



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

“Tratamiento anaerobio de aguas residuales provenientes de la
industria de descarte”

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Ricardo Israel Zambrano Sánchez



Santiago de Querétaro, Qro., México. 2012.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de:**

Dr. Adrián Rodríguez García

I.ANTECEDENTES

En la actualidad una de las industrias más importantes a nivel nacional es la industria del cuero-calzado. México se encuentra ubicado entre los 10 mayores productores de piel a nivel internacional, pues genera aproximadamente el 4% de la producción a nivel internacional (INE, 1999). La mayor parte de las curtidurías o tenerías se encuentran en la zona Metropolitana de la Ciudad de México, en los estados de Nuevo León, Jalisco y Guanajuato. El 80% de la producción de la piel se lleva a cabo en tenerías integradas, es decir, en aquellas que realizan el proceso completo.

El estado de Guanajuato es el mayor productor a nivel nacional ya que genera alrededor de 65% del curtido y acabado del cuero. En la ciudad de León existen más de 500 tenerías y constituye una de las principales actividades económicas (INE, 1999). En cuanto a residuos de esta actividad industrial, aparecen estos listados en su totalidad como residuos peligrosos, en la norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 (INE, 1999), la cual obliga a acopiarlos, almacenarlos, trasportarlos, reciclarlos, tratarlos o confinarlos a través de empresas autorizadas. Sin embargo estas obligaciones no se cumplen cabalmente y la mayoría de los residuos van a dar al drenaje municipal, tiraderos clandestinos o particulares. El crecimiento de la ciudad de León, en el ámbito industrial y poblacional en los últimos años ha generado el establecimiento de una gran diversidad de industrias en zonas habitacionales, causando diversos problemas como la contaminación por el vertido de aguas residuales, residuos sólidos y emisiones atmosféricas.

La industria de la curtiembre puede ser definida como el arte técnico de convertir pieles en cuero. Este proceso se lleva a cabo mediante la transformación físico-química de la estructura fibrosa de la piel (vacuna, porcina, caprina, equina, ovina) en la cual ocurre una reticulación sucesiva en su molécula de colágeno por medio de agentes químicos como son cromo, taninos, rellenos y aceites (Flores y col., 2010).

Desde el punto de vista de la generación de residuos sólidos y aguas residuales con mayor carga orgánica, en la industria de curtido, se puede decir que la etapa de la “rivera” es la que genera un mayor impacto ambiental negativo. Una vez recibidas las pieles en las tenerías,

estas se someten a tambores rotatorios a una fase de preremajo con agua la cual genera un primer residuo líquido salino. Enseguida se tiene la fase de remojo con agua, bactericida, tensoactivo y álcali para arrojar un segundo residuo líquido con un alto pH.

Posteriormente viene el “pelambre” donde se utiliza sulfuro de sodio, sulfhidrato de sodio, cal hidratada, tensoactivo derivado del petróleo para eliminar el pelo y la epidermis, aumentar la separación entre las fibras de colágeno de la piel, destruir proteínas no estructurales así como nervios, vasos sanguíneos etc. De esta fase resulta el residuo líquido con mayor carga orgánica de todo el proceso de curtido.

De ahí la pieles pasan al “descarne” que consiste en una operación mecánica para separarla endodermis, básicamente constituida por proteínas y grasas. Este residuo sólido puede llegar a representar hasta el 30% del peso del cuero, de esta etapa las pieles se van a los siguientes pasos del proceso de curtido como: curtido, recurtido, teñido, engrase y acabado (Íñiguez y col., 2006). A continuación se muestra en la Figura 1.1 el diagrama en general de la curtiduría así como de sus principales insumos y residuos generados por esta industria.

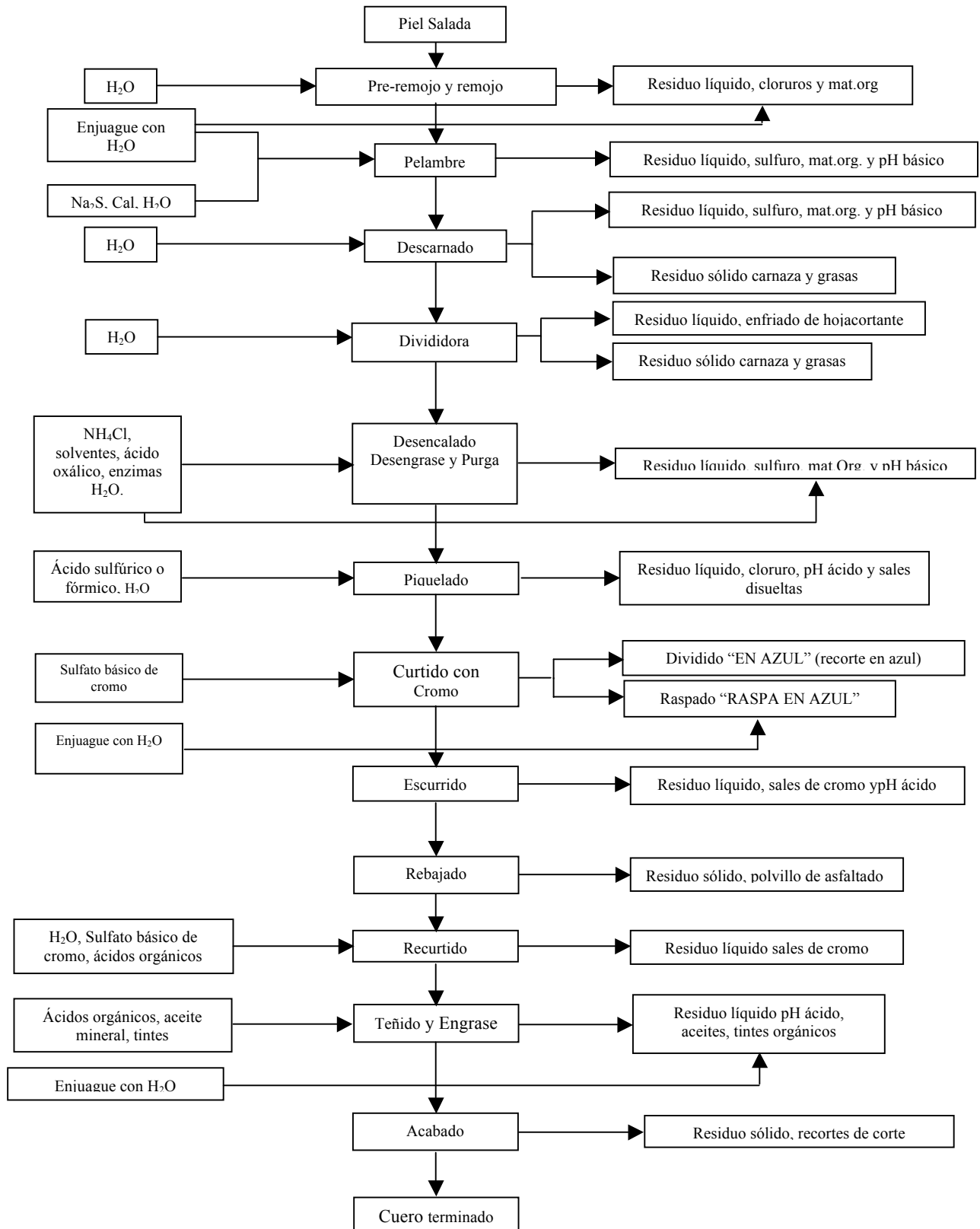


Figura 1.1 Diagrama de flujo de proceso de curtido de cuero y sus principales insumos y residuos.

Como se puede observar en la Figura 1.1, la industria de la curtiduría genera una gran cantidad de residuos, que como ya se mencionó algunos de estos son considerados como peligrosos, en algunos casos este tipo de residuos son revalorados o utilizados como materia primas por otras industrias, tal es el caso del residuo de la operación de descarnado de la cual se obtienen grandes cantidades de carnazas y grasas entre otros residuos tanto sólidos como líquidos.

El descarnado es recolectado de las aproximadamente 500 tenerías ubicadas en el municipio de León, que diariamente desechan toneladas de descarnado, dependiendo de la temporada se llegan a producir de 100 a 300 toneladas diarias de residuos de descarnado (CONCYTEG, 2008), las cuales son consideradas como residuos, ya que para el productor de pieles y cueros no representan una fuente de ingreso sino una molestia por la gran cantidad generada diariamente y el costo que representa su confinamiento. Es aquí donde las empresas procesadoras del descarnado o “sebaderos” intervienen, ya que lo utilizan (procesan) para la obtención del sebo. Sin embargo utilizan tecnologías que son altamente rústicas, afectando la zona urbana (habitacional e industrial), la infraestructura hidráulica (red de drenaje), atmósfera y suelo, impactando de manera las zonas aledañas de las empresas procesadoras del descarnado.

Actualmente existen dos tipos de descarnado, el de pelo (después del remojo), y el de cal. Como es de suponerse, el de pelo es menos contaminante que el segundo, y éste puede ser aprovechado por las procesadoras de descarnado para extraer sebo y proteína con valor agregado de venta y uso como alimento para animales. Generalmente se opta por el descarnado en pelo para obtener un sebo de mayor calidad, para usarlo como materia prima en la elaboración de jabón y aceites sulfonados (Flores y col., 2010). A continuación en la Tabla 1.1 se muestra una caracterización en general de los dos tipos de aguas residuales (ácida y alcalina) que se pueden generar como producto de la obtención del sebo de acuerdo a los dos tipos de descarnado que se manejan.

Tabla 1.1. Tipos de efluentes que se obtienen y parámetros fisicoquímicos en general de la industria del descarte Fuente o de donde se obtuvieron los datos (CONCYTEG, 2008),

Determinación	Muestra procedente del proceso de descarte fresco ácido	Muestra procedente del proceso de descarte fresco alcalina
pH	2.0	12.07
Conductividad (µS/cm)	31,033.3	18,035.3
Temperatura (°C)	90	90
Grasas y aceites (mg/L)	90,266.7	15,452.66
SST (mg/L)	88,500	30,750
DBO (mg/L)	76,190	79,433
DQO (mg/L)	82,991.7	203,333.3
Sulfuros (mg/L)	168	1,469.7

1.1 Obtención del sebo en la industria del descarte.

El proceso de obtención de sebo de la industria del descarte se describe a continuación.

