



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA

TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES
DE PERFORACIONES DE POZOS PETROLEROS EN
CODIGESTIÓN CON DIFERENTES SUSTRATOS.

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA
EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERIA
AMBIENTAL

PRESENTA

IBQ. OSCAR JOEL VARGAS HERNÁNDEZ.



SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO. MÉXICO AGOSTO DE 2012.



Dr. Juan Manríquez Rocha
Subdirector de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado del alumno OSCAR JOEL VARGAS HERNÁNDEZ, una vez leída y revisada la Tesis **“TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES DE PERFORACIONES DE POZOS PETROLEROS EN CODIGESTION CON DIFERENTES SUSTRATOS”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 15 del mes de Agosto del año dos mil Doce.

Dr. Juan Gabriel García Maldonado
Presidente

Dra. Maricarmen Espinoza Bouchot
Secretario

Dr. Juan Manríquez Rocha
Vocal

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez
Vocal

Dr. Adrián Rodríguez García
Vocal



El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Tecnología Ambiental en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, bajo la asesoría del Dr. Adrián Rodríguez García.

Agradecimientos.

*“Es de importancia para quien desee
alcanzar una certeza en su investigación,
el saber dudar a tiempo”*

Aristóteles

Esta tesis, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré y muchas de las cuales han sido un soporte muy fuerte en momentos de angustia y desesperación.

Dedico el trabajo de tesis a Dios por permitirme llegar a esta instancia y poder lograr este objetivo tan importante en mi vida.

A la memoria de mi madre Ma. Carmen Hernández García (†) y a mi padre José Rodrigo Vargas Rocha, gracias a su apoyo, confianza, amor y sacrificio hicieron posible este logro.

A mis hermanos Rodrigo, Lucy, Juan y Carmela por su apoyo, hicieron que el camino fuera mucho más fácil.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización del proyecto.

Al Dr. Adrián Rodríguez García quien me brindo su confianza para la realización del proyecto, su asesoría y paciencia a lo largo del proyecto, quien sin su trabajo y colaboración este proyecto no se hubiera llevado a cabo y sobre todo por su amistad.

A la Maestra Leticia Montoya Herrera por su paciencia, asesoría, consejos, brindarme el tiempo para la revisión del trabajo y ser parte de mi comité tutorial a lo largo del proyecto.

Al Maestro Jesús Cárdenas Mijangos por su asesoría, consejos brindados y ser parte de mi comité tutorial a lo largo del proyecto.

A los sinodales: Dr. Juan Gabriel García Maldonado, Dra. Maricarmen Espinoza Bouchot, Dr. Juan Manríquez Rocha y Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez, por sus comentarios, correcciones, asesoría y tiempo brindado en la revisión de la tesis.

A la Dra. Julieta y Alejandro Tamayo por los consejos y la ayuda brindada en los momentos difíciles en mi estancia en el Posgrado.

Agradecimientos.

A Alberto, Fernando, Irma, Raúl, Elisa, Ivonne, Luis, Julio, Areli, Miriam, Tania, Altair por su valiosa amistad y por esos momentos alegres que pasamos a lo largo de la maestría.

A todos Ustedes Gracias

“Siendo humildes comprenderemos que aún tenemos mucho por mejorar, mucho que aprender y que podemos ocuparnos en la tarea de crecer”

Índice General.

	Página
Índice	
Índice general	i
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	ix
Lista de abreviaturas y símbolos	xi
Resumen	xii
Abstract	xiv
I. Antecedentes	1
II. Definición del proyecto.	6
III. Justificación.	8
IV. Objetivos e hipótesis.	10
V. Fundamentación.	12
5.1 Proceso de la digestión anaerobia.	12
5.2 Bioquímica de la digestión anaerobia.	12
5.3 Etapas de la digestión anaerobia.	12
5.3.1 Etapa hidrolítica.	12
5.3.2 Etapa fermentativa o acidogénica.	15
5.3.2.1 Fermentación de carbohidratos solubles.	17
5.3.2.2 Fermentación de aminoácidos.	18
5.3.2.3 Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena larga.	19
5.3.3 Etapa acetogénica.	20
5.3.4 Etapa metanogénica.	21
5.4 Productos finales de la digestión anaerobia.	24
5.4.1 Biogás.	24
5.4.2 Efluente.	24

