntesis de hidrocarburos alifáticos clorados tales como 1,2 dicloroetano, cloruro de vinilo, tricloroetileno y tetracloroetileno; se originan las siguientes descargas:

- Agua de reacción de conversiones químicas
- Agua con productos por lavado
- Agua con gases adsorbidos
- Condensados de trampas de vapor
- Agua de limpieza de planta
- Agua de escurrimiento de lluvia



Fuente: Mann y Liu (1999).

Fig 1.2 Esquema de uso de agua en la industria petroquímica.

1.2 HIDROCARBUROS CLORADOS: 1,2 DICLOROETANO.

Entre los compuesto petroquímicos tóxicos se encuentran los hidrocarburos clorados que a su vez pertenecen, de manera general, a los compuestos organoclorados. Estos últimos constituyen uno de los tipos de contaminantes

ambientales que más preocupación han despertado en las dos últimas décadas, pues incluyen una gran cantidad de productos tóxicos para el ser humano, cuya velocidad de degradación biológica en suelos y agua es baja, lo que agrava sus efectos. Estos compuestos son capaces de generar radicales libres en la atmósfera dañando posiblemente la capa de ozono.

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos en su informe "Clean Air Act Amendments" (AAA) de 1990, identifica 189 contaminantes atmosféricos, dentro de los cuales más de 40 son organoclorados. En este informe se presentan cinco categorías de hidrocarburos contaminantes, incluyéndose en cuatro de éstas a los hidrocarburos clorados. La tabla adaptada se presenta a continuación (Tabla 1.2).

Alifáticos y	Cíclicos		
Saturados	Insaturados	Aromáticos	Oxigenados
Cloroetano	Cloropreno	Benzotricloruro	Ácido dicloro-Acetico
Cloroformo	Cloruro alilíco	Bifenil. Policlorados	Clorometil
Clorometano	1,1 dicloetileno	Cloruro de bencilo	Metil eter
1,2 dicloroetano	1,3 dicloropreno	Clorobenceno	1-cloro-2,3-epoxipropano
1,1 dicloroetano	Hexaclorobutadieno	1,4 diclorobenceno	2-cloroacetofenona
Diclorometano	Hexacloropentadieno	Hexaclorobenceno	
1,2 dicloropropano	Tetracloroetileno	Furanos	
Hexacloroetano	Tricloroetileno	1,2,4triclorobenceno	
1,1,2,2 tetracloroetano		2,3,7,8 tetracloro-	
Tetracloruro de carbono		dibenzo-p-dioxina	
1,1,1 tricloroetano			
1,1,2 tricloroetano			

Tabla 1.2 Contaminantes prioritarios del medio ambiente reportados por
EPA.(Lista parcial)

Fuente: http://search.epa.gov/s97is.vts

Entre los compuestos anteriores el 1,2 DCE es unos de los hidrocarburos alifáticos utilizados en la industria petroquímica en la fabricación del monómero cloruro de vinilo, es considerado en México como un residuo peligroso de acuerdo al código CRETIB. Aparece dentro de la lista de sustancias consideradas como tóxicas publicada en el Diario Oficial de la Federación "NOM-CCA-001-1993" el 18 de octubre de 1993. Actualmente ha sido abrogada por la norma NOM-SEMARNAT-005-1993.

1.2.1 Presencia del 1,2 Dicloroetano en el Medio Ambiente.

El 1,2 DCE puede entrar en el ambiente cuando es elaborado, empacado o utilizado. La mayoría del 1,2 DCE es liberado a la atmósfera, aunque también es liberado a ríos y lagos, pudiera también ingresar al suelo, agua o aire en un derrame accidental. El 1,2 DCE representa un peligro potencial para peces, vida salvaje, invertebrados, plantas y otra biota no humana. Existe una mayor publicidad y atención de este compuesto como un peligro potencial para los seres humanos

más que para los peces o vida salvaje. Los seres humanos son expuestos primeramente al 1,2 DCE del aire presente en el ambiente, especialmente en áreas urbanas e industriales. Solamente cerca del 4-5% de la población están expuestas por contaminación del agua potable, pero donde llegue a ser contaminado algún acuífero la exposición puede ser considerable. También se puede estar expuesto por el uso de gasolinas que utilizan al 1,2 DCE como aditivo para reducir el contenido de plomo.(Howard 1990)

Se ha detectado al 1,2 DCE tanto en las aguas superficiales como en las subterráneas, pero a diferencia de otros compuestos orgánicos volátiles (COV), se notificaron niveles superiores en las aguas superficiales. Según estimaciones de la USEPA, el 0,3% de todos los suministros de agua subterránea contienen concentraciones de 1,2 DCE que oscilan entre 0,5 y 5,0 µg/l. Se estima que el 3% de las aguas superficiales presentan concentraciones de 0,5 a 20 µg/l (Howard 1990; USEPA 1978). El 1,2 DCE se presenta comúnmente en el aire de las zonas urbanas y suburbanas en concentraciones inferiores a 0,2 ppm. La mayor fuente de exposición al 1,2 DCE procede del aire. El agua potable constituye el mayor riesgo como mayor fuente de exposición para las poblaciones cuando el agua potable presenta niveles superiores a 6 µg/l (Howard 1990; USEPA 1987).

El 1,2 DCE liberado al aire se degrada lentamente durante un período de varios meses. Se cree que la fotooxigenación con radicales hidróxilo, que da por resultado la producción de dióxido de carbono y ácido clorhídrico, sea el proceso de eliminación predominante. Se prevé que con las lluvias el 1,2 DCE se traslade a gran distancia y se elimina. No se prevé que tenga lugar la fotólisis directa (Howard 1990). El 1,2 DCE liberado a las aguas superficiales se eliminará principalmente mediante la evaporación en el plazo de varios días o semanas. No se prevé la absorción al sedimento ni la hidrólisis. Los esparcimientos de 1,2 DCE en el suelo se evaporarán con bastante rapidez. Se prevé una rápida migración hacia el agua subterránea en los suelos arenosos (Howard 1990).

1.2.2 Efectos a la Salud del 1,2 Dicloroetano.

El 1,2 DCE es un depresivo del sistema nervioso central. Produce síntomas como: náusea, vómito, dolor de cabeza, mareos y debilidad hasta estupor, desequilibrio, coma y paro respiratorio. Ingestiones severas producen amplios daños a los órganos, especialmente riñones, hígado, y glándula adrenal, así como derrames intestinales.

Los niveles de 1,2 DCE y sus metabolitos 2 cloroetanol, ácido monocloroacético y 2 cloroacetaldehído fueron determinados por cromatografía gaseosa en los órganos de cadáveres humanos en casos de envenenamiento agudo. Los más altos niveles fueron observados en el estómago, niveles menores se encontraron en riñón, baso, cerebro y corazón, intestinos grueso y delgado, y en la sangre. El 2 cloroetanol y ácido monocloroacético, metabolitos menores del 1,2 DCE, fueron detectados en

pequeñas cantidades en el miocardío, cerebro, estómago e intestino delgado. El 2 cloroacetaldehído, debido a que es un reactivo intermedio en la biotransformación del 1,2 DCE no fue detectado en los órganos.

1.2.3 Toxicidad del 1,2 Dicloroetano.

El 1,2 DCE tiene una toxicidad aguda moderada en animales de experimentación. La escasa información sobre efectos no neoplásicos presentada en estudios de corta duración , subcrónicos y crónicos indica que los principales órganos afectados son el hígado y los riñones; los niveles mínimos de ingestión e inhalación con efectos relacionados fueron de 42-82 mg/kg de peso corporal por día (aumento de tamaño en el hígado de las ratas expuestas durante 13 semanas) y 202 mg/m³ (efectos sobre la función hepática y renal en las ratas expuestas durante 12 meses), respectivamente. Los resultados de un número limitado de estudios, no aportaron indicios de que el 1,2 DCE sea teratogénico en animales de experimentación o que tengan efectos sobre la reproducción o el desarrollo a niveles de exposición inferiores a los que causan otros efectos sistémicos.

La exposición al 1,2 DCE administrado por sonda durante 78 semanas produjo aumento significativo en la incidencia de tumores en distintos lugares (hemagiosarcomas y tumores en el estomago, las glándulas mamarias, hígado, pulmones y endometrio) tanto en ratas como en ratones. Aunque no hubo un aumento significativo en la incidencia de tumores en las ratas y ratones expuestos por inhalación, la aplicación cutánea e introperotoneal repetida de 1,2 DCE se ha revelado sistemáticamente genotóxica en numerosas pruebas realizadas in vitro en células procarióticas, hongos y mamíferos (incluidas células humanas). Análogamente se han obtenido resultados invariablemente positivos indicadores de actividad genotóxica en estudios realizados in vivo con ratas, ratones e insectos, Las CL₅₀ y CE₅₀ más bajas notificadas en relación con diversos puntos finales en organismos acuáticos fueron de 25 y 105 mg/L respectivamente. Sobre la base de estudios realizados en animales expuestos a una administración por sonda, se ha calculado que la potencia carcinogénica (expresada como la dosis asociada a un aumento del 5% en la incidencia de tumores) oscila entre 6.2 y 34 mg/kg de peso corporal por día. Con respecto al aire (fuente principal de exposición humana) se han obtenidos valores orientativos de 3.6-20 g/m³ o 0.36-2.0 g/m³, calculados para un margen de 5000 a 50000 veces inferior a la potencia carcinogénica estimada. Sin embargo hay que tener en cuenta que los datos disponibles indican que el 1,2 DCE inhalado resulta menos potente. A pesar de que sólo se dispone de datos cuantitativos limitados, es probable que el 1,2 DCE inhalado se absorba por los pulmones en los seres humanos y los animales de experimentación, debido a su presión de vapor y coeficiente de distribución suero/aire altos El 1,2 DCE se metaboliza en la rata y el ratón mediante dos vías rivales, y en ambas participa el glutatión (GSH). La oxidación produce cloroacetaldehído, que es detoxificado por el GSH; también reacciona con el GSH para formar S-(2-cloroetil) glutatión. Al parece el metabolismo del 1,2 DCE desempeña una función importante en la manifestación de los efectos tóxicos, carcinogénicos y mutagénicos. Se ha

estimado que la dosis letal oral del DCE en los seres humanos se halla entre los 20 y los 50 ml.(OMS, 1994).

Teniendo en cuenta los datos disponibles es probable que el 1,2 dicloroetano sea carcinogénico para el ser humano y, por lo tanto, la exposición a este debería reducirse en la medida de lo posible. Resulta ser un compuesto que puede afectar al medio ambiente si sus descargas no son normadas adecuadamente.

1.3 PROCESO DE ELABORACIÓN DE CLORURO DE VINILO.

Entre los procesos en que se emiten hidrocarburos clorados, el proceso de producción de cloruro de vinilo, constituye uno de los de mayor interés por su importancia industrial, puesto que se trata del monómero utilizado en la fabricación de PVC. Para la elaboración del cloruro de vinilo se utiliza al 1,2 DCE como materia prima. Se produjeron cerca de 18 x 10^6 ton de 1,2 DCE en el mundo y en México 245x 10^3 ton., (PEMEX 2002). En México la producción de cloruro de vinilo se realiza en el complejo petroquímico de Pajaritos ubicado en Coatzacoalcos ,Ver. En la figura 1.3 se presenta un esquema de una complejo petroquímico que produce cloruro de vinilo.



Fig. 1.3 Esquema general de un Complejo Petroquímico que produce cloruro de vinilo.

Mas del 90% del cloruro de vinilo se obtiene a partir del etileno en plantas integradas con procesos balanceados de la siguiente forma:



El 95% de la producción mundial de cloruro de vinilo se usa en la generación de cloruro de polivinilo. El 5% restante se utiliza en la producción de solventes clorados y no clorados. El complejo petroquímico Pajaritos cuenta con dos plantas para la elaboración de cloruro de vinilo y actualmente se encuentra en construcción una planta para sustituir a éstas. La tabla 1.3 muestra la producción de cloruro de vinilo en las plantas I y II así como las toneladas por día consumidas de 1,2 DCE. DE acuerdo a estos datos podemos notar que se necesitan aproximadamente 3 toneladas de 1,2 DCE para producir una tonelada de cloruro de vinilo.

Planta	Producción de CV (Ton/d)	Consumo de DCE (Ton/d)
Cloruro de vinilo I	212	676
Cloruro de vinilo II	606	1748

Tabla 1.3 Producción de cloruro de vinilo en México.

Fuente IMTA 2002

1.3.1 Descripción del Proceso de Producción de Cloruro de Vinilo.

1.3.1.1 Materias Primas y Productos.

La materia prima para la producción de cloruro de vinilo es el DCE. Los subproductos que genera esta planta son el DCE que no reacciona y el HCI. Estos subproductos se reciclan a las plantas de DCE donde éste se purifica en la sección de purificación de la planta de DCE y el HCI se utiliza como materia prima en el proceso de oxicloración. El cloruro de vinilo se produce a partir de craking térmico del DCE, produciendo también HCI.

$$C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl(Clorurodevinilo) + HCl + 73KJ/mol$$

El DCE se alimenta a un precalentador, figura 1.4, y en la zona de convección del reactor de craqueo. Posteriormente el DCE se vaporiza en un intercambiador de calor, que forma parte del sistema de recuperación de calor del reactor de craqueo y utiliza el calor de los gases de salida del reactor.

Posteriormente el DCE entra al reactor de craqueo y se transforma en cloruro de vinilo y HCI. El reactor de craqueo está diseñado para convertir el 55% del DCE alimentado. Los gases de salida del reactor de craqueo se enfrían en el sistema de recuperación de calor mencionado anteriormente y se alimentan a un enfriador donde se condensan parcialmente. Las corrientes que salen del tope y fondo del enfriador se envían a la columna de purificación de HCI.



Fig. 1.4 Esquema integral del proceso de elaboración de cloruro de vinilo.

La sección de purificación de la planta de cloruro de vinilo consta de las siguientes unidades: Columna de purificación de HCl, columna de purificación y separación de cloruro de vinilo y secador. La columna de HCl tiene la función de purificar el HCl gaseoso en la parte superior de la columna y desorber el HC⁻⁵ la parte inferior de la misma. La corriente de HCl sobrecalentada, se condensa parcialmente en el condensador de HCl utilizando el refrigerante. El HCl que no se condensa se envía a la planta de producción de DCE a la sección de oxicloración. La corriente del fondo se envía a la columna de separación de cloruro de vinilo.

La columna de cloruro de vinilo separa el cloruro de vinilo del DCE y purifica el cloruro de vinilo. El vapor de cloruro de vinilo sale por la parte superior y se condensa en una columna. La corriente de DCE que sale por el fondo de esta columna se recicla a la planta de DCE. Las pequeñas cantidades HCI que arrastre el cloruro de vinilo se remueven con hidróxido de sodio en un secador, y

posteriormente este producto se envía a la planta de producción de policloruro de vinilo. (PVC).

1.3.1.2 Eficiencia del Proceso.

La tabla 1.4 presenta los requerimientos de energía y la eficiencia del proceso para la elaboración de 1 tonelada de cloruro de vinilo. Se observa que el consumo de energía mas elevado corresponde al empleo de combustible. Seguido por la energía necesaria para la refrigeración y la energía empleada con fines eléctricos. La eficiencia de de conversión del DCE es del 55% y el cloruro de vinilo obtenido es de una pureza del 99.99%

Tabla 1.4 Requerimientos de energía para la elaboración de cloruro de vinilo.

Energía eléctrica	19.2 KWh
Agua de enfriamiento	49 m^3
Energía para refrigeración	35 KWh (-31°C)
Combustible	768 KWh
Vapor	583 kg
Conversión del DCE alimentado	55 %
Pureza del cloruro de vinilo	99.99 %

Fuente: IMTA 2002 Consumo por 1000kg de cloruro de vinilo

1.3.1.3 Usos del Agua en el Proceso de Producción de CV.

El agua, en el proceso de producción de cloruro de vinilo, se emplea para enfriar los productos de reacción del horno de pirólisis. Además, se utiliza para la generación de vapor, este asu vez se utiliza durante la compresión, para la operación de turbinas, etc. Otros usos del agua son como agua de enfriamiento y como agua para usos generales(lavado de equipo, limpieza de instalaciones etc.)

Ramírez, *et al* (2004) reporta que para la elaboración de etileno y sus derivados en México, el proceso de CV es el de mayor requerimiento de agua consumiendo arriba de 800m³/ton de CV producido y que el mayor porcentaje (99%) de consumo le corresponde a los sistemas de enfriamiento.

IMTA (2004) reporta que la mayor cantidad de agua empleada en el proceso de producción de cloruro de vinilo es en las torres de enfriamiento que emplean 14 m³/ton de producto. Le siguen la generación de vapor y agua de repuesto con 5.23 y 2 m³/ton. Finalmente el agua de proceso emplea 0.4 m³/ton y los usos generales $0.2m^{3}/ton$.

1.3.1.4. Generación de Aguas Residuales.

En la producción de cloruro de vinilo, se generan diferentes corrientes de aguas residuales en los procesos de producción de DCE por cloración directa y oxicloración, así como en la producción de cloruro de vinilo. Estas corriente se

generan por el proceso con balance de HCl, tecnología utilizada en los complejos petroquímicos del país. Las descargas son:

- 1. Agua producto de la reacción del proceso de oxicloración, con 0.03% de HCl
- 2. Agua residual que contiene cloruro férrico y que proviene del lavado ácido del proceso de cloración directa.
- 3. Agua residual ligeramente alcalina que sale por el fondo de la columna durante el secado del DCE puro. Contiene cloruro de etilo, DCE, tetracloruro de carbono, etc.
- 4. Agua residual (sosa gastada) proveniente de la limpieza de gases de la planta de incineración.
- 5. Aguas residuales ácidas y alcalinas provenientes del lavado de los decantadores de las unidades de oxicloración con alto contenido de DQO.

Los puntos 1,3 y 5 se pueden identificar en la figura 1.4.

Adicionalmente se generan aguas residuales generadas por el lavado de tanques, fugas, derrames, etc. Las aguas residuales en general son contaminadas con compuestos clorados, con excepción de las sosas gastadas provenientes de la incineración.

En la tabla 1.5 se presentan los compuestos alifáticos clorados presentes comúnmente en las descargas generadas en la producción de CV. Esta tabla presenta a los compuestos organoclorados típicos presentes. Destaca la presencia de 1,2 DCE en comparación con otros compuestos presentes.

COMPUESTO	⁰ / ₀ *
Cloroformo	0.81
Tetracloruro de carbono	1.05
Cloruro de vinilo	7.07
Dicloroeteno	3.05
Tricloroeteno	1.55
Tetracloroeteno	3.39
1, 1 Dicloroetano	2.81
1,2 dicloroetano	80.24

Tabla 1.5 Presencia de organoclorados en la elaboración de CV.

* Porcentajes observados durante una semana de monitoreo. Fuente: IMTA (2002)

Se observa que el mayor porcentaje en el drenaje químico de la planta corresponde al 1,2 DCE con un 80% el porcentaje inmediato inferior corresponde al cloruro de vinilo con un 7.07%. Estos nos da una idea clara de la alta presencia del 1,2 DCE en comparación con los otros compuestos clorados.

1.4 TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES PARA LA REMOCIÓN DE 1,2 DCE.

Los procesos de tratamiento para los compuestos organoclorados se pueden enfocar de dos maneras: 1) retención para reciclado posterior o 2) eliminación (oxidación térmica, incineración, biodegradación, etc).

Normalmente, los compuestos organoclorados se recuperan por diferentes procedimientos fisicoquímicos. Uno de estos puede ser la absorción con carbón activado y su posterior desorción para reciclarlos al proceso en cuestión. Cuando la recuperación para reciclo no es posible, es común el empleo de oxidación térmica u oxidación catalítica para disminuir su impacto al medio ambiente. La tabla 1.6 presenta las opciones de diversas compañías para el tratamiento de desechos con presencia de organoclorados. Se puede notar que dominan lo procesos fisicoquímicos para el tratamiento de desecho con presencia de organoclorados, destacando la adsorción con carbón activado y la oxidación química.

Compañía	Proceso	
Norit Americas, Inc.	Adsorción con carbón activado + reciclado o eliminación	
NUCON International, Inc.	Adsorción con carbón activado + stripping + condensación + reciclado	
Tebodin B.V. – Degussa AG	Oxidación catalítica	
Thermatrix Inc.	Oxidación térmica en un reactor de lecho compacto	
Vara International, division of Calgon Carbon Corp.	Adsorción con lecho fijo de carbón activado + oxidación térmica	
ICI Katalco	Scrubbing + Oxidación catalítica en fase acuosa	
Wheelabrator Clean Air Systems, Inc.	Oxidación catalítica	
Allied-Signal Industrial Catalysts	Oxidación catalítica	

Tabla 1.6 Procesos comúnmente empleados en el tratamiento de organoclorados.

Fuente: Knapp (www.estrucplan.com.ar/articulos)

Los procesos que emplean tratamientos biológicos se enfrentan con el inconveniente de que los compuestos organoclorados presentan generalmente un elevado grado de toxicidad, por lo que generalmente son compuestos recalcitrantes. De donde surge la necesidad de contar con microorganismos aclimatados, para que el proceso biológico en cuestión sea exitoso.

La tabla 1.7 con muestra algunos métodos y sus eficiencias empleados en la remoción de 1,2 DCE.

Tratamiento	Eficiencia de remoción más alta observada
Clarificación-Sedimentación con adición química	>60
Filtración media granular	0
Lodos Activados	63% (desechos sintéticos)
Trampa de vapor	>99
Extracción con solventes	>99
Absorción con carbón activado granular	>99

Tabla 1.7 Tratamientos mas comúnmente empleados para remover DC

Fuente: EPA (1986).Treatability Manual.

Como se puede observar en la tabla 1.7 los métodos más eficaces en la remoción del 1,2 DCE, son trampas de vapor, extracción con solventes y adsorción con carbón activado granular (pertenecen a los métodos físico químicos). Estos métodos solo remueven el 1,2 DCE reteniéndolo, aumentando su concentración, para un posterior reciclado o eliminación. Después de realizar su función generan a su vez desechos de las sustancias tratadas. Por lo que el tratamiento puede volverse un camino sin fin. El tratamiento con lodos activados, muestra una eficiencia media, de acuerdo a la tabla anterior y es un tratamiento que genera lodos impregnados con las sustancias tratadas, además existen pérdidas de los compuestos volátiles por los elevados flujos de aire suministrados al sistema. Una alternativa común en la disposición final de desechos de organoclorados es la incineración. Los incineradores presentan las desventajas de generación de residuos y subproductos que son liberados al ambiente, algunas veces estos subproductos son más tóxicos que los compuestos iniciales.

Actualmente se están empleando procesos anaerobios para la remoción de hidrocarburos alifáticos clorados (C_1 - C_4). Gander *et al.*, (2002); Field (2002); van Eekert (2001), reportan que los procesos anerobios no son capaces de degradar completamente a los hidrocarburos alifáticos clorados (HACs). Por lo que es necesario un proceso aerobio de refinamiento. Duhamel *et al.*, (2002) obtienen la decloración exitosa de etenos clorados a eteno bajo condiciones anaerobias. Sin embargo los cultivos empleados fueron incapaces de declorar al 1,2 DCE. Tartakovsky *et al.*, (2003) reporta la degradación exitosa de tricloroetileno bajo condiciones anaerobias. Casey (2000) ha reportado que los HACs pueden

ser degradados a través de minerales de Fe (II) y otros metales de valencia cero Sin embargo estos tratamientos aún se encuentran en estudio.

IMTA (2004) reporta las siguientes observaciones para el tratamiento de descargas provenientes del proceso de elaboración de cloruro de vinilo:

"Los hidrocarburos clorados disueltos en el agua residual se deben recuperar por desorción (stripping) y reciclarlos a las diferentes partes del proceso. Los hidrocarburos que permanezcan en estas corrientes después de la desorción deben tratarse por procesos de oxidación química, oxidación catalítica u oxidación supercrítica, para conseguir la destrucción de los compuestos clorados. La oxidación biológica puede utilizarse pero debe hacerse inicialmente un estudio de tratabilidad para determinar las condiciones de operación y la eficiencia de los procesos en la remoción de estos compuestos".

Los procesos biológicos para tratar aguas residuales tienen la ventaja de ser baratos y mineralizar los compuestos orgánicos. Esto les otorga ventaja frente a los métodos fisicoquímicos. Sin embargo uno de los problemas para llevar a buen término el tratamiento biológico de una descarga con presencia de compuestos xenobióticos, es la necesidad de un inóculo aclimatado a dichos compuestos. Para el tratamiento biológico de aguas con presencia de 1,2 DCE una opción para la inoculación es la utilización de cultivos de microorganismos específicos, que han demostrado capacidad de degradarlo (Stucki 1992; Stucki 1995; Freitas Dos Santos 1994). Otra alternativa es aclimatar una población mixta de microorganismos al compuesto toxico a partir de un lodo activado y utilizar la biomasa formada como inóculo (Olguin. *et al.*, 2000; Buitrón *et al.*,1998)

1.5 BIODEGRADACIÓN DEL 1,2 DICLOROETANO.

Bajo condiciones anaerobias muchos compuestos alifáticos clorados son transformados por desalogenación a compuestos menos clorados tales como tricloroetileno(TCE), dicloroetileno (DCEt), cloruro de vinilo (VC), cloroformo(CF) y diclorometano (DCM). La literatura siguiere una baja velocidad de desalogenación para los compuestos con uno o dos sustituyentes de átomos de cloro. (Field 2002).

Kästner (1989) reporta que diferentes cultivos puros de bacterias fueron aislados para la degradación de diclorometano y 1,2 DCE. Las cepas fueron capaces de mineralizar estos compuestos utilizándolos como fuente exclusiva de carbono y energía bajo condiciones aerobias. Se reporta el desarrollo de un bioreactor acorde en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con hidrocarburos clorados. El reactor fue operado como un Chemostat con fuente de oxígeno en un sistema gaseoso cerrado, con una carga orgánica de 0.73 kg DQO m⁻³d⁻¹. El reactor alcanzó una remoción del 93% de hidrocarburos alifáticos clorados. (diclorometano, 1,2 DCE y tetracloroetileno).

Long *et al.*, (1992)., reportan una remoción casi completa del 1,2 DCE en una mezcla de compuestos organoclorados en un reactor tipo bach conteniendo bacterias degradantes de metano y fenol, las cuales son capaces de degradación cometabólica de ciertos compuestos alifáticos clorados. Observaron que la presencia de etanoclorados (1,1 DCE, cis 1,2 dicloroeteno, cloruro de vinilo, entre otros) requirió la aplicación de bacterias metano-oxidantes en un sistema de tratamiento aerobio.

La degradación aerobia del DCE fue demostrada por primera vez por Stucki *et al.*, (1983). Reportaron que el género *Pseudomonas* sp., linaje DE2, es capaz de desarrollarse, utilizando DCE como fuente de energía y carbono, con una velocidad de crecimiento de 0.08 h⁻¹ a 30 °C. Un género estudiado a mayor detalle es la bacteria *Xanthobacter autotrophicus* GJ10. Este género fue aislado de una mezcla de lodos activados y suelo contaminado. El primer paso en el metabolismo de X. *Autotrophicus* GJ10 es una dehalogenación hidrolítica a 2-cloro-etanol, el cual es consecuentemente convertido a cloroacetaldehído por una enzima alcohol dehidrogenasa. El cloroacetaldehído es adicionalmente dehidrogenado para formar ácido cloroacetato dehalogenasa a ácido glicólico, el cual puede ingresar a la ruta del metabolismo central.

Xanthobacter autotrophicus GJ10 ha sido utilizada en varios estudios en el tratamiento biológico de aguas residuales sintéticas conteniendo DCE. Es importante mencionar, que en la mayoría de estos estudios las concentraciones de DCE se encontraban en el rango de milimoles, sin embargo, para aplicaciones prácticas el DCE presente en el agua subterránea a de ser removido a concentraciones dentro del rango micromolar. Los parámetros cinéticos determinados para cultivos suspendidos de GJ10 indican que la afinidad de este género para el DCE es demasiado bajo para una eficiente remoción de DCE a bajas concentraciones.

En un intento para aislar microorganismos con una alta afinidad al DCE, Van den Wijgaard *et al.*, (1993) aislaron la bacteria género *Ancylobacter aquaticus AD25*. Ellos reportaron un valor de Ks de 24 μ M para este género, comparado a 260 μ M para el género GJ10. Es de llamar la atención que el género AD25 presentó la misma dehalogenasa que el GJ10, pero a muchos más altos niveles. Lo cual explica la aparente afinidad del género AD25 por el DCE. Sin embargo, *Ancylobacter aquaticus* AD25, así como *Xanthobacter autotrophicus* GJ10 y *Pseudomonas* sp. DE2 requieren vitaminas para su óptimo crecimiento.

Hage et al (1999) reportan el aislamiento de un género de bacteria, denominado *Pseudomonas* sp. DCA1, aislado de una biopelícula degradante de DCE. Este genero DCA1, utiliza el DCE como única fuente de energía y carbono y no requiere adicionales nutrientes orgánicos, tales como vitaminas, para su óptimo crecimiento. La tabla 1.6 muestra a modo de resumen a los microorganismos específicos capaces de degradar al 1,2 DCE mediante un metabolismo aerobio.

Nombre	Metabolismo	Observaciones
Pseudomonas sp strain DE2	aerobio	metabolismo completo
Xantobacter Autotrophicus	aerobio	metabolismo completo
Ancylobacter Aquaticus AD25, AD20, AD27	aerobio	metabolismo completo
Pseudomonas sp. Strain DCA1	aerobio	metabolismo completo
Methylosinus Trichosporium OB-3	aerobio	metabolismo parcial

Tabla 1.8 Bacterias que utilizan como sustrato al 1,2 DCE.

Fuente: Elaboración del autor.

Wijngaard *et al.*, (1993) investigaron los efectos de nutrientes orgánicos y cocultivos, en la remoción de sustrato, de manera competitiva por bacterias degradantes de 1,2 DCE. Los resultados indican, que un cultivo mixto de *Xanthobacter autotrophicus* GJ10 y *Pseudomonas* sp. GJ1 crecen de manera más estable sobre 1,2 DCE en cultivos continuos que en un cultivo puro de GJ10, y que el genero GJ1 estimula el crecimiento de GJ10 pero no de *Ancylobacter aquaticus* AD25. Por lo que AD25 no fue capaz de competir exitosamente por el 1,2 DCE dentro de un cultivo mixto de GJ10 y GJ1. Estos resultados indicaron, que en adición a los factores cinéticos, la presencia de otras especies y factores orgánicos de crecimiento pueden influenciar fuertemente el tipo de organismos que llega a ser dominante dentro de un sistema de tratamiento y de esta manera afectar la eficiencia de remoción y la estabilidad del sistema.

2. FUNDAMENTOS.

2.1 REACTORES BIOLÓGICOS.

Un reactor biológico, puede ser definido como un recipiente donde existen reacciones realizadas por microorganismos o enzimas dentro del mismo. En el tratamiento de aguas residuales, los reactores biológicos son utilizados principalmente para reducir la concentración de contaminantes biodegradables presentes, a niveles aceptablemente bajos.