La materia prima que proviene de las curtidurías o “tenerías” es bombeada a ollas de cocción con una capacidad de alrededor de 3.5 toneladas. Una vez estando el residuo dentro de las ollas se inyecta vapor de agua con temperaturas superiores a los 100 grados centígrados y la cocción del descarte dura aproximadamente entre 2 y 3 horas, a continuación se lleva a cabo la consecuente separación de la grasa del resto del agua residual. La grasa o sebo es retirada por encima del reactor por decantación (Figura 1.2), y todo el “caldo” o agua residual restante es vertido a la red de alcantarillado municipal.



a) b)

c)

Figura 1.2 *Proceso de la industria del descarte: a) recolección de residuos de curtiduría (materia prima), b) ollas de cocción para obtención de sebo y c) sebo resultante o sobrenadante en las ollas de cocción.*

Los aspectos a controlar y mitigar sobre el procesamiento de la industria del descarte son principalmente: el agua residual obtenida del proceso, malos olores emitidos por la cocción del mismo, las emisiones a la atmósfera, el mal manejo y tratamiento dado a los residuos sólidos y, por último, el producto final a donde van estos residuos ya que generalmente se vierten directamente en el drenaje y a los cuerpos de agua a pesar de no cumplir con los parámetros que solicita la autoridad municipal. Debido a las características antes mencionadas de este tipo de agua residual (alto contenido de carga orgánica, grasas y sólidos), se convierte en un problema muy grave para las poblaciones que se encuentran asentadas en las cercanías de este tipo de industria llamada “sebaderos”.

Actualmente en México existen diferentes tratamientos para aguas residuales con alta carga orgánica como la del descarte, cada uno de ellos presenta ventajas y desventajas. Generalmente los procesos de tratamiento de agua residual utilizan una fase primaria para realizar la separación física de los sólidos, seguida de una etapa secundaria, donde se lleva a cabo la degradación bacteriana de la materia orgánica.

Para realizar el tratamiento secundario de aguas residuales existen en general dos grandes procesos: los fisicoquímicos que generalmente se utilizan en aguas con contaminantes inorgánicos o con materia orgánica no biodegradable, por otro lado los tratamientos biológicos se aplican a efluentes con contaminantes biodegradables como es este caso.

En países en desarrollo, donde las condiciones económicas no permiten la instalación de sistemas sofisticados de alto costo para la recuperación del agua, el empleo de sistemas biológicos de tratamiento de efluentes se plantea como una alternativa para la solución de este problema. Dentro de los sistemas biológicos existen dos tipos de procesos: los aerobios y los anaerobios, estos últimos son particularmente útiles en comparación con los aerobios ya que presentan algunas ventajas como: soportan altas cargas orgánicas, bajo consumo de energía, no se requiere de aporte externos de oxígeno, posibilidad de recuperar y utilizar el metano, baja producción de lodos además de obtenerlo ya estabilizado.

Para solucionar el grave problema que representa este tipo de agua residual con alta carga orgánica se cree que pueden ser tratadas por medio de la digestión anaerobia antes de su vertido a las redes de alcantarillado. Partiendo del hecho de que en México no existe registro del tratamiento para este tipo de aguas residuales, por lo que se propone un tren de tratamiento específico, esperando con esto llegar a los parámetros establecidos en la normatividad aplicable a la NOM-002-SEMARNAT-1996 que aplica a las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado.

II. DEFINICIÓN DEL PROYECTO

El presente estudio pretende dar una solución a la problemática de las aguas residuales de la industria del descarte, mediante una propuesta de tratamiento anaerobio en donde se evaluará la factibilidad de degradación de este tipo de aguas residuales con alta carga orgánica además, de los factores a controlar en la propuesta de un posible tren de tratamiento.

III. JUSTIFICACIÓN

Una de las empresas más importantes dentro del giro del cuero-calzado es la del procesamiento de sebo, ya que utiliza en su proceso como materia prima un residuo o subproducto de las curtidurías (descarne) considerado peligroso. Si este tipo de subproductos no es procesado, una gran cantidad de residuo de descarnes va a parar a los tiraderos clandestinos de la ciudad.

Esta industria del procesamiento de sebo genera como producto de su proceso un agua residual con alto contenido de materia orgánica y grasas, lo cual representa un problema de contaminación muy severo al no contar actualmente con un sistema de tratamiento de aguas residuales adecuado al agua residual que genera, y aunado al crecimiento de la ciudad de León Guanajuato en el ámbito tanto industrial y poblacional esta situación ha causado diversos daños por el vertido de estas aguas residuales y residuos sólidos afectando seriamente la infraestructura hidráulica de la ciudad, además de contaminar cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos impactando de manera negativa los alrededores de esta industria.

Esta situación representa, además del evidente daño ambiental, un gran desperdicio de recursos ya que debido a las características del agua residual, compuesto principalmente por materia orgánica biodegradable, puede ser utilizado en la producción de energía si es tratado por vía anaerobia (biogás), además de la producción de fertilizantes y mejoradores de suelo de buena calidad.

Así es como surge la necesidad de establecer un sistema de tratamiento de aguas residuales adecuado para esta industria del descarnes, logrando desarrollar así una tecnología pertinente para los efluentes de esta industria, el cual debe de ser de bajo costo, además de alta eficiencia en remoción de altas cargas orgánicas, grasas y aceites. La propuesta de tratamiento puede ser auto-sustentable debido a la gran cantidad de biogás (energía renovable) que podría generar por digestión anaerobia el cual podría ser utilizado en el mismo proceso tanto de obtención de sebo como de calentamiento de los reactores anaerobios, contribuyendo así a la mejora ambiental de la ciudad de León Guanajuato.

IV. OBJETIVOS E HIPOTESIS

4.1 Objetivo General.

Desarrollar las bases para el diseño de un sistema de tratamiento para las aguas residuales con alta carga orgánica de la industria del descarte, enfocado tanto a la remoción y estabilización de la materia orgánica como a maximizar la producción de biogás.

4.2 Objetivos Específicos.

1. Aplicar la metodología de la digestión anaerobia para la disminución del alto contenido de materia orgánica y grasas de las aguas residuales de la industria del descarte.
2. Optimizar el sistema de acuerdo a las diferentes variables de operación (TRH y temperatura).
3. Determinar los porcentajes de eficiencia de remoción de materia orgánica y grasas al final de la digestión anaerobia.
4. Proponer un sistema de tratamiento anaerobio eficiente y robusto para tratar las aguas residuales de la industria del descarte.
5. Evaluar el efecto del acoplamiento de dos reactores UASB en serie para tener un tratamiento más eficiente de aguas residuales con alta carga orgánica.

4.3 Hipótesis.

Es posible el tratamiento de las aguas residuales de la industria del descarte mediante digestión anaerobia en presencia de altas concentraciones de materia orgánica, grasas y aceites.

V. FUNDAMENTACION

La digestión anaerobia es un proceso biológico degradativo en el cual mediante un consorcio de bacterias en ausencia de oxígeno los materiales orgánicos de un sustrato son convertidos en biogás es decir, una mezcla de dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) con trazas de otros elementos (Chen y col., 2008) (Figura 5.1).

Utilizando el proceso de digestión anaerobia es posible convertir gran cantidad de residuos como: residuos vegetales, estiércoles, efluentes de la industria alimentaria y fermentativa, de la industria papelera y de algunas industrias químicas, en subproductos útiles.

En la digestión anaerobia más del 90% de la energía disponible por oxidación directa se transforma en metano, consumiéndose sólo un 10% de la energía en crecimiento bacteriano frente al 50% consumido en un sistema aerobio (Muñoz Valero y col., 1987), esta consta de cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.

A continuación en la Tabla 5.1 se presentan las reacciones involucradas en el proceso de digestión anaerobia partiendo de un sustrato de glucosa, además de las bacterias que intervienen en las diferentes etapas.

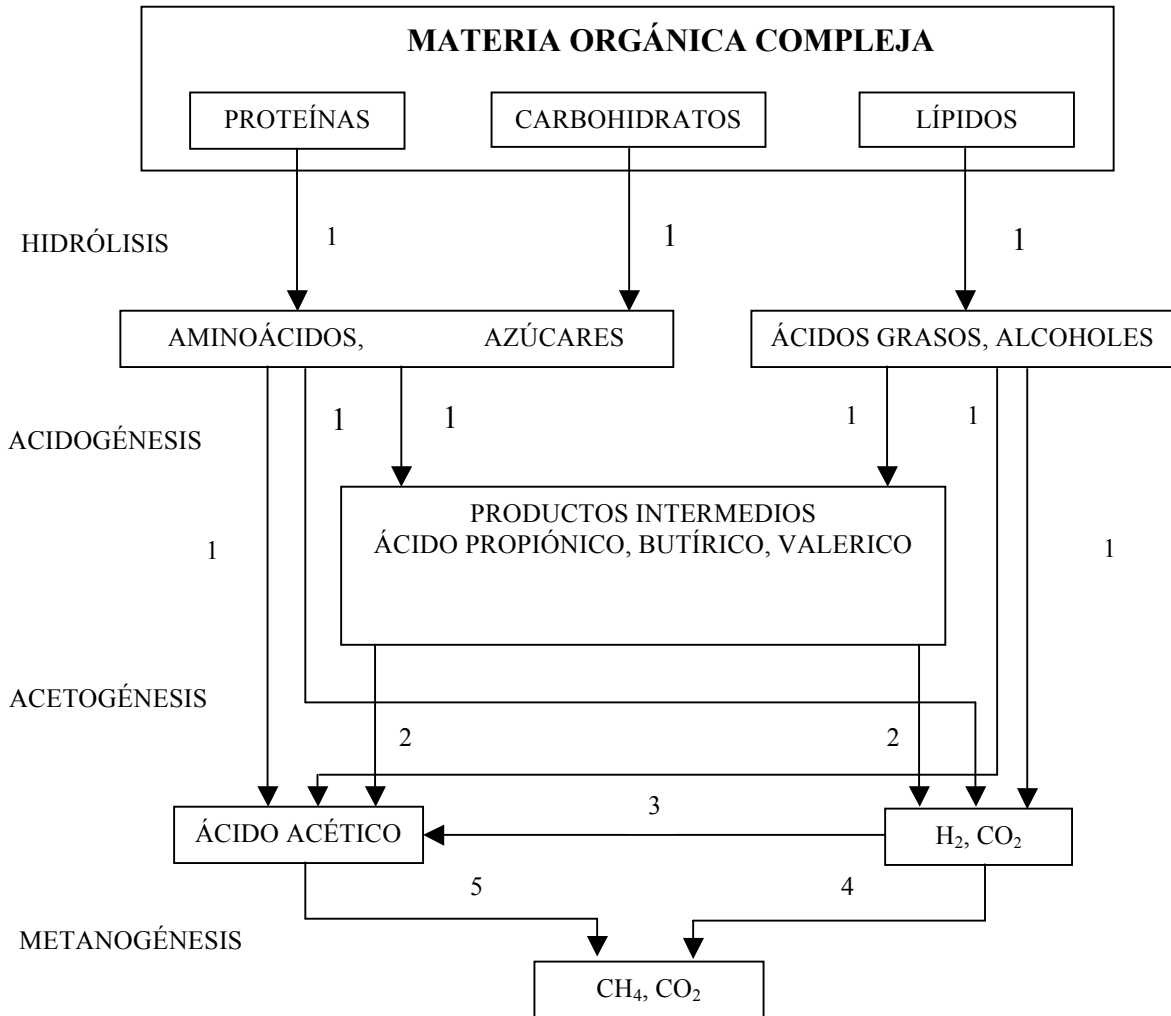


Figura 5.1 Esquema de reacciones de la digestión anaerobia (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991) y los números indican bacterias que participan en ella: 1) Bacterias fermentativas, 2) Bacterias acetogénicas 3) Bacterias homoacetogénicas 4) Bacterias metanogénicas hidrogenotróficas 5) Bacterias metanogénicas acetoclásticas.