5.5 Variables de operación en el proceso de digestión anaerobia.	25
5.5.1 Parámetros ambientales.	25
5.5.1.1 Temperatura.	25
5.5.1.2 pH y alcalinidad.	28
5.5.1.3 Contenido de nutrientes.	30
5.5.1.4 Compuestos tóxicos e inhibidores.	32
5.5.1.5 Nitrógeno amoniacal.	32
5.5.1.6 Hidrógeno.	34
5.5.1.7 Ácidos grasos volátiles.	34
5.5.1.8 Ácidos grasos de cadena larga.	35
5.5.1.9 Compuestos azufrados en los sistemas anaerobios.	36
5.5.1.10 Metales pesados y cationes.	36
5.5.2 Parámetros de control.	37
5.5.2.1 Tiempo de retención hidráulico (TRH).	37
5.5.2.2 Velocidad de carga orgánica (VCO).	38
5.5.2.3 Agitación.	39
5.6 Tipos de reactores anaerobios.	40
5.6.1 Reactor de mezcla completa.	41
5.6.2 Reactor de filtro anaerobio.	41
5.6.3 Reactor de lecho Fluidizado.	42
5.6.4 Reactor UASB.	42
5.7 Codigestión de residuos orgánicos.	44
5.8 Biodegradabilidad anaerobia de agua residual con residuos aceitosos industriales.	46
IV. Materiales y métodos.	49
6.1 Inóculo.	50
6.2 Determinación de la actividad metanogénica específica (AME).	51
6.3 Origen y caracterización del agua residual.	52
6.4 Pruebas de biodegradabilidad.	52
6.5 Pruebas de codigestión en régimen por lote.	54

6.5.1 Recolección, acondicionamiento y preparación de los cosustratos empleados.	54
6.5.1.1 Residuos de frutas y vegetales.	54
6.5.1.2 Residuos de rastro y café.	55
6.5.2 Selección del cosustrato.	56
6.6 Arranque del reactor UASB.	58
6.6.1 Inoculación del reactor utilizando como sustrato agua residual proveniente del proceso de perforación de pozos petroleros.	59
6.6.2 Estabilización del reactor UASB.	60
6.6.3 Monitoreo del reactor UASB.	61
6.7 Pruebas de codigestión en el reactor UASB.	62
6.7.1 Reactor UASB en codigestión con residuos de frutas y vegetales.	62
6.7.2 Inoculación del reactor en codigestión.	62
6.7.3 Estabilización del reactor en codigestión.	63
6.7.4 Estabilización del reactor en codigestión.	63
6.7.5 Evaluación del reactor en codigestión.	64
6.8 Técnicas analíticas.	64
6.8.1 Determinación de pH.	65
6.8.2 Temperatura.	65
6.8.3 Demanda química de oxígeno.	66
6.8.4 Sólidos totales y sólidos volátiles.	67
6.8.5 Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles.	68
6.8.6 Alcalinidad total y parcial.	68
6.8.7 Ácidos Grasos Volátiles.	69
6.8.8 Grasas y Aceites.	69
6.8.9 Nitrógeno Amoniacal.	70
VII. Resultados y discusión.	73
7.1 Caracterización del agua residual proveniente de perforaciones de pozos petroleros.	73
7.2 Caracterización de Inóculo.	74

7.3 Ensayos de biodegradabilidad en régimen por lote.	75
7.3.1 Degradación de la materia orgánica.	75
7.3.2 Evolución de la producción de biogás.	77
7.4 Ensayos de viabilidad de codigestión en régimen por lote.	78
7.4.1 Ensayo 1: Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de café.	78
7.4.1.2 Evolución del pH.	79
7.4.1.3 Evolución de la producción de biogás.	80
7.4.2 Ensayo 2: Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de frutas y vegetales.	81
7.4.2.1 Evolución del pH.	82
7.4.2.3 Evolución de la producción de biogás.	83
7.4.3 Ensayo 3: Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de rastro (hígado).	84
7.4.3.1 Evolución del pH.	86
7.4.3.2 Evolución de la producción de biogás.	87
7.5 Reactor UASB.	88
7.5.1 Inoculación y estabilización del reactor utilizando como sustrato agua residual proveniente de pozos petroleros.	88
7.6 Monitoreo del reactor UASB.	89
7.6.1 Evaluación de la Demanda Química de Oxígeno.	89
7.6.1.2 Producción de biogás en el reactor anaerobio UASB.	92
7.6.1.3 Comportamiento de sólidos totales y volátiles.	93
7.6.1.4 Comportamiento de pH y Alcalinidad.	95
7.6.1.5 Relación de alcalinidades (α).	97
7.6.1.6 Evolución de los ácidos grasos volátiles (AGV).	98
7.6.1.7 Evolución del Nitrógeno amoniacal.	99
7.7 Pruebas de codigestión en reactor UASB.	101
7.7.1 Inoculación y estabilización del reactor utilizando como cosustrato residuos de frutas y vegetales.	101
7.7.2 Monitoreo del reactor UASB.	102

7.7.2.1 Evaluación de la Demanda Química de Oxígeno.	102
7.7.2.2 Producción de biogás en el reactor anaerobio UASB.	104
7.7.2.3 Comportamiento de sólidos totales y volátiles.	105
7.7.2.4 Comportamiento de pH y Alcalinidad.	106
7.7.2.5 Evolución de los ácidos grasos volátiles (AGV).	108
7.7.2.6 Relación de alcalinidades (α).	109
7.7.2.7 Evolución del Nitrógeno amoniacal.	110
7.8 Comparación de los sistemas de digestión anaerobia de los reactores UASB en codigestión y en ausencia de ella.	111
7.9 Propuesta de tren de tratamiento para agua residual proveniente de perforaciones de pozos petroleros.	112
VIII. Conclusiones.	115
IX. Perspectivas.	121
X. Referencias bibliográficas.	124
XI. Anexos.	140
Anexo A. Técnicas analíticas.	140

Índice de Figuras.