Las aguas residuales contienen un número de contaminantes que pueden ser removidos, o al menos reducidos significativamente. Estos contaminantes pueden ser clasificados como:

- Material inmiscible flotante.
- Sólidos suspendidos.
- Sustancias orgánicas no tóxicas.
- Sustancias tóxicas.
- Sustancias inorgánicas solubles.
- Sustancias volátiles.

De manera general, el principal objetivo de emplear reactores biológicos es generar las condiciones óptimas para la actividad biológica, de manera que puedan satisfacerse los requerimientos impuestos sobre la calidad (en términos de la concentración residual del contaminante) y la cantidad (en términos de flujo de agua) del agua a ser tratada y descargada.

Los reactores biológicos para el tratamiento de aguas residuales pueden ser diseñados apropiadamente, solamente, sí son conocidos los parámetros cinéticos asociados con (al menos) las principales reacciones involucradas en el proceso; tal como la velocidad de remoción del contaminante por unidad de biomasa, velocidad de crecimiento de microorganismos, producción de biomasa por unidad de sustrato consumido, y requerimientos nutricionales de los microorganismos. El diseñador debe contar con información cuantitativa sobre la velocidad de transferencia de masa de los nutrientes (especialmente oxígeno) hacia los microorganismos para producir un diseño que satisfaga los balances de materia y energía del sistema. Estos datos son típicamente obtenidos del laboratorio o experimentos en planta piloto, o de la experiencia acumulada a lo largo de la operación de plantas existentes.

2.1.1 Reactores Biológicos con Biomasa Suspendida...

En estos reactores la biomasa responsable de la degradación se encuentra libremente suspendida, y debido a esto debe ser parcialmente recuperada del efluente y reciclada hacia el reactor para que el proceso pueda mantenerse. El proceso de lodos activados y sus variaciones, se encuentran dentro de esta categoría. Algunos procesos anaerobios continuos también utilizan este principio. Los reactores agitados y los reactores aireados en la superficie son otros ejemplos.

2.1.2 Reactores Biológicos con Biomasa Inmobilizada.

En estos reactores la biomasa es inmovilizada en algún tipo de soporte y no existen pérdidas en el efluente. Estos reactores son usados en tratamientos aerobios tales como lecho empacado, filtros rociadores, biodiscos, reactores de lecho fluidizado. Además la mayoría de los procesos anaerobios continuos caen dentro de esta categoría.

2.1.3 Reactores Biológicos Aerobios.

Compuestos orgánicos solubles que originan demanda química de oxígeno pueden removerse por algún proceso biológico viable: aerobio, anaerobio o cualquier otro. Sin embargo, los procesos aerobios son usados comúnmente como métodos principales de reducción de DBO, para aguas residuales domésticas porque las reacciones aerobias son rápidas, generalmente 10 veces más rápidas que las reacciones anaerobias. De esta manera los reactores aerobios pueden ser de dimensiones reducidas y abiertos a la atmósfera, dando como resultado la manera mas económica de reducción de DBO.

La principal desventaja de los procesos aerobios para el tratamiento de aguas residuales, comparado con los anaerobios, es la alta cantidad de material celular que producen. Una alta acumulación de biomasa ocurre en el bioreactor aerobio, debido a que la producción de biomasa (masa celular producida por unidad de masa de materia orgánica biodegradable) para organismos aerobios es alta, aproximadamente 4 veces más alta que la producida por microorganismos anaerobios. La materia celular residual y otros materiales insolubles (lodo) presentes en el efluente del reactor pueden contener DBO residual, que puede necesitar ser reducida en un proceso adicional, y debe ser dispuesta como un residuo sólido. La estequiometría de un proceso biológico aerobio es:

$$s_1C_aO_bH_cN_dS + s_2O_2 \longrightarrow s_3CO_2 + s_4H_2O + C_5H_7NO_2 + s_5NH_3 + s_6 \text{ (otros)}$$

donde $C_aO_bH_cN_dS$ representa la composición elemental de la corriente de alimentación, a,b,c,d,e; son determinados de acuerdo a la composición del agua
residual particular, y $C_5H_7NO_2$ es un promedio de la composición celular microbiana. Si la cantidad de "otros productos" formados es despreciable , entonces la estequiometría (s₁,s₂, etc) de la reacción es determinada por la composición de la alimentación (a,b,c,d) resolviendo balances elementales para C, H, O, N. Asumiendo que la reacción es completa, el suministro de oxígeno necesario y la velocidad de producción de lodo pueden ser calculados de la ecuación balanceada a partir de la velocidad de alimentación del reactor.

2.1.4 Reactores Biológicos de Lecho Fluidizado de Tres Fases.

La definición de un reactor biológico de lecho fluidizado de tres fases no es siempre tan clara. La fase sólida esta formada por bacterias, células animales o vegetales, inmovilizadas sobre un tipo de soporte o inmovilizadas por sí mismas en forma de flóculos o pelotitas. Si el medio de soporte no esta presente, el reactor es considerado ser un bioreactor de tres fases si los flóculos o agregados de células son mayores a 10 micras. A esta escala, las partículas pueden ser consideradas heterogéneas a la fase líquida en términos de la dinámica del fluido. La fase líquida constituye el medio para el crecimiento celular. La fase gas puede ser suministrada al reactor a través de un plato distribuidor, o puede ser generada dentro del reactor como parte de las reacciones bioquímicas que tienen lugar, o ambas. Dependiendo de si la fermentación es aerobia o anaerobia, la fase gas puede ser aire, oxígeno, o gas inerte. Las altas velocidades de transferencia de masa gas-líquido, en un lecho fluidizado de tres fases, pueden ser utilizadas provechosamente en el tratamiento aerobio de aguas residuales para suministrar el oxígeno necesario. Varios diseños de reactores están disponibles para adaptarlos a las necesidades del proceso.

El reactor convencional se muestra en la figura 2.1(A). En este caso es fluidizado por el gas y el líquido que ingresan por la parte baja del reactor y salen por la parte superior. Este tipo de reactor es el más común de los bioreactores de tres fases de lecho fluidizado.



L: flujo de líquido

G: flujo de gas

P: Efluente

• : Burbujas de gas • : Partículas

Fig. 2.1 Algunos tipos de reactores de lecho fluidizado de tres fases.

Este reactor puede ser operado con poco mezclado axial o un modo completamente mezclado adicionando una corriente de recirculación. Las partículas son soportadas por el flujo ascendente del gas y/o líquido. La remoción de los contaminantes y la aireación ocurren simultáneamente.

Un segundo tipo es el reactor de lecho fluidizado de tres fases, figura 2.1 (B), consiste en una columna cónica con un diámetro pequeño en la parte inferior y un diámetro amplio en la parte superior. Este reactor puede tener un lecho estratificado, empleando esferas de velocidades terminales diferentes, y puede dar como resultado un mezclado de sólidos pequeño o no axial. Las biopartículas son estratificadas con una concentración baja en la parte inferior del reactor y una concentración alta en la parte superior. En los reactores de lecho fluidizado de tres fases con flujo inverso, figura 2.1(C) el líquido y el gas fluyen a contracorriente, y el gas es introducido en la parte inferior del reactor. Las partículas son soportadas por el flujo ascendente de gas empleado.

El reactor Airlif o reactor de lecho fluidizado de tiro forzado se muestra en la figura 2.1(D). En este reactor el gas es inyectado en la parte inferior del tubo, colocado concéntricamente en el centro de la columna, y dando como resultado un flujo cíclico del líquido, partículas y en ocasiones gas. El bioreactor de tiro forzado es un reactor completamente mezclado y tiene excelentes características de transferencia de masa. Es bien comprendido que en los procesos biológicos los parámetros tales como temperatura, concentración del sustrato, y pH, afectan el funcionamiento del reactor; pero ciertos parámetro que no son típicamente considerados en el diseño de reactores biológicos, tales como tamaño de la partícula o concentración y espesor de biopelícula y morfología, pueden afectar dramáticamente la estabilidad de un bioreactor de lecho fluidizado de tres fases.

2.2 REACTOR BIOLÓGICO AEROBIO DE LECHO FLUIDIZADO.

El sistema lecho fluidizado aerobio consiste de una fuente oxígeno y un proceso de bioxidación. Su principio de operación es pasar la corriente de agua a tratar a través de un lecho fluidizado con aireación complementaria. El oxígeno es suministrado para cubrir los requerimientos del metabolismo de los organismos presentes. Al mismo tiempo, puede oxidar otras sustancias que estén presentes en el agua. La oxidación biológica ocurre principalmente cuando un gran número de microorganismos crecen o son sujetos a una superficie durante su periodo de vida. Entonces los procesos de oxidación, reducción, y síntesis por organismos pueden presentarse. Sustratos orgánicos son oxidados y transformados a materia simple orgánica e inorgánica. Si el agua contiene suficientes cantidades de oxigeno disuelto la bioxidación puede ocurrir.

En un lecho fluidizado, las partículas proveen una vasta superficie para el crecimiento de biopelícula, lo cual contribuye a una acumulación de biomasa cinco a diez veces más grande de lo que normalmente se encuentra en otros bioreactores convencionales (lodos activados, reactor batch, reactor empacado con flujo ascendente o descendente). Cuando ocurre el crecimiento biológico sobre el medio de soporte, el diámetro de la partícula se incrementa y la densidad efectiva es reducida, presentándose el caso de una expansión más allá que la resultante por la fluidificación. Por lo anterior, en casos en que la biomasa se produce en exceso, es necesario retirarla del sistema.

Para fluidizar el lecho se requieren altas velocidades de alimentación y recirculación del flujo, para una expansión de la cama del 25% al 300% en el estado fluidizado. Las partículas están soportadas completamente por el flujo y son, en consecuencia capaces de moverse libremente en el lecho. La energía requerida para fluidizar el lecho es una de las desventajas de estos sistemas. Por otro lado, altas tasas de recirculación del efluente son necesarias para la fluidización del medio, por lo que se presenta una dilución de la concentración a la entrada del reactor y esto permite que este tipo de sistemas se ajusten a una amplia variedad de concentraciones a la entrada. El diseño de un distribuidor para la alimentación es una de las características principales del lecho fluidizado, teniendo presente la abrasión ejercida por el medio de soporte fluidizado. La tabla 2.1 muestra las ventajas y desventajas de un reactor de lecho fluidizado.

Ventajas:	Desventajas:
 Se logran altas concentraciones de biomasa y largos tiempos de retención celular. Excelentes características de transferencia de masa. Volúmenes de reactor compactos debido a la alta carga orgánica. Produce efluentes de alta calidad. No produce malos olores a diferencia de los reactores anaerobios. Operaciones relativamente estables bajo condiciones variables de alimentación o choques tóxicos. No requiere agitación mecánica. Operan a temperatura ambiente. Se ajustan a una concentración de la 	 Altos requerimientos de energía para la expansión y fluidificación del lecho. Dificultad para controlar la cantidad de biomasa y medio de soporte. El suministro de oxígeno puro presenta costos elevados. El diseño mecánico es complejo. La necesidad de reflujo aumenta el costo de operación.
 alimentación variable. Puede operar cargas orgánicas por arriba de 21 kgDQO m⁻³d⁻¹. Mejoran la transferencia de masa y de calor. Reducen los requerimientos de espacio. Producen pocos lodos. Generan efluentes de alta calidad. Eliminan, en la mayoría de los casos, el sedimentador secundario. 	Fuente: Modificado de Vembu y Tyagi (1990) 22

La tabla 2.2 presenta una comparación entre los biofiltros, biodisco y reactores de lecho fluidizado. En la tabla 2.2 se puede notar que el RLF presenta un área superficial mucho mayor en comparación con los otros dos procesos. Además, en el RLF las concentraciones de biomasa duplican la concentración alcanzada en un biofilltro. Adicionalmente las cargas orgánicas e hidráulicas que puede soportar el RLF son considerablemente mayores en comparación con las de un biofiltro y las de un biodisco.

Proceso	Área Sup. (m ² /m ³)	Con. Biomasa (mg/L)	COV (Kg /m3.d)	Car. Hidráulica (m ³ /m ² .d)
Biofiltro	30 - 100	2000 - 4000	0.15 - 0.35	0.04 - 0.08
Biodisco	130 - 160		0.35 - 0.75	0.08 - 0.3
RLF	3000 - 6000	10000 - 20000	4.5 - 10	0.4 - 0.6

Tabla 2.2 Ventajas de un sistema de lecho fluidizado.

Fuente: Vembu y Tyagi (1990)

2.2.1 Reactores de Lecho Fluidizado para Tratamiento de Aguas Residuales.

El uso de células inmovilizadas sobre una partícula en un lecho suspendido, y en un lecho expandido o un lecho fluidizado para el tratamiento de aguas residuales fue concebido en los años 1930's Trabajos utilizando células inmovilizadas sobre partículas en un estado móvil, o más precisamente un bioreactor de lecho fluidizado, para biodegradar materia orgánica en el tratamiento de aguas residuales fueron realizados a partir de finales de los 1960's.

Los reactores de lecho fluidizado aerobio han mostrado ser efectivos para el tratamiento de varias aguas residuales. Estas incluyen las aguas residuales presentes en: plantas de carbón aguas residuales domésticas,cuerpos de agua superficiales y subterráneos,aguas industriales (Livingston 1991), licores residuales fenólicos (Holaday *et al.*, 1991); remoción de nitrógeno (Bosander y Westlun 2000; Copper y Williams 1990; Jeris *et al.*, 1977), efluentes de minas de carbón y aguas residuales del trabajo de metales.

Se ha demostrado la utilidad de bioreactores de lecho fluidizado para el tratamiento de aguas residuales con presencia de sustancias tóxicas. Agua residual con presencia de fenol (Tzeng 1991; Fan *et al.*, 1987; Tseng y Ling 1994). Aguas residuales con presencia de clorofenoles (Märkinen *et al.*, 1993; Järvinen *et al.*, 1994; Puhakka *et al.*,1995). Agua residual con presencia de dicloroanilina (Livinstong 1991). Agua con presencia de MTBE y BTX (Pruden *et al.*, 2003)

Los reactores de lecho fluidizado tienen la ventaja de alcanzar altas concentraciones biomasa fija. Debido a que las partículas individuales del medio se encuentran en suspensión, llegan a ser completamente cubiertas con la biomasa (Shieh *et al.*,1981). Las concentración de sólidos volátiles promedio en un reactor de lecho fluidizado aerobio puede ser un orden de magnitud más alto que el de un proceso de lodos activados. (Jeris *et al.*,1977).

Holladay *et al.*, (1978) compararon el funcionamiento de un reactor aerobio de lecho fluidizado con, una torre empacada aerobia, y un reactor mezclado para el tratamiento de desechos de licores fenólicos. El reactor de lecho fluidizado presentó una velocidad de degradación de 1.8 a 3.8 veces más alta que el proceso de lecho empacado y de 4 a 8.5 veces más alta que el proceso de crecimiento suspendido.

Sutton y Tracy (1988) reportan la operación a escala completa de un sistema de biotratamiento de lecho fluidizado patentado como OXITRON. Este sistema, empleando arena como biosoporte, demostró la efectividad de esta tecnología en tratamiento de compuestos orgánicos volátiles y compuestos con carbono y nitrógeno presentes en aguas contaminadas y generadas en el ensamble y operaciones de manufactura de la industria automotriz.

Sutton y Tracy (1988) reportan un estudios comparativo a escala laboratorio empleando una columna empacada con carbón activado granular un reactor de lecho fluidizado con CAG como biosoporte y el sistema OXITRON con arena y CAG como biosoporte. Los sistemas se alimentaron con cloruro de metilo, el cual es relativamente biodegradable, volátil y adsorbible sobre carbón. Las concentraciones empleadas de cloruro de metilo fueron de 30 ó 100 mg/L.

Los resultados mostraron que la actividad biológica incrementa substancialmente la efectividad en el tratamiento. Aunque la columna empacada de CAG inicialmente proporciona la más alta remoción de cloruro de metilo, el sistema OXITRON y el reactor de lecho fluidizado continúan produciendo un efluente de buena calidad tiempo después de que la columna empacada fue agotada. Se reporta escasa remoción de cloruro de metilo por el sistema OXITRON empleando arena como biosoporte, mostrando la necesidad de emplear CAG para concentrar el material dentro del reactor y retenerlo lo suficiente para que la biodegradación pueda ocurrir.

Etzensperger (1989) operó un bioreactor de lecho fluidizado de tres fases para la degradación del fenol. Para llevar a cabo la degradación del fenol como fuente única de carbón se utilizó un volumen de reactor de 12.5 L., un tiempo de residencia del líquido de 1 hora, la velocidad de aireación de 10.2 L/min y de 1.7 a 2.3 kg de arena. Se observaron efectos muy pequeños de difusión en la biopelícula. Los experimentos demostraron una rápida respuesta del oxígeno disuelto a cambios en la concentración de fenol abajo del nivel de inhibición. Para

la completa degradación de 300 mg fenol/L'h se necesitaron de tres etapas en operación continua con un tiempo de residencia de 1 h cada una.

Fahmy (1990) comparó la biodegradación de 2,4,6 triclorofenol y 2,4 diclorofenol en tres sistemas de biopelícula fluidizada (reactor aerobio de lecho fluidizado, sistema sin recirculación de reactores anaerobio-aerobio, sistema de reactores con recirculación anaerobio-aerobio). Los compuestos 2,4,6- triclorofenol, 2,3- diclorofenol, y 4-clorofenol fueron completamente removidos en los tres sistemas. El 2,4,6-triclorofenol y 2,4-diclorofenol fueron parcialmente removidos bajo condiciones anaerobias. Mientras que el 2-clorofenol y especialmente 4-clorofenol fueron recalcitrantes. Solamente el sistema anaerobio-aerobio con reciclo fue capaz remover completamente el 2-clorofenol después del día 330.

Puhakka (1991) reporta la completa mineralización de 2,4 diclorofenol y 2,6 diclorofenol bajo condiciones aerobias, con tiempos de retención hidraúlica de 1 a 3 horas respectivamente, empleando reactores de lecho fludizado. Los resultados mostraron que la disponibilidad del diclorofenol a la biodegradación aeróbica depende de la ubicación de los átomos de cloro sustituidos en la estructura del anillo. El diclorofenol (DCF) con ambos sustituyentes cloro en posición meta fueron recalcitrantes a la degradación aerobia mientras que los DCF's con sustituyentes cloro en posiciones orto-para u orto-orto fueron fácilmente degradables.

Edwards (1994) Comparó el funcionamiento de dos reactores aerobios de lecho fluidizado a escala laboratorio, conteniendo arena o carbón activado granular como medio de soporte par el desarrollo de la biopelícula; en el tratamiento de aguas residuales industriales. Los reactores fueron alimentados con una descarga sintética conteniendo anilina, metil-etil-cetona, para-nitrofenol y formato de sodio. Las concentración varió de 3600 mg DQO /L hasta 17000 mg DQO /L. La arena y el carbón activado presentaron buenos resultados como biosoporte dentro de los reactores. El funcionamiento del CAG fue más consistente durante el experimento aunque con arena se alcanzó una remoción equivalente durante periodos de mejor funcionamiento. Con CAG se obtuvo un establecimiento de la biopelícula y arranque más rápido, además de que presentó resistencia a las variaciones en la carga.

Ambos bioreactores utilizando arena y CAG como biosoporte removieron más del 95% de carga orgánica como DQO de una mezcla de agua sintética con cargas de hasta 9.6 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (arena) y 16 Kg DQO m⁻³ d⁻¹(CAG). Los niveles de biomasa dentro de lo bioreactores variaron desde 35000 a 45 000 mg/L: Los datos de sólidos y lodos en efluente sugieren que los bioreactores de lecho fluidizado producen menos lodos que los sistemas convencionales de biotratamiento.

Safferman *et al.*, (1998) demostraron la factibilidad del reactor de lecho fluidizado aerobio, operado en lote, en el tratamiento de agua contaminada con sustancias anticongelantes (etilen glicol) provenientes de un aeropuerto. Se operaron dos reactores, uno con inoculo comercial y otro sin inocular, uno de manera continua y el otro en lotes. Los reactores fueron operados a temperatura ambiente. El medio

de soporte fue arena con un diámetro efectivo de 0.8 mm y un coeficiente de uniformidad de 1.3. La velocidad de remoción de DQO para el rector operado en lotes fue de 2200 gm⁻³d⁻¹ y para el reactor operado de manera continua 5400 gm⁻³d⁻¹.

La tabla 2.3 presenta algunas características de la operación reactores de lecho fluidizado reportados en la literatura. Se puede notar que los reactores de lecho fluidizado presentan elevadas eficiencias en la remoción de los tóxicos respectivos. También se puede notar que existe un intervalo amplio respecto a la carga orgánica de dicho reactores. Respecto a la velocidad de flujo se observan altas velocidades de flujo, de manera de alcanzar la fluidización de lecho. Estas altas velocidades son una desventaja de estos sistemas.

Tabla 2.3 Reactores de lecho fluidizados empleados para remover tóxicos.

Referencia	Tóxico Removido	TRH	Recirculación	Vel. de flujo	Observaciones
Melin , <i>et al.</i> (1998)	Pentaclorofenol 3.1 mg/L Tetraclorofenol 22 mg/L)	3.71- 300 min	Qr/Qo = 31-650	25 m/h	Medio soporte: tierra diatomasea influente 3.1(TeCP)- 22(PCP) mg/L de , efluente menos de 10 μg/L de TeCP y PCF 50% expansión H/D: 13
Flanagan (1998)	Diclorometano 28.3 - 48.7 kg DCM/m ³ d ⁻¹	5.88- 1.72 hr	Qr/Qo = 24-119 L/min Qo+Qr =1.125- 1.64 L/min	33.3-48 m/hr	Medio soporte : CAG % Rem. DCM > 99 % 20% expansión sin inoculo H/D : 66
Shi, et al (1995)	Tolueno (2.7 - 11 mg/L) 5.4 kg DQOm ³ d ⁻¹	4.4 min	Qr =0 Qo= 900ml/min	NR	Medio de soporte: CAG Rem.Tolueno = 95-99% H/D: 18
Edwards (1994)	anilina, metil-etil- cetona, p- nitrofenol, formiato de sodio 16 kg DQOm ³ d ⁻¹ (CAG) 9.6 kgDQOm ³ d ⁻¹ (arena)	2.78- 2.32 d	Qr:Qo = 909:1-757:1	8.28 m/h	40%fluidizaciòn medio de soporte: CAG y arena >95% remoción DQO con CAG y con arena. Con CAG arranque y establecimiento de biomasa rápidos y resistente a cambios en la carga. H/D: 18
Shieh, <i>et al.</i> (1998)	Etilen y propilen glicoles. 0.15 - 0.88 gCOT L ⁻¹ d ⁻¹	1.7 - 10 hr	NR	NR	Rem. COT >96% Medio soporte:material poroso con células inmovilizadas H/D: 13
Vainberg, y Togna, (2002)	metil-terbutil-eter BTEX, alcohol. terbutílico 0.01 - 1.1 kg COTm ³ d ⁻¹	15 - 180 min	Qr : 0.33 L/min	NR	Medio soporte:CAG Remoción MTBE >99% D : 5cm; Vol. total 4.5L.

NR: Dato no reportado

2.2.2 Condiciones de Operación de un Reactor Biológico de Lecho Fluidizado.

Cooper (1985) reporta que varios parámetros deben ser monitoreados cuidadosamente en el control de RBLFs, de manera que se asegure su funcionamiento y una calidad satisfactoria del efluente. Entre los que menciona:

- a) Velocidad de flujo
- b) Concentración de oxigeno disuelto
- c) Concentración de biomasa
- d) Limpieza del medio de soporte.

La velocidad ascendente debe ser controlada dentro de un intervalo, y si es posible mantenerla constante. Cuando se opera con una variación de flujo de alimentación,

este control debe ser ejercido variando la velocidad de flujo de reciclo para operar la velocidad en estado estacionario (cuando la variación de alimentación es pequeña) o dentro de un rango (cuando la variación de la velocidad de alimentación es amplia). La necesidad de mantener el oxígeno disuelto a lo largo del reactor puede influir en la velocidad de flujo de reciclo.

La concentración de oxígeno disuelto es usualmente controlada midiendo el OD en el efluente y controlando la cantidad de entrada de oxigeno al sistema. El control de la concentración de biomasa a lo largo del reactor es importante para mantener el funcionamiento del reactor. Esto se realiza tomando muestras regularmente (al menos una vez por semana) de diferentes profundidades del reactor. Este procedimiento indicará el grado de limpieza requerido por el medio de soporte.

Para lechos fluidizados existen un grupo de condiciones de operación, la velocidad de la partícula-fluido determinará la concentración de partículas, o porosidad, dentro del reactor. La viscosidad del fluido y la densidad, y el tamaño de partícula, forma y densidad caracterizarán las condiciones de operación.

Shieh *et al.,* (1981), estimaron la concentración de biomasa en un reactor de lecho fluidizado, después de un análisis, llegaron a los siguientes resultados:

1) Tamaño del medio: para un espesor dado de película, la concentración de biomasa se incrementa con una disminución del tamaño del medio hasta que un valor máximo es alcanzado. La concentración máxima depende de la velocidad superficial de flujo y del espesor de la biopelícula. Se observó que a un tamaño más pequeño en el medio, cuando cierto espesor crítico es alcanzado, este puede ser arrastrado fuera del reactor.

2) Velocidad superficial de flujo: para un tamaño fijo del medio, la concentración de biomasa decrece con un incremento en la velocidad superficial de flujo, la velocidad en cambio se incrementa con un incremento en el espesor de la biopelícula.

3) Espesor de la biopelícula: para un tamaño fijo del medio, la concentración de biomasa se incrementa con un incremento del espesor de la biopelícula hasta un valor máximo alcanzado. Se reportó que para un medio de tamaño más pequeño, delgadas películas ofrecen la ventaja de prevenir que la biomasa sea sacada en altas velocidades. También, la fracción activa de biomasa, que es la biomasa a través de la cual penetra el sustrato, es más grande bajo idénticas concentraciones de líquidos con películas delgadas.

4) Densidad de la biopelícula: para un espesor de película fijo, se notó que un ligero cambio en el contenido de humedad causa un gran cambio en la cantidad de biomasa. El contenido de humedad es una función del agua residual y la población microbiana que predomina para un agua residual específica y un grupo de condiciones del sistema.

La tabla 2.4 muestra los parámetros que afectan el funcionamiento de un reactor biológico de lecho fluidizado de tres fases.

Tabla 2.4 Parámetros que afectan el funcionamiento de un reactor biológico de lecho fluidizado de tres fases.

Parámetros Físico-químicos	Parámetro biológicos
 Geometría del reactor y diseño del distribuidor. Configuración del proceso. Velocidades del gas y líquido. Velocidad de reciclo. Método de inmovilización. Propiedades de la partícula (densidad, tamaño, porosidad, forma, humedad, distribución de tamaño). Concentraciones de entrada y salida de sustrato. Propiedades del líquido. Temperatura. 	 Velocidad de crecimiento. Concentración de biomasa. Crecimiento intraparticular de la biomasa. Difusividad en biopelícula y biopartícula Propiedades de la biopelícula (densidad, espesor, fracción activa). Velocidad de erosión de la biopelícula.

FUENTE : Wen-Ching Yang (1999)

2.2.3 Arranque del Sistema.

Las condiciones durante el arranque del sistema de lecho fluidizado pueden tener un impacto dramático sobre el tiempo requerido para alcanzar niveles razonables en el funcionamiento. La velocidad de dilución, carga orgánica (como DQO) cantidad de inóculo, estrategia de inoculación y distribución de especies en el inóculo son parámetros críticos. Las características del poro tienen una fuerte influencia sobre el tiempo requerido para el arranque y sobre la densidad última de la biomasa dentro del reactor; alta porosidad, adecuado tamaño del poro y una alta área superficial, todos ellos, contribuyen a un arranque rápido del reactor y a una alta densidad celular, aunque ninguno de estos parámetros por sí mismos; dan una adecuada predicción del óptimo tiempo de retención celular para la operación y arranque exitoso del reactor. Melin *et al.*, (1998) recomiendan un TRH prolongado durante el arranque de manera que se obtenga una completa degradación.

2.2.4 Inoculación.

En la inoculación inicial y subsecuente se presenta formación de biopelículas en reactores biológicos de lecho fluidizado, un inóculo de lodos activados es adicionado al reactor conteniendo partículas y una concentración apropiada de sustrato en fase líquida. Entonces el reactor puede ser operado en batch sin alguna

circulación del líquido durante 12 o 24 horas o con circulación del líquido durante 8 a 12 horas para permitir una fijación suficiente de microorganismos. Los RBLFs son mantenidos bajo condiciones continuas de operación por una o dos semanas para alcanzar el espesor de la biopelícula y velocidad de degradación deseados.

Sutton y Tracy (1988) con el fin de acumular biomasa en el reactor y alcanzar una remoción en alto porcentaje, utilizaron una velocidad de alimentación lenta del inóculo en total reciclo ó a una muy baja velocidad de alimentación, como estrategia de arranque de un reactor de lecho fluidizado utilizando oxígeno puro y CAG. Cuando sustancias adsorbibles atravesaran el sistema y se incrementaba la velocidad de alimentación se realizaba un reemplazamiento de CAG.

Alguna veces es posible inocular un reactor biológico de lecho fluidizado con alimentación directa y oxígeno predisuelto. Es usualmente benéfico preceder esto, por un periodo de alimentación en batch. Cooper and Wheeldon (1981, 1982) experimentaron problemas en el arranque de un reactor biológico lecho fluidizado aerobio (causado probablemente por un inadecuado oxigenador que permitía el paso de burbujas dentro del reactor y el desalojo de biomasa) y arrancaron el reactor en condiciones anóxicas y posteriormente cambiaron a oxidación carbonosa variando la fuente de oxigeno.

2.2.5 Economía en el Uso Energía.

En el tratamiento aerobio de aguas residuales, la energía es consumida por el suministro de oxígeno al hacia el bioreactor. El ahorro de energía es uno de los más importantes factores en la evaluación de la factibilidad de procesos de tratamiento biológico. El ahorro de energía en la remoción orgánica puede definirse como la cantidad de materia

orgánica, como DBO o DQO por ejemplo, removida por unidad de potencia consumida (Pw) o expresada como:

$$AE = \frac{(-R_{sv}) V}{P_w} = \frac{Q (S_{bi} - S_{be})}{P_w} \qquad (Ec. 2.1)$$

Donde:

AE = Ahorro de energía, (DQO removida / KW-h)
 -R_{sv} = Velocidad de remoción de sustrato por unidad de volumen
 V = Volumen del reactor
 S_{bi} = Concentración de sustrato a la entrada
 S_{be} = Concentración de sustrato a la salida
 P_w = Potencia requerida para la aereación
 Q = Flujo

Fujie (1987) reporta que el ahorro de energía de varios procesos de tratamiento de aguas residuales bajo condiciones típicas de operación para aguas residuales domésticas es inversamente proporcional a la velocidad de remoción de materia orgánica por unidad de área requerida por el respectivo proceso. Tal relación se muestra en la figura 2.2. el ahorro de energía de los bioreactores de lecho fluidizado esta en el intervalo de 0.4 a 0.8 kg DBO/kW-h.



Remoción de DBO/ unidad de área de piso (kg DBO / m2. d)

Fig. 2.2 Ahorro de energía en diferentes procesos biológicos.