Tabla 5.1 Reacciones químicas involucradas en el proceso de digestión anaerobia partiendo de glucosa (Angenent y col.,2004)

Proceso	Reacción	Número (Bacteria involucrada)
Fermentación a hidrógeno y ácido acético	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$	1
Fermentación a hidrógeno y ácido butírico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2H_2 + CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2$	1
Fermentación a etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$	1
Producción de ácido propiónico con hidrógeno	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$	1
Producción de etanol con hidrógeno	$CH_3COOH + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$	
Oxidación sintrófica del ácido propiónico	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$	2
Oxidación sintrófica del ácido butírico	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$	2
Oxidación sintrófica del ácido acético	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$	3
Metanogénesishidrogenotrófica	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	4
Metanogénesisacetoclástica	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	5
Formación de metano con celulosa	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$	1,2,3,4 y 5

5.1 Etapas de la Digestión Anaerobia.

5.1.1 Hidrólisis.

La materia orgánica polimérica no puede ser utilizada directamente por los microorganismos a menos que se hidrolicen en compuestos solubles, que puedan atravesar la membrana celular. La hidrólisis es, por tanto, el primer paso necesario para la degradación anaerobia de substratos orgánicos complejos (aminoácidos en el caso de las proteínas, monosacáridos para los carbohidratos y ácidos grasos en el caso de lípidos). La hidrólisis de estas partículas orgánicas es llevada a cabo por enzimas extracelulares excretadas por las bacterias fermentativas que pueden ser facultativas o anaerobias.

La etapa metanogénica es considerada relativamente más lenta, siendo generalmente considerada como la que controla la velocidad del proceso. Sin embargo, en el caso de sustratos complejos o con alto contenido de sólidos, normalmente la etapa limitante es la hidrolítica (Campos, 2001).

El grado de hidrólisis y la velocidad del proceso depende de muchos factores, entre otros del pH, de la temperatura, de la concentración de biomasa hidrolítica, del tipo de materia orgánica particulada (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991), y del tamaño de partícula. La tasa de hidrólisis, en general, aumenta con la temperatura independientemente del compuesto que se trate.

Aunado a lo anterior la hidrólisis puede verse afectada por la presencia de algún compuesto que sea tóxico o inhibidor a la población bacteriana responsable de la producción de enzimas extracelulares. Algunos autores (Gallert y col.1998; Angelidaki y col.1999; Henze y col.1995) consideran diversos compuestos como inhibidores de esta etapa por ejemplo: la concentración de amonio, ácidos grasos volátiles, concentración de oxígeno y nitratos.

Autores (Campos, 2001) mencionan diferentes mecanismos asociados al proceso de hidrólisis de sustratos complejos. Según Batstone y col.(2000), en el proceso de digestión anaerobia existen principalmente tres mecanismos para la liberación de enzimas y la posterior hidrólisis de los sustratos complejos:

El primero de ellos es cuando los microorganismos secretan enzimas al medio líquido, donde se adsorben las partículas o sustrato para liberar un sustrato soluble (Jain y col.,1992). Otro de los mecanismos los microorganismos se adhieren a las partículas, secretan las enzimas en la vecindad de la partícula y luego los microorganismos se benefician de los sustratos disueltos liberados (Vavilin y col., 1996), y por último donde los microorganismos secretan enzimas que tienen la doble capacidad de actuar como transportador-receptor hacia el interior de la célula. Por supuesto, este mecanismo requiere que el microorganismo se adhiera a la superficie de la partícula (Campos, 2001).

5.1.2 Acidogénesis.

En la segunda fase del proceso de degradación anaerobia, ocurren las reacciones de fermentación o acidogénesis, en los cuales los distintos monómeros son metabolizados a productos intermedios más simples, principalmente acetato, propionato y butirato, y en menor proporción CO_2 y H_2 (Poirrer, 2005). Algunos de estos compuestos (ácido acético, ácido fórmico, H_2) pueden ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas y otros compuestos orgánicos más reducidos (ácido láctico, etanol, ácido propiónico y ácido butírico) tienen que ser oxidados por bacterias acetogénicas a substratos que puedan utilizar las bacterias metanogénicas (Stams, 1994). Algunas de las especies de bacterias acidogénicas que comúnmente podemos encontrar en los reactores anaerobios son: *Butyrivibrio*, *Propionibacterium*, *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Acetivibrio*, *Bifidobacterium*, *Eubacterium*, *Peptostreptococcus*, *Peptococcus*, *Selenomonas*, *Lactobacillus*, *Streptococcus* (Zeikus, 1980). En general la población de bacterias acidogénicas representa alrededor del 90% del total de la población microbiana en un digestor anaerobio (Zeikus, 1980). Estas bacterias tienen el tiempo de vida más corto y por lo tanto la acidogénesis no se considera como un paso limitante en el proceso de la digestión anaerobia. (Gonçalves, 2009).

5.1.2.1 Fermentación de Aminoácidos.

La fermentación de aminoácidos, producto de la hidrólisis de proteínas, puede llevarse a cabo por medio del proceso de oxidación anaerobia unida a la producción de hidrógeno, lo que requiere la presencia de bacterias que utilizan el hidrógeno (Ramsay y Pullammanappallil, 2001). Los principales productos de la fermentación de aminoácidos y de otras moléculas nitrogenadas son ácidos grasos de cadena corta, succínicos, aminoalérgico e H_2 .

La fermentación de aminoácidos se considera un proceso rápido y que en general, no limita la velocidad de la degradación de compuestos proteicos (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). Algunos organismos del género *Clostridium* pueden fermentar aminoácidos de entre los cuales se encuentran: *C. bifermentans*, *C. sordelii*, *C. botulinum*, *C. caloritolerans*, *C. sporogenes*, *C. cochleatum*, *C. difficile*, *C. putrificum*, *C. sticklandii*, *C. gonhi*, *C. mangenotii*, *C. scatologenes*, *C. lituseburense*, *C. butyricum* (Hippe y col., 1992).

Es importante mencionar que la fermentación de aminoácidos genera una alta concentración de amonio, siendo éste un compuesto inhibidor de la flora metanogénica (Lokshina y col., 2003).

5.1.2.2 Fermentación de Carbohidratos Solubles.

La fermentación de azúcares solubles es llevada a cabo principalmente a través de la vía de Embden-Meyerhoff para la fermentación de glucosa (Figura 5.2), siendo el piruvato el principal intermediario. A partir de este compuesto dependiendo del microorganismo involucrado y las condiciones ambientales se obtendrán distintos productos, siendo los más habituales ácidos grasos volátiles, etanol, acetato, hidrógeno y CO₂ (Poirrer, 2005).

La fermentación de azúcares se realiza por diversos tipos de microorganismos, siguiendo diferentes rutas metabólicas, en función del organismo responsable, y obteniendo productos finales diferentes. Los principales microorganismos son los que producen ácido butírico o butanol, básicamente del género *Clostridium*, que convierten la glucosa y algunos aminoácidos en ácido butírico, ácido acético, CO₂ y H₂. La glucosa se convierte en piruvato mediante la ruta Embden-Meyerhof, y el piruvato se desdobla a Acetil-CoA y CO₂ (Figura 5.2) (Madigan y col., 1998).

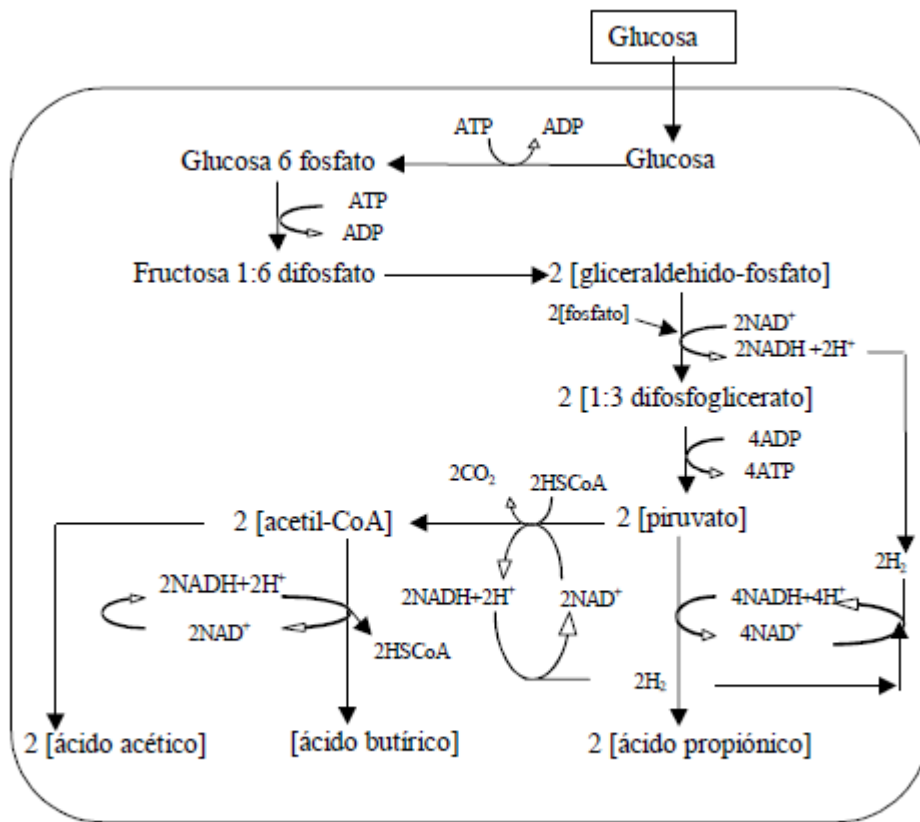


Figura 5.2. Rutas metabólicas de degradación de la glucosa por las bacterias acidogénicas (Mosey, 1993).

Las bacterias ácido-propiónicas, del género *Propionibacterium*, llevan a cabo un proceso distinto, conocido como fermentación ácido-propiónica, en el que se produce la fermentación del ácido láctico, carbohidratos y polihidroalcoholes, produciendo, principalmente, ácido propiónico, succínico, acético y CO_2 .