		Página
Figura 5.1	Esquema de reacciones de la digestión anaerobia de materiales poliméricos.	13
Figura 5.2	Simplificación de las rutas metabólicas de degradación de la glucosa por las bacterias acidogénicas.	18
Figura 5.3	Efecto de la temperatura en la digestión anaerobia.	26
Figura 5.4	Representación de un reactor UASB.	43
Figura 6.1	Esquema de la metodología experimental realizada durante la investigación.	49
Figura 6.2	Reactor anaerobio UASB de la planta de tratamiento.	50
Figura 6.3	a) Pruebas de biodegradabilidad en incubadora con agitación y temperatura controlada.	53
	b) Cuantificación de metano por desplazamiento de solución de NaOH al 3%.	53
Figura 6.4	a) Obtención de los residuos de frutas y vegetales	54
	b) Muestra de residuos seleccionada en el desarrollo de las diferentes pruebas.	54
Figura 6.5	a) Trituración de la materia prima.	55
	b) Molienda de los residuos de frutas y vegetales.	55
Figura 6.6	a) Muestra de residuos de café.	56
	b) Maceración de los residuos de café para su reducción de tamaño de partícula.	56
	c) Residuos de hígado molido preparado para las pruebas de codigestión anaerobia.	56
Figura 6.7	Dimensiones del reactor UASB.	59
Figura 6.8	a) fotografía del reactor UASB.	61
	b) representación esquemática del reactor UASB.	61
Figura 7.1	Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) y valores de porcentajes de remoción en el sistema.	76

Figura 7.2	Producción de biogás acumulado correspondiente a los ensayos de biodegradabilidad anaerobia.	77
Figura 7.3	Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) en el sistema de codigestión utilizando residuos de café como cosustrato.	78
Figura 7.4	Comportamiento del pH en el sistema de codigestión utilizando residuos de café como cosustrato.	79
Figura 7.5	Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) en el sistema de codigestión utilizando residuos de frutas y vegetales como cosustrato.	82
Figura 7.6	Comportamiento del pH en el sistema de codigestión utilizando residuos de frutas y vegetales como cosustrato.	83
Figura 7.7	Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) en el sistema de codigestión utilizando residuos de rastro como cosustrato.	85
Figura 7.8	Comportamiento del pH en el sistema de codigestión utilizando residuos de rastro (hígado) como cosustrato.	86
Figura 7.9	Evolución del pH durante la inoculación del reactor en las pruebas de biodegradación en reactor UASB.	89
Figura 7.10	Comportamiento de la DQO en el influente y efluente en las pruebas de biodegradación en reactor UASB.	90
Figura 7.11	Evolución del porcentaje de remoción de DQO en el reactor UASB.	91
Figura 7.12	Evolución de la producción volumétrica de biogás acumulado en el reactor UASB.	93
Figura 7.13	Evolución de Sólidos Totales en el influente y efluente del reactor UASB.	93
Figura 7.14	Evolución de Sólidos Volátiles en el influente y efluente del reactor UASB.	94
Figura 7.15	Evolución del pH del efluente del reactor UASB.	96
Figura 7.16	Evolución de los valores de alcalinidad total y parcial en el	96

	reactor UASB en el sistema	
Figura 7.17	Relación de alcalinidad respecto al tiempo de operación del reactor.	97
Figura 7.18	Evolución de la concentración de AGV en el efluente del reactor	99
Figura 7.19	Comportamiento de nitrógeno amoniacal en el efluente durante el periodo de operación del reactor UASB.	100
Figura 7.20	Evolución del pH durante la inoculación del reactor en las pruebas de codigestión en reactor UASB.	101
Figura 7.21	Comportamiento de la DQO en el influente y efluente en las pruebas de codigestión en reactor UASB.	102
Figura 7.22	Evolución de la producción volumétrica de biogás acumulado en el reactor UASB en codigestión con residuos de frutas y vegetales.	104
Figura 7.23	Evolución de Sólidos Totales en el influente y efluente en pruebas de codigestión del reactor UASB.	105
Figura 7.24	Evolución de Sólidos Volátiles en el influente y efluente en prueba de codigestión del reactor UASB.	106
Figura 7.25	Evolución del pH del efluente en pruebas de codigestión de reactor UASB.	107
Figura 7.26	Evolución de los valores de alcalinidad total y parcial en el reactor UASB en pruebas de codigestión.	107
Figura 7.27	Evolución de la concentración de AGV en el efluente del reactor en pruebas de codigestión de reactor UASB.	108
Figura 7.28	Relación de alcalinidad respecto al tiempo de operación del reactor UASB en pruebas de codigestión.	109
Figura 7.29	Comportamiento de nitrógeno amoniacal en el efluente durante el periodo de operación del reactor UASB en pruebas de codigestión.	110
Figura A.1	Curva de calibración de DQO.	142

Índice de Tablas.