2.3 CONSIDERACIONES EN EL DISEÑO DE UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.

Hay básicamente dos enfoques para el diseño de reactores biológicos:

- El método tradicional o empírico que basado años de experiencia, propone valores de carga orgánica y predice cierto grado de eliminación de materia orgánica.
- II. El método conceptual en el cual se simulan matemáticamente los procesos biológicos, químicos y/o físicos involucrados en el reactor, para predecir la eficiencia de remoción.

Para los reactores que utilizan oxígeno se incluye la forma del sistema de oxigenación y un sistema para controlar la concentración de oxígeno disuelto.

Mulcahy y La Motta (1978) establecieron cinco parámetros básicos para el diseño de un reactor biológico de lecho fluidizado:

- 1) Área de sección transversal del reactor.
- 2) Profundidad del lecho
- 3) Densidad del medio de soporte
- 4) Diámetro promedio (y rango) del medio de soporte.
- 5) Volumen del medio de soporte

Otro parámetro que es controlable indirectamente es la concentración de la biomasa, esta se ve afectada por lo parámetros anteriores y por el tipo de microorganismos presentes. El medio seleccionado depende de un número de factores pero uno de los principales podría ser el que se relaciona con el desprendimiento de la biomasa.

El dimensionamiento del reactor biológico de lecho fluidizado involucra el medio y área de sección transversal del reactor. El volumen del reactor es dictado por la carga a ser tratada y la velocidad de tratamiento, la velocidad de tratamiento por unidad de volumen puede ser obtenida de la concentración de la biomasa y la velocidad de reacción por unidad de biomasa. Esta velocidad especifica másica de reacción se ha mostrado similar a la aplicación de sistemas de lodos activados y (a menos que existan datos específicos de planta piloto para un reactor biológico de lecho fluidizado) pueden utilizarse como un estimado de la velocidad de reacción por peso de biomasa.

Cuando el volumen del reactor biológico de lecho fluidizado ha sido calculado de la carga y velocidad de tratamiento, el aspecto de relación entre área de sección transversal del reactor y la altura pueden ser determinados teniendo presente que, particularmente para reactores que utilizan oxígeno, un flujo de reciclo debe ser necesario.

Vembu y Tyagi (1990) reportan que el objetivo del diseño es determinar el área de la sección transversal que requiere el lecho fluidizado y la altura del reactor para encontrar la eficiencia de tratamiento requerida. La eficiencia de remoción puede ser definida de acuerdo a:

$$Q_iC_i + Q_rC_r = (Q_i + Q_r) C$$
 (Ec. 2.2)

$$C = \frac{Q_iC_i + Q_rC_r}{Q_i + Q_r}$$
(Ec. 2.3)

$$C = \frac{Q_i C_i + Q_r C_e}{Q_i + Q_r}$$
 (Ec. 2.4)

Eficiencia de remoción = C - C_e = C = $\begin{bmatrix} Q_iC_i + Q_rC_e \\ Q_i + Q_r \end{bmatrix}$ (Ec. 2.5)

Donde Q = flujo, m3/min, C = concentración, mg/L; subíndices i = influente, e = efluente, r = reciclo.

Para el diseño, es necesaria una expresión cinética para la remoción del sustrato y velocidad de crecimiento biológico. Los dos parámetros que han encontrado amplia aplicación en el diseño y control del reactor son el tiempo de retención de sólidos (TRS) y la velocidad específica de utilización de sustrato (k).

La velocidad específica de utilización de sustrato es la relación del sustrato disponible y la cantidad de microorganismos presentes en el sistema.

$$K = \frac{Q_i(C_i - C_e)}{V X} = \frac{C_i - C_e}{t X}$$
 (Ec. 2.7)

Donde **V** = volumen del reactor, m^3 ; **t** = tiempo de retención hidraúlica, d; **X** = concentración de biomasa, mg/L; **Qi** = flujo del influente, m^3/d , y **K** = velocidad específica de utilización del sustrato, $mg mg^{-1}d^{-1}$.

La velocidad específica de crecimiento está definida como:

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dx}{dt} = Yk - b$$
 (Ec. 2.8)

Donde μ = velocidad específica de crecimiento, *mg mg*⁻¹*d*⁻¹; **Y** = eficiencia de producción de biomasa, *mg/mg*; **b** = coeficiente de decaimiento de biomasa; d⁻¹.

Típicamente la velocidad de crecimiento específico es igual al reciproco del TRS.

$$\mu = \frac{1}{\text{TRS}}$$
(Ec. 2.9)

Combinando las ecuaciones 2.8 y 2.9:

TRS =
$$\frac{1}{Yk - b}$$
 (Ec. 2.10)

De este modo existe una correlación entre el TRS, la eficiencia de tratamiento, y la calidad del efluente. El TRS se relaciona también con la velocidad de carga orgánica. Conociendo TRS, el coeficiente de producción, y la concentración de biomasa la velocidad de remoción de sustrato puede ser calculada. Estableciendo la velocidad de carga hidráulica se puede determinar el área de la sección transversal del reactor. La altura del reactor de lecho fluidizado puede determinarse del volumen del reactor y del área de la sección transversal. La velocidad de carga hidráulica es función del medio de soporte y es , como el TRS, asignada a un valor específico para un sistema dado.

En un reactor de lecho fluidizado, dependiendo de la aplicación. El TRS puede encontrarse en el intervalo de 5 a 15 días. El coeficiente de producción puede ser tan bajo como 0.1 para procesos anaerobios, y más grande que 0.5 para procesos aerobios.

En la práctica, los parámetro de diseño para un sistema de lecho fluidizado son todavía derivados de pruebas de laboratorio o escala piloto debido a la variación de las características del agua residual y las relaciones entre la biología y la composición del agua residual. De manera que las ecuaciones mostradas deberán ser consideradas solo como una guía.

2.3.1 Relación Altura/Diámetro.

La relación altura/diámetro (H/D) debe ser definida tomando algunos puntos importantes en consideración. La distribución homogénea del influente en la base del reactor es de suma importancia, no solo para fines de mezclado de sustrato, sino también como un elemento de fluidización. En la práctica a escala laboratorio y piloto, se usan relaciones H/D grandes que en un escalamiento a nivel real son, frecuentemente, imposibles de lograr. Por otro lado para mantener la velocidad de fluidización de diseño, se requerirán menores tasas de recirculación para reactores con relaciones H/D elevadas (V = Q/A). En la tabla 2.5 se presenta las consideraciones anteriores.

Tabla 2.5 Consideraciones para la selección de la relación H/D en un lecho fluidizado.

Dilución	<u>Bomb</u>	Distribución	Costo	Área Requerida
	eo			

Alta H/D	Baja	Bajo	Sencilla	Mayor	Pequeña
Baja H/D	Alta	Alto	Complicada	Menor	Grande

2.3.2 Distribuidor de Flujo.

Otro punto importante en el diseño es determinar la distribución de flujo, ya que la distribución del influente en la base del reactor es un punto crítico. Los arreglos a escala son generalmente patentados o secretos, por lo que no hay mucha información. Para reactores pequeños, el cono invertido con la tubería de alimentación descargando en el centro y hacia abajo, es adecuado ya que permite una buena distribución de flujo En el diseño de un distribuidor inicialmente se determina la caída de presión disponible, y con esto en mente, se selecciona el tipo de distribuidor antes de detallar el diseño.

El material del que esta hecho el distribuidor, puede presentar ciertas ventajas. La cerámica es más resistente a sustancias corrosivas y altas temperaturas, pero presenta poca resistencia a choques térmicos. La cerámica tiene relativa facilidad de ser horadada. En general los distribuidores metálicos son preferidos debido a su resistencia y economía en general. Sin embargo, deben ser capaces de resistir atmósferas corrosivas y temperaturas variables.

La figura 2.3 ilustra varios ejemplos de distribuidores: El tipo (a) es un plato perforado o una malla de alambre, es comúnmente utilizado a escala laboratorio, este presenta la desventaja que pueden caer partículas a través de él, cuando el flujo es detenido. Esto puede ser evitado utilizando dos platos perforados. El uso de dos platos perforados (b) presenta ventajas sobre un solo plato. Este sistema es de fácil diseño y su construcción permite una buena distribución del flujo.





Fig. 2.3 Esquema de varios distribuidores de flujo.(cont)

Con altos flujos de alimentación en diámetros amplios de lecho, los platos deflectan impredeciblemente, y en estos casos son utilizados los platos tipo (c) y (d) . Estos toleran altos flujo y expansiones térmicas. Debido a que las burbujas y el acanalamiento tienden a ocurrir preferentemente de cerca del eje central de un lecho fluidizado, el diseño (c) ayuda a controlar esta tendencia. El distribuidor tipo de (d) puede alcanzar un buen contacto solamente con muchos orificios cerca del perímetro y pocos en la región central, una desventaja desde el punto de vista de su fabricación. Cuando el influente esta libre de sólidos, el tipo (e), un lecho empacado de material granular en forma de "emparedado" por dos platos perforados, es un buen distribuidor y un excelente aislador térmico.

2.3.3 Suministro de Aire.

Pocos trabajos se han realizado utilizando aire en lugar de oxígeno grado comercial como fuente de oxígeno, entonces se ha observado que:

- 1. Las relaciones de reciclo necesarias pudieran hacer que el proceso fuera no económico
- Si el aire fuera inyectado directamente al reactor las condiciones vigorosas creadas pudieran llegar a ser cizalladas de las partículas utilizadas como soporte.

En Holanda la Compañía Gist-Brocades NV, patentó un proceso de un reactor biológico de lecho fluidizado, en el cual se utiliza aire que se inyecta directamente en el reactor, las concentraciones de biomasa dentro del reactor fueron de 15 g/L. Esto indica que es posible seleccionar ciertas bacterias que pudieran crecer en condiciones de alta cizalla creadas en un reactor aereado.

2.3.4 Medio de Soporte .

Carbón activado, antracita y partículas de arena son los soportes más ampliamente usados para el desarrollo de microorganismos sobre su superficie. El carbón activado es especialmente ventajoso para este caso. Sus propiedades adsortivas permiten concentraciones altas del sustrato en la interfase carbón-líquido. La variedad de grupos funcionales sobre la superficie contribuyen al desarrollo de microorganismos sobre la superficie, y la rugosidad de esta sirve de protección a lo microorganismos contra las fuerzas de cizalla del fluido

2.3.4.1 Características Generales.

Las características siguientes son deseables en los medios de soporte empleados para el tratamiento de aguas residuales:

1) mínimo tamaño y variación en la forma

2) gravedad específica apropiada para la fluidización

- 3) condiciones de superficie apropiadas para la inmovilización de células
- 4) resistencia a la abrasión
- 5) bajo costo.

2.3.4.2 Características Básicas.

Tamaño: El tamaño de una partícula tiene influencia sobre el área disponible para el crecimiento de la biopelícula y las características de la fluidización. Con el objeto de reducir los costos de operación, la velocidad de fluidización de deberá ser la más baja posible, lo que lleva a la selección de partículas pequeñas, que a su vez proporcionan altas áreas específicas. Los tamaños recomendados son de 0.1 a 0.7 mm. La mayoría de los soportes, debido al costo, son naturales (arena, roca triturada, etc.) lo que da cierta heterogeneidad en cuanto al tamaño y forma.Forma: Las ecuaciones de fluidización fueron desarrolladas para partículas esféricas. Para corregir en partículas reales se utiliza el factor de esfericidad (Φ), que es la relación entre la superficie de la esfera del mismo volumen entre la superficie de la partícula no esférica. Este valor se ve afectado por la biopelícula formada, así como la porosidad del soporte. En general es un factor de difícil determinación, por lo que comúnmente se toma como un valor de $\Phi = 0.75$.

Densidad: Este factor es muy importante, ya que afecta la hidráulica del sistema y tiene un impacto claro en los requerimientos de energía, lo que tiende a favorecer las partículas menos densas.Sin embargo, mientras más cercana sea la densidad del soporte a la densidad del líquido, se tendrán más dificultades para controlar la expansión de cama.

Por otro lado la transferencia de masa se ve favorecida mientras mayor sea la diferencia entre la densidad de la partícula y el líquido, debido a la mayor velocidad de fluidización requerida.

Dureza: Las partículas en un lecho fluidizado están sujetas a la abrasión, tanto entre ellas como con la pared y el fondo del reactor. Si el material es frágil, puede romperse formando partículas más pequeñas, con diferentes características de fluidización, que provocará problemas en el control del lecho. Por lo que se debe seleccionar un material con cierta dureza para evitar los problemas de abrasión.

Porosidad: La porosidad de la partícula, además de incrementar el área específica, favorece la adhesión de la biopelícula, sobre todo en el arranque. En partículas lisas la abrasión de la biopelícula, provocada por el choque entre ellas, es un fenómeno más importante que en partículas porosas, donde la biopelícula está parcialmente protegida.

2.3.4.3 Ventajas del Carbón Activado Granular como Biosoporte.

El CAG empleado como biosoporte presenta las siguientes ventajas:

- Baja densidad (1.35 g/m3).
- Rango amplio de tamaño de partícula.
- Relativamente duro y resistente a la abrasión.
- Superficie exterior superior a otros medios.
- Propiedades adsortivas que incrementan la concentración de materia orgánica soluble en la interfase, estimulando el biocrecimiento y asimilación.
- Formación de una biopelícula en la superficie de los granos
- La biopelícula adherida firmemente a la partícula es protegida de las altas velocidades por las características superficiales de los granos de carbón activado (grietas y poros).
- Habilidad para adsorber un amplio rango de compuestos orgánicos de la fase acuosa.
- Sirve para almacenar sustrato y mantiene la eficiencia a pesar de perturbaciones en la concentración, composición y velocidad de flujo en la alimentación.
- Habilidad para adsorber compuestos tóxicos evitando que dañen la biopelícula y permitiendo, de la misma forma, la biodegradación de los compuestos recalcitrantes.
- Provee una manera de integrar un mecanismo de biotratamiento y adsorción fisico-química en un reactor de lecho fluidificado.

2.4 PARAMETROS RELEVANTES PARA EL DISEÑO DE REACTORES BIOLOGICOS.

2.4.1 Carga Orgánica Másica.

La carga orgánica másica (Bx) se interpreta como la masa del sustrato (kg DQO) que se alimenta por unidad de biomasa (kg SSV) y por unidad de tiempo. Para el cálculo de la carga orgánica másica se utiliza la siguiente ecuación:

(Ec. 2.	.11)	Donde: $M = N(a) + max (m^3)$
(,	\mathbf{v} = volumen del reactor (m ⁻)
		$\mathbf{Q} = \text{Gasto} (\text{m}^3 / \text{d})$
	QS.	So = Concentración de sustrato (kgDQO m- ³)
Bx =		Bx = Carga orgánica másica (kgDQO kg SSV ⁻¹ d ⁻¹)
	Xr V	Xr = Concentración de biomasa dentro del reactor (kgSSV / m^3)

En la práctica es muy difícil determinar realmente el contenido o concentración de biomasa en los reactores empacados. Debido a esto, la carga orgánica másica no se emplea para diseño, a pesar de involucrar a la biomasa, responsable de la degradación del la materia orgánica.

2.4.2 Carga Orgánica Volumétrica.

La carga orgánica volumétrica (Bv) es la cantidad de sustrato (kg de DQO) que se introduce por unidad de volumen (m³ de reactor) por unidad de tiempo al día. Es el parámetro más utilizado en el diseño de reactores anaerobios, aún cuando no toma en cuanta la verdadera variable de diseño, que es el contenido de sólidos volátiles suspendidos activos (biomasa) del reactor. Sin embargo no todos los reactores, ni del mismo tipo, tiene igual cantidad de biomasa por unidad de volumen. por esto, aunque la Bv no es la variable de diseño más adecuada, por tradición se sigue empleando y es útil con fines comparativos. El cálculo de carga orgánica volumétrica es como sigue:

Donde:

$$Bv = \frac{QS_{o}}{V} = \frac{S_{o}}{TRH} = Bx*Xr$$

$$Bv = Carga orgánica volumétrica (kgDQO m-3d-1) V = Volumen del reactor (m3) Q = Gasto (m3/d) So = Concentración del sustrato (kg DQO) TRH= Tiempo de retención hidráulica (d)$$

2.4.3 Tiempo de Retención Celular.

El tiempo de retención celular se define como el tiempo (dias) que permanece la biomasa dentro del reactor. En reactores completamente mezclados, el TRC tiene mucha aplicación como variable de diseño, no así en reactores de película fija donde la biomasa no tiene una distribución homogénea, además de la dificultad de medir la concentración de sólidos suspendidos volátiles dentro del reactor. La relación de cálculo es la siguiente:

$$\frac{(Ec. 2.13)}{TRC} = \frac{Xr^*V}{(Qp^*Xp + Q^*Xe)}$$
$$(Ec. 2.14)$$
$$TRC = \frac{Xr^*V}{(Qp^*Xp)}$$

Cuando el influente tiene una concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV) se debe tener precaución de utilizar el TRC como variable de diseño y control de la operación de proceso.

2.4.4 Tiempo de Retención Hidráulica.

Es el tiempo que permanece el agua residual dentro del reactor y se utiliza para comparar reactores, más que para diseño. Sin embargo, es la variable de diseño para el tratamiento de aguas residuales domésticas (aguas con baja carga orgánica) y se ha propuesto para diseñar filtros anaerobios. Debido a que los reactores avanzados tienen diferentes tiempos de retención celular e hidráulico, realmente el tiempo de retención no debería ser una variable de diseño sino una variable dependiente (salvo en cargas muy bajas, donde el factor hidráulico gobierna). Su cálculo es mediante la siguiente expresión:

(Ec. 2.15) Donde :

$$TRH = \underbrace{V}_{Q} \qquad TRH = Tiempo de retención hidráulica(d-1)
V = Volumen del reactor (m3)
Q = Gasto (m3/d)$$

Switzenbaum (1985) reporta que el tiempo de retención hidráulica para un lecho fluidizado puede calcularse como :

(Ec. 2.16)

$$TRH = \frac{Volumen medio(Vm)}{Gasto (Qo)}$$
(Ec. 2.17)

$$Vm = (TRH)(Qo) = (Ac) (Hb)$$
(Ec. 2.18)

$$Vf = \frac{Flujo total}{(Ac)} = \frac{(Qo + Qr)}{(Ac)}$$

Para la fluidización se puede maximizar Ac:

Ac (max)=
$$\frac{Qt}{Vf}$$
 (Ec. 2.19)

Hb (min)=
$$\frac{Vm}{Ac}$$
 (Ec. 2.20)

Donde :

Ac = sección trans versal de l reactor **Hb** = Altura del lecho empacado **Qt** = flujo de desecho + flujo de reciclo (Qr) **Vf** = velocidad de fluidización El área de diseño de la sección transversal debe ser menor que Ac(max), y la altura de diseño del lecho empacado debe ser más grande que Hb(min). Generalmente los costos más bajos de capital se obtienen si (Ac)(Hb) = Vm La velocidad de fluidificación, Vf, será una función de la densidad del medio, ρ , y el diámetro del medio, d.

2.4.5 Relación Alimento-Microorganismos (F/M).

Este parámetro relaciona la concentración de materia orgánica con la concentración de microorganismo presentes en el reactor, expresada como sólidos suspendidos volátiles.

(Ec. 2.2	21)	F/M = Relación alimento-microorganismos
F_	SoQ ₁	(mg DQO mg SSV ⁻¹ d ⁻¹) So = Concentración de la DQO en el influente (mg/m ³)
= M	VX	 Q₁ = Flujo de agua residual del influente (m³/d) V = Volumen del reactor(m³) X = Concentración de SSV (mg SSV/m³)

2.4.6 Conductividad Eléctrica.

La conductividad eléctrica (CE) del agua es la medida de la capacidad de una solución para conducir la corriente eléctrica. Como la corriente eléctrica es transportada por iones en solución, el aumento en la concentración de iones provoca un aumento en la conductividad. Por tanto el valor de CE es usado como un parámetro sustituto de la concentración de sólidos disueltos totales (SDT). En la actualidad el parámetro más importante para determinar la posibilidad de uso de un agua para riego es la CE; es así como la salinidad de determinada agua residual tratada que se desea usar para riego se establece mediante la medición de su conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica se expresa en micromhos por centímetro (μ mho/cm) en unidades del sistema inglés y como milisiemens por metro (mS/m) en unidades del SI. Debe anotarse que 10 μ mho/cm equivalen a 1 mS/m.

2.4.7 pH.

La expresión usual para medir la concentración del ion hidrógeno en una solución está es términos del pH, el cual se define como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno.

La concentración del ion hidrógeno se mide generalmente en forma instrumental empleando un pH metro. También se emplean soluciones y papeles indicadores que cambian de color a diferentes valores de pH. El intervalo adecuado de ph para la existencia de la mayor parte de la vida biológica es relativamente estrecho, en general entre pH 5 y 9. Las aguas residuales con valores de pH menores a 5 y superiores a 9 son de difícil tratamiento mediante procesos biológicos. Si el pH del agua residual tratada no es ajustado antes de ser vertido, el pH de la fuente receptora puede ser alterado; por ello, la mayoría de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales deber ser descargados dentro de los límites específicos de pH.

2.4.8 Biomasa sobre Medios de Soporte.

Para determinar la efectividad de un proceso biológico es importante estimar la cantidad de biomasa total y activa presente. La estimación de la biomasa es esencial para controlar las condiciones de operación del proceso. Para alcanzar este propósito es necesario separar la biomasa adherida al medio de soporte. Si la separación no es posible, técnicas analíticas adecuadas deberán ser empleadas para cuantificar la biomasa de los soportes.

La estimación de biomasa adherida a un medio de soporte es difícil debido a los problemas que surgen al tomar una muestra del medio y al recuperar la biomasa adherida. En el caso de medios porosos de considerable tamaño el medio puede ser exprimidos y entonces la biomasa sujeta puede ser separada. Sin embargo, en presencia de microsoportes, la separación y la estimación pueden ser difíciles.

Usualmente, en los sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales, la cantidad de SSLM y SSVLM se utiliza como sustituto de la cantidad de biomasa. Los métodos son satisfactorios si la cantidad de biomasa puede ser separada de los medios de soporte, o si estos no son volátiles. Si se cuenta con microsoportes carbonosos, los cuales son volátiles durante la estimación de los SSVLM, pueden emplearse varios métodos de estimación de la biomasa que han sido utilizados: método de ignición diferencial, método de digestión con ácido nítrico, y desprendimiento mediante NaOH, entre otros. La estimación de la biomasa total no diferencía entre las células activas y las células muertas o inactivas. La actividad metabólica de la biomasa es más importante para el funcionamiento del sistema. La proporción entre biomasa activa y biomasa total variará con muchos factores, especialmente con respecto al tiempo de retención de sólidos.

2.5 BIODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS POR MICROORGANISMOS.

Los compuestos halogenados pueden ser utilizados como sustrato o cometabolizados por microorganismos aerobios y anaerobios y por un consorcio. La degradación de compuestos halogenados puede ocurrir a través de acciones

combinadas de enzimas presentes en uno o más microorganismos. Dependiendo de el tipo compuesto halogenado (por ejemplo: alifático, aromático, y aromático policíclico), la resistencia a la degradación microbiana se relaciona con el número, tipo, y posición del átomo del halógeno sobre la molécula. El grado de recalcitrancia se relaciona con la electronegatividad del sustituyente. Esto es, la recalcitrancia del enlace halógeno-carbono decrece en el siguiente orden: F>Cl>Br>l. La deshalogenación puede ser espontánea, como cuando se pierden átomos de halógenos cuando se rompe un anlace de un anillo aromático; o por reacciones catalizadas enzimaticámente tal como el rompimiento hidrolítico o deshalogenación reductiva. En algunos casos la deshalogenación es el resultado de reacciones fortuitas. La deshalogenación puede ser también el resultado indirecto de actividad microbiana tal como la deshalogenación reductiva del tricloroetileno a cloruro de vinilo por el sulfuro generado por bacterias sulfato reductoras.

La degradación de haloalcanos de cadena corta (C_1 - C_4) y cadena intermedia (C_5 - C_9) es de particular interés debido a los riesgos hacia la salud y el medio ambiente. La deshalogenación reductiva es el mecanismo por el cual los microorganismos anaerobios inician la transformación de haloalcanos, mientras que la deshalogenación por enzimas oxigenasa, dehalogenasas glutation-dependiente e hidrolasas haloalcano, es el mecanismo por el cual la degradación de alcanos halogenados es iniciada por microorganismos aerobios.

La mayoría de la información disponible sobre rutas metabólicas se deriva de cultivos puros o consorcios cultivados definidos en sistemas simples con un compuesto de interés particular. Los investigadores a menudo extrapolan la información obtenida en la degradación de compuestos orgánicos peligrosos hacia sistemas heterogéneos naturales con poblaciones de microorganismos mixtos o hacia bioreactores en los cuales condiciones estériles no son alcanzadas. La bioquímica de la biodegradación puede ser, indudablemente, más compleja en sistemas naturales debido a la interacción entre miembros de la comunidad, competencia por sustratos limitados, intercambio de metabolitos, y variaciones en anaerobiosis. La bioquímica involucrada con la biodegradación de compuestos orgánicos tóxicos por comunidades de microorganismos mixtos, se relaciona con la estructura de la comunidad y la función de sus miembros. Por ejemplo, la degradación microbiana del petróleo es el resultado de actividades catabólicas combinadas de diferentes clases de microorganismos. Microorganismos que son capaces de degradar hidrocarburos alifáticos son frecuentemente no efectivos contra hidrocarburos aromáticos y vice versa. A través de actividades combinadas de sus miembros, un consorcio microbiano puede alcanzar la mineralización de compuestos orgánicos tóxicos.

2.51 Toxicidad.

La toxicidad se ha definido como la propiedad o reacción de una sustancia, o una combinación de sustancias, que detiene o inhibe el proceso metabólico de la célula,

de una especie en particular, sin alterarlas o destruirlas completamente, bajo un conjunto de condiciones ambientales físicas y biológicas para una concentración específica y un determinado tiempo de exposición. Así, la toxicidad es función de la naturaleza de la sustancia, su concentración, tiempo de exposición, y condiciones ambientales.

La degradación y estabilización de la materia orgánica es acompañada por su uso como alimento por bacterias y otros microorganismos. Muchas sustancias producen un efecto tóxico sobre procesos de oxidación biológica y puede ocurrir una parcial o completa inhibición dependiendo de su naturaleza y concentración. La inhibición puede resultar de la interferencia sobre el balance osmótico o sobre el sistema enzimático.

En algunos casos, los microorganismos llegan a ser más tolerantes y se considera que se han aclimatado o adaptado por sí mismos a una concentración inhibitoria de una sustancia tóxica. Esta respuesta de adaptación o aclimatación puede resultar de una neutralización del material tóxico producido por la actividad biológica de los microorganismos o un crecimiento selectivo de un cultivo no efectado por la sustancia tóxica. En algunos casos las sustancias tóxica pueden ser utilizadas como sustrato.

Las velocidades de aclimatación а factores letales pueden variar considerablemente. De esta manera, la toxicidad hacia los microorganismo puede resultar por exceso de concentraciones de sustrato, presencia de sustancias inhibitorias o factores ambientales, y/o la producción de subproductos tóxicos. La figura 2.4 muestra el efecto de la concentración, de cualquier sustrato, sobre la velocidad de crecimiento específico de las bacterias, cuando otras sustancias están presentes en exceso, y las condiciones ambientales son ideales. La fase I de la curva es la clásica curva tipo Monod y es llamada región de estimulación.

Conforme la concentración se incrementa, la velocidad de crecimiento específico permanece constante (fase II) hasta que se alcanza cierto valor de la concentración en un estado estable. Después de este valor, la velocidad de crecimiento específico declina y cualquier exceso en la concentración se encuentra en el rango de toxicidad.



44

CONCENTRACIÓN DE LA SUSTANCIA

Fig. 2.4 Velocidad específica de crecimiento en presencia de un compuesto tóxico

La información disponible indica claramente que los sistemas biológicos inmovilizados son menos sensibles a la toxicidad y presentan una eficiencia alta en la degradación de sustancias tóxicas y sustancias peligrosas (Moreno-Andrade, *et al* 2004).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Este trabajo se realizó en la planta piloto de las instalaciones del Instituto Mexicano de tecnología del agua; ubicado en Jiutepec, Morelos. Para llevar a cabo el experimento fue necesario dimensionar, construir y montar un reactor de lecho fluidizado (RLF) a escala laboratorio. Paralelamente se realizó la adaptación de la biomasa al 1,2 DCE. Esta aclimatación se realizó en el Laboratorio de Aguas Residuales Industriales de dicho instituto. La metodología seguida en la investigación se resume en el diagrama de flujo mostrado en la figura 3.1.

3.1 DIMENSIONAMIENTO DEL RLF.

Para el dimensionamiento del reactor se consideró un flujo de alimentación pequeño (3.4 L/d) de agua residual a tratar, considerando el transporte periódico de agua residual del complejo hacia el laboratorio. Buscando un relación H/D elevada y un volumen pequeño, se utilizó una columna de acrílico con dimensiones comerciales de 5.6 cm de diámetro y 180 cm de altura. Estas dimensiones dan una relación H/D = 36. El volumen del reactor fue de 4.1 litros. En el anexo C se presentan los detalles del dimensionamiento del reactor.

3.1.1. Medio de soporte: Carbón Activado Granular.

El medio de soporte fue carbón activado mineral marca CLARIMEX CARG 8 x 30; con una densidad de 0.37 a 0.40 g/cm³, granulometría de 8x 30 (malla U.S). pH 5-7, Número de lodo 600 mg l_2/g .

El CAG fue tamizado y se empleó aquel que pasaba una abertura de malla de 1.41 mm. y era retenido en una abertura de malla de 1.0 mm. Antes de empacar el CAG fue lavado varias veces con agua desmineralizada y secado a 105°C durante 20 horas. Posteriormente se mantuvo dentro de un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente.

3.2 CONSTRUCCIÓN DEL RLF.

El reactor se construyó a partir de una columna de acrílico comercial. Se construyeron dos bridas para la parte superior e inferior del reactor de manera que estuviera herméticamente cerrado. La brida superior contaba con una válvula de paso por donde se introdujo la línea de aire comprimido. Para distribuir el flujo de aire se empleó un difusor de piedra porosa. La brida inferior contaba con dos válvulas de ¼ pulg., por una de ellas se realizaba la alimentación y la otra válvula se utilizaba para purgar el dispositivo. Para la distribución de flujo se elaboró un plato de acrílico. A este plato se le realizaron perforaciones de 1mm de espesor. A lo largo de la columna se distribuyeron 4 válvulas de paso de ¼ pulg., y dos de 1 pulg. El reactor fue montado sobre una superficie de madera la cual estaba soportada por una base metálica.



Fig. 3.1 Diagrama de flujo de la metodología en la experimentación.