5.1.2.3 Fermentación de Lípidos.

En el caso de los lípidos, sus productos de la hidrólisis como: glicerol, colina y ácidos grasos de cadena larga, son oxidados anaerómicamente a ácidos grasos volátiles (C_2 a C_5), mediante el proceso denominado β -oxidación (McInerney, 1988). Los ácidos grasos libres son introducidos en la célula a través de la pared celular. Este proceso puede ser desarrollado por un gran número de microorganismos, incluso un número mayor que los organismos capaces de hidrolizar las grasas, dando como principal producto ácido acético.

Este proceso de metabolización es lento, debido a la baja solubilidad de los compuestos lipídicos y, bajo ciertas condiciones, los productos de degradación pueden ser tóxicos para la población acetogénica y metanogénica (Komatsu y col., 1991; Lalman y Bagley, 2002). La reacción de β -oxidación es inhibida por niveles altos de hidrógeno (Novak y Carlson, 1970).

5.1.3 Acetogénesis.

Como se mencionó en la etapa anterior algunos productos de la fermentación pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos como son el H_2 y acetato, otros valeriato, butirato, propionato y algunos aminoácidos, etc., necesitan ser transformados en productos más sencillos, acetato e hidrógeno, a través de las bacterias acetogénicas. Los procesos acetogénicos son energéticamente difíciles, por lo que necesitan ser “ayudados” por los organismos metanogénicos u otros organismos consumidores de hidrógeno (Stams, 1994) y la energía libre de la reacción depende de la presión parcial de hidrógeno del medio. Un tipo especial de microorganismos acetogénicos, son los llamados *homoacetogénicos*, que consumen H_2 y CO_2 , y producen acetato.

Uno de los principales microorganismos son: *Acetobacterium woodii* o *Clostridium aceteticum*. Algunos autores (Hill, 1982) han considerado este proceso en sus modelos, que se forma un 10% del acetato formado por esta vía. El principal inhibidor de la acetogénesis, cuya acumulación provoca la rápida acumulación de los substratos, es el hidrógeno molecular. Otros compuestos pueden inhibir también el correcto desarrollo de las poblaciones acetogénicas, como el propio ácido acético (producto de la acetogénesis), o los ácidos grasos de cadena larga, además de estar muy afectado por el valor de pH (Galbraith y col., 1971; Ahring y Westermann, 1988; Angelidaki y col., 1993; Siegrist y col., 1993; Hyun y col., 1998.).

5.1.4 Metanogénesis.

La metanogénesis es el paso final, donde se lleva a cabo la producción de CH_4 . Este proceso se realiza por los microorganismos metanogénicos, que pueden ser considerados como los más importantes dentro del consorcio de microorganismos anaerobios, ya que son los responsables de la formación de metano y de la eliminación del medio de los productos de los grupos anteriores. Como se mencionó anteriormente las bacterias metanogénicas son las responsables de la formación de metano a partir de sustratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente como: acetato, H_2 , CO_2 , formiato, metanol y algunas metilaminas (Madigan y col., 1998).

La mayoría del metano producido en un digestor anaerobio (cerca del 70%), se genera a través de la vía acetotrófica (Lalmany Bagley, 2001). Además la mayoría de los organismos metanogénicos son capaces de utilizar el H_2 como aceptor de electrones, mientras que sólo dos géneros son capaces de utilizar el acetato (Ferguson y Mah, 1987). A pesar de ello, en ciertos ambientes anaerobios, éste es el principal precursor del metano.

Los dos géneros que tienen especies acetotróficas son *Methanosarcina* y *Methanotherix*, siendo el principal exponente *Methanosarcina barkeri*, que es capaz de crecer en diversos sustratos, entre los que están H_2 y CO_2 , acetato, metanol, metilaminas y CO (Cairó y París, 1988).

Los organismos metanogénicos se clasifican dentro del dominio *Archaea*. Se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos, en función del sustrato principal, dividiéndose en los *hidrogenotróficos*, que consumen hidrógeno y ácido fórmico, y los metilotróficos o *acetoclásticos*, que consumen grupos metilos del acetato, metanol y algunas aminas (Cairó y París, 1988).

Por otro lado la metanogénesis que se obtiene por la ruta del CO_2 y H_2 juega un papel importante, ya que mantiene baja la presión de H_2 sobre algunas bacterias. Algunos autores (Gonçalves, 2009) coinciden que cuando el sustrato es fácilmente hidrolizado, la etapa limitante de la digestión anaerobia suele ser la metanogénesis.

La producción de metano está directamente relacionada con una disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en agua residual por degradación anaerobia. Por lo tanto, el rendimiento de CH₄ puede ser evaluado haciendo un balance de DQO, basado en la DQO eliminada. En condiciones normales, la producción teórica de metano en un reactor anaerobio es de 0.35 m³/Kg de la DQO degradada (Gossett y Belser, 1982).

Tabla 5.2 Producción potencial de biogás con diferentes clases de sustrato (Sousa, 2006).

Componente	Reacción Metanogénica	Biogás (g/L)	CH ₄ (%)
Proteínas	$C_{11}H_{24}O_5N_4 + 14.5H_2O \rightarrow 8.25CH_4 + 3.75CO_2 + 4NH_4^+ + 4HCO_3^-$	0.921	68.8
Carbohidratos	$nC_{16}H_{10}O_5 + nH_2O \rightarrow 3nCH_4 + 3nCO_2$	0.830	50.5
Lípidos	$C_{15}H_{90}O_6 + 24.5H_2O \rightarrow 34.75CH_4 + 15.25CO_2$	1.425	69.5

Diversos compuestos se han descrito como inhibidores del crecimiento de los microorganismos metanogénicos. Entre los más conocidos están el nitrógeno amoniacal, los ácidos grasos de cadena larga, ácidos grasos volátiles, algunos cationes, etc. No todos los grupos de bacterias metanogénicas resultan igualmente inhibidos por los mismos compuestos. La inhibición por amoníaco libre es más fuerte para los metanogénicos acetoclásticos que para los hidrogenotróficos (Hansen y col., 1998).

5.2 Parámetros de Operación y Ambientales.

La digestión anaeróbica ofrece numerosas e importantes ventajas, como la baja producción de lodos, el bajo requerimiento energético, y la posible recuperación de energía entre otros (Chen, 2008). La digestión anaerobia es un proceso complejo influenciado por diversos factores entre los que se encuentran el tipo de inóculo, pH, tiempo de retención hidráulico (TRH), carga orgánica volumétrica (COV), nutrientes, concentración de sustancias tóxicas e inhibidores para la digestión anaerobia entre otros parámetros, los cuales deben ser tomados en consideración y ser controlados para llevar a cabo un proceso óptimo. Estos factores se consideran como los más importantes, por lo cual se abordan a continuación.

5.2.1 Tiempo de Retención Hidráulico (TRH).

Tiempo de retención hidráulico (TRH) es el tiempo en el cual el agua residual permanece en el digestor. Es un parámetro muy importante, que dependerá típicamente del tipo de reactor utilizado, el TRH es igual al volumen del digestor dividido entre el flujo volumétrico diario, y establece la cantidad de tiempo disponible para el crecimiento bacteriano y la subsecuente conversión de la materia orgánica a biogás.

En los sistemas de mezcla completa el tiempo de retención hidráulico coincide con el tiempo de retención celular, es decir de la biomasa, por lo que el tiempo de retención deberá ser suficientemente largo para permitir el desarrollo de la población bacteriana. El tiempo de retención, junto con la velocidad de carga, determinada por el tipo de sustrato, son los principales parámetros de diseño, definiendo el volumen del digestor. La fracción de materia orgánica degradada aumenta al aumentar el TRH, sin embargo la producción volumétrica de metano (producción por unidad de reactor) disminuye, una vez superado el óptimo. Es por tanto necesario determinar para cada tipo de residuo y de digestor el tiempo de retención que optimiza el proceso.

En la mayoría de los sustratos utilizados para la digestión anaerobia se requieren periodos largos de retención para disminuir la cantidad de SV y convertirse a biogás. Entre mayor sea la carga orgánica, mayor será el tiempo de residencia hidráulico para la disminución de los sólidos volátiles (Wilkie y col., 2004).

5.2.2 Carga Orgánica Volumétrica (C.O.V.).

La carga orgánica es la cantidad de materia orgánica, expresada normalmente en unidades de DQO o de sólidos volátiles, por unidad de reactor y unidad de tiempo, siendo directamente dependiente de la concentración del sustrato y del tiempo de retención.

Cuando la concentración de sustrato es muy baja los microorganismos la utilizan básicamente para el mantenimiento de la población existente (metabolismo basal) y en consecuencia, no se

produce generación neta de microorganismos; cuando la concentración de sustrato es muy elevada, la población no es suficiente para asumir la degradación del sustrato, originando periodos de latencia y suponiendo la inhibición del sistema.

Altas cargas orgánicas, en ausencia de inhibidores, proporcionan altas producciones volumétricas de biogás. Parece que la resistencia a ciertos inhibidores puede aumentar con la carga orgánica (Angelidaki y col., 1993). Sin embargo la inestabilidad aumenta también con el aumento de carga, especialmente en el caso de “sobrecargas” puntuales, que conllevan la acumulación de ácidos grasos volátiles (Ahring y col., 1995). La Carga Orgánica Volumétrica un parámetro decisivo para el correcto funcionamiento del reactor la carga orgánica volumétrica se calcula de la siguiente manera:

$$C.O.V. = \frac{C \times Q}{V} \quad (5.1)$$

Donde:

COV = Carga Orgánica Volumétrica $\left(\frac{kgDQO}{m^3.d}\right)$

C = Concentración del influente $\left(\frac{mgDQO}{L}\right)$

Q = Caudal $\left(\frac{m^3}{d}\right)$

V = Volumen del reactor (m^3)

5.2.3 Concentración de sólidos.

La eliminación de sólidos en un agua residual antes de la entrada al reactor es importante y supone el aumento de la superficie disponible y mejora el proceso biológico en dos sentidos: incrementa el rendimiento de la producción de biogás y reduce los tiempos necesarios para la digestión.

Ya que las altas concentraciones de sólidos totales son una limitante en la digestión anaerobia, con un buen control de ellos podemos lograr que un digester anaerobio opere cerca del óptimo con respecto a degradación de la materia orgánica y producción de biogás, por lo tanto es necesario considerar la concentración de sólidos en nuestro efluente. Cuando un agua residual tiene un alto contenido de sólidos se pueden utilizar diferentes pre-tratamientos antes de entrar al reactor anaerobio entre los cuales se encuentran: sedimentadores, cribas, desarenadores, etc. pueden ser diluidos con agua para hacer posible la digestión en un reactor anaerobio, además de facilitar el bombeo hacia el reactor disminuyendo costos y aumentando el tiempo de operación de las mismas.