		Página
Tabla 5.1	Bacterias sintróficas acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno.	20
Tabla 5.2	Géneros de bacterias que participan en la metanogénesis.	22
Tabla 5.3	Componentes del biogás en función del sustrato utilizado	25
Tabla 5.4	Relación de C:N:P de la concentración de nutrientes de sustratos biodegradables.	31
Tabla 5.5	Concentración de inhibición y toxicidad de metales pesados	37
Tabla 6.1	Características del Lodo granular de la planta de tratamiento, utilizado como inóculo.	51
Tabla 6.2	Características de las mezclas de residuos de frutas y vegetales (RFV), hígado (RH) y café.	56
Tabla 6.3	Experimentos realizados en pruebas de codigestión.	57
Tabla 6.4	Condiciones de operación del reactor UASB.	60
Tabla 6.5	Condiciones de operación del reactor UASB en codigestión con residuos de frutas y vegetales.	63
Tabla 7.1	Resultados de la caracterización físico-química del agua residual de perforaciones de pozos petroleros.	73
Tabla 7.2	Caracterización del inóculo.	75
Tabla 7.3	Concentraciones de NH ₃ -N, volumen de biogás acumulado, concentraciones y porcentajes de remoción de DQO al inicio y final de los ensayos en codigestión con residuos de café.	80
Tabla 7.4	Concentraciones de NH ₃ -N, volumen de biogás acumulado, concentraciones y porcentajes de remoción de DQO al inicio y final de los ensayos en codigestión con residuos de frutas y vegetales.	84
Tabla 7.5	Concentraciones de NH ₃ -N, volumen de biogás acumulado, concentraciones y porcentajes de remoción de DQO al inicio y final de los ensayos en codigestión con residuos de rastro.	87

Tabla 7.6	Porcentajes de remoción de ST y SV registrados en el ensayo.	95
Tabla 7.7	Comparación de los sistemas en codigestión y sin codigestión.	111
Tabla A.1	Diluciones para determinar la curva estándar de la DQO.	142

Lista de abreviaturas y símbolos.

AGCL	Ácidos grasos de cadena larga
AGV	Ácidos grasos volátiles
AME	Actividad metanogénica específica
AI	Alcalinidad intermedia
AP	Alcalinidad parcial
AT	Alcalinidad total
COV	Carga orgánica volumétrica
C:N:P	Relación Carbono Nitrógeno Fosforo
DQOs	Demanda química de oxígeno soluble
DQO_T	Demanda química de oxígeno total
IVL	Índice volumétrico de lodos
pH	Potencial de hidrógeno
PTAR	Planta de tratamiento de agua residual.
Q	Caudal
RC	Residuos de café
RFV	Residuos de frutas y vegetales
RH	Residuos de hígado
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
ST	Sólidos totales
SV	Sólidos volátiles
TRH	Tiempo de retención hidráulica
TRS	Tiempo de retención de sólidos
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket (reactor anaerobio de flujo ascendente)
V	Volumen del reactor
$\mu_{\text{máx}}$	Velocidad máxima de crecimiento

Resumen.

En este trabajo de investigación se realizaron tres etapas de estudio técnico, la primera de ellas consistió en determinar la biodegradabilidad anaerobia del agua residual de perforaciones de pozos petroleros en función de remoción de DQO, y la producción de biogás. Durante esta etapa se comprobó experimentalmente que el tipo de agua residual es biodegradable obteniendo un porcentaje de remoción de 44 %. Los experimentos fueron realizados en botellas serológicas de 60 mL en régimen por lote en condiciones mesofílicas.

En la segunda parte del experimento se implementó una serie de experimentos de mezcla de cosustratos (residuos de frutas y vegetales; residuos de carne de rastro y residuos de café). La finalidad del uso de codigestión fue probar si con la adición de cosustratos se podría obtener mayor porcentaje de remoción de la materia orgánica, así como mayor producción de biogás. Durante esta fase, las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones que las llevadas a cabo en la biodegradabilidad del agua residual (35 °C y 150 rpm). En los ensayos con residuo de frutas y vegetales como cosustrato, se obtuvo un porcentaje de remoción de DQO de 73 %, mayor al obtenido con los residuos de café en los que se alcanzó un porcentaje de remoción de 42 % y a los residuos de rastro en los cuales no se registraron porcentajes de remoción favorables. Debido a los resultados adquiridos, los residuos de frutas y vegetales se perfilaron como el mejor cosustrato en las pruebas de codigestión utilizados en este estudio.

Finalmente, basados en los mejores resultados de los experimentos obtenidos en la codigestión, se llevó la tercera etapa correspondiente al escalamiento a nivel reactor UASB. Se compararon las tecnologías de digestión utilizando codigestión con residuos de frutas y vegetales y sin codigestión, en función de parámetros de ST, SV, pH, AGV's, NH₃-N y DQO y la producción de biogás obtenido. Los reactores en ambos ensayos tenían un volumen útil de 7 L y se evaluaron en un periodo de 120 días. Los reactores trabajaron a una temperatura controlada de 35 °C.