3.2.1 Descripción del Dispositivo Experimental.

El reactor de lecho fluidizado contaba con una bomba peristáltica modelo 7018-20 de 100 a 600 rpm para suministrar el flujo de alimentación. Y una bomba peristáltica modelo 7015-20 de 100 a 600 rpm para realizar la recirculación del flujo. Las bombas se encontraban en la base del reactor. El reactor contaba con una malla metálica ubicada en la parte posterior. Esta malla tenía la función de soportar la línea de recirculación y de soportar otros dispositivos, como el cono inhoff y el colector de gases. El influente ingresaba por la parte inferior del reactor v se mezclaba en la parte inferior del distribuidor de flujo, para posteriormente atravesar el lecho de CAG. Se utilizó aire comprimido para mantener aireado el reactor. Como distribuidor de flujo se empleó un plato multiperforado situado a 10 cm de la base del reactor, el diámetro de los orificios fue de 1mm aproximadamente. El efluente se recibía en la parte superior del reactor en un cono Imhoff que hacía las funciones de un sedimentador secundario. El volumen del cono era 1 litro. Este cono contaba con dos orificios en la parte superior, una para recibir el efluente de la columna y otro para desalojar el líquido una vez que la biomasa sedimentaba. El líguido que abandonaba el cono se colectaba en un recipiente de plástico de 20 litros de capacidad. En la figura 3.2 se presenta un esquema del dispositivo experimental.



Fig. 3.2 Esquema del sistema experimental.

3.3 PRUEBAS PRELIMINARES EN EL RLF.

Una vez construido el reactor se realizaron pruebas para identificar las fugas. Esto se llevo a cabo con flujos de agua y aire por separado. Identificadas y reparadas las fugas se procedió a cargar el carbón activado granular dentro del reactor.

Posteriormente se inyectó agua y aire al reactor para observar la adecuada distribución de flujo. Esto con el fin de identificar acanalamientos, llevar a cabo una adecuada expansión del lecho y verificar que el tamaño de las burbujas fuera el adecuado.

3.4 INOCULACIÓN DEL RLF.

La biomasa en condiciones estables obtenida durante el periodo de aclimatación fue empleada para inocular el RLF. Se emplearon 2 litros del licor mezclado obtenido durante la aclimatación. Se depositaron sobre el lecho de carbón activado y se completó el volumen con agua residual en estudio. El reactor operó a una velocidad lenta de recirculación durante 24 horas. Después de esto se operó en batch alimentando 2 litros de agua residual en estudio durante un periodo de 48 horas. Posteriormente se inició la operación a régimen continuo.

3.5 OPERACIÓN DEL RLF.

La operación del reactor se realizó en continuo y se dividió en tres fases. En la fase 1 se empleó un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 10 min., en la fase 2 el TRH fue de 30 min., y en la fase 3 el TRH fue de 50 min. En cada etapa se empleó agua residual con una alta concentración ($65670 \mu g/L$)de 1,2 DCE y agua residual con baja concentración ($12000 \mu g/L$) del 1,2 DCE. La relación alimentación-recirculación se mantuvo cercana a 0.5 L/min para mantener un grado de fluidización arriba de 25%. El flujo de aire se mantuvo entre 140 ml/min y 160 ml/min. Como nutrientes para la biomasa se adicionaron sales de amonio y sales de fosfato al agua residual en estudio en una relación DQO:N:P como 100:5:1.

Para colectar muestras de aire se acondicionó un bulbo de vidrio a la entrada del cono imhoff, el cual contenía dos válvulas de paso de PVC y un puerto de muestreo. Para colectar la muestra de aire se procedía de la siguiente manera: se purgaba el aire dentro del bulbo durante 5 horas y posteriormente se colectaba la muestra durante 12 horas. A estas muestras se les realizaron análisis cromatográficos de compuestos orgánicos volátiles.

En la operación del RLF se establecieron 4 fases: la fase de inoculación, y tres fases con diferentes TRH. Las fases se dividieron de la siguiente manera: fase de inoculación del día 1 al día 3; fase 1 con TRH de 10 min., del día 4 al día 59; fase II con TRH 30 min., del día 60 al día 86; y fase III del día 87 al día113 (Tabla 3.1).

La duración de la fases I, II y III; obedeció a la estabilización del reactor considerando las eficiencias de remoción de DQO, COT y 1,2 DCE en la fase respectiva.

	Inoculación	Fase I	Fase II	Fase III
Periodo (d)	1-3	4-59	60-86	87-113
TRH (min)		10	30	50

Tabla 3.1. Etapas de la operación del RLF.

Se realizaron análisis, al influente y efluente, de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono orgánico total (COT), Demanda Bioquímica de Oxígeno(DBO). Además se monitoreo el pH, conductividad, temperatura. El oxígeno disuelto (OD) se monitoreó en el efluente. Para la cuantificación del 1,2 DCE se realizaron análisis cromatográficos al influente y al efluente. El programa de monitoreo y control en la operación del RLF se muestra en la tabla 3.2

Parámetro	Punto de Muestreo	Frecuencia
DQO	influente, efluente	Diario
СОТ	influente, efluente	3 veces por semana
DBO ₅	influente, efluente	2 veces por mes
Concentración de DCE	influente, efluente	1 vez por semana
Conductividad	influente, efluente	Diaria
Oxígeno disuelto	efluente	Diaria
Concentración de biomasa	reactor	1 vez por etapa
РН	influente, efluente	Diaria
Temperatura	reactor	Diaria

Tabla 3.2 Programa de monitoreo y control del RLF.

3.6 ACLIMATACIÓN DE BIOMASA.

La aclimatación de microorganismos al 1,2 DCE fue realizada de acuerdo a la técnica de aclimatación del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA 1997). El objetivo de la aclimatación fue encontrar la máxima concentración potencialmente tóxica del 1,2 DCE en el agua residual a la cual los microorganismos pueden adaptarse. El método consistió en alimentar un lodo activado de la planta piloto del IMTA con agua residual con diferentes concentraciones de 1,2 DCE.

3.6.1 Descripción de la Celda de Aclimatación.

Para la aclimatación se empleo una celda de acrílico de 30 cm de largo, 12 cm de ancho y 40 cm de alto. En la parte superior contaba con una cubierta deslizable de acrílico. Esta cubierta permitía la alimentación del agua residual en estudio. En la parte media frontal contaba con una válvula metálica de paso. Esta válvula se empleaba como puerto de muestreo. En la parte inferior se encontraba un tubo de acrílico de 0.5 cm de diámetro que permitía el paso de aire comprimido. El aire era distribuido al interior de la celda por un difusor de piedra porosa. La cubierta de la celda contaba con un tubo de acrílico de 0.5 cm de diámetro que permitía el paso de aire comprimido. El aire era distribuido al interior de la celda por un difusor de piedra porosa. La cubierta de la celda contaba con un tubo de acrílico de 0.5 cm de diámetro. A este se encontraba quitasato. La figura 3.3 muestra un esquema de la celda de aclimatación.



Figura 3.3 Esquema de la celda de aclimatación.

3.6.2 Operación de celda de aclimatación.

La celda de aclimatación se operó a lo largo de 250 días. Desde el arrangue hasta el día 170 se alimentó agua residual generada por las instalaciones del IMTA a la cual se le adicionaron gradualmente concentraciones de 1,2 DCE desde 1 mg/L, al inicio hasta llegar a 50 ppm. A partir del día 170 se alimentaron mezclas de agua residual preparadas con agua residual del IMTA más agua residual generada en el proceso de elaboración de cloruro de vinilo. El agua residual del proceso de elaboración de cloruro de vinilo se diluía con agua residual del IMTA. Las diluciones variaron desde 12% hasta el 100%. El volumen de la celda de aclimatación fue de 10 litros. La celda se alimentaba con agua residual cada 24 horas. La alimentación fue realizada en batch. El tiempo de retención hidráulica fue de 24 horas. El reactor se mantuvo con una concentración de oxígeno disuelto de 2 mg/l a 6 mg/L. El efecto del 1,2 DCE sobre los microorganismos se observó por medio de la tasa de consumo específico de oxígeno(TCO), demanda química de oxígeno y sólidos suspendidos del licor mezclado (SSVLM). Adicionalmente, se monitoreó del licor mezclado: el pH, temperatura, conductividad e índice volumétrico de lodos(IVL). El programa de control y monitoreo de la celda de aclimatación se muestra en la tabla 3.3.

Parámetro	Punto de Muestreo	Frecuencia
DQO	Influente, Efluente	Diario
SST y SSV	Licor mezclado	Diario
IVL	Licor mezclado	Diario
ТСО	Licor mezclado	Diario
pH	Influente, Efluente	Diario
Conductividad	Influente, Efluente	Diario
Temperatura	Licor mezclado	Diario

Tabla 3.3 Programa de monitoreo y control en la aclimatación de la biomasa.

3.6.3 Etapas seguidas en la aclimatación de la biomasa al 1,2 DCE.

La adaptación de la biomasa al 1,2 DCE se realizó con aumentos graduales de 1,2 DCE. Se partió de una concentración inicial de 1,2 DCE de 1 mg/L hasta llegar a una concentración de 50 mg/L. Esto se llevo a cabo durante 20 etapas a lo largo de los 250 días de aclimatación. El incremento obedecía a la estabilización de los SSV, remoción de DQO y a la tasa específica de consumo de oxígeno.

Los etapas se dividieron como muestra la tabla 3.4. Las letras mayúsculas corresponden al periodo donde se suministra agua de la petroquímica. La fase **a** y la fase **P** son las fases más largas observadas durante la aclimatación. La fase **a** se mantuvo durante un periodo de 31 días, este periodo corresponde al inicio de la aclimatación. La fase **P** se mantuvo durante un periodo de 37 días, esto obedeció a la inestabilidad del sistema en la remoción de materia orgánica. El tiempo de duración de las etapas restantes fue en promedio de 10 días.

Etapa	Días	Etapa	Días		Etapa	Días		
a	1-32	h	98-105		0	178-197		
b	33-40	i	106-119		Р	198-227		
с	41-55	j	120-133		Q	228-236		
d	56-69	k	134-140		R	237-250		
e	70-83	1	141-159		S	251-265		
f	84-90	М	160-168		Т	266-271		

Tabla 3.4 Etapas durante la aclimatación.

g 91-97	Ν	169-177
---------	---	---------

La tabla 3.5 presenta las concentraciones de 1,2 DCE y los porcentajes de agua residual en la mezcla empleada durante la aclimatación. De la fase **a** a la fase **I** se alimentó solamente agua residual generada en las instalaciones del IMTA, mientras la concentración de 1,2 DCE se incrementaba de 1 mg/L a 50 mg/L. A partir de la etapa **M** se alimenta gradualmente agua residual de la petroquímica. La concentración de 1,2 DCE se mantiene constante a partir de la etapa **I** hasta la etapa **R**, con un valor de 50 mg/L. De la etapa **N** a la etapa **O** se alimenta agua residual de la petroquímica hasta un 50 % en volumen de la mezcla de agua residual alimentada. En la etapa **P** se regresa a un porcentaje de 40% del agua del complejo en la mezcla de agua de alimentación debido a la desestabilización del sistema. A partir de la etapa **Q** se incrementa nuevamente la cantidad de agua del complejo a un 50% en volumen de la mezcla de agua del a un 75% en la etapa **R**.

La concentración de agua residual generada en las instalaciones del IMTA fue disminuyendo de la etapa I de 100% en volumen de agua residual de alimentación a la celda hasta un 50% en la etapa **O**. En la etapa **P** se incremento el porcentaje a un 60% y en las dos etapas posteriores el porcentaje disminuyó a 50% y 25 % respectivamente. El aumento en la cantidad de agua del complejo en la mezcla de alimentación se realizó de manera gradual, para evitar un colapso del sistema. Por que de lo contrario se tendría que iniciar nuevamente con el largo proceso de aclimatación. Es importante mencionar que durante a etapa **P** se retiró una parte del inoculo aclimatado hasta esa fecha por lo que el sistema requirió mas tiempo para poder restablecerse. Lo anterior contribuyó a que la etapa **P** fuese mas larga.

		ETAPAS																		
	a	b	с	d	e	f	g	h	i	j	k	1	Μ	Ν	0	Р	Q	R	S	Т
1,2 DCE (mg/L)	1	2	4	8	10	14	20	26	28	38	40	50	50	50	50	50	50	50	50	50
% ARM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	88	75	50	60	50	25	12	0
% AP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	25	50	40	50	75	88	100

Tabla 3.5 Concentración de 1,2 DCE y porcentajes de agua residual durantela aclimatación.

3.7 PARÁMETROS DETERMINADOS EN LA OPERACIÓN DEL RLF Y/O EN LA ACLIMATACIÓN DE BIOMASA.

3.7.1 Demanda Química de Oxígeno.

La DQO se determinó de acuerdo a APHA (1998). El método se basa en la oxidación de materia orgánica e inorgánica presente en el agua residual utilizando

como oxidante dicromato de potasio en un ensayo de dos horas. Para tal efecto se utilizó un reactor de DQO marca HACH, modelo 45600 y; un espectrofotómetro marca HACH modelo DR/2000, con un rango de longitud de onda de 400-900 nm. Se tomaron 2.5 ml de muestra para digerirlos a 150°C en una solución que contenía dicromato de potasio, ácido sulfúrico, sulfato de mercurio y sulfato de plata. Después de la digestión se determinó la absorbancia en el espectrofotómetro. Mediante la una curva de calibración se obtuvieron los valores de DQO en mg/L.

3.7.2 Sólidos Suspendidos Totales y Sólidos Suspendidos Volátiles.

Los sólidos suspendidos totales (SST) y los sólidos suspendidos volátiles (SSV) se determinaron de acuerdo a APHA (1998). El método es gravimétrico y se basa en la evaporación (103°C-105°C) y calcinación (550°C \pm 25°C) de la muestra. Se empleó un filtro Gooch tarado previamente (G1), se filtró un volumen determinado de muestra (V) y se evaporó (G2), posteriormente la muestra se calcinó (G3). Con los datos anteriores se estimaron los SST y los SSV mediante las siguientes fórmulas:

(Ec. 3.1)

SST = $((G_2 - G_1) / V) * 10^6$

(Ec. 3.2)

donde:

SST = Sólidos suspendidos totales. (mg/L) **SSV** = Sólidos suspendidos volátiles. (mg/L) G_1 = Peso del crisol tarado. (mg) G_2 = Peso del crisol sujeto a evaporación. (mg) G_3 = Peso del crisol sujeto a calcinación. (mg) V = Volumen de la muestra (ml)

SSV = $((G_2 - G_3) / V) * 10^6$

3.7.3 Carbono Orgánico Total.

El Carbono Orgánico Total (COT) se determinó de acuerdo a APHA (1998). Se empleó un Analizador de Carbono Shimadzu modelo TOC-5050A con un rango de operación de 0.050 a 4000 ppm de carbono orgánico. Este equipo emplea un método de detección basado en la combustión y el análisis por infrarrojo de gas no disperso. El método se basa en la oxidación de moléculas orgánicas a una temperatura de 680°C. Las muestras de agua se colectaron en viales con tapa hermética y se preservaron con HCL hasta un pH < 2 a temperatura inferiores a 4°C antes de su análisis.

3.7.4 Demanda Bioquímica de Oxígeno.

La Demanda Bioquímica de Oxígeno a los cinco días (DBO₅) se realizó de acuerdo a APHA (1998). Esta prueba se realizó al influente y efluente cada quince días aproximadamente. Los análisis se realizan el mismo día de la toma de la muestra. Para el influente se emplearon 3 ml de muestra y para el efluente 30 ml y 10% del volumen de la muestra de inóculo. Se emplearon frascos Winkler de 300 ml. Después de verter la muestra los frascos se llenaron totalmente con el agua de dilución que indica la técnica y se determinó el oxigeno disuelto a los 15 minutos(OD₁) y el oxígeno disuelto a los 5 días (OD₅), este procedimiento también se realizó para el blanco. La DBO₅ se estimó con la siguiente formula:

		Donde:
		OD ₁ : Oxígeno disuelto inicial. (mg/L)
	(Ec. 3.3)	OD_5 : Oxígeno disuelto a los 5 días. (mg/L)
DBO₅ =		\mathbf{B}_1 : Oxígeno disuelto del blanco inicial (mg/L)
	$(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)T$	B ₂ : Oxígeno disuelto del blanco a los 5 días (mg/L)
	P	P : Fracción en volumen de agua residual en la muestra.
	۲	F · Fracción en volumen de agua de dilución con inoculo

3.7.4a Concentración de 1,2 Dicloroetano.

Para la determinación de 1,2 DCE se colectaba la muestras en viales de 50 ml con tapa septo y se preservaban con tiosulfato de sodio a pH<2. Ese mismo día de muestreo se llevaban al laboratorio de análisis de COV's del IMTA para ser analizados dentro de las 24 horas posteriores. El análisis se realizaba mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. El análisis cromatográfico se realizó en modo de barrido, con cuantificación por ión específico (target) con iones calificados para los respectivos compuestos.

3.7.5 Conductividad y Temperatura.

La conductividad y la temperatura se determinaron mediante un medidor de conductividad marca Hach modelo 44600 con un intervalo de medición para la conductividad de 0.0 a 19.99 mS/cm. Y un intervalo de medición para la temperatura de 0.0 a 100 °C. Estos parámetros se determinaron directamente en el influente y en el efluente.

3.7.6 Oxígeno Disuelto.

El oxígeno disuelto se determinó mediante un medidor marca YSI. El medidor se calibraba antes de cada medición considerando la altitud del lugar. En la aclimatación, se empleaba para determinar la tasa de consumo de oxígeno y el OD dentro de la celda. En la operación del RLF se determinaba el OD en el efluente y en la línea de recirculación..

3.7.7 Determinación de pH.

El pH se determinó con un potenciómetro Hach 43800-00. El electrodo empleado fue un modelo Hach 44200-21. El potenciómetro era calibrado antes de cada medición. En la aclimatación y durante la operación del RLF el pH se medía al influente y efluente, en ambos casos.

3.7.8. Tasa de Consumo Específica de Oxígeno.

Para estimar la Tasa de Consumo de Oxígeno (TECO) se empleó el medidor de oxígeno descrito anteriormente. Se tomó una muestra de licor mezclado y se colocó en un recipiente con un volumen de 1 litro, inmediatamente se introdujo el electrodo del medidor de oxigeno disuelto, haciendo desplazar el líquido mediante
derrame. A partir de ese momento se empezó a medir el tiempo, tomándose lecturas del oxígeno disuelto cada 30 segundos durante 5 minutos. La Tasa de Consumo de Oxígeno se obtiene graficando las lecturas de oxígeno disuelto en mg/L contra el tiempo en min.; la pendiente de la recto será dicha tasa y sus unidades son mg/L-min. A partir de TC se obtiene la Tasa Específica de Consumo de Oxígeno al dividirla entre la concentración de los SSVLM. Sus unidades son mgO₂/mg SSVLM-d.

3.7.9 Índice Volumétrico de Lodos.

El Índice Volumétrico de Lodos(IVL) nos indica la sedimentabilidad de un lodo. Valores bajos son indicadores de una buena sedimentabilidad, mientras que valores altos indican un lodo de mala sedimentabilidad. Este análisis consistió en poner 1 litro de licor mezclado dentro de una probeta graduada. A parir de ese momento se empezó a medir el tiempo, tomando lecturas cada 5 minutos durante 30 minutos. El IVL se estima con la fórmula siguiente :

(Ec. 3.4)
$$IVL = \frac{V_{30}}{X}$$

donde:
 $IVL =$ Índice volumétrico de lodos. (ml/g)
 $V_{30} =$ Volumen de lodo sedimentado.
después de 30 min.(ml/min)
 $X =$ Concentración de SSVLM.(mg/L)

3.7.10 Pruebas de Toxicidad.

Se realizaron pruebas de toxicidad del influente y del efluente sobre el microoganismo *Daphnia magna*. Las muestras se colectaban en matraces estériles de 250 ml y se entregaban al área respectiva para su análisis dentro de las 24 horas posteriores.

3.7.11 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido.

Al CAG se le aplicaron pruebas de Microscopia electrónica de barrido para verificar la presencia de microoganismos sobre el medio de soporte y observar el desarrollo de la biopelícula. Para esto se colectaron muestras del CAG provenientes de la parte inferior del lecho. Las muestras fueron tratadas con glutaraldehído al 10% y posteriormente deshidratadas con soluciones de alcohol metílico al 10%, 20%, 40%, 60% 80% y 100%, permitiéndoles secarse a temperatura ambiente después de aplicar las respectivas diluciones. Posteriormente se entregaron al Departamento de Ciencias Físicas de la UNAM para su análisis.

3.7.12 Identificación Microorganismos por la prueba API 20.

Esta prueba fue realizada por personal del laboratorio de microbiología. De la muestra original se tomó una asada para proceder al aislamiento y purificación de bacterias en medios selectivos, una vez inoculados los medios, se incubaron de 24 a 48 horas a 35°C. De esta incubación se obtienen los consorcios presentes en cada condición una vez que se han aislado se siembran por estría en una caja con

agar nutritivo para enriquecer cultivos puros. Los microorganismos fueron identificados taxonómicamente con el sistema comercial API 20E.

3.7.13 Determinación de Biomasa Adherida al CAG.

La determinación de biomasa se realizó de acuerdo a Vainber *et al.*, (2002). Las muestras se tomaron de la base del reactor y se realizaron análisis por duplicado. Los pasos se describen a continuación:

- 1) Tara de una cápsula de porcelana (Wr).
- Llevar a 110°C el recipiente tarado conteniendo la muestra y mantener la temperatura durante 48 horas. Secar a temperatura ambiente hasta alcanzar peso constante (W1).
- 3) Adicionar el doble volumen de muestra de 4NaOH
- 4) Agitar durante 18 horas, decantar la solución de NaOH y enjuagar las partículas de CAG para remover remanentes de biomasa
- 5) Secar la muestra a 110°C y pesarla (W2).

Estimar la cantidad de biomasa adherida de acuerdo a :

Donde:

		C = Concentración de biomasa adherida.
		(g Biomasa/ g CAG)
C -	$(VV_1 - VV_2)$	W ₁ = Peso de cápsula con muestra después del
(L0.0.0) $C = (M)$	$\overline{(W_2 - W_n)}$	primer secado. (g)
	(**2 ***)	W ₂ = Peso de cápsula con muestra después de
		segundo secado. (g)
		Wr= Peso de cápsula tarada. (g)
	C =	$C = \frac{(W_1 - W_2)}{(W_2 - W_r)}$

3.8 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL RLF.

Las variables independientes fueron el tiempo de retención hidráulica (TRH) y la concentración de DQO presente en el agua residual(DQOi). La variable dependiente es la remoción de materia orgánica como DQO. El diseño experimental presenta tres tratamientos: a 10, 30 y 50 min., respectivamente. Originalmente se había planeado realizar las corridas experimentales a dos diferentes rangos de concentraciones de DQO a la entrada del RLF. Esto no fue posible debido a la variablidad de la DQO, inherente a la descarga. Es decir como es una descarga real, nos es imposible controlar tal parámetro. El diseño experimental empleado se presenta en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Diseño Experimental.

	TRH (min)		
	10	30	50
DQOi	Corrida de 30 días aprox.	Corrida de 30 días aprox.	Corrida de 30 días aprox.

La variable principal del diseño experimental fue el tiempo de retención hidráulica; con valores de 10, 30 y 50 min. Las corridas experimentales, para los respectivos tiempos de retención hidráulica y concentraciones se realizaron durante un periodo máximo de tiempo de 15 días aproximadamente. Además, con el fin de conocer la relación entre el TRH, DQOi y remoción de DQO, se realizó un análisis de regresión lineal múltiple a las variables ya mencionadas.

4. RESULTADOS.

En este capítulo se presentan la características del agua residual, los resultados obtenidos a lo largo de 250 días de aclimatación de la biomasa al 1,2 DCE; así como al arranque y la operación del RLF durante 113 días.

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL.

El agua residual proviene de una columna de agotamiento de 1,2 DCE del proceso de elaboración de cloruro de vinilo. El agua era transportada periódicamente del complejo hacia las instalaciones del IMTA de acuerdo a las necesidades de la experimentación. Generalmente se transportaba agua del complejo hacia las instalaciones del IMTA cada 20 días. El agua residual se almacenaba en tambos de plástico y se mantenía bajo refrigeración a una temperatura inferior a los 4°C.

Las características del agua a tratar se presentan en la tabla 4.1. Es importante mencionar que se presentaron variaciones en las características de los diferentes lotes del agua residual empleada. Estas variaciones se atribuyen a la variabilidad de los proceso de elaboración de cloruro de vinilo. Por lo anterior se reportan valores mínimos y máximos observados durante la experimentación.

Parámetro	max	min	Unidad
РН	11.83	8.7	-
Color	476	30	U PtCo
Turbiedad	112	5	UTF
Conductividad	8.78	2.2	mS/cm
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	4.49	1.1	g/L
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	250	155	mg/L
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)	120	60	mg/L
Demanda Química de Oxigeno (DQO)	490	70	mg/L

Tabla 4.1 Características del agua residual

El agua presenta un pH alcalino, los valores de pH más altos observados a lo largo de la experimentación fueron cercanos a 12. Cuando esto ocurría era necesario neutralizar el agua de alimentación para la celda de aclimatación así como para el RLF. La conductividad presenta valores entre 2 y 8 mS/cm aproximadamente. Esto indica una variabilidad en el contenido de sales en solución. Las unidades de color

se encuentran en el rango 30 a 476 U PtCo. El color variaba de una coloración amarilla a una coloración ligeramente parda para valores altos de color.

Los valores de turbiedad se encuentran en un rango de 5 a 11 UTF. Los sólidos disueltos totales se encuentran en un rango de 1.1 a 4.5 g/L aproximadamente. Los sólidos suspendidos totales y los sólidos suspendidos volátiles presentan valores relativamente bajos. Los rangos de los valores respectivos son 250 a 155 mg/lL y 120 a 60 mg/L. Los valores de demanda química de oxígeno estuvieron en el rango de 60 a 490 mg/L.

La tabla 4.2 muestra los compuestos organoclorados típicos presentes en el agua residual. Cabe destacar las elevadas concentraciones de1,2 DCE en comparación con los otros compuestos organoclorados. También se observan valores elevados de otros compuestos organoclorados como son cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroeteno y cloruro de vinilo. Sin embargo las concentraciones de estos últimos son demasiados bajas en comparación con la concentración del 1,2 DCE.

Compuesto	max	min	Promedio	DS
Compuesto	(µg/L)	(µg/L)	Tiomedio	D .0
Cloroformo	119	< 1	59.5	83.4
Tetracloruro de carbono	3.4	<1	1.7	1.7
Cloruro de vinilo	10.4	<1	5.2	6.6
1,1 dicloroeteno	<1	<1	<1	
Tricloroeteno	1.7	<1	0.85	0.5
Tetracloroeteno	7	<1	3.5	4.2
1,1 dicloroetano	16	<1	8	10.6
1,2 dicloroetano	60 000	6.8	30 003.4	42421.5
1,1,2,2 tetracloroetano	<1	<1	<1	
Benceno	1269	<1	635	896.6
Tolueno	25	<1	13	17

Tabla 4.2 Compuestos organoclorados típicos presentes en el agua residual.

Es importante mencionar que otros compuestos presentes en la descarga son el benceno y el tolueno. Estos compuestos no pertenecen a los organoclorados pero ocasionalmente estuvieron presentes en los lotes de agua empleados.

4.2 ACLIMATACIÓN DE LA BIOMASA AL 1,2 DCE.

La gráfica 4.1 presenta los valores de DQO del influente y efluente de la celda de aclimatación. La líneas verticales sobre la gráfica señalan las etapas durante la aclimatación. La DQO del agua residual del IMTA se encontró entre 60 mg/L a 253 mg/L. La DQO del agua residual del complejo se encontró en el intervalo de 70 a 490 mg/L.

A continuación se presenta el comportamiento de la DQO para cada etapa de acuerdo a la grafica 4.1. Estos datos se encuentran en el anexo A en la tabla 1A.



Gráfica 4.1 Comportamiento de DQO durante la aclimatación.

La DQO del influente, para las etapas: **a**, **b**, **c**, **d**, y **e**; se encuentra en el intervalo de 110 a 150 mg/L. Para estas mismas etapas la DQO del efluente se encuentra en el intervalo de 36 a 48 mg/L. Para las etapas **f**, **g**, **h**, y la etapa **i**; la DQO del influente se encuentra en el intervalo de 75 a 100 mg/L. Mientras que la DQO del efluente, para estas mismas etapas, se encuentra en el intervalo de 22 a 36 mg/L. En las etapas **j**, **k**, y **l**; la DQO del influente se encuentra en el intervalo de 169 a 219 mg/L. Mientras que la del efluente se encuentra entre 26 y 80 mg/L.

En la en la etapa M se comienza la adición de agua de la petroquímica. En las etapas **M**, **N**, **,O** y **P**; la DQO del influente se encuentra en el intervalo de 119 a 164.5 mg/L, y el intervalo correspondiente al efluente es de 21 a 56 mg/L.

E n las etapas **Q**, **R**, **S**, y **T**; se presentan las concentraciones más elevadas de materia orgánica como DQO. En intervalo de DQO del influente para estas etapas es de 266 a 413 mg/L; y para el efluente, la DQO se encuentra en el intervalo de 83 a 163 mg/L.

La gráfica 4.2 presenta el comportamiento de remoción de DQO, cuando el sistema presenta estabilidad en la respectiva etapa, estos datos se obtuvieron al final de cada fase (tabla 1A, anexo A). También se muestran los incrementos en la concentración de 1,2 DCE, y los porcentajes de agua de la petroquímica presentes en la mezcla de alimentación a la celda.



Gráfica 4.2. Comportamiento de la remoción de DQO durante la aclimatación.

Del día 28 al día 89 se observan variaciones en la remoción de DQO. Se observa como la remoción de DQO disminuye ante el incremento de la concentración de 1,2 DCE y después de esto, el sistema tiende a recuperarse. La remoción de DQO se encuentra en el intervalo de 90 a 60%. Esto sucede mientras la concentración de 1,2 DCE se incrementa de 1 a 14 mg/L (etapas **a** hasta **f**). Después del día 89, se observa un incremento en la remoción de DQO hasta alcanzar un valor de 83% en el día 100 (etapa **g** y parte de la etapa **h**), mientras que la concentración de 1,2 DCE pasa de 14 a 28 mg/L. Del día 100 al día 118 el sistema presenta estabilidad con eficiencias de remoción de DQO de 83% aproximadamente (etapa **h** y etapa **i**) y se alcanza una concentración de 1,2 DCE de 28 mg/L.

A partir del día 128 hasta el día 139 (etapa **j** y etapa **k**), la concentración de 1,2 DCE alcanza los 40 mg/L, mientras que la remoción de DQO se incrementa de 75 a 92%. En el día 155(etapa I), se llega a la concentración de 50 mg/L de 1,2 DCE, y la

remoción de DQO disminuye a 74% y posteriormente tiende a recuperarse. A partir de aquí, la concentración de 1,2 DCE se mantiene en 50 mg/L; y se inicia el suministro de agua de la petroquímica.

El sistema responde favorablemente para porcentajes de 12 y 25 % de agua de la petroquímica (etapas **M** y **N**), con eficiencias de remoción de DQO entre 73 y 100%. Sin embargo, ante el 50% de agua de la petroquímica (etapa **O**), el sistema disminuye notablemente la remoción de DQO, esta disminución llega al 57%. Por lo anterior, se opta por regresar a un 40% de agua de la petroquímica en la mezcla de alimentación (etapa **P**). Con esta disminución, el sistema responde favorablemente. Del día 197 al día 225(etapa **P**) el sistema logra alcanzar una remoción de DQO del 76. Entonces, se vuelve al porcentaje de 50% de agua de la petroquímica (etapa **Q**).