5.2.4 Temperatura.

De forma general, a altas temperaturas las tasas de reacciones químicas y biológicas son más rápidas que a bajas temperaturas. El proceso anaerobio se produce en la naturaleza en un amplio rango de temperaturas, que van desde 0° a 97°C. La eficiencia del proceso, no obstante, es muy diferente en función de la temperatura del medio. Se habla de tres grandes rangos principales de temperatura, *psicrofilico* por debajo de 25°C (óptima de 15 °C), *mesofilico* entre 25 y 45°C (óptima de 35°C) y *termofilico* entre 45 y 65°C (óptima 55 °C), siendo la tasa máxima específica de crecimiento (μ_{max}) mayor conforme aumenta la temperatura, como se muestra en la Figura 5.3 (Van Lier y col., 1993).

La temperatura más utilizada en la digestión anaerobia es dentro del rango mesofílico, alrededor de 35-37°C, Si bien es cierto, hasta hace algunos años se consideraba que los sistemas de tratamiento anaerobios solo eran eficientes operando a temperaturas elevadas, en un rango mesófilo o termófilo. Con objeto de ahorrar energía, en la última década se han llevado a cabo importantes esfuerzos para extender la aplicabilidad de esta tecnología al rango psicrófilo intentando ser una solución alternativa para las aguas residuales urbanas, área tradicionalmente cubierta por los procesos aerobios.

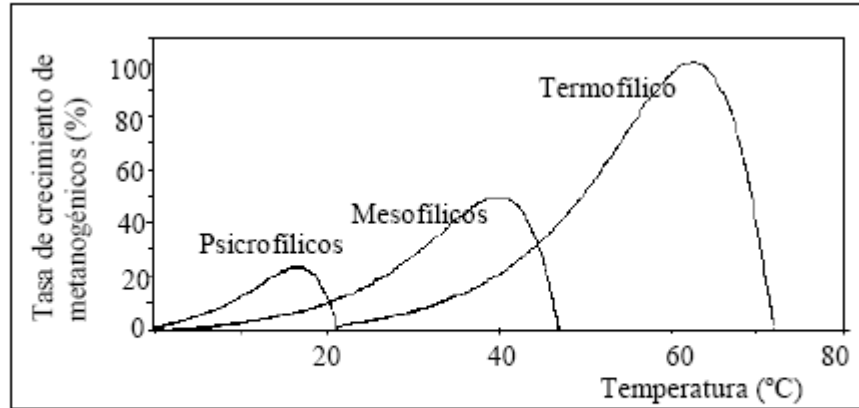


Figura 5.3. Dependencia de la constante de crecimiento de la temperatura (Van Lier y col., 1993)

La generación de metano también se ve afectada en operaciones a baja temperatura (Kashyap y col., 2003). De esta manera, a pesar de que se ha constatado la producción de metano en un amplio rango de temperatura (0 a 97°C), su productividad disminuye notoriamente, puesto que a temperaturas elevadas aumenta la tasa de crecimiento de los microorganismos.

Por otra parte, también se ha establecido que las bacterias son capaces de adaptarse, pudiendo desarrollarse adecuadamente a temperaturas menores a su rango óptimo, pero requiriendo un tiempo de residencia de sólidos de aproximadamente el doble que en condiciones mesófilas (Kashyap y col., 2003; Mahmoud y col., 2004) por lo tanto más bajas temperaturas implican tiempos de retención más largos, y en consecuencia mayores volúmenes de reactor además de que la tasa de hidrólisis también aumenta con la temperatura (Veeken y Hamelers, 1999).

Aunado a todo lo anterior, a temperaturas bajas tiene lugar una menor solubilidad de los compuestos gaseosos, el aumento de la viscosidad de los líquidos y un efecto cinético negativo sobre las reacciones químicas y biológicas que las hace más lentas que en condiciones mesófilas (Lettinga y col., 2001). La afinidad de los microorganismos por sus sustratos también disminuye (Nedwell, 1999).

5.2.5 pH.

Aunque cada fase del proceso de degradación presenta un pH óptimo en particular, dependiendo de la población bacteriana involucrada, en términos generales se opta por operar en el rango neutro de pH aunque permiten cierta oscilación con el fin de asegurar las condiciones adecuadas para el desarrollo de las bacterias metanogénicas, consideradas las más sensibles del proceso. El pH afecta fundamentalmente a la actividad enzimática de los microorganismos (Clark y Speece, 1989).

Para que el proceso se desarrolle de forma satisfactoria, el pH debe estar en torno a la neutralidad, presentando problemas graves si el pH se encuentra por debajo de 6 o por encima de 8.3 (Lay y col., 1997). Sin embargo, el proceso de inhibición parece ser completamente reversible, aunque el tiempo de recuperación depende de la duración de la alteración.

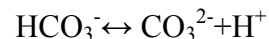
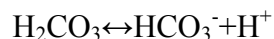
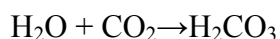
El pH es también una importante variable de diagnóstico de los sistemas anaerobios, pues muchos fenómenos tienen influencia sobre el mismo. Un ejemplo sería las sobrecargas orgánicas, o la presencia de un inhibidor de la etapa metanogénica, que pueden provocar desequilibrios entre la producción y el consumo de ácidos grasos volátiles, produciendo la acumulación de éstos y el consiguiente descenso del pH, ocasionando la acidificación del reactor.

El papel del pH es fundamental en el equilibrio amonio-amoniaco, teniendo por tanto una gran importancia en el proceso general, por ser el amoniaco libre un importante inhibidor de la fase metanogénica (Zeeman y col., 1985). Además influye también en el mecanismo de inhibición de la degradación de propionato por ácido acético, habiéndose descrito una mayor inhibición a pH bajos (Fukuzaki y col., 1990) debido a que, en este caso, el componente tóxico es la forma no ionizada del ácido acético, que aumenta con la acidez del medio.

5.2.6 Alcalinidad.

La alcalinidad es una medida de la capacidad tampón del medio si la acidez volátil aumenta. La alcalinidad debe ser suficiente para contrarrestar este aumento y favorecer la estabilidad del proceso, por lo tanto la alcalinidad ayuda a resistir los cambios en pH causados por la adición de ácidos (Metcalf y col., 2003). Esta capacidad tampón puede ser proporcionada por un amplio rango de sustancias como pueden ser: hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos tales como bicarbonatos de calcio, magnesio, sodio, potasio y amonio. Boratos, silicatos, fosfatos y componentes similares también contribuyen a la alcalinidad siendo por tanto una medida inespecífica.

En condiciones normales de trabajo en el tratamiento anaerobio, los principales compuestos responsables de la alcalinidad son los ácidos grasos volátiles y el bicarbonato. En un reactor anaerobio, un buffer generalmente es un sistema carbonato, en el cual el H_2CO_3 se disocia de acuerdo a las siguientes reacciones:



En la digestión anaerobia en un rango de pH de 6 a 8, el principal equilibrio químico que controla la alcalinidad es el dióxido decarbono-bicarbonato. La relación de alcalinidad, se define como la relación entre la alcalinidad debida a los ácidos grasos volátiles (AGV) y la debida al bicarbonato (AT), y generalmente se clasifica en alcalinidad total (AT), alcalinidad parcial (AP) y alcalinidad intermedia (AI). La alcalinidad total se puede considerar aproximadamente como la suma de alcalinidad debida al bicarbonato y a los ácidos grasos volátiles. La alcalinidad parcial (AP) corresponde a la alcalinidad aportada por el bicarbonato (Jenkins y col., 1983). De esta manera, la alcalinidad intermedia (AI), diferencia entre la alcalinidad total y la parcial, es aproximadamente la alcalinidad debida a los ácidos grasos volátiles.

5.2.7 Nutrientes.

Las aguas residuales pueden describirse en base a su contenido de proteínas, carbohidratos y lípidos, aunque la proporción de estos componentes y sus distintas estructuras, además de características físicas como pH, temperatura o contenido de sales, metales o componentes recalcitrantes, determinarán en mayor o menor medida su degradabilidad.

El proceso anaerobio se caracteriza, frente a los procesos aerobios, por los bajos requerimientos de nutrientes, debido fundamentalmente a los bajos índices de producción de biomasa. A pesar de ello, la biomasa necesita para su desarrollo el suministro de una serie de nutrientes minerales, además de una fuente de carbono y de energía. Los principales nutrientes a considerar son el nitrógeno y el fósforo pues una célula posee una composición promedio de un 12.5% de N y 2% de P. Los valores mínimos necesarios para el correcto crecimiento de los microorganismos se muestran en la Tabla 5.3

Tabla 5.3 Rangos de concentración de nutrientes, necesarios para el correcto crecimiento de las bacterias anaerobias (Henze, 1995).

	g/Kg SSV	g/Kg DQO
Nitrógeno	80-120	55-85
Fósforo	10-25	7-18
Azufre	10-25	7-18
Hierro	5-15	4-11

Además de nitrógeno, fósforo y carbono, la actividad microbiana requiere de la presencia de algunos compuestos en concentraciones traza. Así, los microorganismos necesitan pequeñas cantidades de iones tales como: sodio, potasio, calcio, magnesio, cloruro y sulfato. Asimismo, muchos microorganismos requieren cantidades trazas de hierro, cobre, manganeso, cinc, molibdeno y vanadio para su crecimiento. La mayoría de estos compuestos forman precipitados de baja solubilidad con los sulfuros. Dependiendo de la concentración de elemento, éste puede actuar como nutriente o como tóxico y para ello tiene que estar solubilizado en el medio (Fernández, 2010).

En general el agua residual de la industria del descarte o sebaderos suministra una suficiente concentración de todos los nutrientes, siendo más común el problema por exceso de estos que por ausencia de los mismos.

5.2.8 Tóxicos e inhibidores.

Un tóxico se puede definir como una sustancia que a partir de una cierta concentración inhiben el metabolismo bacteriano, reduciendo la velocidad de reacción. La exposición de los microorganismos anaerobios a algunos tóxicos durante un periodo de tiempo elevado, provoca la aclimatación del cultivo al compuesto tóxico y permite que el sistema sea capaz de alcanzar un funcionamiento estable incluso para concentraciones del tóxico muy superiores a las admitidas normalmente. La aclimatación implica una reorganización de los recursos metabólicos para vencer los obstáculos metabólicos producidos por el substrato tóxico, más que mutación o selección de las poblaciones (Kugelman y Chin, 1971). La temperatura juega un importante papel en el efecto tóxico de determinados compuestos (amonio, sulfuro, ácidos grasos volátiles, etc.). Son muchas las sustancias que pueden resultar inhibitorias del crecimiento de los microorganismos anaerobios.