En los dos reactores empleados a nivel laboratorio se obtuvieron rendimientos de eliminación de ST, SV y DQO que permiten mostrar una perfecta estabilización de los lodos. La producción de biogás fue mayor en el reactor en codigestión. Con respecto a la remoción de materia orgánica, también el digestor en codigestión consiguió un mayor porcentaje, 63 % DQO. Los resultados obtenidos muestran que este tipo de efluentes pueden tratarse mediante el proceso de digestión anaerobia mostrando una alternativa para su tratamiento de los procesos convencionales como los procesos físico-químicos.

Abstract

This research consisted in three stages of technical study, the first of which was to determine the anaerobic biodegradability of wastewater from oil drilling in terms of COD removal and biogas production. During this stage it was found experimentally that the type of waste water is biodegradable obtaining a removal rate of 44%. The experiments were performed in 60 mL serological bottles in batch system under mesophilic conditions.

In the second part of the work a series of experiments with a cosubstrates mixture (fruit and vegetable waste, residues of coffee and meat residues) was implemented. The purpose of using codigestion was to test whether the addition of co-substrates could obtain higher percentage removal of organic matter as well as increased the production of biogas. During this phase, the tests were performed under the same conditions as those carried out on the biodegradability of the waste water (35 ° C and 150 rpm). It was obtained a COD removal rate of 73% in tests with fruit and vegetable waste as cosubstrate, higher than that obtained with coffee residue, where the removal percentage reached 42% and waste residue which were not favorable removal percentages. According to the results acquired, the best results were obtained using codigestion with waste fruit and vegetable as cosubstrate.

Finally, based on the best results obtained in experiments with codigestion, the third step consisting on the UASB reactor level scaling was performed. Experiments using technologies using codigestion with fruit and vegetable waste and without codigestion were compared, depending on parameters TS, VS, pH, VFA, COD, NH₃-N and the amount of biogas obtained. In both cases, the reactors had a useful volume of 7 L and they were evaluated in a period of 120 days. The reactors worked at a controlled temperature of 35 ° C.

In the two reactors at laboratory scale, the rate of eliminating of TS, VS and COD was used to demonstrate a perfect stabilization of the sludge. The biogas production was higher in the reactor in codigestion. Regarding the removal of organic matter, the experiment in codigestion showed also a higher percentage, 63% COD. The results show that this type of

effluent can be treated by anaerobic digestion process, representing an alternative to conventional treatment processes such as physical and chemical processes.

ANTECEDENTES

1. Antecedentes.

El agua dulce es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente, que, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante décadas, grandes cantidades de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias (Alda y Barcelo, 2002). El deterioro de los ecosistemas acuáticos, aéreos y terrestres, se encuentra íntimamente relacionado con el crecimiento industrial y con las prácticas ambientales inadecuadas durante la distribución, almacenamiento y disposición de desechos contaminantes de cualquier tipo.

La actividad industrial no solo significa la producción o transformación de materiales sino también transporte, almacenamiento y disposición de grandes cantidades de residuos peligrosos al día, lo que también significa más riesgos ambientales y a la salud humana. Ejemplo de ello, es la contaminación petrolera, en México, es una de las más importantes dentro de la economía del país, siendo las actividades de perforación, almacenamiento y transporte de hidrocarburos, así como su refinación y procesamiento las que involucran un riesgo inherente de impacto ambiental, provocando contaminación en cuerpos de agua.

En las diferentes actividades de las industrias petrolera y petroquímica, existen un gran número de fuentes de contaminación del agua, por la descarga de aguas residuales a los cuerpos receptores cercanos a las instalaciones de refinación y de petroquímica. Otras fuentes de contaminación del agua que deben considerarse, son las generadas durante las actividades de perforación de pozos, extracción de petróleo crudo, transporte del mismo a las refinerías y por último las relativas al transporte de los productos de refinación a plantas petroquímicas y al consumidor final.

Realizar la perforación de un pozo petrolero implica contaminar tanto el agua como el suelo, el agua es contaminada al agregarle algunos químicos para preparar los lodos de

perforación. Estos fluidos una vez que cumplen su ciclo dentro del pozo regresan con material excavado también contaminado, y la idea es que en la superficie se efectúen procesos para volver el agua contaminada a su estado natural lo mayor posible o en condiciones adecuadas para su uso. Actualmente, se están estableciendo procesos para su tratamiento; sin embargo, antes de la última década, no se ha llevado un tratamiento correspondiente a este problema. Así, se estima que existe en la actualidad un número importante de cuerpos de agua contaminados en México. Esto ha hecho necesaria la oferta de nuevos procesos para el tratamiento, incluyendo a los tratamientos biológicos, que permitan reducir los altos costos de los procesos actualmente desarrollados, mismos que pueden tener oportunidad de ser empleados para tratar los residuos generados actualmente.