Ante el 50% de agua de la petroquímica el sistema diminuye su remoción de DQO a 64% y la remoción tiende a mantenerse en este valor. Cuando se incrementa el porcentaje de agua de la petroquímica a 75%, el sistema tiende mantenerse estable. Esta estabilidad logra mantenerse hasta porcentajes de agua de la petroquímica de 88% (etapas \mathbf{R} y \mathbf{S}). La remoción de DQO ante porcentajes de agua de la petroquímica de 75 y 88% se mantiene en 65% de remoción aproximadamente. Posteriormente, el sistema se alimenta solamente con agua de la petroquímica (etapa \mathbf{T}), y el sistema es capaz de mantener eficiencias de remoción de DQO del 61%.

La gráfica 4.3 presenta el comportamiento de los SSV durante el proceso de aclimatación de la biomasa al 1,2 DCE, así como la concentración de 1,2 DCE alimentado. La concentración de 1,2 DCE a la salida no fue monitoreada. Los datos de los SSV se encuentran en el anexo A(tabla 2A). Se parte de una concentración de SSV de 1100 mg/L y de 1,2 DCE de 1 mg/L (etapa **a**). La concentración de SSV tiende a disminuir hasta alcanzar un valor mínimo de 620 mg/L en el día 26. Del día 32 al día 42 (etapa **b** y parte de **c**), la concentración de 1,2 DCE pasa de 1 mg/L a 4 mg/L y en este periodo la concentración de 1,2 DCE parte de 4 mg/L y alcanza mg/L; mientras que la concentración de SSV varia dentro del intervalo de 760 a 1130 mg/L. Para el periodo del día 70 al día 83(etapa **e**), ante una concentración de 1,2 DCE es de 10 mg/L, los SSV se incrementan a concentraciones dentro del intervalo de 1600 a 1830 mg/L. para el periodo del día 84 al día 104 (etapas **f**, **g**, y **h**), la concentración de 1,2 DCE se incrementa de 14 a 26 mg/L; en este periodo, los SSV se mantiene entre 1510 y 1970 mg/L.

En el día 106 se llega a una concentración de 1,2 DCE 28 mg/L y la concentración de SSV disminuye a 1360 mg/L. esta concentración de 1,2 DCE se mantiene hasta el día 119(etapa i), mientras tanto, la concentración de SSV llega a alcanzar un máximo de 2130 mg/L. Del día 120 al día 133 (etapa j) el sistema opera con una concentración de 1,2 DCE de 38 mg/L. En este periodo, al inicio, la concentración de SSV disminuye a 1800 mg/L; sin embargo, el sistema logra recuperarse y al final del periodo se alcanza una concentración de SSV de 2440 mg/L.

Ante una concentración de 1,2 DCE de 40 mg/L (etapa k), la concentración de SSV continua aumentando. En estas condiciones, se alcanzan la concentración de SSV de mas alta observada durante la aclimatación, el valor correspondiente es de 2680 mg/L. Sin embargo, al final de esta etapa disminuye la concentración de SSV a valores debajo de 2000 mg/L. A partir del día 141 se llega a operar la celda a una concentración de 50 mg/L de 1,2 DCE. Esta concentración de 1,2 DCE, se mantiene hasta el final de la aclimatación. La concentración de 1,2 DCE a la salida no fue determinada.



Gráfica 4.3 Comportamiento de los SSV durante la aclimatación.

Cuando el sistema opera a una concentración de 1,2 DCE de 50 mg/L, la concentración de SSV tiende a disminuir ligeramente, para encontrarse en el intervalo de 1820 a 2140 mg/L (etapa I). En el día 160 se inicia el suministro de agua de la petroquímica al sistema (etapa M). El sistema responde favorablemente, la concentración de SSV se incrementa hasta alcanzar 2150 mg/L. Ante un porcentaje de 25% de agua de la petroquímica (etapa N) la concentración de SSV disminuye a 1800 mg/L. Sin embargo la concentración de SSV es adecuada para continuar la aclimatación. En el día 228, cuando el porcentaje de agua de la petroquímica presente en la mezcla de agua de alimentación es de 50%(etapa O), los SSV tienden incrementarse hasta alcanzar una concentración de 2130 mg/L. Sin embargo, al final de esta etapa, el sistema no es capaz de mantenerse estable y la concentración de SSV disminuye a 1810. Este comportamiento, sumado a la disminución en la remoción de DQO, son indicadores que el sistema puede colapsarse, por lo que se opta por regresar a un porcentaje menor de agua de la petroquímica.

A partir del día 198(etapa **P**), el porcentaje de agua de la petroquímica es de 40%. En estas condiciones, la concentración de SSV tiende a disminuir, encontrándose en el intervalo de 1740 a 1915 mg/L. Cuando se alcanza nuevamente, un 50% de agua de la petroquímica (etapa **Q**), la concentración de los SSV tiende a mantenerse en valores próximos a 1700 mg/L. Ante un 75% de agua de la petroquímica (etapa **R**), sistema responde favorablemente, la concentración de SSV se mantiene en el intervalo de 1880 a 2130 mg/L. Cuando se incrementa el porcentaje de agua de la petroquímica a 88%, la concentración de SSV disminuye a 1660 mg/L. A pesar de esta disminución, el sistema tiende a restablecerse alcanzando una concentración de 1790 mg/L en el día 264. Finalmente, se alimenta solamente agua de la petroquímica al sistema(etapa **T**), en estas condiciones, la concentración de SSV se mantiene en el intervalo de 1890 a 2060 mg/L:

La tabla 4.3 presenta valores promedio de algunos parámetros de la celda de aclimatación cuando el sistema presenta estabilidad.

Ftana	COV	R DQO	SSV	TECO	F/M
Бтара	(kg DQOm ⁻³ d ⁻¹)	(%)	(mg/L)	(mg O ₂ mgSSV ⁻¹ d ⁻¹)	(Kg DQO Kg SSV-1 d-1)
Α	0.16	87	1010	0.12	0.15
В	0.09	67	1200	0.9	0.09
с	0.11	77	835	0.13	0.14
d	0.13	69	940	0.12	0.14
e	0.16	71	1715	0.08	0.09
f	0.11	59	1700	0.1	0.07
g	0.12	76	1520	0.08	0.08
h	0.07	83	1740	0.07	0.04
i	0.2	84	1930	0.125	0.1
j	0.16	75	2110	0.06	0.07
k	0.23	89	2270	0.09	0.1
1	0.2	73	1825	0.06	0.11
Μ	0.09	73	2100	0.04	0.04
Ν	0.07	100	2160	0.03	0.03
0	0.17	68	1970	0.1	0.09
Р	0.19	74	1745	0.07	0.11
Q	0.27	65	1715	0.13	0.16
R	0.37	66	1950	0.14	0.19
S	0.41	66	1700	0.07	0.24
Т	0.41	61	1975	0.07	0.21

Tabla 4.3 Parámetros de la celda de aclimatación en condiciones estables por etapa.

Se puede notar que las etapas **b**,**h**, **M** y **N** son las etapas en las que la carga orgánica volumétrica es la más baja. Las etapas **a**,**h**,**i**, **k** y **N** presentaron las

eficiencias más altas de remoción. Los SSV lograron mantener valores arriba de 1600 mg/L cuando se alcanzó la concentración más lata de 1,2 DCE y mantenerlos durante el suministro de agua de la petroquímica. La tasa de especifica de consumo de oxígeno presentó valores promedio de 0.1 mgO₂ mgSSv⁻¹d⁻¹. La relación F/M presentó los valores mas elevados a partir de la etapa **P**. Estos valores se encontraron el intervalo 0.11 a 0.21 kg DQO kg SSV⁻¹d⁻¹.

La gráfica 4.4 presenta los valores de la tasa específica de consumo de oxígeno observados durante la aclimatación. Los datos se encuentran en el anexo A (tabla 3A). Del arranque del sistema hasta el día 6 se observan incrementos en la tasa de consumo de oxigeno hasta alcanzar un valor de 0.275 mgO₂ mgSSV⁻¹·d⁻¹. A partir de aquí la tasa de consumo específica de oxígeno presenta una tendencia a disminuir conforme se aumenta la concentración de 1,2 DCE. Esta tendencia se observa hasta alcanzar la etapa O. en esta etapa la tasa específica de consumo de oxigeno presenta valores mínimos observados durante la aclimatación.



Gráfica 4.4 Comportamiento de la TECO durante la aclimatación.

La tasa específica de consumo de oxígeno presenta un comportamiento similar durante las etapas **a,b,c,d**. durante estas etapas los valores de ésta oscilan alrededor de 0.135 mg O₂/ (mgSSV.d) en promedio. Durante estas etapas la concentración de 1,2 DEC llega a 8 mg/L. En las etapas **e,f,g,h** la tasa específica de consumo de oxígeno continua con la tendencia a disminuir conforme se va incrementado la concentración de 1,2 DCE. Los valores son de 0.08 mg O₂/ (mgSSV.d) en promedio para estas etapas. En estas etapas se puede notar que posterior al incremento de 1,2 DCE la tasa específica de consumo de oxígeno

disminuve y posteriormente, conforme continua el proceso de aclimatación, tiende a incrementarse. Para disminuir nuevamente ante el incremento en la concentración de 1,2 DCE. Al final de la etapa h la tasa específica de consumo de oxígeno tiende a incrementarse, esta tendencia se mantiene hasta la etapa i. En la etapa j se observa una disminución en la tasa de consumo específica de oxígeno de un máximo de 0.12 mg O₂/ (mgSSV.d) hasta un mínimo de 0.035 mg O₂/ (mgSSV.d). en la etapa k la tasa específica de consumo de oxígeno tiende a incrementarse nuevamente y este comportamiento se mantiene hasta la mitad de la etapa I. Al final de la etapa I y durante la etapa M la tasa específica de consumo de oxígeno presenta valores similares. El promedio para este caso es de 0.042 mg O₂/ (mgSSV.d). En la etapa **N** la tasa específica de consumo de oxígeno disminuye, el promedio para esta etapa es de 0.02 mg O₂/ (mgSSV.d). Dentro de la etapa O, después del día 188, la tasa específica de consumo de oxígeno tiende a incrementarse hasta alcanzar valores alrededor de 0.1 mg O₂/ (mgSSV.d). estos valores se mantienen todavía durante la primera mitad de la etapa P. al final de esta etapa la tasa específica de consumo de oxígeno tiende a disminuir hasta alcanzar un valor de 0.05 mg O₂/ (mgSSV.d). En la etapa Q la tasa especifica de consumo de oxígeno tiende a incrementarse alcanzando un valor máximo de 0.132 mg O₂/ (mgSSV.d). en la etapa **R** la tasa específica de consumo de oxígeno presenta variaciones mínimas, el valor promedio para esta etapa es de 0.132 mg O₂/ (mgSSV.d).

En la etapa **S** se observa una caída en la tasa de respiración hasta alcanzar un mínimo de 0.06 mg O₂/ (mgSSV.d), posteriormente los valores tienden a incrementarse al final de esta etapa. Al inicio de la etapa T se observa una disminución de la tasa específica de consumo de oxígeno y posteriormente estos tiende nuevamente a aumentar. La tasa específica de consumo de oxígeno para esta etapa es de 0.072 mg O₂/ (mgSSV.d).

En la gráfica 4.5 se presenta el comportamiento del índice volumétrico de lodos durante la aclimatación. Los datos se encuentran en el anexo A (tabla 4A). Se observa una disminución en valores del IVL desde el inicio hasta el principio de la fase **c**. En la fase **a** el IVL promedio fue de 164 ml/g. En la fase **b** el IVL disminuye hasta un valor mínimo de 104 ml/g.

Durante las fases **c** y **d** el IVL presenta valores muy similares. El valor promedio para estas fases es 104 ml/g. En la etapa **e** se observan una tendencia del IVL a aumentar. Se parte de 80 ml/g hasta alcanzar los 134 ml/g. A partir de esta etapa hasta la etapa **i**, el IVL permanece estable. El IVL promedio de la etapa **f** hasta la etapa **i** es 103 ml/g. En la etapa **j** se observan variaciones en los valores del IVL. Se registra un máximo de 120 ml/g en el día 127 y un mínimo de 78 ml/g al final de esta etapa **k** y **I**. Al final de la etapa I se alcanza un valor de 116 ml/g. En la etapa **M** el IVL presenta valores estables, siendo el promedio de 97 ml/g.



Gráfica 4.5 Comportamiento del IVL durante la aclimatación.

Durante al etapa **O** hasta la etapa **P** se observa una ligera tendencia en el IVL a disminuir. Los valores promedio para cada una de estas etapas es de 101 ml/g y 88 ml/g respectivamente. El comportamiento del IVLen las etapas **Q**, **R** y **S** es similar. Durante las etapas **Q**, **R** y **S**, se presentan valores mínimos de 76 ml/g, 72 ml/g y 70 ml/g, respectivamente. Y se registran valores máximos de 90 ml/g, 96 ml/g y 96 ml/g. Los valores promedio para estas etapas es son 84 ml/g, 85ml/g y 87 ml/g. En la etapa T el valor promedio del IVL es de 76 ml/g.

En la gráfica 4.6 se muestra el comportamiento del pH del influente y del efluente durante la aclimatación (datos de tabla 5A, anexo A). El comportamiento del pH del influente y del efluente fue muy similar. A continuación se detalla el pH del efluente. Durante la etapa **a**, el pH tiende a disminuir hasta alcanzar en el día 22 un mínimo de 7. Posteriormente el pH tiende a incrementarse para alcanzar un valor máximo de 8.2 al final de esta etapa. A partir de la etapa **b** el hasta el día 64 dentro de la etapa **d** el pH tiende a disminuir hasta alcanzar un mínimo de 7.4.

Al final de la etapa **d** el pH presenta un máximo de 8.4. Durante las etapas **e**, **f**, **g** se observan variaciones en los valores de pH. Durante estas etapas los valores de pH se encuentran en el intervalo de 7.41 a 8.38. Las etapas **h**, **i**, **j**, y **k**, presentan un comportamiento más estable los valores promedio para cada etapa son 7.6 unidades aproximadamente. Durante la mayor parte de la etapa I el pH presenta un comportamiento similar al de las etapas **h**, **i**, **j**, y **k**. Sin embargo durante la etapa I se presenta valores máximos en los días 141, 142 y 153 de 8.2 unidades.



Gráfica 4.6 Comportamiento del pH durante la aclimatación.

A partir de la etapa **M** hasta la etapa **R**, se observa un incremento en los valores de pH estos valores se encuentran en el rango de pH de 8.7 a 8.01. Durante la etapa S y la etapa T se observa una disminución en el pH. En la etapa S se observa una disminución del pH de 8.0 a un valor mínimo de 5.9. Al inicio de la etapa T se presentan valores próximos a 6 y posteriormente se observa un incremento a un pH de 6.5.

La gráfica 4.7 presenta el comportamiento de la conductividad durante la aclimatación (ver datos en tabla 6A, anexo A). De la etapa **a** hasta la etapa **I** la conductividad se mantiene estable. La conductividad promedio durante este periodo es de 0.5 mS/cm.

A partir de la etapa **M** se observa un ligero incremento en la conductividad. Sin embargo en esta etapa la conductividad también se mantiene estable. La conductividad promedio para esta etapa es 0.75 mS/cm. Durante la etapa **N** y la etapa **O** se observa una variación en la conductividad. Para estas etapas las conductividad se mantiene en el intervalo de 0.8 mS/cm a 2.0 mS/cm. En la etapa **P** la conductividad se mantiene nuevamente estable con un valor promedio de 1.42 mS/cm. En las etapas **Q** y **R** la conductividad se incrementa considerablemente. En la etapa **Q** se alcanza un máximo de 4.0 mS/cm y en la etapa **R** se alcanza un máximo de 6.0 mS/cm. En la etapa **S** la conductividad disminuye nuevamente a 4.0 mS y al final de esa etapa se estabiliza en 5.7 mS/cm. En la etapa T la conductividad se mantiene en valores próximos a 5.7 mS/cm.



Gráfica 4.7 Comportamiento de la conductividad durante la aclimatación.

La gráfica 4.8 presenta el comportamiento de la remoción de DQO y la carga orgánica másica cuando el sistema alcanza estabilidad (ver datos en tabla 8A anexo A). Se puede notar que desde el inicio hasta el día 128 la COM tiende a disminuir hasta llegar a un valor de 31 gr DQO/ (Kg SSV.d), mientras que la remoción de DQO varía entre 60% y 90%.

Después del 128 la COM tiende a incrementarse hasta llegar a un valor de 115 g DQO/ (Kg SSV.d) en el día 139 en este periodo la remoción de DQO se encuentra en el intervalo de 84 a 92%. Posteriormente se observa un nuevo descenso en la COM hasta llegar a valores similares alcanzados en el día 128. Después del día 167 hasta el día 267 la COM tiende a incrementarse de . Es importante mencionar que a partir del día 160 se empieza el suministro de agua de la petroquímica al sistema de aclimatación. Se puede notar que la eficiencia de remoción disminuye a partir de este hecho. Sin embargo a pesar del incremento de la COM de 39 hasta alcanzar un máximo de 257 gr DQO/ (Kg SSV.d); la eficiencia de remoción logra estabilizarse en valores superiores a 60%.



Gráfica 4.8 Comportamiento de la COM y de la remoción de DQO en la aclimatación.

4.3 OPERACIÓN DEL REACTOR BIOLÓGICO DE LECHO FLUIDIZADO.

En esta sección se presentan los resultados de las tres fases en que se dividió la operación del reactor. Se presentan gráficas de DQO, DBO, COT, concentración de 1,2 DCE y otros parámetros como pH, temperatura y conductividad. Los datos empleados para elaborar estos gráficos se presentan en los anexos A y B.

En la tabla 4.4 se presentan las características del reactor de lecho fluidizado.

Volumen Total	4.1 L
Volumen del Lecho	1.5 L
Diámetro del lecho	5.6 cm
Peso del lecho de CAG	622 gr
Velocidad max. axial del fluido	0.514 cm/s
Flujo máximo	0.76 1/min

Tabla 4.4 Características del Reactor de Lecho fluidizado.

Altura del lecho sedimentado	60 cm
Altura del lecho fluidizado	75cm - 85 cm
Flujo de aire	0.15 L/min
pH influente	6.5-7.5
OD efluente	>5 mg/L

Tabla 4.4 Características del Reactor de lecho fluidizado. (cont)

El volumen del reactor es de 4.1L, el volumen del lecho fue de 1.5 L. El peso de lecho fue obtenido antes de empacar al reactor. La velocidad axial del fluido fue proporcional al flujo suministrado al sistema. La altura de lecho sedimentado sin biomasa es de 60 cm. La altura del lecho fluidizado fue determinada cuando el reactor estaba ya estaba en operación. El flujo de aire fue mínimo para disminuir las pérdidas por volatización y manteniendo una concentración de OD arriba de 5 mg/L en el efluente. El pH del influente se mantuvo entre 6.5 y 7.5 aproximadamente.

En la grafica 4.9 se presenta el comportamiento de la DQO durante la operación del reactor de lecho fluidizado(datos de tabla 1B, anexo B).



Gráfica 4.9 Comportamiento de la DQO en la operación del RLF.

En la Fase 1 durante el periodo comprendido del día 7 al día 44 la DQO del influente se mantuvo en el intervalo de 220 mg/L a 105 mg/L. En este periodo la DQO del efluente presenta variaciones, la DQO se encuentra entre el intervalo de

3 mg/L a 102 mg/L. A partir del día 45 hasta el final de la Fase 1 se observa una disminución en la DQO del influente, en este caso la DQO se encuentra en el intervalo de 47 mg/L a 106 mg/L. En la Fase 2 desde el inicio hasta el día 65 la DQO se mantiene debajo de 100 mg/L. A partir del día 66 hasta el día 70 se observa un incremento en la DQO, alzando un máximo de 224 mg/L. entre día 71 al día 86 la DQO disminuye manteniéndose mas estable, en este caso la DQO promedio registrada de 100 mg/L aproximadamente. A pesar de las variaciones de la DQO del influente observadas a lo largo de la Fase 2, la DQO del efluente tiende a mantenerse estable.

La DQO promedio del efluente para toda la Fase 2 es de 14 mg/L. En la Fase 3, del día 87 al día 94 la DQO del influente se incrementa, encontrándose en el intervalo de 133 mg/L a 228 mg/L. A pesar del incremento en la DQO de influente, la DQO promedio del efluente se mantiene estable con un valor promedio de 14 mg/L. Para el periodo del día 97 al día 113 la DQO continua incrementándose, encontrándose en el intervalo de 252 mg/L a 413 mg/L. En este mismo intervalo de tiempo, la DQO del efluente se incrementa para encontrarse en el intervalo de 17 mg/L a 80 mg/L. A lo largo de la Fase 3 la DQO promedio del efluente es de 37 mg/L.

En la gráfica 4.10 se presenta el comportamiento del COT durante la operación del RLF (datos de la tabla 2B anexo B). El COT del influente del día 3 al día 45, dentro de la Fase 1, se encuentra en el intervalo de 48 mg/L a 84 mg/L. Para el caso del efluente se observa inestabilidad en el COT para este mismo lapso de tiempo, encontrándose en el intervalo de 1.3 a 19 mg/L.



Gráfica 4.10 Comportamiento del COT durante la operación del RLF.

En el día 48 el COT del influente disminuye a 13mg/L y a partir de aquí se incrementa hasta llegar a un valor de 39 mg/L en el día 59. El COT del efluente se mantiene estable a partir del día 43 hasta el final de la Fase 1, siendo su valor promedio de 3.0 mg/L.

En la Fase 2 se presentan variaciones del COT del influente dentro del intervalo de 11.0 mg/l a 37.0 mg/L. En esta fase el COT del efluente permanece estable. El COT promedio para el efluente es de 0.6 mg/L.

Para la Fase 3, al inicio el COT del influente se mantiene en el intervalo de 20 mg/L a 48 mg/L. Del día 100 al día 113 el COT se incrementa, y se encuentra dentro del intervalo de 82 mg/L a 126 mg/L. El COT del efluente presenta un comportamiento similar al del influente. Al inicio de la Fase 3 permanece estable desde el inicio de esta fase hasta el día 106 con un valor promedio de 2.2 mg/L. Después de esto se observa un incremento en el COT del efluente manteniéndose en el intervalo de 2.0 mg/L a 6.0 mg/L.

En la gráfica 4.11 se muestra el comportamiento de la DBO durante la operación del RLF (datos de la tabla 3B, anexo B). El seguimiento a la DBO se realizó cuando el sistema alcanzó estabilidad.



Gráfica 4.11 Comportamiento de la DBO5 durante la operación del RLF.

En la Fase 1 la DBO₅ de influente se mantiene en el intervalo de 90 mg/L y 106 mg/L. mientras que la DBO₅ del efluente se mantiene entre 15 y 25 mg/L. En la Fase 2 la DBO₅ del influente se incrementa ligeramente a valores que se encuentran dentro del intervalo de 68 mg/L a 102 mg/L; a pesar de que en esta fase

la DBO₅ del influente presenta inestabilidad; la DBO₅ del efluente se mantiene estable dentro del intervalo de 2.0 mg/L a 11 mg/L. En la Fase 3 se observa un incremento en la DBO₅ del influente, en esta fase la DBO₅ se encuentra dentro del intervalo de 112 mg/L a 183 mg/L. Para esta misma fase se observa un incremento en la DBO₅ del efluente, manteniéndose en el intervalo de 6.5 mg/L a 17.5 mg/L.

En la gráfica 4.12 se presenta el comportamiento del pH durante la operación del RLF (datos de la tabla 4B, anexo B).



Gráfica 4.12 Comportamiento del pH durante la operación del RLF.

En la Fase 1 desde el inicio hasta el día 55 se observa variación en los valores del pH en el influente y en el efluente. El pH del influente se mantiene en el intervalo de 6.7 a 7.6; mientras que para el efluente se mantiene en el intervalo 6.7 a 8.5. Después del día 55 hasta el final de esta etapa se observan valores estables de pH tanto en el influente como en el efluente.

En la Fase 2 el pH presenta valores estables en la entrada y salida del sistema. Puede notarse una diferencia menor entre los valores de pH del influente y del efluente, y en algunos momentos se observa coincidencia entre los mismo. El pH del influente se encuentra en el intervalo de 6.7 a 7.3, para el efluente el intervalo correspondiente es de 6.8 a 7.3. En esta fase el pH se comporta de manera más estable en comparación con las otras fases.En la Fase 3; el pH, tanto en el influente como en el efluente, continua estable hasta el día 93. Posteriormente el pH del efluente tiende a incrementarse mientras que el pH del influente tiende a permanecer estable. El pH del influente se mantiene en el intervalo de 6.8 a 7.3. Mientras el pH del efluente se incrementa a valores que se encuentran en el intervalo de 6.8 a 7.8.

En la gráfica 4.13 se presenta el comportamiento de la conductividad a la entrada del RLF (datos de la tabla 5B, anexo B). A lo largo de todo el tiempo de operación del RLF la diferencia entre la conductividad del influente y del efluente es mínima.



Gráfica 4.13 Comportamiento de la conductividad durante la operación del RLF.

En la Fase 1 se presentan variaciones en la conductividad tanto del influente como del efluente. Desde el inicio de fase hasta el día 14 la conductividad del influente se mantiene dentro del intervalo de 2.0 mS/cm a 3.0 mS/cm. Para el mismo lapso de tiempo el intervalo correspondiente al efluente es de 1.9 a 2.41 mS/cm.

Del día 17 hasta el día 29 la conductividad, en la entrada y la salida, disminuye. Como puede notarse en el gráfico, los valores de conductividad del influente y del efluente están muy cercanos. La conductividad del influente esta en el intervalo de 0.7 mS/cm a 1.5 mS/cm, mientras que para el efluente el intervalo correspondientes es 0.67 a 1.51 mS/cm. A partir del día 31 la conductividad a la entrada y a la salida del sistema se incrementa. La conductividad en el influente se encuentra en el intervalo de 5. a 5.46 mS/cm y el intervalo correspondiente al efluente es de 4.6 mS/cm a 5.15 mS/cm. Posteriormente la conductividad disminuye hasta valores de 0.7 mS/cm tanto en la entrada como en la salida del sistema, manteniéndose estas condiciones hasta el final de la etapa. Durante la Fase 2 no se observan variaciones de la conductividad a la entrada y la salida del sistema. La conductividad del influente se mantiene en el intervalo de 0.75 mS/cm a 1.04 mS/cm, y para el influente el intervalo correspondiente es de 0.78 mS/cm a 1.04 mS/cm. En el inicio de la Fase 3 la conductividad continua con la tendencia presentada en la fase anterior hasta alcanzar el día 97. A partir de este día la conductividad tiende a incrementarse hasta alcanzar máximos para el influente y efluente de 4.76 mS/cm y 4.16 mS/cm en el día 101. Después de esto, la conductividad tiende a disminuir hasta alcanzar valores estables próximos a 4.0 mS/cm a partir de día 111.

En la grafica 4.14 se muestra el comportamiento de la temperatura en la entrada y salida del sistema durante la operación del RLF (datos de la tabla 6B, anexo B).



Gráfica 4.14 Comportamiento de la temperatura durante la operación del RLF.

En la Fase 1 la temperatura del influente se mantiene entre 17.9°C y 23.3°C, en los dias 38 y 12 se registran mínimos de 18°C aproximadamente. La temperatura promedio en el influente para esta fase es de 21°C. La temperatura del efluente se encuentra en el intervalo de 18°C a 24 °C con un valor promedio de 22°C.

En la Fase 2 se observan variaciones en la temperatura tanto en la entrada como en la salida. La temperatura del influente se encuentra en el intervalo de 20.7°C a 26°C. Durante el periodo comprendido del día 69 al día 84 se observan altas y bajas en la temperatura a la entrada y salida del sistema. En el influente se observan máximos durante los días 69, 76 y 84 de 24.7°C, 25.4°C y 25.8°C respectivamente. Para el efluente se La temperatura del efluente a lo largo la fase se encuentra en el intervalo de 22°C a 27 °C. Durante la Fase 3 la temperatura del influente varia de 22°C a 28°C, mientras que la del efluente de 23°C a 29°C. El dia 101 se observa un

máximo de 28°C en el influente y de 29.1°C para el efluente. La temperatura promedio para el influente y para el efluente son 24.2°C y 25.4°C respectivamente.

En la gráfica 4.15a y 4.15b se presenta el comportamiento de la concentración de 1,2 DCE durante la operación del RLF (datos en tabla 7B, anexo B). Se observan variaciones del influente y efluente durante cada una de las fases de operación.



Gráfica 4.15a Comportamiento de la concentración de 1,2 DCE en influente del RLF.

En la Fase 1 la concentración de 1,2 DCE en el influente se encuentra entre 17 000 μ g/L a 31726 μ g/L. En el día 35 se observa una concentración de 1,2 DCE a 17750 μ g/L en el influente. Posteriormente la concentración de 1,2 DCE tiende a incrementarse y en el día 52 la concentración de 1,2 DCE alcanzó un valor de 31726 μ g/L.

La concentración de 1,2 DCE en el efluente tiende a disminuir desde el inicio de la Fase 1 hasta el día 52. En el día 5 la concentración de 1,2 DCE en el efluente es de 654 μ g/L. A partir de este día se observa una disminución en la concentración de 1,2 DCE hasta alcanzar un mínimo el día 52 con una concentración abajo del límite de detección del equipo empleado.



Gráfica 4.15b Comportamiento de la concentración de 1,2 DCE en el efluente del RLF.

En la Fase 2 la concentración de 1,2 DCE en el influente tiende a disminuir, pasando de 23563 μ g/L en el día 65 a 12000 μ g/L en el día 76. Después de esto tiende a incrementarse hasta llegar a un valor de 15458 μ g/L en el día 85. La concentración de 1,2 DCE en el efluente muestra una tendencia similar a la del influente. Tiende a disminuir desde el inicio de la fase, de 125 μ g/L en el día 65 a 50 μ g/L en el día 76. Posteriormente tiende a incrementarse hasta alcanzar un valor de 65 μ g/L en el día 85.

Al inicio de la Fase 3, del día 88 al día 90, la concentración de 1,2 DCE se encuentra en el intervalo de 14300 μ g/L a 16750 μ g/L. La concentración de 1,2 DCE tiende a incrementarse y alcanza un valor de 53879 μ g/L en el día 91. A partir de este día la concentración de 1,2 DCE en el influente tiende a incrementarse hasta alcanzar un valor máximo de 65698 μ g/L en el día 113. Por otra parte, la concentración de 1,2 DCE en el efluente del día 88 al día 90 se mantiene en el intervalo de 73.5 μ g/L a 58.87 μ g/L. En el día 91 la concentración de 1,2 DCE alcanza un valor 425.67 μ g/L y partir de este día tiende a disminuir hasta alcanzar un valor de 319.23 μ g/L el día 104. A partir de esto, la concentración de 1,2 DCE tiende a mantenerse. Al final de la fase la concentración de 1,2 DCE es 355.93 μ g/L.