A continuación se describen brevemente algunos de los principales compuestos tóxicos que comúnmente afectan al proceso anaerobio:

5.2.8.1 Nitrógeno amoniacal.

Durante el proceso anaerobio, el nitrógeno orgánico se hidroliza produciendo formas amoniacales. El amonio es un nutriente importante para el crecimiento microbiano de forma que concentraciones de nitrógeno amoniacal de 200 mg/L resultan beneficiosas para el proceso anaerobio (Sung y Liu, 2001). Por lo tanto la carencia de este puede provocar la nula producción de gas, y no obstante, altos niveles del mismo en el medio inhiben el metabolismo metanogénico (Koster y Lettinga, 1994; Sung y Liu, 2001). Algunos de los factores que controlan la inhibición del amonio son: la concentración, el pH, temperatura, presencia de otros iones (Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y la aclimatación de las bacterias (Chen, 2008). Se ha

comprobado experimentalmente que el efecto inhibitorio por amoníaco aumenta a pH alcalinos. Además del pH, la cantidad de amoníaco libre depende de la concentración en el sustrato de la relación C/N, de la capacidad amortiguadora del medio y de la temperatura de digestión. Obviamente, aquellos residuos que contengan mayores proporciones de proteínas u otros compuestos nitrogenados son los que presentan más problemas de inhibición por amonio.

Los principales microorganismos afectados por altas concentraciones de amonio son los metanogénicos. Un cambio brusco en la concentración de amonio produce un descenso en la velocidad de crecimiento de los organismos metanogénicos, pero no en la tasa de crecimiento de los acidogénicos o acetogénicos (Koster y Lettinga, 1988; Robbins y col., 1989).

5.2.8.2 Ácidos Grasos de Cadena Larga (AGCL).

Altas concentraciones de ácidos grasos de cadena larga pueden inhibir el proceso de digestión anaerobia (Hanaki y col., 1981; Rinzema y col., 1994). Las grasas neutras y los triglicéridos son hidrolizadas rápidamente a ácidos grasos de cadena larga (AGCL). El efecto inhibitorio de los ácidos grasos de cadena larga provoca un aumento de la duración de la fase de adaptación en ensayos en discontinuo (Hanaki y col., 1981).

El efecto inhibitorio de los lípidos está muy relacionado con la adaptación de los microorganismos, y prácticamente condicionados a la existencia de microorganismos acetogénicos que degraden AGCL a medida que se van produciendo por hidrólisis de las grasas (triglicéridos u otras formas), evitando así alcanzar concentraciones tóxicas (Angeldaki y Ahring, 1992, Rinzema y col., 1994).

La toxicidad de los ácidos grasos de cadena larga, en especial del ácido oleico, es mayor en el rango termofílico que en el mesofílico, estando también afectada por el tipo de lodo (granular o floculento) (Hwu y col., 1997). En presencia de calcio el efecto tóxico de los ácidos grasos de cadena larga disminuye debido a la precipitación de las sales cálcicas (Galbraith y col., 1971).

5.2.8.3 Ácidos Grasos Volátiles (AGVs).

La concentración de los ácidos grasos volátiles, productos intermediarios mayoritarios del proceso anaerobio, es uno de los parámetros que más eficazmente pueden indicar la evolución del proceso, por ejemplo en el caso de sobrecargas orgánicas o el caso de la introducción de tóxicos. El aumento de su concentración está relacionado con la disminución en la producción de biogás.

El monitoreo de los ácidos grasos volátiles es un parámetro de los más utilizados en los sistemas de control debido a su rápida respuesta ante las variaciones del sistema. Por lo tanto, un aumento en la concentración de ácidos grasos volátiles en el sistema, siempre significa una desestabilización del proceso y en consecuencia una disminución en la producción de biogás.

La acumulación de ácido propiónico en el reactor, especialmente de la forma noionizada, puede inhibir la acetogénesis a partir del ácido propiónico (Fukuzaki y col., 1990), y la metanogénesisacetoclástica (Barredo y Evison, 1991).

5.2.8.4 Compuestos azufrados.

La reducción de este compuesto es más favorable energéticamente que la producción de metano, así las bacterias sulfato reductoras competirán con las *Archaeametanógenas* por sustratos como H_2 (Hao, 1996), mostrando las sulfato reductoras ventajas termodinámicas y cinéticas sobre *Archaeametanógenas*. El resultado de esta competencia determinará la proporción de ácido sulfhídrico y metano en el biogás producido. Esto es debido a que el sulfato puede metabolizarse a sulfuro, compuesto que inhibe la producción de biogás a concentraciones de 50 mg/L, llegando a una inhibición severa cuando se exceden concentraciones de 150 a 200 mg/L (Karhadkar y col., 1990) resultando ser tóxico a altas concentraciones para muchos grupos bacterianos.

Parece que la forma tóxica es la no ionizada, ya que es la que puede atravesar la membrana celular, por lo que la inhibición se ve favorecida a pH bajos y a bajas temperaturas

(predominio de la forma no ionizada y mayor solubilidad en la fase líquida). Sin embargo, concentraciones más bajas, 23 mg/L en el rango termofílico, pueden producir inhibición del proceso metanogénico si se digiere un material con alto contenido en nitrógeno amoniacal

5.2.8.5 Metales pesados.

Algunos metales tienen un efecto estimulador y pueden actuar como elementos trazas a bajas concentraciones estimulando la actividad de las bacterias. Todos los cationes pueden proporcionar toxicidad a algún nivel de concentración, aumentando la toxicidad con el peso molecular, por lo que los metales pesados son los que provocan mayor toxicidad a menor concentración, (Hayes y Theis, 1978).

El orden de toxicidad de los metales pesados es $Ni > Cu > Cr(IV) \cong Cr(III) > Pb > Zn$ (Hayes y Theis, 1978). Los niveles de inhibición varían mucho en función de varios factores. En primer lugar la toxicidad es menor si la introducción en el reactor es gradual (Tabla 5.4). La presencia de sulfuros también disminuye la inhibición debido a la precipitación de estos con los metales pesados, por lo que resultan menos tóxicos para los microorganismos pudiendo en estos casos llegar a tolerarse elevadas concentraciones de metales pesados (Kugelman y Chin, 1971).

Tabla 5.4 Concentración de inhibición y toxicidad de metales pesados (Hayes y Theis, 1978).

Metal	Alimentación gradual		Alimentación brusca
	Concentración de Inhibición* (mg/L)	Límite de toxicidad (mg/L)	Límite de toxicidad (mg/L)
Cr(III)	130	260	<200
Cr(VI)	110	420	<180
Cu	40	70	<50
Ni	10	30	<30
Cd	-	>20	>10
Pb	340	>340	>250
Zn	400	600	<1700

*Inicio de la disminución de la producción de biogás.

Otros cationes como calcio, sodio, potasio, etc., pueden resultar inhibidores para el proceso anaerobio, a concentraciones altas (Kugelman y Chin, 1971; Omil y col., 1995; Kim y col., 1999). La concentración de inhibición por cationes depende mucho de la presencia de posibles antagonistas, tal y como se muestra en la Tabla 5.5. Un ejemplo sería cuando el potasio es antagonista del sodio, del magnesio y del calcio.

Tabla 5.5 Concentración límite de cationes en sistemas anaerobios (Kugelman y Chin, 1971).

Cación	Alimentación por lote		Alimentación Continua	
	Cación simple (M)	En presencia de antagonicos (M)	Cación simple (M)	En presencia de antagonicos (M)
Sodio	0.2	0.3-0.35	0.3	70.35
Potasio	0.09	0.15-0.2	0.13	0.35
Calcio	0.07	0.125-0.15	0.15	0.2
Magnesio	0.05	0.125	0.065	0.14

5.3 Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket UASB).

Si bien es cierto que la aplicación exitosa del proceso de digestión anaerobia al tratamiento de aguas residuales depende fuertemente de la composición del agua residual, las condiciones de operación (pH, temperatura, TRH, COV etc.), cantidad y actividad de biomasa viable que el sistema puede retener y el grado de contacto entre la biomasa y el agua residual, un factor que también debe ser considerado es la configuración de reactor utilizado (Speece y col., 1997). La digestión anaerobia aplicada en reactores anaerobios de flujo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB), por sus siglas en inglés) es una de las opciones más viables para el tratamiento de gran variedad de aguas residuales. El éxito de este tipo de reactores radica en el establecimiento de una densa cama de lodo, del orden de 30-50 Kg de sólidos suspendidos volátiles (SSV/m³), lo que permite el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica soluble (Cervantes, 2006).

Otra de las ventajas que existen en este tipo de reactores es que se eliminó la necesidad de sedimentadores secundarios, esto debido a las características de operación del reactor UASB ya que determinaron el desarrollo de biomasa auto inmovilizada en forma de gránulos de alta actividad específica y excelente sedimentabilidad, mejorando a su vez el contacto entre la biomasa y el sustrato, aumentando en consecuencia su capacidad de tratamiento.

Aunado a lo anterior este tipo de reactor permite que los microorganismos anaerobios floculen para formar un lecho de lodo de forma granular como se mencionó anteriormente, con buenas características de sedimentabilidad y actividad metanogénica excelente y la subsecuente producción de biogás.

De esta forma, los microorganismos son retenidos dentro del reactor por lo que se puede diferenciar el tiempo de retención de sólidos (TRS) que se refiere al tiempo en que los sólidos suspendidos volátiles o biomasa permanece en el interior del reactor y el tiempo de retención hidráulica (TRH), que se refiere al tiempo que permanece el fluido en el interior del reactor. Con esto se logra tener un tiempo de retención celular mucho mayor que el tiempo de residencia hidráulica y consecuentemente, el reactor puede operar a tiempos de retención hidráulicos relativamente cortos (Visser y col., 1991; Viñas y col., 1994).

El funcionamiento del reactor UASB es el siguiente: el agua residual es alimentada por la parte inferior del reactor en donde se pone en contacto con el lodo granular anaerobio. Ahí se llevan a cabo las cuatro etapas de la digestión anaerobia antes mencionadas, es decir, en el lecho se lleva a cabo la digestión anaerobia. Una vez ocurridas dichas reacciones se produce el biogás, el cual arrastra partículas de lodo, y en la parte superior del reactor UASB se encuentra un separador de fases para lograr aislar el efluente líquido, el biogás y los lodos los cuales sedimentan nuevamente al fondo de este (Figura 5.4).