El proceso de perforación se realiza mediante el uso de barrenas rotatorias empleando un fluido circulante (lodo de perforación) que tiene funciones de: movimiento de los recortes, enfriamiento y lubricación de la tubería y barrena, la protección del agujero sellando y previniendo la pérdida del fluido, el control de las presiones superficiales, así como la aplicación de presión al yacimiento. La composición de los fluidos de perforación puede variar de acuerdo a los requerimientos de la perforación (Zamudio e Islas, 2000). Existen tres tipos de fluidos de perforación utilizados actualmente por Petróleos Mexicanos: a) emulsiones base agua, b) emulsiones base aceite (emulsión inversa) y c) emulsiones base aceite sintético, de éstos, el más empleado en México es la emulsión base aceite.

Existen varias descargas de petroquímicas y refinerías, muchas de éstas tienen sistemas antiguos de tratamiento de aguas residuales de tipo API (American Petroleum Institute) que separan las fracciones más densas y menos densas del agua por gravedad. Generalmente no son adecuados para controlar la cantidad de aceite que pasa en el flujo, resultando la contaminación de áreas aledañas a estas descargas (comúnmente a canales, ríos o lagunas). Estas aguas regularmente contienen sales (de los yacimientos de petróleo) en adición a los hidrocarburos, lo que puede afectar adversamente a los cuerpos de agua.

La necesidad de recuperar sitios contaminados ha permitido el desarrollo de diferentes técnicas de remediación de tipo físico, químico y biológico. Los métodos biológicos son

efectivos para la eliminación de hidrocarburos del suelo y acuíferos, son económicas y amigables con el ambiente (Loehr, 1992; Saval, 1998).

Se han obtenido resultados favorables para la biodegradabilidad anaerobia de residuos aceitosos, consiguiendo una degradación de carbón orgánico total de 20-40 %, utilizando un reactor anaerobio en escala laboratorio en régimen discontinuo y condiciones termofílicas, concluyendo que es un tipo de residuo no fácilmente biodegradable (Sales y col., 2006). Noyola y col., (1990) reportan trabajos de degradación de agua residual de la industria petroquímica utilizando un reactor UASB, obteniendo una remoción de DQO de 43 %, concluyendo que el proceso anaerobio puede ser una tecnología viable para este tipo de residuos.

Con base en lo anterior, este trabajo se enfocó a determinar el efecto de la digestión anaerobia para la degradación de materia orgánica de agua residual proveniente de perforaciones de pozos petroleros; utilizando un sistema de reactor UASB y en codigestión con diferentes sustratos. Esta propuesta contribuyó aportando conocimiento sobre la biodegradabilidad de la materia orgánica, así como en la producción de biogás para este tipo de agua residual y considerar al proceso biológico como una alternativa.

DEFINICIÓN DEL PROYECTO

2. Definición del proyecto.

Este estudio pretende contribuir a reducir la problemática a la contaminación provocada por las aguas residuales provenientes de la perforación de pozos petroleros, mediante el tratamiento por digestión anaerobia en codigestión con diferentes sustratos, en el cual se propone evaluar la viabilidad de biodegradabilidad de este tipo de efluentes y proponer mediante la digestión anaerobia que es posible el tratamiento de este tipo de vertidos, y puede representar una opción además de los procesos físico-químicos comúnmente empleados para su tratamiento.

JUSTIFICACIÓN

3. Justificación.

La contaminación del agua ha venido en aumento como resultado de varias actividades entre las que se encuentran la perforación, explotación, refinación, distribución y almacenamiento de petróleo crudo y sus derivados. En la actividad petrolera, el manejo diario de petróleo, en algunos casos conlleva a la contaminación del agua cuando tanques de reserva, oleoductos y diversas instalaciones sufren pérdidas por fallas o descuidos humanos estos líquidos por el relieve de la topografía migran hacia cursos de agua, suelo, subsuelo, y hacia aguas subterráneas.

La contaminación de aguas por perforaciones de petróleo, tiene un efecto sobre sus propiedades. La determinación cuantitativa de los compuestos de origen del petróleo es muy importante en aguas naturales y residuales, por la disminución en el contenido de oxígeno en el agua, de la misma manera disminuye la tensión superficial, afectando a los ecosistemas y afectando a la salud humana.

Debido a esta problemática, varios investigadores y grandes compañías se han dado a la tarea de llevar a cabo procedimientos para el tratamiento de agua contaminada. El uso de procesos biológicos ha recibido especial atención, por ser de bajo costo y ambientalmente amigable, comparado con los procedimientos químicos y físicos.

Este trabajo tiene como objetivo evaluar la biodegradación de la materia orgánica el agua residual de perforaciones de pozos petroleros mediante la digestión anaerobia y represente una alternativa viable además de los procesos fisicoquímicos empleados comúnmente para este tipo de efluentes.

OBJETIVO GENERAL, ESPECÍFICOS E HIPÓTESIS

4.1 Objetivo general.

Determinar la eficiencia del proceso de digestión anaerobia en el tratamiento de aguas residuales provenientes del proceso de perforación de pozos petroleros.