4.4 EFICIENCIA DE OPERACIÓN DE REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.

La tabla 4.5 presenta las condiciones del reactor de lecho fluidizado cuando se ha alcanzado el estado estable en cada una de las fases de operación. La estabilidad se observa a partir del día 49 en la Fase I. las Fases 2 y 3 presentan una mayor estabilidad en comparación con la Fase I. las temperatura es muy similar entre las fases , aproximadamente de 24 °C. La COV fue mayor en la Fase 3 con un promedio de 0.77 kgDQO m⁻³.d⁻¹, esto se corresponde con la concentración de 1,2 DCE, que fue de 61044 μ g/L en promedio. La biomasa adherida fue incrementándose de fase a fase. Pasando de 0.016 g biomasa/g CAG hasta alcanzar 0.031 g biomasa/g CAG. Los sólidos suspendidos totales en efluente mostraron poca variación entre las fases.

Los resultado de la eficiencia de operación del reactor se presentan de acuerdo a la remoción de materia orgánica como DQO, DBO, COT y considerando la eficiencia de remoción del 1,2 DCE observada en cada una de la fases empleadas.

Parámetro	Fase I	Fase II	Fase III
Periodo de operación (d)	49-60	78-86	101-113
Temperatura (°C)	23.5	24.5	25
Flujo de entrada (L/min)	0.76	0.404	0.084
TRH en el lecho (min)	10	30	50
COV (kgDQOm ⁻³ d ⁻¹)	0.084 - 0.194	0.132 - 0.244	0.653 - 0.891
1,2 DCE (μg/L)	17754 - 31726	12000 - 23563	14327 - 65698
Biomasa adherida (gr biomasa / gr CAG)		0.021	0.031

Tabla 4.5 Condiciones de operación del RLF en estado estable.

La gráfica 4.16 muestra la eficiencia de remoción de DQO en el reactor. Desde el inicio de la Fase 1 hasta el día 49 la eficiencia de remoción es inestable. Del día 3 al día 14 la eficiencia tiende a disminuir hasta alcanzar un mínimo de 53%. Posteriormente tiende a incrementarse hasta alcanzar un valor de 98% el día 16. Después de esto la eficiencia disminuye a una valor de 65% el día 21.

El día 23 la eficiencia se incrementa y alcanza un valor de 84% para disminuir nuevamente a 65%. En el día 28 la eficiencia llega a 88% y a partir de aquí tiende a disminuir hasta llegar a 52%. Este comportamiento se mantiene hasta el día 49. Sin embargo a pesar de la variación en la eficiencia de remoción, ésta se mantiene



arriba de 50%. A partir de día 49 hasta el final de la fase el sistema alcanza estabilidad, la eficiencia de remoción se mantiene en el intervalo de 78% a 98%.

Fig 4.16 Eficiencia de remoción de la demanda Química de Oxígeno en el RLF.

En la Fase 2 la eficiencia presenta variaciones en un intervalo más estrecho. La eficiencia de remoción se mantiene en el intervalo de 73% a 99%. En el día 62 la eficiencia de remoción es del 99.8%, en el día 63 disminuye a 86%. Después del día 63 se observan altas y bajas hasta el final de la fase manteniéndose una eficiencia superior al 73%. Al final de esta fase la eficiencia tiende a incrementarse de 74% en el día 84, hasta llegar a 97% en el día 87. En la Fase 3 la eficiencia de remoción de DQO varía de 81% a 97%. Esta fase también presenta altas y bajas aunque en menor proporción en comparación con las fases anteriores. A partir del inicio de esta fase hasta el día 94 la eficiencia pasa de 97% a 81%.

Posteriormente tiende a incrementarse hasta alcanzar un valor de 95% en el día 99. Nuevamente se observa un descenso en la eficiencia de remoción hasta 81% en el día 105. Esta eficiencia se mantiene al día 106. A partir de aquí, la eficiencia de remoción de DQO se incrementa ligeramente para llegar 87%, posteriormente la eficiencia se mantiene estable hasta el final de la fase.

En la gráfica 4.17 se presenta el comportamiento de la remoción del COT en la operación del reactor. En la Fase 1 la eficiencia de remoción de COT es inestable. La eficiencia de remoción se encuentra en el intervalo de 49% a 100%. Del día 7 al día 23 la eficiencia tiende a disminuir pasado de 95% a 49%. Del día 23 al día 31 la eficiencia aumenta de 49% a 85%. Posteriormente la eficiencia tiende a disminuir

hasta llegar a un valor de 60% en el día 41. A partir del día 43 al día 50 la eficiencia de remoción se incrementa a 98% y se mantiene en valores cercanos 100% hasta el día 50. Inmediatamente se registran altas y bajas en la eficiencia hasta el final de esta fase, sin embargo la eficiencia de remoción se mantiene arriba de 79%.

En la Fase 2 la eficiencia de remoción de COT es de 84% en el día 63. A partir del día 64 la eficiencia de remoción permanece estable con eficiencias de remoción cercanas a 100% hasta llegar al día 72 donde la eficiencia disminuye a 96%. Sin embargo a pesar de esta disminución, la eficiencia de remoción regresó a los valores anteriores inmediatos al día 72. Estos valores se mantienen hasta el final de la fase. En la Fase 2 la eficiencia promedio de remoción de COT es de 98 %.



Gráfica 4.17 Eficiencia de remoción de Carbono Orgánico Total en el RLF.

En la Fase 3 se mantienen eficiencias de remoción cercanas al 100% hasta el día 92. En el día 94 la eficiencia de remoción disminuye a 94%. En el día 97 la eficiencia se incrementa ligeramente a un valor de 98% y a partir esto se mantiene estable hasta llegar al final de la fase con eficiencias de remoción de 95% aproximadamente.

En gráfica 4.18 se presenta el comportamiento de la eficiencia de remoción del DBO₅ durante la operación del reactor. Dentro de la Fase 1 en el día 37 la eficiencia de remoción de DBO₅ es de 73%. A partir de este día la eficiencia tiende a incrementarse hacia el final de la fase, el valor más alto registrado en esta fase es de 84%. En la Fase 2 en el día 64 se alcanza una eficiencia de 96%. Después de

esto se presentan altas y bajas a lo largo de la fase con una tendencia a disminuir. A pesar de esta tendencia las eficiencias de remoción se mantienen arriba de 89%.

En la Fase 3 del día 90 al día 93 se mantienen eficiencias de remoción de DBO de 94%. En el día 97 la eficiencia disminuye a 90% y a partir de este día la eficiencia se mantiene estable hasta el final de la fase.



Gráfica 4.18 Eficiencia de remoción de la Demanda Química de Oxígeno en el RLF.

Las eficiencias de remoción del 1,2 DCE se muestran en la gráfica 4.19. Los resultados se presentan a partir de del día 35, un poco antes de que el sistema presentara estabilidad en la remoción de materia orgánica como DQO, COT y DBO.

En la Fase 1 la eficiencia de remoción de 1,2 DCE es de 99% en el día 35. En el día 52 la eficiencia de remoción se incrementa a casi 100%. En este lapso de tiempo la remoción promedio de 1,2 DCE es de 99.6%. En la Fase 2 el sistema también presenta estabilidad en la remoción de 1,2 DCE en correspondencia con la remoción de materia orgánica. En el día 65 se registra una eficiencia de remoción es de 99.5%, la cual se mantiene a lo largo de toda la fase. En la Fase 3, del día 88 al día 90 la eficiencia de remoción se mantiene estable con una valor promedio de 99.6%. En el día 91 la eficiencia disminuye a 91% y a partir de aquí la eficiencia muestra una ligera tendencia a incrementarse a valores ligeramente superiores a 99%.



Gráfica 4.19 Eficiencia remoción de 1,2 DCE en el RLF.

En la tabla 4.6 se presentan una comparación entre las eficiencias de remoción promedio de materia orgánica observadas en cada una de las fases durante la operación del RLF.

	Fase 1	Fase 2	Fase 3
%R DQO	76	86	88
% R COT	81	98	97
% R DBO5	80	93	92
% R 1,2 DCE	99.6	99.5	99.4

Tabla 4.6 Eficiencias promedio de remoción en el RLF.

Se observa que la remoción de materia orgánica como DQO, COT y DBO₅ tiende a incrementarse de la Fase 1 a la Fase 2 y en la Fase 3 la remoción de materia orgánica tiende a mantenerse. La remoción de DQO en la fase 1 es de 76% y en la Fase 2 se observa un incremento a 86% que a su vez se incrementa ligeramente 88% en la Fase 3. El COT tiene una eficiencia de remoción de 81% en la Fase 1, esto se incrementa a 98% en la Fase 2 y disminuye ligeramente a 97% en la Fase 3. La remoción de DBO₅ es de 80% en la Fase 1, y se incrementa a 93% en la Fase 2 y disminuye ligeramente a 93% en la Fase 3 a 92%. Respecto a la remoción de 1,2 DCE se observa que la remoción registrada en la Fase 1 tiende a mantenerse en el resto de las fases. La eficiencia de remoción de 1,2 DCE es aproximadamente de 99.5% en las tres fases.

En la gráfica 4.20 se presenta el comportamiento de la carga orgánica volumétrica y la eficiencia de remoción de DQO durante la operación del RLF. En la Fase I la COV tiende a disminuir hasta presentar, al final de la fase, valores cercanos a 100 grDQO m⁻³d⁻¹, mientras la DQO tiende a incrementarse al final de la fase. En la Fase 2 se presentan valores estables de la COV, excepto en los días 69 y 70 donde se presentan picos arriba de 300 grDQO m⁻³d⁻¹. En esta fase la remoción de DQO se mantiene en el intervalo de 74 a 99%. En la Fase 3 la COV tiende a incrementarse hasta alcanzar un máximo de 891 grDQO m⁻³d⁻¹ en el día 112. A pesar de esto la remoción de DQO se mantiene estable.



Gráfica 4.20. Comportamiento de la COV y % R DQO durante la operación del RLF.

4.5 PERDIDAS POR DESORCIÓN EN EL RLF.

Para cuantificar las pérdidas por desorción se determinó la cantidad de 1,2 DCE a la entrada del reactor, antes del difusor (después atravesar el lecho) y a la salida del reactor, ver figura 3.2. Se suministró un cantidad adicional de 1,2 DCE a la entrada, de manera de observar el comportamiento a concentraciones más elevadas que las empleadas en este experimento. Los resultados se presentan en la tabla 4.7 Se observa que el lecho es responsable de la mayor remoción de 1,2 DCE y que la cantidad de 1,2 DCE que se pierde por desorción es mínima. No se realizaron pruebas o análisis para determinar la cantidad de materia orgánica removida por adsorción y la removida por biodegradación.

Influente	Antes difusor	Efluente	% Removido	% Removido
(µg/L)	(µg /L)	(µg /L)	por lecho	por desorción
40403	1263	716	96.87	1.35
102935	1033	516	99.00	0.50
44528	1301	784	97.08	1.16

Tabla 4.7 Pérdidas por desorción en el RLF.

4.6 PRUEBA API-20.

Los resultados obtenidos muestran presencia predominante del género *Pseudomonas*. Indicando presencia de *Pseudomonas aeruginosa* y *Pseudomonas fluorecens pútida*. Este género ha sido reportado como uno de los microorganismos capaces de degradar al 1,2 DCE y a compuestos similares. (Verce *et al.*, 2002; Hage y Hartmans 1999; Stucki *et al.*, 1983). Otros microorganismos que probablemente están presentes son *Aeromonas hydrophila gr.,* y *Bordathella/Alcaligenes/Moraxela*.

4.7 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En la figura 4.1 y 4.2 se presentan las imágenes captadas durante el análisis de microscopia electrónica de barrido. En la figura 4.1 y figura 4.2 se muestran microfotografías del CAG a una escala de 10 μ m y 100 μ m respectivamente. En estas se observa la rugosidad característica de la superficie del CAG. Esta rugosidad facilita el establecimiento de colonias de microorganismos en la superficie del CAG. En la figura 4.1 se muestra una imagen panorámica de la superficie del CAG se observa una superficie rugosa donde son visibles algunos poros del medio de soporte. Además se puede notar en el lado izquierdo de la figura 4.2 zonas oscuras que corresponde a macroporos del CAG y se puede corroborar en esta imagen la rugosidad del CAG.

En la figura 4.3 y 4.4 se observa la presencia de microorganismos y la formación de biopelícula en los macro poros del CAG. Estos macro poros tienden a ser los lugares donde los microorganismos se establecen con facilidad debido a que son zonas donde los fuerzas de cizalla producida por el movimiento de los fluidos y del material de soporte son mínimas. Se puede notar que la biopelícula tiende a cubrir los macro poros para desarrollarse posteriormente en la superficie cercana. En la figura 4.5 se observa el desarrollo de biopelícula sobre la superficie del CAG. Se pueda notar un desarrollo uniforme de una biopelícula delgada, en ésta se observan fisuras formadas posiblemente durante la preparación de la muestra. En la figura 4.6 se observa la superficie del CAG cubierta por biopelícula fina y adherido a ésta uno de los microorganismos que lograron aparecer en este análisis.



Fig. 4.1 Microfotografía del CAG empleado



Fig. 4.2 Microfotografía del CAG empleado.



Fig. 4.3 Microfotografía del CAG colonizado







Fig. 4.5 Microfotografía de la biopelícula formada sobre el CAG.



Fig. 4.6 Microfotografía de la biopelícula formada sobre el CAG.

4.8 PRUEBAS DE TOXICIDAD.

Se realizaron dos pruebas de toxicidad para la fase 2 y una prueba para la fase 3 durante el tiempo de operación del RLF. Es importante considerar que entre fase y fase existe variación en la cantidad de materia orgánica y variación en la concentración de 1,2 DCE. La tabla 4.8 presenta los resultados de las pruebas de toxicidad realizadas sobre el microorganismo *Daphnia magna*.

Día de operación	76	90	113
Influente	CE ₁₇ =100	CE ₂₉ =100	$CE_{50} = 46.33$ UT=2.45
Efluente	TND	TND	TND

Tabla 4.8 Toxicidad a la entrada y salida del RLF.

TND: Toxicidad no detectada. CE₅₀:Concentración efectiva media

UT : Unidad de toxicidad.

La toxicidad del efluente fue incrementándose conforme aumentaba el tiempo de operación del reactor. Esto se observa en la línea correspondiente al influente, en la tabla 4.8. Para interpretar los resultados obtenidos, es importante considerar lo siguiente. La toxicidad de una descarga se obtiene con la relación: UT = $100/CE_{50}$. Donde CE₅₀, es la concentración efectiva media. Lo anterior se interpreta como la cantidad de muestra necesaria para afectar de manera irreparable a la mitad de la población de microorganismos. Sin embargo puede ocurrir que la descarga analizada genere un efecto menor del 50% sobre la población de especies. En estos casos, los resultados no pueden reportarse como no tóxicos. En el presente trabajo, se observó un efecto menor al 50% en los días 76 y 96. Para el día 76, CE₁₇, indica que al 100% de la concentración del influente (muestra sin diluir), se detectó un 17 % de mortalidad. Respecto al día 90, al 100% de la concentración del influente, se detectó un 29% de mortalidad. En el día 133, el influente presentó una toxicidad de 2.4 UT; ésta fue la mayor toxicidad observada en el influente. Esto coincide con las concentraciones más altas de 1,2 DCE observadas durante el tiempo de operación del RLF. El efluente no presentó toxicidad en ninguno de lo análisis.

4.9 EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

En esta sección se analizan estadísticamente los datos obtenidos en la experimentación. Como primera parte se presentan las gráficas de probabilidad del influente y efluente del RLF; además, se realiza un análisis del error aleatorio. Este análisis preliminar se realiza con el fin de corroborar que los datos presentan una distribución normal y poder de llevar a cabo un análisis de varianza (ANVA). Finalmente se presentan los resultados de un análisis de regresión múltiple entre el TRH, DQOi y la remoción de DQO.

4.9.1 Distribución de los datos experimentales del RLF.

Berthouex y Brown (2002) mencionan que las gráficas de probabilidad indican cuando una serie de datos se encuentran normalmente distribuidos. Esto ocurre cuando los datos se ajustan a una línea recta en este tipo de gráficas Además, el método gráfico de probabilidad permite estimar las condiciones de diseño que garanticen el cumplimiento de las normas de descarga. Esta estimación se realizó de acuerdo a Crites y Tchobanoglous (2000) y se presenta sobre la línea punteada en gráficas del efluente. Aún cuando el objetivo de este trabajo no es obtener parámetros para diseño de un RLF, estos resultados coadyuvan al mejor entendimiento del funcionamiento del RLF empleado.

En las gráficas 4.21 y 4.22 se presentan los valores de la DQO a la entrada y salida del RLF versus la probabilidad menor que el valor de la abcisa. Estos corresponden a la Fase I, en esta fase el tiempo retención hidráulica es de 10 min.



Gráfica 4.21 DQO del influente № porcentaje de valores ≤ que el valor indicado.(TRH=10min)

Gráfica 4.22 DQO del efluente *vs* porcentaje de valores ≤ que el valor indicado.(TRH=10min)

Los datos de la gráfica 4.21 presentan una clara tendencia lineal en comparación con los datos de la gráfica 4.22, en la cual, los datos se encuentran dispersos con una tendencia lineal menos acentuada. La gráfica 4.22 presenta, además, los datos para la estimación de la concentración de diseño en el efluente para la DQO para la Fase 1. En ausencia de un valor de norma oficial para la DQO de la petroquímica, se escoge un valor de 60 mg/L; y una confiabilidad del 95%. El valor de concentración de diseño se estima como el percentil 50 para la línea recta paralela. Este valor corresponde a 45 mg/L.



Gráfica 4.23 DQO del influente *vs* porcentaje de valores ≤ que el valor indicado.(TRH=30min)

Gráfica 4.24 DQO del efluente *vs* porcentaje de valores ≤ que el valor indicado.(TRH=30min)

Las gráficas 4.23 y 4.24 presentan los datos influente y el efluente durante la Fase II. En esta fase el TRH es 30 min. De igual forma que las gráficas de la Fase I, nuevamente se observa una tendencia lineal marcada, en los datos correspondientes al influente en comparación con los datos del efluente. La gráfica 4.24 presenta los datos para la estimación de la concentración de diseño en el efluente de DQO para la Fase II. Con una valor límite del efluente de 60 mgDQO/L y 95% de confiabilidad; el valor obtenido de concentración de diseño `para el efluente es aproximadamente 55 mg/L (percentil 50).

Las gráficas 4.25 y 4.26 presentan los datos de la DQO del influente y del efluente para la Fase III.



Gráfica 4.25 DQO del influente № porcentaje de valores ≤ que el valor indicado.(TRH=50min)

Gráfica 4.26 DQO del efluente *vs* porcentaje de valores ≤ que el valor indicado.(TRH=50min)

Nuevamente, el influente presenta una dispersión menor de los datos a lo largo del la línea de tendencia, en comparación con el efluente. En la gráfica 4.26 se obtiene el valor de la concentración de diseño para un valor límite del efluente de 60 mgDQO/L con una confiabilidad del 95%. Este valor corresponde a 38 mg/L.

En las gráficas anteriores se puede apreciar la tendencia lineal en los datos del influente. El índice de correlación lineal para los datos del influente, es de 0.99, 0.97 y 0.91 para las fases I, II y III, respectivamente. Esto indica poca dispersión de datos alrededor de la línea de tendencia. A pesar que los datos del efluente son más dispersos sobre la línea de tendencia, en comparación con los datos del influente; se observa una tendencia lineal en el comportamiento de estos datos. Los índices de correlación para el efluente son 0.89, 0.93 y 0.89 para las fases I, II y III, respectivamente.

A pesar de que no existe una norma que indique el limite de DQO de descarga para petroquímicas en nuestro país, el sistema es capaz de proporcional un efluente de calidad aceptable. Las concentraciones de diseño obtenidas nos dan una idea del desempeño de RLF. Estos datos muestran como el sistema es capaz de proporcionar un valor medio en el efluente entre 38 y 55 mg/L con una confiabilidad del 95%. Se recomiendan 150 mg/L como máximos en la concentración de DQO en descargas del proceso de elaboración de cloruro de vinilo (World Bank Group, 1998). Los resultados muestran como el sistema es capaz de cubrir estas recomendaciones.

4.9.2 Distribución de Residuales.

Los residuales se estiman de acuerdo a : e ij = y _{ij} - \int_{ij} . Las gráficas 4.25 y 4.26 presentan e comportamiento de los residuales, en función de orden del dato y de la media por tratamiento, respectivamente.



Gráfica 4.27 Residuales de remoción de DQO vs orden de dato.


En estas gráficas, la dispersión de los datos no presenta un patrón definido. Es decir se infiere una baja correlación de los residuales. Por lo tanto, el comportamiento de los residuales en las gráficas anteriores no indica una violación seria a la asunción de normalidad en el presente análisis.

4.9.3 Análisis de Varianza.

La tabla 4.9 presenta las remociones de la Demanda Química de Oxígeno por el RLF. Estas remociones corresponden a las respectivas fases de operación, cuando el sistema presentó estabilidad.

Tiempo de Retención Hidráulico							
1	0	3	60	Ę	50		
50.9	83.5	73.7	86.6	80.6	87.6	1	
53.0	84.2	75.2	87.1	80.7	87.8		
53.1	84.5	75.8	91.4	80.9	88.9		
55.3	84.7	77.7	92.7	83.2	90.6		
57.0	85.9	78.3	92.9	85.0	91.7		
59.7	94.4	79.8	94.5	85.4	94.1		
77.7	97.1	82.1	96.1	86.0	94.5		
78.5	97.2	84.5	96.9	87.4	95.4		
79.8	98.8	86.2	99.8	87.4	96.7		
80.2		86.2		87.5			
total:	1455.4		1637.5		1671.5	4764.4	
media:	76.60		86.18		87.97		

Tabla 4.9. Remociones de la Demanda Química de Oxígeno(%).

La tabla 4.10, pre	esenta el Análisis	de Varianza	para los o	datos de la	a tabla	4.9. Las
hipótesis que con	isidera dicho anál	lisis, son las s	iguientes:			

HIPOTESIS NULA: Ho: $\mu 1 = \mu 2 = \mu 3$

(No existen diferencias en el efecto del TRH sobre la remoción de DQO.)

HIPOTESIS ALTERNA: H1 : μ 1 = μ 2 = μ 3

(Existen diferencias en el efecto del TRH sobre la remoción de DQO.)

Si **F** calculada excede el valor de **F** teórica con $(1-\alpha)$,(v1,v2) grados de libertad. Ho será rechazada y H1 aceptada.

	F _{2,54} = 3.19 con α = 0.05
De acuerdo a tablas (F teórica):	
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	$F_{2.54} = 5.02 \operatorname{con} \alpha = 0.01$

Decisión: Como F calculada es mayor que F teórica se **rechaza Ho** con α = 0.05 y 0.01. DE acuerdo a lo anterior se concluye que los TRH empleados presentan efectos significativos en la remoción de materia orgánica como DQO, con un nivel de confianza del 95% y 99%.

Fuente de	Grados de	Suma de	Cuadrado	F
Variación	libertad	cuadrados	medio	
Tratamientos	2	1420.3714	710.18	6.0
Error	54	6495.3	120.28	
Total	56	7849.5		

Tabla 4.10. Análisis de varia	anza para los datos de la tabla 4.9.
-------------------------------	--------------------------------------

Como el análisis de varianza solo muestra que existe diferencia significativa entre las medias de tratamiento, es necesario saber cual de las medias causa la diferencia. Para esto se lleva a cabo el siguiente análisis de Diferencia Mínima Significativa(DMS) de acuerdo a Ya-lun Chou(1990). La estimación de DMS se realiza de acuerdo a la siguiente ecuación 4.1. La tabla 4.11 presenta los resultados de DMS.

	Donde:
(Ec. 4.1)	$\mathbf{r} = $ No. de datos por tratamiento.
	CME = Cuadrado medio del error
	$\mathbf{F} = F$ de Fisher
DSM = $/(2/r)$ (CME) F _{1,n-c; 1-$\alpha/2$}	$\mathbf{n} = $ total de datos
	$\mathbf{c} = No.$ de tratamientos
	α = nivel de significación.
<u>Datos utilizados</u> :	

r = 19	n = 57
CME = 115.98	c = 3
$F = F_{1,540.99}$	$\alpha = 0.01, 0.05$

Tabla 4.11 Diferencia Mínima Significativa en la remoción de DQO.

Medias	Diferencia	F _{1,54 0.99} =7.12	
		F _{1,54 0.97} =5.35	
I-II =	176.6-86.181 = 9.58	> F	Significativo
I-III =	176.6-87.971 = 11.37	> F	Significativo
II-III =	1 86.18-87.97 1 =1.79	< F	No significativo

I.II.III = Medias de remoción de DQO para cada TRH, de acuerdo al ANVA.

De acuerdo a la tabla 4.11, se observan diferencias significativas en I con II ; y en I con III. Las medias II con III no presenta diferencias significativas. De esta manera no existe diferencia significativa en la remoción de materia orgánica como DQO entre un TRH de 30 min y otro de 50 min. De acuerdo a esta observación se puede considerar que el TRH de 30 minutos será el más adecuado para operar al sistema, ya que esto implicaría mayor volumen tratado de agua residual en un tiempo mínimo. Sin embargo es importante señalar que el rango de DQOi para un TRH de 30 min., (54 mg/L-220 mg/L) fue diferente en comparación con el rango de DQOi (120 mg/L - 490 mg/L).para un TRH de 50 min., Por lo anterior, es recomendable operar al sistema en esos TRH's dentro de un mismo intervalo de DQOi; para poder llevar a cabo una comparación más adecuada. Estos intervalos deseables de operación quedaron fuera de este experimento debido a la variabilidad de la DQO de la descarga empleada.

Con el fin de obtener mayor información entre la relación de la DQOi, el TRH y la remoción de DQO. Se realizó el siguiente análisis de regresión múltiple.

4.9.4 Análisis de Regresión Múltiple.

El modelo de regresión múltiple muestra la relación entre dos o más variables. La remoción de DQO es variable respuesta, el TRH y la DQO del influente las variables independientes. El procedimiento de calculo y el análisis de resultados es similar al reportado por Montgomery (1984) y al reportado por Vázquez (1997). Los datos empleados para estimar la regresión se muestran en la tabla 8B, anexo B.

Los cálculos se realizaron con ayuda del paquete computacional denominado "STATISTICA". Sustituyendo los valores experimentales, en un modelo de regresión múltiple, se obtiene los resultados presentados en la tabla 4.12. A partir del análisis de regresión se obtiene la expresión Ec. 4.2 que nos permite predecir remoción de materia orgánica como DQO en términos del TRH y de la DQO del influente (DQOi).

```
R DQO = 74.9024 + 24.9994 * TRH - 0.0239 * DQO_i (Ec. 4.2)
```

Variable Independiante	Coef. B*	Error est. De B*	Coef. B	Error est. de B	t(74)	р
Intercepción			74.90	2.797791	26.77198	0.000000
TRH	0.526633	0.121758	24.99	5.779864	4.32526	0.000047
DQO i	0.196192	0.121758	-0.0239	0.014848	-1.61134	0.111364

Tabla 4.12 Análisis de Regresión para la Demanda Química de Oxígeno.

En la tabla 4.12, **B** es el coeficiente de regresión, **B**^{*} el coeficiente de regresión parcial, t(74) es la prueba de contribuciones de cada variable independiente y **p** es

el nivel de significación, el cual nos permite aceptar o rechazar la respectiva hipótesis. Si $\mathbf{p} \le 0.01$, se considera estadísticamente significante y si $\mathbf{p} \le 0.001$ -0.005, se considera altamente significante.

De acuerdo a la tabla 4.12, el TRH presenta el coeficiente de correlación más alto (B = 25) en comparación con el de la DQOi (B = 0.024). Esta diferencia en los coeficientes de correlación nos indica que el TRH es la variable de mayor influencia en la remoción de DQO. Sin embargo el TRH y la DQOi tienen unidades de medida diferentes. Por lo que la diferencia en los coeficiente de correlación limita una comparación directa de dichos coeficientes. Para poder realizar una comparación directa empleamos los coeficientes de regresión parcial (B*). De este modo, para el TRH el coeficiente de regresión parcial es, B* = 0.53; y para la DQOi, B*= 0.20. Esto indica con mayor claridad que el TRH es la variable de mayor influencia sobre la remoción de la DQO. Además el parámetro t(74) confirma la mayor contribución (4.33) del TRH en la remoción de la DQO.

Antes de utilizar como instrumento de predicción la ecuación 4.2, debemos establecer si los resultados de la regresión son estadísticamente significativos. Es decir si el TRH y la DQOi tienen un efecto significativo sobre la remoción de DQO. Esto se lleva a cabo mediante el análisis de varianza presentado en la tabla 4.13.Este análisis se realizó con ayuda del programa "STATISTICA".

En este caso la hipótesis nula a ser probada es: (Ho):"los coeficientes de regresión son iguales a cero ($\beta_2 = \beta_3 = 0$)" contra la hipótesis alterna, (H1): "por lo menos una de β_i es diferente de cero". Si la hipótesis nula es cierta F se acercará a uno; si la hipótesis nula es falsa F será significativamente mayor que 1. La tabla 4.13 presenta los resultados del análisis de varianza.

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrados	F	р
Variación	Cuadrados	Libertad	medios		
Modelo	2788.52	2	1394.261	9.660596	0.000187
Error	10680.02	74	144.325		
Total	13468.54				

Tabla 4.13 Análisis de varianza para el modelo de regresión empleado.

El análisis de varianza indica que la hipótesis nula Ho: $\beta_2 = \beta_3 = 0$ es rechazada en p=0.000187. Por lo tanto decimos que existe una regresión altamente significativa entre remoción de DQO, TRH y DQOi. Esto nos permite utilizar la ecuación de regresión de manera confiable para realizar predicciones. El comportamiento de las variables implicadas en la regresión se presenta en la gráfica 4.29. En esta gráfica se observan remociones del 60% de DQO con TRH de 0.1 a 0.2 h; y concentraciones de DQOi de 500 a 600 mg/L. Remociones de 70% de DQO se presentan con TRH de 0.3 a 0.4 h., y con concentraciones de DQOi de 600 a 500

mg/L. Remociones de 80%, se observan con TRH de 0.7 a 0.8 h, y concentraciones de DQOi de 400 a 600 mg/L. Remociones del 90% se presentan con TRH de 0.9 h y concentraciones de DQOi de 300 a 500 mg/L. En la gráfica 4.29 se observa como un cambio en el TRH afecta mas intensamente la remoción de DQO, a diferencia de los cambios en la DQOi. Para concentraciones elevadas de DQOi (400-600 mg/L) se alcanzaran remociones entre 80 y 90% si se opera a TRH entre 0.8 y 0.9 h. Para concentraciones medias de DQO (200-400 mg/L) se alcanzaran remociones entre 0.4 y 0.65 h. Para concentraciones bajas de DQOi (1 a 200 mg/L) se alcanzaran remociones del 80% con TRH de 0.5 a 0.6 h.



Gráfica 4.29 Regresión lineal entre TRH, DQOi y remoción de DQO.