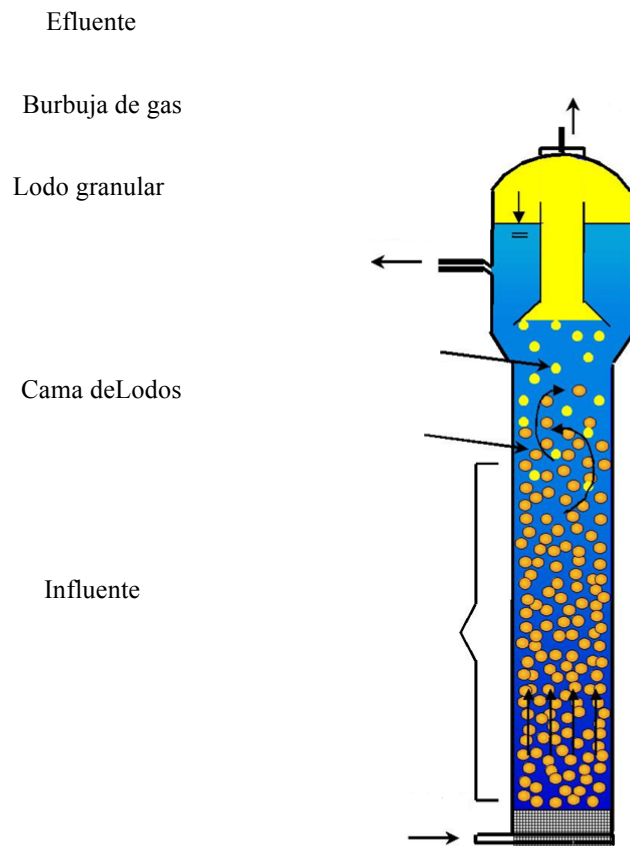


Figura 5.4 Funcionamiento del Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente (UASB).

5.4 Beneficios de la digestión anaerobia.

Este sistema de tratamiento de aguas residuales y productor de energía alterna (biogás) ofrece ventajas significativas sobre otras formas tradicionales de tratamiento de aguas residuales con alta carga orgánica dentro de las que se destacan las siguientes:

1. Se producen menos lodos de biomasa en comparación con las tecnologías de tratamiento aerobio (Ward y col., 2008).
2. Es apropiada para tratamiento de aguas residuales con alta concentración de materia orgánica (Sayed y col., 1988).
3. El lodo producido durante la digestión sirve como fertilizante y puede ser utilizado directamente en plantas o en suelos (Tafdrup, 1995).

4. Eliminación efectiva de patógenos (Sahlstrom, 2003). Especialmente en digestores de múltiples etapas (Kunte y col., 2004).
5. Emisión mínima de olores. (Smet y col., 1999).
6. Aprovechamiento de subproductos como el biogás.

5.5 Lodo granular anaerobio utilizado como inóculo

Los gránulos anaeróbicos son biopelículas particuladas, formadas espontáneamente por auto inmovilización de las bacterias anaerobias en ausencia de un soporte (Letinga, 1995) Estas densas partículas, consisten en una mezcla de microorganismos anaerobios simbióticos que trabajan en conjunto durante la fermentación metanogénica (Maccarty, 2001). Cada gránulo es una unidad funcional comprendiendo todos los diferentes microorganismos necesarios para la degradación de la materia orgánica (Sekiguchi y col., 1998) y estos pueden incluir millones de microorganismos por gramo de biomasa.

El gránulo está formado por varias capas, en donde la capa central esta conformada por las bacterias metanogénicas acetoclásticas y rodeada por una capa de bacterias formadoras o consumidoras de hidrógeno, por último la capa externa está conformada por bacterias que hidrolizan la materia orgánica compleja (MacLeod, 1990). Para el óptimo desarrollo de la digestión anaerobia, el sistema debe de ser selectivo para generar una biomasa con buenas características de sedimentación, principalmente en la forma de conglomerados.

La granulación presenta ventajas tales como (Hulshoff-Pol, 1989):

- 1) Bajo condiciones de mezcla y choque hidráulico el gránulo permanece intacto.
- 2) La agregación bacteriana lleva a poblaciones heterogéneas ordenadas de microorganismos sintróficos en la forma de asociaciones multicelulares bajo condiciones fisiológicas favorables.
- 3) Facilita las interacciones simbióticas entre organismos adyacentes.

- 4) A diferencia de las células libremente suspendidas, el crecimiento dentro del gránulo favorece el aprovechamiento de los nutrientes disponibles en el sustrato.
- 5) La granulación protege las células de los organismos predadores como los ciliados anaerobios.
- 6) Se minimiza la distancia de difusión para la fermentación de productos intermedios, esto es una forma eficiente de aprovechar cada fracción de energía disponible dentro de un sistema complejo de degradación.
- 7) Bajo condiciones donde la composición del sustrato es adversa para el crecimiento celular se crea un microambiente más favorable dentro del agregado, de manera que el metabolismo se pueda llevar a cabo.

El tiempo utilizado para el arranque del lodo será corto si el lodo utilizado como inóculo tiene una alta actividad metanogénica y está adaptado a los sustratos presentes en el agua residual. El arranque de los reactores anaerobios se inicia con la aplicación de cargas orgánicas bajas, las cuales se incrementan cuando la estabilidad del sistema lo permite, lo que se refiere principalmente a contenidos de ácidos grasos volátiles (AGVs) y remoción de materia orgánica.

VI. MATERIALES Y METODOS

En este capítulo se describe la metodología seguida en el desarrollo de la tesis, abarcando lo siguiente: muestreo realizado para caracterización del agua residual del descarte, recolección de muestras para experimentos en reactores UASB a nivel laboratorio, pruebas realizadas al lodo granular anaerobio (inóculo), pruebas del agua residual en semi-continuo en reactores UASB y las principales técnicas aplicadas para el análisis fisicoquímico del agua residual a la salida de los reactores UASB.

6.1 Muestreo de agua residual del descarte.

El agua residual con que se realizaron las pruebas para este trabajo de tesis se obtuvieron de la Procesadora de Descarnes La Viga ubicada en la ciudad de León Guanajuato, donde se procesa diariamente el residuo del descarte para la obtención de sebo como se explicó en el capítulo I. La empresa de descarnes labora diariamente una jornada alrededor de 8 horas, tiene una capacidad para cocer aproximadamente una cantidad de descarte de 7 toneladas por día, la cual nos genera un volumen de 273 m³/día de efluente con alta carga orgánica y grasas. El muestreo y posterior caracterización se realizó para conocer la composición del agua residual, así como los parámetros que sobrepasan actualmente las descargas que solicita el órgano regulador y conocer que tipo de agua se iba a manejar en esta experimentación. De acuerdo al número de horas trabajadas por la empresa, al número de descargas realizadas al alcantarillado de agua residual a lo largo del día de trabajo ya la Norma Oficial Mexicana 002-SEMARNAT-1996 se decidió realizar un muestreo puntual el cual debería ser representativo de las condiciones originales a las cuales el agua residual es descargada.



Figura 6.1 Sitio de toma de muestra de agua residual para ser analizada bajo normas en laboratorio CIDETEQ.

6.1.1 Toma de muestra de las ollas de cocción.

La toma de muestra del agua residual se realizó a la salida del proceso de obtención de grasa y justo antes de la entrada del agua residual al drenaje (Figura 6.1). Una vez colectadas las cantidades necesarias las muestras se mantuvieron a una temperatura por debajo de 4°C, estas se recolectaron en frascos específicos para cada una de las determinaciones a analizar, además cada una de estas muestras se preservó con diferentes reactivos de acuerdo a la norma establecida para el análisis de cada uno de los parámetros que a continuación se presenta (Tabla 6.1).

Tabla 6.1 Determinaciones realizadas al agua residual del descarte y técnicas de análisis aplicadas a cada una de las pruebas (Anexo A-2).

Determinación	Técnica de análisis
Demanda Bioquímica de Oxígeno	NMX-AA-028-SCFI-2001
Demanda Química de Oxígeno	NMX-AA-030-SCFI-2001
Gasas y Aceites	NMX-AA-005-SCFI-2000
Sólidos Sedimentables	NMX-AA-004-SCFI-2000
S. Suspendidos Totales	NMX-AA-034-SCFI-2001
Arsénico	NMX-AA-051-SCFI-2001
Cadmio	NMX-AA-051-SCFI-2001
Cobre	NMX-AA-051-SCFI-2001
Cromo	NMX-AA-051-SCFI-2001
Níquel	NMX-AA-051-SCFI-2001
Plomo	NMX-AA-051-SCFI-2001
Zinc	NMX-AA-051-SCFI-2001
Mercurio	NMX-AA-051-SCFI-2001
Cianuros	NMX-AA-058-SCFI-2001

6.2 Recolección de muestra y almacenamiento para el tratamiento del agua residual en el reactor UASB.

La recolección del agua residual se lleva a cabo en garrafas de 20 litros de capacidad, las cuales eran previamente enjuagadas con agua residual de descarte para impregnar las paredes

de esta con las características generales del agua y así evitar interferencias o diluciones al momento de almacenarla. Una vez recolectada la cantidad requerida de agua se almacenó en un cuarto frío a 4°C para inactivar los microorganismos presentes en el agua residual y así evitar la degradación de la misma, evitando la adición de químicos para simular las características originales de esta, y también para no afectar a las bacterias anaerobias que se encuentran dentro del reactor UASB.

6.3 Tratamiento preliminar y acondicionamiento del agua de descarte.

Para lograr un correcto funcionamiento y operación del reactor anaerobio UASB en esta investigación, fue necesario acondicionar el agua residual con varios tratamientos preliminares antes de alimentarla a dichos reactores. El agua residual se homogeneizó agitando e invirtiendo las garrafas varias veces.

6.3.1 Cribado.

Después de la homogenización, el efluente se hizo pasar por un tamiz de malla número 16 o 1.19 mm de abertura, con el fin de eliminar la mayor cantidad de sólidos grandes, pedazos de carne y la mayor cantidad de pelo posible para facilitar el bombeo del agua residual hacia el reactor y así evitar taponamientos y obstrucciones de las bombas peristálticas (Masterflex L/s) Figura 6.2

6.3.2 Sedimentación.

Después del cribado el agua residual era depositada en conos Imhoff de 1 litro, con el fin de sedimentar arenas y sólidos sedimentables, para evitar también problemas en el bombeo del efluente. Además, como se mencionó en la sección 5.2.3, con la eliminación de la mayoría de los sólidos se aumenta la superficie de contacto entre las bacterias y el sustrato, maximizando la producción de biogás. Cabe mencionar que de 1 litro de agua residual cruda de descarte se obtiene en promedio 600 mL de agua y 400 mL de sedimento aproximadamente (Figura 6.2).



a) b)



c) d) e)

Figura 6.2 *Tratamientos preliminares de agua residual de descarte a) Homogenizado y Cribado del influente, b) Colocación en conos imhoff, c) Separación de sólidos en cono imhoff (sedimentación), d) Mezclado de dilución (agua de descarte y agua domestica tratada) ajuste de pH, e) Obtención de lodo granular anaerobio maduro de la planta de tratamiento aguas residuales.*

6.3.3 Dilución de agua residual.

Uno de los principales inhibidores de la digestión anaerobia, o causas por la que el sistema se colapsa, son las altas cargas orgánicas que se alimentan al reactor. La puesta en marcha de un reactor anaerobio, generalmente, requiere la adición inicial de los microorganismos necesarios para llevar a cabo el proceso. La alimentación inicial del sustrato se suele realizar a una baja carga orgánica volumétrica para asegurar el desarrollo estable de la biomasa del digestor. La adaptación del inóculo dependerá de las características del mismo, del sustrato, de la presencia

de compuestos tóxicos, del tamaño y configuración del reactor y de las condiciones de operación (temperatura, TRH, COV etc.) como se vio en el Capítulo 5.