4.2 Objetivos específicos.

- Determinar la biodegradabilidad por vía anaerobia del agua residual del proceso de perforaciones de pozos petroleros en proceso por lote.
- Determinar la eficiencia de degradación del agua residual utilizando el método de digestión anaerobia en codigestión con diferentes sustratos agroindustriales.
- Comparación de la eficiencia del proceso anaerobio utilizando codigestión y en ausencia de ella.
- Proponer el tren de tratamiento para la degradación de este tipo de efluentes.

4.3 Hipótesis.

El proceso de digestión anaerobia es una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la perforación de pozos petroleros mediante la digestión anaerobia.

La codigestión influirá de manera positiva en la depuración de un efluente producto del proceso de perforación de pozos petroleros.

MARCO TEÓRICO

5. Fundamentación.

5.1 Proceso de la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia es un proceso biológico complejo en el cual un grupo de microorganismos degradan la materia orgánica en ausencia de oxígeno molecular (O_2). Como resultado de este proceso biológico, la materia orgánica es convertida en biogás formado principalmente en una mezcla de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y gases trazas (Demirer y Alkaya, 2011).

5.2 Bioquímica de la digestión anaerobia.

Varias reacciones y microorganismos están implicados en el proceso de la digestión anaerobia para llevar a cabo las transformaciones (Zeeman, 2005). Está caracterizada por la existencia de cuatro fases diferenciadas cada una de ellas en el proceso de degradación del sustrato (Pavlostathis y Giraldo-Gomez, 1991). Los microorganismos que intervienen principalmente en el proceso se clasifican en bacterias hidrolíticas, fermentativas, acetogénicas y metanogénicas (Zhu y col., 2011). La Figura 5.1 representa un esquema global de las transformaciones bioquímicas que se suscitan en el proceso de digestión anaerobia: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Gujer y Zehnder, 1983; Vavilin y col., 2008).

5.3 Etapas de la digestión anaerobia.

5.3.1 Etapa hidrolítica.

Un paso importante del proceso de biodegradación anaerobia es la hidrólisis de la materia orgánica compleja (Sanders y Angelidaki, 2004). 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 sustratos orgánicos complejos (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). La hidrólisis de estas partículas orgánicas es llevada a cabo por enzimas extracelulares excretadas por las bacterias fermentativas, y es la etapa

limitante de velocidad si el sustrato se encuentra en forma de partículas (Veecken y Hamelers, 1999). Sin embargo, la degradación anaerobia de residuos carentes en celulosa está limitada por metanogénesis y no por la hidrólisis (Hamdi y col., 2009).