Para enriquecer el análisis es recomendable tener en cuenta los efectos de variables no consideradas, como temperatura, toxicidad de la descarga y degradación microbiana, entre otras. De estos parámetros la temperatura no fue considerada debido a que fue más o menos estable durante la experimentación; la toxicidad no se consideró debido a que se contaba con un número insuficiente de análisis de toxicidad, y la degradación microbiana fue difícil de seguir debido a que no se estudiaron separadamente los mecanismos de remoción del proceso (biodegradación y adsorción). Es importante mencionar que predicciones más allá de los límites reportados en estos resultados no garantizan una estimación confiable debido al posible efecto de las variables anteriormente mencionadas.

4.10 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El periodo de aclimatación empleado fue prolongado debido a que la aclimatación se realizó de manera gradual. Esto fue necesario por la toxicidad del 1,2 DCE y la presencia de compuestos presentes en la descarga que pudieran ser igual o más tóxicos que el 1,2 DCE. El benceno y tolueno son algunos de los compuestos con estas características que se encontraron en la descarga, estos compuestos son difíciles de degradar debido a su estructura compleja. Por lo anterior los incrementos de 1,2 DCE y la cantidad de agua de la petroquímica se realizaron de manera gradual para evitar un colapso en el sistema. En la mayoría de las etapas se observó que cuando se incrementaba la concentración del tóxico disminuían la eficiencia de remoción de DQO, los SSV y la tasa de respiración específica y posteriormente tendían a recuperarse. Esto se debe a que se presentaba un periodo de inhibición de los microorganismos ante concentraciones cada vez más elevadas del tóxico, y conforme transcurría el tiempo la biomasa se adaptaba a un nuevo incremento y entonces el sistema tendía a recuperarse.

Durante la aclimatación se pudo observar que el sistema responde adecuadamente a periodos largos de aclimatación con incrementos pequeños en la concentración del tóxico. Se pudo notar como el sistema responde favorablemente (etapa **j**, **l**) ante un incremento alto en la concentración del tóxico (10 mg/L) cuando el periodo anterior es amplio con pequeños incrementos (2 mg/L) en la concentración del tóxico. También se observa una respuesta favorable cuando el incremento es pequeño y es precedido por un periodo mayor de diez días en el cual el sistema soportó incrementos altos (10 mg/L) en la concentración del tóxico (etapa **k**).

La DQO del influente durante el proceso de aclimatación antes de adicionar agua de la petroquímica se mantuvo en el intervalo 59 mg/L a 253 mg/L (promedio = 136.05 mg/L) y la DQO a partir del suministro de agua de la petroquímica estuvo en el intervalo de 73 mg/L a 414 mg/L (promedio =221 mg/L). Este incremento en la DQO se debe a las características propias de las descargas empleadas durante el proceso de aclimatación.

Las eficiencia de remoción de DQO tiende a aumentar ante incrementos constantes de la concentración del tóxico siempre y cuando se permita a la biomasa adecuarse a la nueva concentración. Esto se pudo observar en las etapas **a**,**b**,**c** y en las etapas **f**,**g**,**h**. Sin embargo la remoción de DQO disminuye ante un incremento superior al de la etapa precedente (etapas **d**,**f**,**j**, **l**) a pesar de darle tiempo al sistema de recuperarse.

La adición de agua de la petroquímica al sistema de aclimatación se realizó una vez que se observó que el sistema era capaz de soportar concentraciones de 1,2 DCE de 50 mg/L. Se pudo notar como la DQO del agua de alimentación tiende a incrementarse conforme se aumenta la cantidad de agua de la petroquímica. Hasta alcanzar valores característicos de la descarga. Esta tendencia también se observó en el efluente. Sin embargo las eficiencias de remoción se mantienen

superiores al 65% excepto en la etapa **T** donde la eficiencia fue ligeramente superior al 60%. Si embargo esta última etapa fue de solamente 4 días. Esta disminución en la remoción de DQO, a partir del suministro de agua de la petroquímica, se atribuye a que la cantidad de agua de la petroquímica en la mezcla se incrementa constantemente y no se da tiempo suficiente al sistema para que logre estabilizarse. A pesar de esto se mantienen eficiencias de remoción de DQO aceptables para esta etapa.

La eficiencia de remoción de DQO tiende a disminuir a partir de que el sistema empieza a operar con agua del complejo hasta el final de la aclimatación, esto se presenta también en los SSV aunque la tendencia es menos marcada. Los SSV presentan variación a partir de la etapa en que se alcanza la mayor concentración del tóxico y se observa que el sistema tiende a recuperarse la final de la fase. Cuando se comienza a agregar agua de la petroquímica la variaciones continúan dentro un estrecho intervalo con la tendencia a recuperarse al final de cada fase. Desde el inicio del suministro de agua de la petroquímica hasta el final del proceso de aclimatación los SSV se mantienen en promedio en 1870 mg/L aproximadamente, si consideramos que al inicio del proceso de aclimatación la concentración de los SSV era de 1150 mg/L; esto nos indica se ha formado una biomasa estable que está en condiciones de emplearse como inóculo para el RLF.

La eficiencia de remoción promedio durante la aclimatación fue de 63% aproximadamente. Gaurino (1988) reporta una remoción de DQO en un reactor de lodos activados del 51% el tratamiento de descargas de petroquímicas. En un caso similar, Huber (1988) reporta remociones de 82% de DQO.

En el caso de la tasa de respiración presenta valores entre a 0.01 y 0.05 mgO₂/(mg SSV d) a partir de la etapa I, y estos valores se mantienen hasta la primera mitad de la etapa O, este periodo es de 47 días aproximadamente. Esto coincide con la concentración máxima de 1,2 DCE y con el inicio de la adición de agua de la petroquímica, es decir la biomasa se encuentra en las condiciones menos favorables del proceso de aclimatación, ya que se tiene la concentración más elevada del tóxico y se cuenta además con otros compuestos presentes en la descarga ajenos al proceso de aclimatación que se ha llevado a cabo. EPA(1995) reporta que una TECO menor a 4 mgO₂/(mg SSV d) indica la presencia de una posible carga tóxica. EPA(1995) reporta valores típicos de TECO entre 10 y 20 mgO₂/(mg SSV d) para el tratamiento de descargas industriales. Estos valores se alcanzaron solo al inicio del periodo de aclimatación en el presente trabajo. Sin embargo, los valores obtenidos, en este trabajo, están de acuerdo a los reportados por Goettems, et al., (1988), quienes reportan valores de TECO de 0.023 mgO₂/(mg SSV d) en un sistemas de lodos activados en el tratamiento de descargas de petroquímicas. La variabilidad registrada en la concentración de los SSV en este periodo se atribuye a esta carga tóxica.

La TECO promedio, obtenida en la aclimatación, es de 0.1 mgO₂/(mg SSV[·]d) aproximadamente. Este valor corresponde a 4.1 mgO₂/(g SSV[·]h). Este valor es comparable al intervalo reportado por Moreno-Andrade y Buitron (2004) quienes

presentan TECO's entre 1.0 y 20.0 mgO₂/(g SSV⁻h) durante la aclimatación de microorganismos al compuesto tóxico 4-cloro-fenol.

En la etapa **N** se presenta una disminución en la concentración de los SSV aunada a la disminución en la tasa de respiración, cuando se pasa de un 25% a un 50% de agua de la petroquímica, debido a esto se opta por regresar al porcentaje anterior de agua de la petroquímica. En la fase **O** se pudo notar como el sistema se recupera de acuerdo al comportamiento de los SSV y la tasa de respiración. Esto nos indica que el sistema es capaz de restablecerse cuando se permiten tiempos más largos y cambios mínimos en la concentración del tóxico. Y también indica que ante un incremento menor en el porcentaje de agua de la petroquímica el sistema se ve menos afectado.

El pH del efluente durante la aclimatación se varió entre 7.0 y 8.38 desde el inicio hasta la etapa **j**, estas variaciones coinciden con las variaciones del influente. Es decir desde el inicio de la aclimatación hasta la etapa **j**, el pH en el efluente se comporta de manera muy similar al pH del influente. En la etapa **M** y etapa **N** el pH del efluente tiende a ser ligeramente mayor o igual que el pH del influente, este se empieza a notar cuando se alcanza la mayor concentración del tóxico y se inicia el suministro de agua de la petroquímica. Este comportamiento se acentúa claramente en las etapas **O** y **P**. Este comportamiento se mantiene en las etapas **Q** y **R**. En las etapas finales **S** y **T** el sistema presenta valores ligeramente inferiores a los que se había trabajado. Esto se debe a que en estas etapas finales fue necesario neutralizar la descarga a la entrada del sistema ,para mantener el intervalo de pH entre 6.0 y 8.0 unidades.

La conductividad empieza a variar a partir del suministro de agua de la petroquímica al sistema, esto es en la fase M, después de esta fase las variaciones que se presentan se atribuyen a los lotes de agua de la petroquímica empleados y a las mezclas realizadas durante cada etapa de acuerdo a los porcentajes citados dados en la tabla 3.5.

En la operación del reactor de lecho fluidizado se necesitaron 40 días aproximadamente para que el sistema presentara condiciones estables. Este periodo es mayor comparado al reportado en RLF's en el tratamiento de tóxicos por Vainberg (2002) y por Shi (1995). Durante los 40 días la variación en la remoción de materia orgánica como DQO y COT se atribuye a la adsorción-desorción de materia orgánica sobre el CAG y a la formación de biopelícula sobre el medio de soporte. Otro factor que pudiera contribuir a la variación en la remoción de la carga orgánica es el cambio de las características del agua residual en los diferentes lotes utilizados. En la Fase 2 el reactor presentó mayor estabilidad en comparación con las otras fases. Esto se debe a que probablemente los microorganismos hayan colonizado la mayor parte del lecho de carbón activado, efectuándose la remoción de materia orgánica por la biopelícula principalmente. Esto da pie a que el CAG sea regenerado a su vez por los microorganismos que han logrado fijarse al interior de las cavidades(Shi J., *et al*

1995). Aunado a esto las altas eficiencias alcanzadas en esta fase fueron favorecidas por la baja carga orgánica presente en el influente.

En la Fase 3 el sistema contaba ya con una biopelícula adherida al medio de soporte. En esta fase después de más de 80 días de operación el sistema era capaz de soportar variaciones en la carga. Esto se demostró cuando a partir del día 99 el reactor opera arriba de 360 mg/L del DQO, casi el doble de lo que venía operando, hasta llegar a un máximo de 490 mg/l; a pesar de este incremento abrupto el reactor es capaz de mantener las eficiencias de remoción. Dos factores contribuyen a esta respuesta del sistema, por un lado la biopelícula ha alcanzado su espesor máximo y por otro lado se emplea un tiempo de retención más largo. Es decir, tenemos una cantidad mayor de microorganismos, para una cantidad elevada de materia orgánica que es transportada más lentamente por el fluido que se desplaza a lo largo del reactor.

Durante la operación del reactor las eficiencias de remoción de DQO fueron menores que las eficiencias de remoción de COT, esto se atribuye a la presencia de compuestos aromáticos como el benceno y el tolueno, los cuales no pueden ser oxidados completamente por el agente oxidante empleado en los análisis de la DQO.

De acuerdo a la tabla 4.3 da la impresión de que no hay variación en la remoción del 1,2 DCE en las fase de operación empleadas, es decir que los tiempos de retención empleados son igual de eficientes para la remoción del tóxico. Al respecto es importante tener en cuenta lo siguiente: la eficiencia de la Fase 1 se estimó solamente sobre dos puntos, un punto antes y uno después de que el sistema alcanzara estabilidad. Es decir que el promedio de remoción que aparece en dicha tabla no representa el comportamiento durante toda la fase. Es importante recordar que hasta el día 42 el sistema presentó variaciones en la remoción de DQO y COT, es probable que en ese periodo la remoción de 1,2 DCE sea similar, por lo que la eficiencia de remoción de 1,2 DCE promedio de la Fase 1 sea menor al valor que aparece en la tabla. En la Fase 2 el sistema alcanzó una estabilidad marcada, esto se puede observar en la remoción de materia orgánica como DQO y COT y en la remoción de 1,2 DCE. En esta fase la estimación de la remoción del tóxico se realizo al inicio, a la mitad y al final de la fase. En este caso el reactor arrojó buenos resultados en la remoción de materia orgánica y la remoción del tóxico. En la Fase 3 el sistema responde adecuadamente ante el incremento de la carga orgánica manteniendo la eficiencia observada anteriormente.

Por otra parte es importante recalcar que aunque la eficiencia de remoción es muy similar en cada fase, existen variaciones en la concentración de 1,2 DCE, en la DQO y el COT a lo largo de todo el tiempo de operación del reactor. Las concentraciones de 1,2 DCE y en su caso la DQO llegan a ser similares en algún momento entre las fases. Existen en algún momento concentraciones similares de 1,2 DCE entre las tres fases, estas concentraciones se encuentran debajo de 30,000 μ g/L en este caso podemos decir que el reactor presenta eficiencias

similares en los diferentes TRH empleados. Esto no se puede afirmar para concentraciones superiores a los 50,000 μ g/L, debido a que tales concentraciones solo se observaron durante la Fase 3. Tales concentraciones no se registraron en las Fases 1 y 2, por lo que no hay lugar para comparar las eficiencias de remoción a elevadas concentraciones entre las tres fases.

La remoción de 1,2 DCE se debió principalmente a tres factores: 1) la absorción sobre el medio de soporte, 2) la degradación biológica del compuesto y 3) por el arrastre de las burbujas de aire. En este trabajo se esperaba que los factores 1) y 2) fuesen los de mayor peso en la remoción del tóxico. Es importante mencionar que el CAG fue escogido entre otras características por que permite biodegradar las sustancias tóxicas (moderamente adsorbibles) que ha adsorbido, como es el caso del 1,2 DCE. Y de acuerdo con esto el factor 2) será el de mayor peso.

Para asegurar que la mayor remoción de 1,2 DCE se debiera principalmente a los factores 1) y 2) y no al factor 3), el sistema fue operado a bajas velocidades de aireación y cerrado herméticamente. Además se realizaron pruebas para determinar la cantidad de 1,2 DCE que se perdía por el arrastre de las burbujas de aire suministradas al sistema. Los resultados mostraron que la cantidad de 1,2 DCE que se pierde por el arrastre de las burbujas de aire es de 2% aproximadamente. Esto nos muestra claramente que la mayor remoción del tóxico se realiza en el lecho de CAG. Éstas pérdidas son comparables a las obtenidas por Freitas Dos Santos (1995), con pérdidas del 1.5% de 1,2 DCE por desorción, empleando un bioreactor con membrana. Sin embargo es necesario realizar análisis que arrojen resultados más concluyentes en cuanto a la cantidad de 1,2 DCE retenida por el CAG y a la cantidad removida por los microorganismos.

Entre los compuestos clorados presentes en la descarga de estudio se dió seguimiento solamente al 1,2 DCE debido a que este se encuentra en una cantidad mucho mayor en comparación con los otros compuestos. Sin embargo los análisis realizados al efluente del reactor de lecho fluidizado se realizaban por barrido y cuantificación de compuestos orgánicos volátiles, en los resultados para el efluente no se detectó presencia de otros compuestos alifáticos clorados. Es decir a pesar de dar seguimiento solamente al 1,2 DCE el sistema era capaz de remover la mayoría de compuestos presentes en la descarga, esto se pudo notar en las remociones de COT y de DQO. Además los resultados de toxicidad muestran en el efluente toxicidad nula. Esto indica que el reactor es capaz de remover los compuestos tóxicos presentes del agua residual en estudio.

Las pruebas de determinación de biomasa adherida, el barrido electrónico y la identificación de bacterias realizados sobre el CAG permitieron corroborar la presencia de microorganismos en el medio soporte empleado. Estos análisis muestran el desarrollo de una biopelícula sobre el CAG y dan una idea de la cantidad de biomasa fija sobre el medio de soporte. Cabe mencionar que la determinación de biomasa sobre el CAG es una prueba poco confiable debido a la morfología del CAG. Por los que los resultados mostrados en este trabajo para la cuantificación de biomasa adherida son una estimación gruesa de la cantidad de

biomasa presente en el sistema. Sin embargo los valores obtenidos de biomasas adherida son comparables al intervalo (5.7–31.3 mgSSV/gCAG) reportado por Chen (1997).

El RLF empleando CAG como biosoporte, resultó un sistema adecuado para remover compuestos clorados. Las eficiencias de remoción del tóxico 1,2 DCE y de la DQO, obtenidas en este trabajo son comparables a las reportadas en la literatura, empleando un sistema similar de tratamiento: Flanagan (1998) reporta una remoción de diclorometano del 99%. Edwars(1994) reporta remociones de DQO superiores al 95%. Melin (1998) reporta remociónes del tóxico penta-clorofenol del 99% del. Shi (1995) reporta remociones de tolueno en el intervalo 95%-99%.

Las eficiencias del sistema empleado en este trabajo, son comparables con las alcanzadas en otros sistemas biológicos para remover 1,2 DCE, reportadas en la literatura. Stucki (1991) reporta eficiencias de remoción de 1,2 DCE del 95% (influente: 20 mg/L, efleunte 1-2 mg/L) en un reactor de lecho fijo empleando CAG como biosoporte. Stucki (1995) reporta eficiencias de remoción de 1,2 DCE del 99% (influente:15 mg/L; efluente:<10 μ g/L) en una planta de tratamiento de agua subterránea que emplea un tren conformado por biodiscos, filtros de arena y biofiltros con CAG. Freitas Dos Santos (1995) reporta remociones de TOC superiores al 95% (influente: 400 mg/L; efluente: 10 mg/L), en el tratamiento de una descarga sintética con presencia de 1,2 DCE. Estos trabajos no emplearon aire como fuente de oxígeno.

Finalmente es importante hacer notar que este trabajo muestra que es posible el tratamiento biológico para el 1,2 DCE empleando aire como fuente de oxígeno, lo que presenta un ahorro considerable de energía en el tratamiento, a diferencia de otros reactores de lecho fluidizado que emplean oxígeno puro. Y por otra parte resaltar que el procedimiento empleado en este trabajo para el suministro de oxígeno presenta ventajas debido a que por este procedimiento no existe arrastre de partículas del medio de soporte, el desprendimiento de la biomasa del medio ocasionado por las burbujas es mínimo, y se minimizan considerablemente las pérdidas por desorción del 1,2 DCE. Este procedimiento en el suministro del oxígeno disuelto necesario para el desarrollo de los microorganismos fue empleado con buenos resultados por Shieh (1998).

4.11 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4.11.1 CONCLUSIONES.

La aclimatación de una población de microorganismos a concentraciones de 1,2 DCE hasta 50 mg/L fue realizada. La biomasa formada fue capaz de adaptarse a una descarga de la industria petroquímica proveniente del proceso de elaboración de cloruro de vinilo.

La biomasa obtenida durante la aclimatación fue adecuada como inóculo para el arranque de un reactor de lecho fluidizado aerobio que emplea CAG como biosoporte.

En este trabajo se realizó satisfactoriamente el dimensionamiento del reactor de lecho fluidizado a escala laboratorio para tratar una descarga con alta concentración de 1,2 DCE proveniente del proceso de elaboración de cloruro de vinilo.

El empleo de un reactor de lecho fluidizado aerobio empleando CAG es un sistema viable para tratar aguas residuales con presencia de 1,2 DCE y obtener altas eficiencias de remoción de materia orgánica.

El reactor de lecho fluidizado fue capaz de remover al 1,2 DCE en un 99% y a la toxicidad, presentes una descarga proveniente del proceso de elaboración de cloruro de vinilo.

El reactor de lecho fluidizado es un sistema que puede alcanzar altas remociones de materia orgánica como DQO, COT y DBO5 (>90%), y además es un sistema adecuado para remover la toxicidad de una descarga proveniente de a elaboración de cloruro de vinilo con altas concentraciones de 1,2 DCE.

El empleo de CAG como medio de soporte fue adecuado para el desarrollo microorganismos sobre su superficie. Además ayudó mantener estable el sistema ante los incrementos de materia orgánica y ante la presencia sustancias tóxicas presentes en la descarga.

La remoción de materia orgánica, en el RLF, es consecuencia de la interacción del TRH y de la cantidad de materia orgánica en influente. Sin embargo el TRH es el factor que presenta un efecto mayor en dicha remoción.

Las pérdidas por desorción fueron reducidas debido a las características físicas del reactor, a los bajos flujos de aire empleados, además de la ubicación del punto de suministro de aire.

El empleo de aire como fuente de oxigeno es una manera económica para crear condiciones aerobias en un reactor de lecho fluidizado en el tratamiento de compuestos alifáticos clorados como el 1,2 DCE.

4.11.2 RECOMENDACIONES.

En el proceso de aclimatación es importante establecer de antemano los intervalos de concentraciones del tóxico. En este caso estos límites estuvieron sujetos a las concentraciones de 1,2 DCE reportadas para la descarga en estudio.

Es necesario reducir el periodo de aclimatación por lo que se deben buscar alternativas para tal fin. Una alternativa es iniciar el periodo de aclimatación con agua residual la petroquímica, otra sería operar el reactor de lecho fluidizado en condiciones adecuadas esperando el desarrollo de los microorganismos que pudiesen estar presentes en las descarga y de esta forma esperar la colonización del medio de soporte sin la necesidad de un inóculo aclimatado previamente.

La aclimatación es conveniente realizarla de manera gradual, es preferible regresar a la etapa anterior cuando las condiciones no son las esperadas que forzar al sistema en condiciones que puedan llegar a colapsarlo.

La tasa de respiración específica y el pH son parámetros que coadyuvan en la operación del proceso de aclimatación aerobio. En este caso la tasa de respiración específica se empleó como un indicador de inhibición de la biomasa y fue de utilidad para prevenir un colapso del sistema.

En este trabajo se emplearon partículas de CAG que pasaba una abertura de malla de 1.42 mm y eran retenidas en una malla de abertura de 1.2 mm. Es recomendable reducir el tamaño de las partículas de manera que se requiera menor velocidad del fluido para alcanzar la fluidización del medio de soporte y de esta manera hacer más eficiente el sistema minimizando el gasto de energía.

En los procesos biológicos donde se emplea carbón activado, como es el caso, una alternativa para cuantificar la cantidad de toxico que ha sido biodegradado puede realizarse dando seguimiento a metabolitos o subproductos que se generan por esta vía.

Para el dimensionamiento de reactores de lecho fluidizado a escala laboratorio es recomendable emplear altas relaciones H/D, considerando que estas relaciones sean prácticas. Los diámetros pequeños del reactor y medios de soporte con densidad similar a la del agua generalmente garantizan ahorro en la energía necesaria para fluidificar al sistema.

Es recomendable emplear platos metálicos de acero inoxidable como distribuidores de flujo cuando el medio de soporte empleado cause considerable desgaste durante la fluidización.

Anexo A DATOS DE ACLIMATACIÓN DE BIOMASA AL 1,2 DCE.

	Demanda Química de Oxígeno (mg/L)							
Tiempo	Influente	Efluente	Tiempo	Influente	Efluente	Tiempo	Influente	Efluente
(d)	(mg/L)	(mg/L)	(d)	(mg/L)	(mg/L)	(d)	(mg/L)	(mg/L)
2	119.8	35.9	85	100.4	48.4	170	72.9	0.0
4	107.8	31.7	89	111.1	45.2	174	80.0	37.8
6	131.8	22.4	91	105.2	35.6	178	149.3	60.0
8	89.1	59.7	92	80.3	44.4	181	137.0	52.8
10	42.0	39.1	96	118.0	27.8	183	130.0	45.0
14	177.0	39.7	99	93.3	17.6	184	125.0	39.0
16	142.4	55.0	100	63.0	10.4	188	119.0	38.0
18	133.1	85.1	104	70.0	12.8	189	151.0	14.0
20	66.4	41.1	106	58.6	21.2	190	121.8	47.8
22	90.0	53.1	107	80.4	28.3	191	130.0	56.6
24	171.8	34.4	111	97.0	35.8	195	176.0	37.8
26	106.4	23.7	113	88.0	0.0	197	162.0	70.0
28	95.0	14.4	114	60.0	14.0	198	153.0	27.3
30	189.1	19.7	118	200.0	32.1	202	155.6	17.7
32	189.1	26.4	120	230.0	15.2	204	165.6	89.2
34	137.1	60.0	121	180.0	81.6	205	171.9	89.2
36	95.0	36.6	125	132.2	44.2	208	138.0	81.7
40	105.0	34.2	127	149.1	50.2	210	141.8	82.9
42	82.0	7.0	128	157.5	39.3	211	154.3	39.1
49	125.8	82.6	132	164.0	46.6	215	155.6	69.1
50	115.0	40.0	134	203.4	29.7	217	180.6	29.4
53	103.0	35.4	135	214.2	29.7	218	155.0	25.3
54	125.3	15.3	139	240.8	20.1	222	185.0	82.9
56	116.0	90.0	141	168.4	0.0	224	164.0	47.8
57	124.1	79.2	142	245.0	36.9	225	218.0	51.6
61	105.0	21.2	146	252.8	17.6	229	260.5	50.3
63	128.0	35.6	148	191.0	18.0	230	267.1	95.5
64	113.0	40.1	149	198.9	32.4	232	256.0	91.8
68	158.4	43.7	153	195.0	33.6	236	280.0	97.5
70	119.4	61.4	155	179.0	46.0	237	319.3	141.4
71	185.6	63.8	156	214.0	59.0	239	313.2	94.3
75	163.1	78.0	160	206.0	59.0	243	370.0	119.3
77	111.1	27.1	162	97.0	0.0	244	381.2	108.5
78	172.6	29.5	163	84.0	0.0	246	380.0	124.0
82	150.1	48.4	167	90.0	24.0	250	360.0	125.4
84	89.8	33.0	169	84.0	34.1			

Tabla 1.A Datos de Demanda Química de Oxígeno.

	SSV	en Celda o	de Aclimat	ación	
tiempo	SSVLM	tiempo	SSVLM	tiempo	SSVLM
(d)	(mg/L)	(d)	(mg/L)	(d)	(mg/L)
2	1150	89	1700	174	1880
4	1140	91	1650	178	1800
6	1130	92	1650	181	1890
8	1300	96	1520	183	1870
10	1060	99	1960	184	1880
12	1230	100	1970	188	1900
14	1090	104	1510	189	1960
16	930	106	1360	190	1950
18	920	107	1520	191	2040
24	960	111	1950	195	2130
26	620	113	2030	197	1810
28	790	114	2130	198	1910
30	1130	118	1930	202	1850
32	1110	120	1890	204	1880
34	1050	121	1800	205	1800
40	1200	125	1880	208	1860
42	1140	127	2090	210	1740
49	910	128	2110	211	1860
50	890	132	2440	215	1915
53	910	134	2490	217	1800
54	760	135	2680	218	1790
55	940	139	1860	222	1810
56	760	141	2140	224	1700
57	830	142	1800	225	1790
61	960	146	1950	229	1700
63	950	148	2020	230	1700
64	850	149	1950	232	1730
68	1030	153	1820	236	1700
70	1690	155	1830	237	1950
71	1710	156	1820	239	2000
75	1770	160	1950	243	2130
77	1690	162	2050	244	1880
78	1830	163	1950	246	1920
82	1600	167	2100	250	1980
84	1970	169	2150		
85	1970	170	2160		

Tabla 2A. Datos de Sólidos Suspendidos Volátiles.