Debido a esto la inestabilidad del sistema anaerobio se puede producir por la variación de los factores antes mencionados. El riesgo de sobrecargas orgánicas es una amenaza que siempre está presente en los reactores anaerobios y especialmente en la fase de puesta en marcha. Por lo tanto una consecuencia de las sobrecargas sería la acidificación del reactor que puede llegar a ser irreversible. Debido a las anteriores consideraciones y a alta carga orgánica que caracteriza a este tipo de aguas residuales y con el objeto de mejorar el funcionamiento y la degradación de la materia orgánica en el agua residual del descarte, se realizaron pruebas de una mezcla o dilución en régimen desemi-continuo de agua residual de descarte y agua residual doméstica tratada.

La proporción en la cual se trabajó fue 1:7, es decir una parte de agua residual de descarte y 6 partes de agua residual doméstica tratada, esto se hizo con el fin de alcanzar una concentración orgánica volumétrica en promedio de 25 KgDQO/m³ a la entrada del sistema de tratamiento anaerobio.

6.3.4 Ajuste de pH y mezclado de la dilución.

Para alcanzar una correcta homogenización de la mezcla de agua residual doméstica tratada y agua residual del descarte se utilizaron parrillas de agitación y agitadores magnéticos. El tiempo de mezcla de los dos efluentes fue aproximadamente de 1 hora. Al mismo tiempo se ajustó el pH con ácido sulfúrico concentrado, con la finalidad de diluir lo menos posible con ácido la mezcla de agua residual, esto se debe a que la naturaleza del efluente del descarte es altamente alcalino, el ajuste de pH se realizó con la finalidad de mantenerlo lo más neutro posible para un mejor funcionamiento de sistema anaerobio (Figura 6.2).

6.4 Caracterización del influente: mezcla de agua residual.

La caracterización antes de la entrada al reactor UASB tiene como objetivo un mejor control sobre la homogenización de la mezcla del agua residual, además de mantener lo más estandarizada posible la alimentación del sustrato hacia el reactor anaerobio. Para esto se utilizaron diferentes técnicas fisicoquímicas (Tabla 6.2) las cuales se realizaron de acuerdo a Standard Methods (APHA, 1995). Las técnicas se detallan en la sección de anexos. Algunos de los análisis se realizaron justo después de los pre-tratamientos antes mencionados como: DQO_t, DQO_s, determinación de sólidos y pH, y para dar seguimiento a los reactores anaerobios se realizaron las pruebas antes mencionadas más la adición de algunas otras como: alcalinidad total, parcial, ácidos grasos volátiles, grasas y aceites.

Tabla 6.2 *Técnicas fisicoquímicas utilizadas para la caracterización de influente y efluente.*

Técnica	Referencia
Demanda Química de Oxígeno	NMX-AA-030-SCFI-2001
Determinación del Potencial de Hidrógeno	
Alcalinidad Total	APHA (1995)
Alcalinidad Parcial	APHA (1995)
Ácidos Grasos Volátiles	Jenkins y col., (1983)
Sólidos (ST, SV, SST, SSV)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Determinación de Nitrógeno Amoniacal	Manual del equipo HACH DRU/4000
Grasas y Aceites	NMX-AA-005-SCFI-2000

6.5 Inóculo.

El inóculo utilizado en esta investigación fue un lodo granular anaerobio maduro de la planta de tratamiento de aguas residuales del rancho ganadero Guadalupe del Municipio del Marqués, Querétaro (Figura 6.2). Este lodo anaerobio fue caracterizado en trabajos previos a esta tesis (Flores, 2008), en el cual se evaluaron diferentes parámetros. Uno de los principales es la actividad metanogénica específica, la cual se emplea para evaluar la capacidad de un efluente o lodo para generar metano. Este lodo presenta una actividad metanogénica alta, alrededor de 1.32 g DQO/g SSV*d. Este es un parámetro decisivo para trabajar con

esteinóculo debido a que representa un gran potencial de producción de metano (CH_4), además de contar con una gran concentración de SSV (62.4 g/L).

6.6 Proceso de Digestión Anaerobia de dos Reactores UASB en Serie.

Se diseñaron y construyeron 2 reactores anaerobios de flujo ascendente a escala laboratorio en acrílico transparente con un volumen útil de 7 L. Dichos reactores se trabajaron en régimen semi-continuo. Ambos reactores son cilíndricos, cuentan con una entrada de influente por la parte inferior además de una salida de efluente y otra de biogás en la parte superior del reactor. Los reactores son enchaquetados, y se hizo circular agua caliente con el fin de mantener controlada la temperatura dentro del reactor a $35\text{-}37^\circ\text{C}$, que corresponde a un rango mesofílico (Figura 6.3). Como se explicó anteriormente, los reactores se alimentan por la parte inferior, el agua residual entra en contacto con la cama de lodos, donde se lleva a cabo la degradación de la materia orgánica y producción de biogás. La salida tanto del agua tratada como del biogás se realiza por la parte superior del reactor. La agitación de los reactores se llevó a cabo mediante la recirculación del biogás producido dentro del mismo reactor.

Los reactores se mantuvieron bajo diferentes condiciones de operación, tales como temperatura, carga orgánica volumétrica tiempo de retención hidráulica. Estas condiciones se especifican para cada uno en las siguientes secciones.

6.6.1 Operación del Reactor Anaerobio 1.

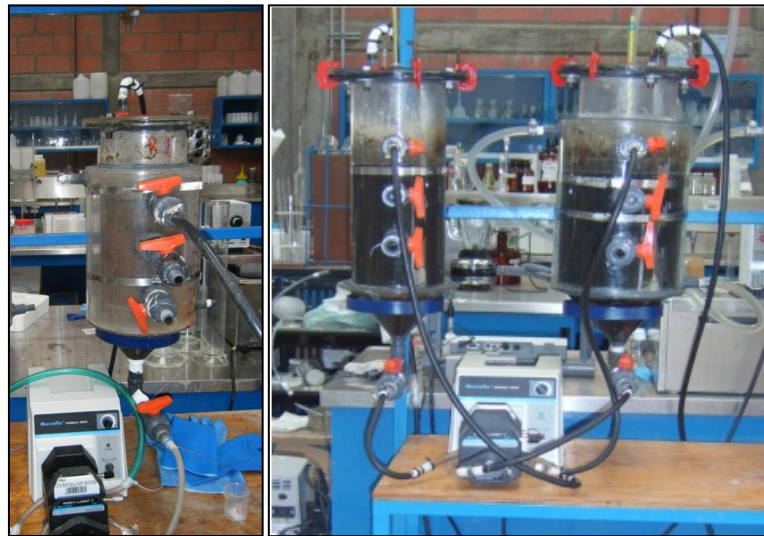
Una vez acondicionada el agua residual con el tratamiento preliminar y determinadas las condiciones de operación tales como la adecuada carga orgánica volumétrica y el tiempo de retención hidráulico, se procedió a alimentar el reactor anaerobio en régimen semi-continuo.

Se inoculó el reactor con 2 L de lodo granular anaerobio con una actividad metanogénica específica (AME) de 1.32 g DQO/ g SSV*d y una concentración de SSV de 62.4 g/L (Flores, 2008). Se manejaron tiempos de retención hidráulicos de 24 horas y el reactor se trabajó a temperatura controlada de 35°C (Figura 6.3).

Los parámetros evaluados fueron DQO_s, DQO_t, alcalinidad parcial y total, AGVs, relación α , nitrógeno amoniacal sólidos (SV, ST, SSV y SST), grasas y aceites conforme a Standard Methods además de las normas oficiales mexicanas que rigen también cada una de las pruebas, la medición del biogás se realizó mediante el desplazamiento volumétrico de una columna de agua. El reactor se operó de acuerdo a las condiciones que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6.3 Condiciones de operación del reactor 1.

Condiciones de entrada	Reactor 1
Volumen	7 L
Flujo	7.164 L/d
T.R.H.	24 h
C.O.V.	25 Kg /m ³ d
pH	7-8
Temperatura	35°C



a)

b)

Figura 6.3 a) Tratamiento de agua residual en Primer Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente b) Reactores UASB conectados en serie para tratamiento de agua residual en diferentes condiciones de operación.

6.6.2 Operación de 2 reactores anaerobios de flujo ascendente conectados en serie.

La segunda etapa de esta investigación consistió en el acoplamiento de un segundo reactor UASB en serie. En este sistema, el efluente del primer reactor servía como alimentación para el segundo (Figura 6.3). Cabe mencionar que en el primer reactor se llevaban a cabo las 4 etapas de la digestión anaerobia y para el segundo reactor conectado en serie el objetivo es volver a realizar nuevamente las 4 etapas de la digestión anaerobia.

Debido a la alta carga orgánica de este efluente, un reactor anaerobio no fue suficiente para reducirla a niveles satisfactorios. Con la finalidad de reducir aún más la carga orgánica existente en el efluente del primer reactor, el acoplamiento del segundo reactor se llevó a cabo también utilizando un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB), el cual fue construido del mismo material que el primero y las dimensiones de este son similares también al primero, pero las condiciones de operación a las cuales se manejó este segundo reactor se variaron de acuerdo a la evolución o comportamiento de este en cuanto a la degradación de la materia orgánica. La inoculación se realizó con el mismo lodo granular anaerobio maduro que se utilizó para el primer reactor con las mismas características de AME y SSV, es decir 1.32 g DQO/g SSV*d y 62.4 g/L respectivamente. Se realizaron tres corridas experimentales a con dicho sistema, y las condiciones de operación del segundo reactor se detallan en la Tabla 6.4

Tabla 6.4 Condiciones de operación del reactor en serie.

Parámetro	Condiciones del segundo reactor en serie		
Volumen	7 L	7 L	7 L
Flujo	7.164 L/d	3.582 L/d	3.582 L/d
T.R.H.	24 h	48 h	48 h
C.O.V.	12.926	6.43	6.43
	Kg DQO/m ³ d	Kg DQO/m ³ d	Kg DQO/m ³ d
pH	8	8	8
Temperatura	Ambiente	Ambiente	35°C

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.