Tasa de Consumo Específica de Oxígeno (mg O2/mg SSV-d)							
tiempo	T.C.O	tiempo	T.C.O	tiempo	T.C.O		
(d)		(d)		(d)			
2	0.2179	84	0.0702	169	0.0201		
4	0.2501	85	0.0658	170	0.0280		
6	0.2753	89	0.1368	174	0.0138		
8	0.1263	91	0.0576	178	0.0384		
10	0.1141	92	0.0838	181	0.0274		
12	0.2400	96	0.0796	183	0.0416		
14	0.1110	99	0.0716	184	0.0069		
16	0.1301	100	0.0482	188	0.0073		
18	0.1362	104	0.1774	189	0.0926		
20	0.1120	106	0.1016	190	0.0487		
22	0.0936	107	0.0749	191	0.0678		
24	0.1170	111	0.1639	195	0.0933		
26	0.1533	113	0.0681	197	0.1098		
28	0.1422	114	0.1095	198	0.0995		
30	0.0918	118	0.1253	202	0.0934		
32	0.1245	120	0.0914	204	0.1149		
34	0.0987	121	0.1200	205	0.0912		
36	0.1070	125	0.0934	208	0.1022		
40	0.0864	127	0.0744	210	0.0894		
42	0.1213	128	0.0614	211	0.1068		
49	0.1424	132	0.0354	215	0.1128		
50	0.1553	134	0.0347	217	0.0912		
53	0.1234	135	0.1260	218	0.0676		
54	0.1379	139	0.1394	222	0.0716		
56	0.1705	141	0.0565	224	0.0915		
57	0.1249	142	0.1248	225	0.0531		
61	0.1080	146	0.1546	229	0.0762		
63	0.1182	148	0.0428	230	0.0813		
64	0.1728	149	0.0354	232	0.1199		
68	0.1174	153	0.0285	236	0.1321		
70	0.0818	155	0.0850	237	0.1329		
71	0.1245	156	0.0332	239	0.1339		
75	0.0879	160	0.0399	243	0.1339		
77	0.0613	162	0.0421	244	0.1195		
78	0.0614	163	0.0354	246	0.1485		
82	0.1350	167	0.0370	250	0.1370		

Tabla 3A.	Datos de '	Tasa Es	specífica	de (Consumo	de	Oxígeno
1 4014 011	Datob ac	I aba La	specifica	uc .	Comounito	ue	omgeno

Índice Volumétrico de Lodos							
tiempo	IVL	tiempo	IVL	tiempo	IVL		
(d)	(ml/gr SSV)	(d)	(ml/gr SSV)	(d)	(ml/gr SSV)		
2	193	78	115	167	90		
4	187	82	134	169	98		
6	186	84	107	170	102		
8	154	85	102	174	117		
10	160	89	105	178	130		
12	163	91	109	181	95		
14	164	92	112	183	104		
16	156	96	113	184	100		
18	150	99	97	188	105		
20	175	100	96	189	115		
22	158	104	103	190	97		
24	167	106	110	191	93		
26	163	107	96	195	81		
28	158	111	97	197	87		
30	142	113	103	198	94		
32	153	114	94	202	86		
34	133	118	98	204	96		
36	144	120	95	205	97		
38	N.R	121	106	208	97		
40	104	125	121	210	86		
42	96	127	120	211	86		
44	N.R	128	104	215	77		
46	N.R	132	78	217	75		
49	110	134	84	218	72		
50	112	135	80	222	104		
53	110	139	91	224	91		
54	105	141	103	225	78		
56	118	142	89	229	76		
57	108	146	94	230	82		
61	99	148	106	232	91		
63	95	149	103	236	85		
64	106	153	115	237	72		
68	83	155	112	239	90		
70	80	156	116	243	96		
71	85	160	100	244	93		
75	90	162	97	246	81		
77	118	163	100	250	81		

Tabla 4A. Datos del Índice Volumétrico de Lodos

	Potencial Hidrógeno (pH)							
TIEMPO	p	Н	TIEMPO	р	H	TIEMPO	р	H
(días)	influente	efluente	(días)	influente	efluente	(días)	influente	efluente
2	7.52	7.78	91	7.63	7.98	184	7.7	8.3
4	7.35	7.48	92	7.68	7.78	188	7.8	8.17
6	7.5	7.51	96	7.65	8.11	189	8.03	8.7
8	7.25	7.39	99	7.82	8.03	190	8.19	8.59
10	7.39	7.49	100	7.96	7.51	191	7.67	8.48
12	7.66	7.52	104	7.29	7.19	195	7.91	8.12
14	7.31	7.6	106	7.96	7.78	197	7.94	8.38
16	7.03	7.37	107	7.91	7.7	198	7.64	8.33
18	6.67	7.08	111	7.98	7.19	202	7.92	8.44
20	6.82	7.18	113	7.42	7.64	204	8.01	8.39
22	6.62	7.03	114	7.4	7.75	205	7.99	8.34
24	7.12	7.77	118	7.77	7.28	208	8.27	8.23
26	7.96	7.66	120	7.82	7.54	210	8.17	8.16
28	7.43	7.96	121	7.85	7.67	211	8.37	8.4
30	8.09	7.93	125	7.95	7.89	215	7.93	8.37
32	7.33	8.07	127	7.86	7.72	217	7.68	8.66
34	8.06	7.84	128	8.01	7.51	218	7.36	8.5
36	7.39	7.86	132	7.48	7.35	222	7.61	8.32
40	7.54	7.74	134	7.5	7.51	224	7.55	8.45
42	8.04	7.87	135	7.49	7.69	225	7.82	8.36
49	7.8	7.68	139	7.06	7.56	229	8.04	8.11
50	7.56	7.35	141	7.13	8.17	230	7.65	8.05
53	7.76	7.74	142	7.43	8.23	232	7.82	8.31
54	7.26	7.93	146	7.36	7.43	236	7.7	8.04
56	7.82	7.89	148	7.46	7.75	237	8.3	8.39
57	7.39	7.47	149	7.86	7.6	239	7.91	8.18
61	7.543	7.643	153	7.56	8.16	243	7.69	8.36
63	7.36	7.52	155	7.12	7.7	244	7.52	8.45
64	7.75	7.36	156	7.08	7.49	246	8.56	8.7
68	7.6	8.36	160	7.85	8.27	250	7.28	8.26
70	7.77	8.34	162	8.25	8.07	251	7.63	8.04
71	7.95	8.32	163	8.1	8.36	253	7.07	7.19
75	8.01	7.85	167	8.43	8.16	257	7.36	7
77	8.5	8.38	169	7.89	8.36	258	6.67	6.5
78	8.54	7.41	170	7.78	8.01	264	6.39	5.99
82	7.27	7.45	174	7.93	8.14	265	6.39	5.89
84	7.76	7.67	178	7.96	8.34	267	6.58	5.95
85	7.71	8.31	181	7.57	8.61	271	7.3	6.5
89	7.28	7.79	183	7.95	8.15			

Tabla 5A. Datos del Potencial Hidrógeno (pH)

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA							
TIEMPO	influente	TIEMPO	influente	TIEMPO	influente		
(días)	(mS/cm)	(días)	(mS/cm)	(días)	(mS/cm)		
2	0.56	90	0.49	182	0.79		
4	0.6	91	0.485	183	1.2		
6	0.47	95	0.49	187	1.15		
8	0.47	97	0.483	188	1.18		
10	0.477	99	0.481	189	1.39		
12	0.463	103	0.485	190	1.38		
14	0.423	105	0.537	194	1.49		
16	0.434	106	0.551	196	1.44		
18	0.427	110	0.568	197	1.43		
20	0.452	112	0.53	201	1.43		
22	0.378	113	0.475	203	1.42		
24	0.501	117	0.668	204	1.44		
26	0.542	119	0.532	207	1.43		
28	0.426	120	0.553	209	1.42		
30	0.528	124	0.568	210	1.43		
32	0.495	126	0.534	214	1.41		
34	0.442	127	0.543	216	1.4		
36	0.427	131	0.562	217	1.42		
40	0.44	133	0.551	223	1.44		
42	0.452	134	0.55	224	1.43		
49	0.504	138	0.529	228	2.22		
52	0.398	140	0.548	229	2.34		
53	0.413	141	0.561	231	2.23		
55	0.408	145	0.573	235	2.39		
56	0.422	147	0.632	236	3.94		
60	0.392	148	0.501	242	3.96		
62	0.412	152	0.552	243	3.98		
63	0.408	154	0.573	245	5.62		
67	0.415	155	0.63	249	6.02		
69	0.485	159	0.915	250	5.33		
70	0.553	161	0.699	252	4.91		
74	0.512	162	0.702	256	4.32		
76	0.521	166	0.706	257	5.58		
77	0.539	168	0.956	263	5.69		
81	0.497	169	1.87	264	5.68		
83	0.465	173	1.252	266	5.65		
84	0.505	177	2	270	5.69		
88	0.459	180	1.6	270	5.69		

Tabla 6A. Datos de Conductividad Eléctrica.

TEMPERATURA (°C)								
TIEMPO TEMP. TIEMPO TEMP. TIEMPO TEM								
(días)	(°C)	(días)	(°C)	(días)	(°C)			
2	19.2	89	21.7	183	20.0			
4	18.4	91	19.5	184	20.0			
6	19.1	92	19.2	188	20.1			
8	22.5	96	21.3	189	20.9			
10	20.0	99	19.8	190	20.8			
12	20.3	100	19.0	191	20.0			
14	20.0	104	19.2	195	19.8			
16	21.3	106	19.1	197	21.8			
18	20.7	107	18.5	198	19.9			
20	20.9	111	18.2	202	20.1			
22	22.0	113	17.7	204	19.9			
24	19.5	114	18.6	205	21.5			
26	20.3	118	18.2	208	22.0			
28	20.9	120	18.9	210	20.4			
30	22.4	121	19.1	211	20.5			
32	19.2	125	19.3	215	19.5			
34	18.7	127	20.0	217	19.7			
36	18.9	128	21.0	218	19.0			
40	18.1	132	22.1	222	20.5			
42	20.1	134	22.2	224	19.4			
49	22.0	135	20.3	225	19.5			
50	21.0	139	20.2	229	19.5			
53	22.0	141	19.1	230	19.0			
54	22.3	142	18.1	232	17.9			
55	22.0	146	20.2	236	19.0			
56	20.0	148	20.4	237	19.0			
57	19.0	149	19.3	239	19.0			
61	18.7	153	20.9	243	20.0			
63	18.1	155	18.5	244	20.0			
64	18.6	156	19.3	246	17.8			
68	18.7	160	19.0	250	18.1			
70	18.4	162	18.7	251	17.9			
71	21.4	163	17.7	253	19.8			
75	22.1	167	19.8	257	17.2			
77	20.4	169	20.5	258	18.1			
78	19.8	170	17.9	264	15.5			
82	19.9	174	21.0	265	15.8			
84	19.2	178	18.6	267	15.8			
85	18.2	181	19.6	271	16.5			

Tabla 7A. Datos de Temperatura.

Tiempo	RDQO	Conc. 1,2 DCE	СОМ	SSV
(d)	(%)	(mg/L)	gDQO kgSSV⁻¹d⁻¹	(mg/L)
28	84.85	1	120.25	790
30	89.57	1	167.35	1130
32	86.04	1	170.36	1110
40	67.43	2	87.50	1200
53	65.65	4	113.19	910
54	87.81	4	164.87	760
64	64.50	8	132.94	850
68	72.44	8	153.78	1030
78	82.92	10	94.30	1830
82	67.75	10	93.81	1600
89	59.28	14	65.34	1700
96	76.47	20	77.63	1520
100	83.49	26	31.98	1970
104	81.70	26	46.36	1510
118	83.95	28	103.63	1930
128	75.03	38	74.66	2110
135	86.14	40	79.93	2680
139	91.67	40	129.44	1860
155	74.30	50	97.81	1830
156	72.43	50	117.58	1820
167	73.31	50	42.86	2100
170	100.00	50	33.75	2160
195	78.52	50	82.63	2130
197	56.79	50	89.50	1810
224	70.83	50	96.47	1700
225	76.33	50	121.79	1790
232	64.16	50	147.98	1730
236	65.18	50	164.71	1700
246	67.37	50	197.92	1920
250	65.16	50	181.82	1980
264	66.18	50	231.28	1790
265	66.25	50	250.31	1610
267	60.87	50	200.97	2060
271	60.10	50	217.46	1890

Tabla 8A. Datos de la Carga Orgánica Volumétrica.

Anexo B

Datos obtenidos durante la operación del reactor de lecho fluidizado.

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO							
TIEMPO	[DQO (mg/L	.)	TIEMPO	DQO (mg/L)	
(dias)	influente	efleunte	% Rem.	(dias)	influente	efleunte	% Rem.
3	273.6	47.5	82.6	63	54.7	7.6	86.2
7	177.0	31.9	82.0	64	73.4	6.3	91.4
9	173.0	59.4	65.7	65	83.1	18.0	78.3
13	217.0	90.6	58.3	66	135.0	17.5	87.1
14	219.0	102.0	53.4	69	195.0	13.8	92.9
15	184.3	22.2	88.0	70	223.6	16.2	92.7
16	146.3	3.3	97.8	71	67.2	15.0	77.7
17	135.2	13.6	89.9	72	95.7	3.0	96.9
20	179.4	39.4	78.0	73	97.0	3.8	96.1
21	120.0	41.9	65.1	76	56.0	11.3	79.8
22	153.2	24.7	83.9	77	137.9	7.6	94.5
23	104.5	35.7	65.8	78	104.2	18.6	82.1
24	109.0	19.8	81.9	79	99.3	13.7	86.2
28	154.6	18.5	88.0	80	72.6	18.0	75.2
29	188.0	24.7	86.9	83	134.0	18.0	86.6
30	190.5	34.5	81.9	84	113.9	30.0	73.7
31	168.4	60.0	64.4	85	91.9	22.3	75.8
34	132.8	62.7	52.7	86	104.2	16.2	84.5
35	141.3	66.4	53.0	87	227.6	7.6	96.7
36	162.2	65.3	59.7	88	128.6	7.6	94.1
37	135.2	66.4	50.9	90	120.0	11.3	90.6
38	127.8	55.0	57.0	91	129.8	16.2	87.5
41	191.7	38.0	80.2	92	110.9	13.7	87.6
42	177.0	27.1	84.7	93	157.0	17.4	88.9
43	120.7	26.0	78.5	94	133.5	25.9	80.6
44	156.1	24.7	84.2	97	252.0	30.8	87.8
45	78.7	35.2	55.3	98	238.0	19.8	91.7
48	57.8	27.1	53.1	99	370.6	17.1	95.4
49	75.6	15.3	79.8	100	363.2	19.8	94.5
50	80.8	12.5	84.5	101	359.6	54.1	85.0
51	100.7	2.9	97.1	104	399.9	58.3	85.4
52	89.5	20.0	77.7	105	413.0	79.7	80.7
55	68.4	3.8	94.4	106	366.9	69.9	80.9
56	60.9	10.0	83.5	107	446.3	74.8	83.2
57	106.9	15.0	85.9	108	399.9	50.4	87.4
58	47.3	1.3	97.2	111	428.0	54.1	87.4
59	115.6	1.3	98.8	112	490.3	55.3	88.7
62	49.8	0.1	99.8	113	413.3	57.7	86.0

Tabla 1B. Datos de	la Demanda	Química de	Oxígeno.
--------------------	------------	------------	----------

CARBONO ORGÁNICO TOTAL								
TIEMPO	(COT (mg/L)	TIEMPO	COT (mg/L)			
(dias)	influente	efluente	%	(dias)	influente	efluente	%	
			Remoción				Remoción	
3	45.6	8.0	82.5	62	25.2	3.9	84.4	
7	26.2	1.3	95.0	64	12.2	0.0*	100.0	
9	26.8	5.3	80.3	65	28.0	0.7	97.6	
13	35.8	9.4	73.8	66	14.7	0.0*	100.0	
15	37.1	2.7	92.7	69	37.2	0.0*	100.0	
20	28.8	14.3	50.5	71	11.2	0.0*	100.0	
21	32.5	14.7	54.9	72	18.7	0.8	95.7	
23	29.2	15.0	48.7	73	14.3	0.0*	100.0	
24	24.9	8.4	66.4	76	12.1	0.0*	100.0	
29	36.6	5.8	84.0	78	27.2	0.0*	100.0	
31	34.0	4.8	85.8	80	14.9	0.0*	100.0	
34	24.6	5.7	76.9	83	21.5	0.6	97.2	
36	38.2	11.8	69.1	85	23.5	0.0*	100.0	
41	47.6	18.9	60.4	87	44.8	0.0*	100.0	
43	43.2	0.9	98.0	91	19.3	0.0*	100.0	
45	33.6	0.0*	100.0	92	20.5	0.0*	100.0	
48	13.3	0.0*	100.0	94	25.3	1.4	94.5	
50	16.1	0.0*	100.0	97	47.9	0.9	98.1	
51	24.0	3.1	87.1	100	98.3	4.9	95.0	
52	22.4	0.6	97.2	102	90.1	4.1	95.4	
55	23.1	3.9	83.4	106	82.1	4.1	95.0	
56	23.7	4.9	79.3	111	126.3	5.6	95.6	
57	28.9	4.3	85.0	113	88.1	2.7	96.9	
59	39.3	2.4	94.0					

0* valores inferiores al límite de detección del equipo

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGENO								
TIEMPO		DBO5(mg/L)						
(dias)	influente	efluente	%Remoción					
37	91.7	24.5	73.3					
42	105.5	17.5	83.4					
43	98.2	15.8	83.9					
64	68.0	2.7	96.0					
66	79.0	6.5	91.8					
71	84.0	4.1	95.1					
76	66.5	5.8	91.4					
78	85.1	6.1	92.8					
84	101.5	10.5	89.7					
90	116.5	6.7	94.3					
93	148.0	8.7	94.1					
97	112.5	11.8	89.6					
106	183.0	17.3	90.5					
113	182.0	17.1	90.6					

Tabla 3B. Datos de Demanda Bioquímica de Oxígeno.

TIEMPO	bHa		TIEMPO	Ha	
(días)	influente	efluente	(días)	influente	efluente
1	7.15	6.94	62	6.75	7.2
2	6.7	7.2	64	6.98	7.12
3	7.5	7.3	69	6.84	7
8	7.42	7.5	71	7	7.16
10	7	8.08	73	7.29	7.29
12	7.26	8.2	76	7.08	7.08
14	7.6	8.33	78	7.05	7.26
17	7.5	8.09	80	6.95	7.01
20	7.56	6.75	84	7	7.28
22	6.89	6.68	85	6.95	7.05
24	7.22	7.35	87	6.8	6.81
29	6.89	7.58	90	6.96	7.05
31	7.58	8.29	93	7	7.01
34	7	7.9	94	6.95	7.42
36	7.31	8.47	97	7.05	7.38
38	7.47	8.43	99	7.2	7.36
41	7.4	8.03	101	7.03	7.59
43	7.12	8	104	7.05	7.58
45	6.67	7.85	106	6.86	7.72
49	7.2	7.77	108	7	7.53
50	7.22	7.99	111	7.3	7.52
55	6.68	7.28	113	7	7.757
57	7.03	7.19			

Tabla 4B. Datos de Potencial Hidrógeno(pH).

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA					
TIEMPO	CONDUCTIVIDAD		TIEMPO	CONDUCTIVIDAD	
(días)	influente	efluente	(días)	influente	efluente
	(mS/cm)	(mS/cm)		(mS/cm)	(mS/cm)
1	1.82	1.7	62	1.03	0.88
2	1.9	1.85	64	0.78	0.95
3	2.01	1.96	69	0.75	0.81
8	2.12	2.09	71	0.83	0.98
10	2.01	2.16	73	0.89	0.78
12	2.1	2.07	76	0.83	0.88
14	2.93	2.41	78	0.86	0.78
17	1.45	1.51	80	0.89	0.87
20	1.26	1.25	84	1.01	1.04
22	0.77	0.67	85	0.9	0.99
24	0.75	0.69	87	0.9	0.82
29	1.26	1.28	90	0.96	0.94
31	5.46	4.6	93	0.71	0.73
34	5.22	5.15	94	0.7	0.78
36	5.29	5.09	97	0.67	0.8
38	5.1	5.1	99	2.88	1.59
41	2.09	2.97	101	4.76	4.16
43	1.95	1.92	104	4.4	4.75
45	0.7	1.31	106	4.05	3.8
49	0.71	0.72	108	3.7	4.3
50	0.68	0.75	111	4.12	4
55	0.74	0.76	113	4.15	4
57	0.84	0.76			

Tabla 5B. Datos de Conductividad Eléctrica.

TEMPERATURA					
TIEMPO	TEMPERATURA (°C)		TIEMPO	TEMPERATURA (°C)	
(dias)	influente	efluente	(dias)	influente	efluente
1	21.6	24	62	22.7	26
2	20	23.7	64	23.7	26
3	21	22	69	24.7	26
8	21	23	71	20.7	22.5
10	19.6	21.9	73	24.7	23.6
12	17.9	21.8	76	25.4	25.7
14	20.3	23.1	78	21.2	22
17	20.4	21	80	21.1	22.4
20	20.1	21.4	84	25.8	27.2
22	21	23.1	85	25.5	27
24	20.7	23	87	26.1	27.3
29	20.4	21.4	90	24.8	26
31	21.3	22.3	93	23.5	25
34	21.1	22.7	94	22.8	23.1
36	21.3	21.9	97	25.5	26.6
38	18.5	18.1	99	23	23.6
41	19.9	21.3	101	27.9	29.1
43	23.3	20.8	104	22	26.8
45	22.6	22.7	106	24.3	25.6
49	21.8	23.1	108	24.4	25.5
50	21	23.3	111	23.6	24.1
55	21.2	23.6	113	22.5	23
57	22.7	24			

Tabla 6B. Datos de Temperatura.

Tiempo	1,2 DCE	Remoción	
(d)	influente	efluente	(%)
35	17753.8	134	99.25
52	31726	<10	99.97
65	23563	125	99.47
76	11999.5	49.4	99.59
85	15458	65.3	99.58
88	14327	73.5	99.49
90	16745	58.87	99.65
91	53879	425.67	99.21
97	54138.02	376.062	99.31
104	56390	319.23	99.43
113	65698	355.934	99.46

Tabla 7B. Concentración de 1,2 DCE en el RLF.



ANEXO C

REFERENCIAS.

APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th ed. Washington, D.C.

Berthouex, M.P., Brown C.L.,(2002). Statistics for Environmental Engineers. Edit. Lewis-Publishers. EEUU.

- Buitrón, G., González, A., López-Marin, M. L. (1998) "Biodegradation of phenolic compounds by acclimated activated sludge and isolated bacteria". Water Science and Technology. 37(4-5). 371-378.
- Bosander, J., and Westlun, A.D. (2000) "Operation of full-scale fluidized bed for denitrification". Water Science and Technology. 41(9).115-121.

Casey, M. X. F (2000). Environmental Science and Technology. 34, 5023-5029

- Cheng Sheng-Shung, Wen-Ching Chen, and Hui-Hsiang Hwan (1997) "Biofilm formation: the effects of hydrodynamic and substrate feeding patterns in three phase draft-tube fluidized bed for nitrification". Water Science and Technology. 36(12). 83-90.
- Ching Chun Li. Introducción a la Estadística Experimental. Edit. OMEGA S.A. México.1989
- Cochran, G.W., and Cox M.G., Diseños Experimentales. Edit.Trillas. México.1990.
- Cooper, P.F and Williams, S. C.(1990) "High-rate nitrification in a biological fluidized bed." Water Science and Technology. 22(1-2). 431-442.
- Cooper, P.F., (1985). "Biological fluidized bed reactors for treatment of sewage and industrial effluents" en COMPREHENSIVE BIOTECHNOLOGY. Murray Y, Moo-Young(editors). Vol. 4. 1885.
- Crites, R., Tchobanoglous, G., (2001). Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones. Mc-Graw Hill. Colombia. Pags. 212:219.
- Duhamel, M. (2002). "Comparison of anaerobic dechlorinating enrichment cultures maintained on tetrachloroethene, cis-dichloroethene and vinyl chloride" Water Research 36 (17). 4193-4202.
- Edwars, D. E. (1994) "Laboratory scale evaluation of aerobic fluidized bed reactors for the biotreatment of a synthetic, high-strength chemical industry waste stream." Water Environment Research. 66 (1), 70-83.

- Etzansperger, M., Thoma, S., Petrozzi, S., Dunn, I. J. (1989). "Phenol degradation in a three-phase biofilm fluidized sand bed reactor. Bioprocess Engineering. 33 (4) 175.
- Fan, L.S., Fujie, K., Long, T.R (1987) "Characteristics of draft tube gas-liquid solid fluidized-bed bioreactor with immobilized living cell for phenol degradation." Biotechnology. Bioengineering., 30:498.
- Fahmy, M., Heinzle, E., Kut, M.O. "Treatment of bleaching effluents in aerobic/anaerobic fluidized biofilms systems." in DECHEMA. Biotechnology Conferences. Vol 4. Part A. May 28-30, 1990. Franckfurt am Main, F. R. G.
- Field, J.A. (2002). "Limits of anaerobic biodegradation". Water Science and Technology. 45(10). 09-18
- Flanagan, P. W (1998) "Biodegradation of dichloromethane in a granular activated carbon fluidized-bed reactor" Water Environmental Research 70(1):60-66.
- Freitas Dos Santos, L. M., Livingston, G.A. (1995) "Novel membrane bioreactor for detoxification of VOC wastewater: biodegradation of 1,2 dichloroethane" Water Research. 29(1): 179-194.
- Fujie K., (1987). Citado en: Gas-Liquid-Solid Fluidization Engineering. Liang-Shih Fan. Butterworth Publishers. USA.1989.
- Gander, J.W. (2002) "Kinetics of 1,1,1-trichloroethano transformation by sulfide and a metenoghenic consortium". Environmental Science and Technology. 36, 4540-4546.
- Goettems, Ellen M.P., Simón, Zeno., (1988). "SITEL. Asuccessful petrochemical wastewater treatment sytem." Water Science and Technology, (20) 10. 141:162
- Hage, J.C., Hartmans, S. (1999). "Monooxygenase-mediated 1,2 dichloroethane degradation by Pseudomonas sp. Strain DCA1". Applied and Environmental Microbiology., Jun: 2466-2470.
- Holladay, D.W., Hancher, C. W. (1978) Biodegradation of phenolic waste liquors in stirred-tank , packed-bed and fluidized bed reactors. "J. WPCF, 50(1), 573-589.
- Holst, J. (1991) "Aerobic biological regeneration of dichloromethane-loaded activated carbon." J. Environmental Engineering., ASCE 117(2), 194-208.
- IMTA (1997). Proceso CATI6-05 de Aclimatación de Microorganismos Aerobios. Laboratorio de Tratamiento de Aguas Residuales Industriales. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

- IMTA (2002)."Estudio de pretratabilidad de las aguas residuales delComplejo Pajaritos en los Complejos Petroquímicos de Cangrejera y Morelos". Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Convenio No. TCO2-27. Informe Final.2002
- Järvinen, K.T., Melin, E.S., Puhakka, J.A. (1994) "High-rate bioremediation of chlorophenol- contaminated groundwater at low temperatures." Environmental Science Technology. 28:2387.
- Jeris, S.J., Owens, W.R., Hickey, R. (1977) "Biological fluidizaed-bed treatment for DBO and nitrogen removal." J. WPCF, 49(5), 816-831
- Kästner, M. "Biodegradation of volatile chlorinated hydrocarbons" en Lectures Held at the 7th DECHEMA. 30/31 May 1989. Frankfurt am Main. FRG. Vol. 3. part B., Behrens D. y Driesel J.A., (editors).
- Letterman, D.R. (editor). Water Quality and Treatment. AWWA. 5th. Ed., McGraw-Hill. 1999.
- Levin, A.M., Gealt A.M. (editors). Biotreatment of Industrial and Hazardous Waste. McGraw-Hill. USA. 1993.
- Livingston, A. G. (1991) "Biodegradation of 3,4-dichloraniline in a fluidized bed bioreactors and steady-state biofilm Kinetic model." Biotechnology Bioengineering., 38, 260-272.
- Mann, G.J. y Liu, A.Y. Industrial Water Reuse and Wastewater Minimization. McGraw- Hill. USA.1999
- Märkinen, P. M., Theno, T.J., Ferguson, J.F. (1993) "Chlorophenol toxicity removal and monitoring in aerobic treatment: recovery from process upsets." Environmental Science Technology. 27:1434
- Melin, S. E, Puhakka, A.J, Ferguson, J.F. (1998) "Enrichment and operation strategies for polichlorophenol degrading microbial cultures in an aerobic fluidized-bed reactor". Water Environmental. Research. 70(2):171-180
- Moreno-Andrade I., Buitron G., (2004) "Efecto del ayuno y de los picos de concentración en la degradación de un compuesto tóxico en un reactor discontinuo aerobio de lecho móvil". Memorias del XIV CONGRESO NACIONAL de la FEMISCA. 12-14 Mayo 2004. Mazatlán, Sin. México.
- Montgomery, D.C., (1984). Design and Analysis of experiments. 2^a. Edit. JOHN & SONS. EEUU.
- Nemerow, L.N., Dasgupta, A. Tratamiento de Vertidos Industriales y Peligrosos. Edit. Diaz de Santos. Madrid. 1998.

Olguín-Lora, P., Sjölund M., Tracol C. (2000). "Adaptation of inoculum to 2,4,6trichlorofenol biodegradation in an activated-sludge bioreactor". Water Science and Technology. 42 (5-6). 179-183

Ostle B. Estadística Aplicada. Edit. LIMUSA. México. 1985.

- Pfaender, F. K., "Biological transformations of volatile organic compounds in groundwater"., en SIGNIFICANCE AND TREATMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WATER SUPPLIES. Editors Ram M. N., Christman F. R., Canton P.K., Lewis Publishers Inc. Michigan EEUU. 1990.
- Pruden, A. (2003) "Biodegradation of MTBE y BTEX in aerobic fluidized bed reactor". Water Science and Technology. 47(9). 123-128.
- Puhakka, J. A., Melin, E., Järvinen K. (1991) "Oxic fluidized-bed treatment of dichlorophenols." Water Science and Technology 24(3-4). 171-177.
- Puhakka, J. A., Herwig R.P., Koro, P.M., Wolfe, G.V. (1995) "Biodegradation of chlorophenol by mixed and pure cultures from a fluidized-bed reactor." Appl., Microbiol. Biotechnol. 42:951.
- Ramírez, C. E.,(2004) "Alternativas de Tratamiento y Reúso del Agua en la Producción del Etileno y sus Derivados" Memorias del XIV CONGRESO NACIONAL de la FEMISCA. 12-14 Mayo 2004. Mazatlán, Sin. México.
- Riebeth, M.D., Belser, O.N., Castro, E.C. (1992) "Partial rapid metabolism of 1,2 dichlorethane by Methylosinus trichosporium OB-·3b". Env. Tox. Chem. Vol. 11: 497:501.
- Ryhiner, G., Petrozzi S., and Dunn, I. J. (1988) "Operation of a three-phase biofilm fluidized sand bed reactor for aerobic wastewater treatment." Biotechnology and Bioengineering., 32, 677-688.
- Safferrman, S. I., Bishop, P. L., (1996) "Aerobic fluidized bed reactor with internal media cleaning." J Environmental. Engineering. (April) 284-291.
- Safferman, S. I., Siruvalure, S.G., Foppe, E.L. (1998) " Deicing fluid treatment in batch-loaded aerobic fluidized bed reactor." J Enviromental Engineering. (January) 11-15.
- Shieh, K.W., Sutton, P. M., and Kos, P. (1981) "Predicting reactor biomass concentration in a fluidized-bed system." J. WPCF, 53(11), 1574-1584.
- Shie, K.W., Lepore J.A., Zandi, I. (1998) "Biological Fluidized bed treatment of ethylene and propylene glicols" Water Science and Technology 38(4-5). 145-153.

- Shi, J., Zhao, X., Hickey, F.R., Voice, C.T. (1995) "Role of adsorption in granular activated carbon-fluidized bed reactor" Water Environment. Research. Vol. 67, Num 3., 302-309.
- Stucki, G., Thuer, M. (1995) "Experiences of a large-scale application of 1,2 dichloroethane degrading microorganisms for groundwater treatment" Environmental Science Technology. 29(9). 2339-2345
- Stucki, G., Thüer, M., Bentz R., (1992). "Biological degradation of 1,2 dichloroethane under groundwater conditions". Water Research. 26(3): 273-278.
- Stringfellow, T.W., and Keun-Chan Oh., (2002) "Initiation of MTBE biotreatment in fluidized-bed bioreactors". J of Environmental Engineering. Sept: 852-861
- Sutton, M.P. and Tracy, D.K., "Fluidized bed activated carbon-and sand-based reactors for biotreatment of complex organics" en Biotechnology Applications in Hazardous Waste Treatment. October 30-november 4. 1988. Florida.USA.
- Switzenbaum, S.M."Fluidized bed anaerobic reactors" en COMPREHENSIVE BIOTECHNOLOGY. Vol. 4. Murray Moo-Young (Editor). Edit. Pergamon Press.1985.
- Tseng, S. K., and Lin, M. R., (1994) "Treatment of organic wastewater by anaerobic biological fluidized bed reactor." Water Science and Technology 29(12):157.
- Tzen, J. W., Fan, I S., Gan, Y. R., and Hu, T. T. (1991) "Ethanol fermentation using immobilized cells in a multistage fluidized bed bioreactor". Biotechnology Bioengineering., 38:1253.
- Tyagi, R.D., and Vembu, K.(editors).Wastewater Treatment by Immovilized Cell. CRC Press. Florida, EEUU. 1990.

USEPA (1995)." Industrial wastewater treatment". Vol. II. Edited by California State University. EEUU.

- Vainberg, S., Togna, P. A., Sutton, M.P. (2002) "Treatment of MTBE-contamined water in fluidized bed reactor". Journal of Environmental Engineering, sept. 2002. pag. 842-851.
- Van Den Wijngaard, A. J., Van Der Kleij, G.R., Doornweerd, E.R. (1993) "Influence of organic nutrients and cocultures on the competitive behavior of 1,2dichloroethane-degrading bacteria" Applied and Environmental Microbiology. Oct.: 3400-3405
- Vembu, K., and Tyagi, R.D. "Fluidized bed reactor in wastewater treatment" in Wastewater Treatment by Immobilized Cell. CRC Press. Florida, EEUU. 1990.

- Verce, M. F. (2002). "Cometabolism of cis-1,2 dichloroethene by aerobics cultives grown on vinyl chloride as the primary sustrate". Environment Science Technology. 36.2171-2177
- van Eekert and Schraa, G., (2001). "The potencial of anaerobic to degrade chlorinated compounds". Water Science and Technology. 44(8). 46-56.
- Wen-Ching Yang, "FLUIDIZATION SOLIDS HANDLING AND PROCESSING". Noyes Publications. U.S.A.1999.
- Wu Jane-Yii., Kou-Cheng Chen., Chun-Thing Chen. (2003) "Hydrodynamic characteristics of immobilized cells beads in a liquid-solid fluidized-bed bioreactor" Biotechnology and Bioengineering 83(15). pag. 583-594.

Ya-Lun Chou (1993). Análisis Estadístico. Edit. Mc-Graw-Hill. México.