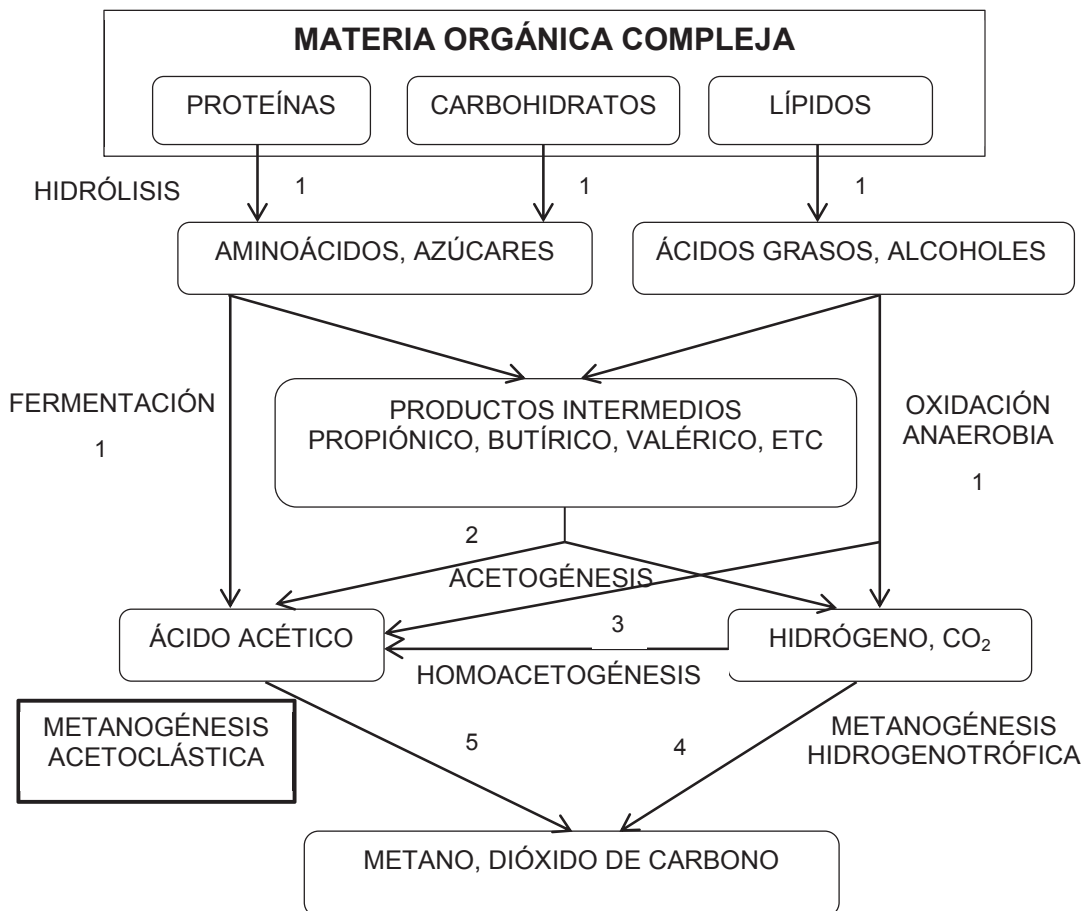


Figura 5.1. Esquema de reacciones de la digestión anaerobia de materiales poliméricos. Los números indican la población bacteriana responsable del proceso: 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5: bacterias metanogénicas acetoclásticas. (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

Cualquier sustrato orgánico biodegradable está compuesto por tres tipos de macromoléculas: carbohidratos, proteínas y lípidos. En la etapa de hidrólisis las bacterias fermentativas convierten las macromoléculas procedentes de la etapa de desintegración en moléculas solubles: los polímeros complejos como los carbohidratos son hidrolizados a

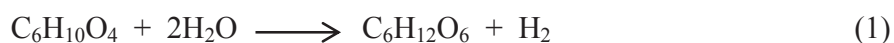
monómeros tales como azúcares y alcoholes, las proteínas a péptidos o aminoácidos y los lípidos a ácidos grasos de cadena larga (Sanders y Angelidaki, 2004). Los polisacáridos al ser hidrolizados producen azúcares más simples mediante la acción de las celulasas, pectinasas y amilasas, según sea la glucosa, pectina o almidón el polímero que este disponible para la hidrolización (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

El grado de hidrólisis está en función de varios factores como temperatura, pH, concentración de biomasa hidrolítica, tipo de materia orgánica particulada (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991), composición y del tamaño de partícula del sustrato (Hills y Nakano, 1984), y la alta concentración de productos intermediarios ya que pueden inhibir el proceso (Hans y col., 1994; Veeken y Sergey, 2000).

Uno de los principales componentes de la materia orgánica, son los materiales lignocelulósicos, compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa. La lignina es un compuesto altamente difícil en la degradación anaerobia, afectando a la biodegradabilidad de la celulosa, de la hemicelulosa y de otros polímeros, convirtiéndose su degradación en el proceso limitante de la velocidad de la hidrólisis y por tanto, de la degradación anaerobia de determinados sustratos (Sleat y Mah, 1987; Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991; Veeken y Hamelers, 1999). Los principales productos de la hidrólisis de la celulosa son celobiasa y glucosa, mientras que la hemicelulosa produce pentosas, hexosas y ácidos urónicos (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

Las proteasas son las encargadas del proceso de hidrolización de las proteínas, para producir proteasas, peptonas, péptidos de cadena corta y aminoácidos. En su mayor parte la principal actividad proteolítica la presentan los grupos bacterianos de los géneros *Clostridium*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium* y *Staphylococcus*. Por otra parte la degradación de lípidos en ambientes anaerobios consiste en la ruptura inicial de las grasas por parte de un grupo de enzimas hidrolíticas denominadas lipasas, las cuales degradan los lípidos a formas de menor complejidad como las moléculas de glicerol, ácidos grasos de cadena larga y galactosas (McInerney, 1988; Cendales, 2011).

La reacción de hidrólisis se analiza tomando como base un azúcar simple, en este caso la glucosa se puede representar por la siguiente reacción:



Las bacterias hidrolíticas son consideradas las responsables de la transformación de monómeros que estarán disponibles para el siguiente grupo de bacterias. La hidrólisis es catalizada por las enzimas excretadas de las bacterias, tales como celulasa, proteasa y lipasa. Si la materia base es compleja, la fase hidrolítica es relativamente lenta. Los carbohidratos por ejemplo, se utilizan para ser convertidos más rápidamente vía la hidrólisis a los azúcares simples y para ser fermentados posteriormente hasta Ácidos Grasos Volátiles (AGV's) (Mata-Alvarez y col., 2003).

5.3.2 Etapa fermentativa o acidogénica.

La fermentación es definida como una etapa crucial en la digestión anaerobia, en la cual se producen gran cantidad de ácidos, y el material orgánico soluble proveniente de la hidrólisis es transformado a productos intermediarios más simples (Balagurusamy y col., 2011). La acidogénesis es la etapa en la cual las moléculas orgánicas solubles son catabolizadas por varios grupos de microorganismos generando compuestos tales como ácido acético, ácido fórmico, hidrógeno y dióxido de carbono, que pueden ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas. De acuerdo a la ruta metabólica utilizada durante la fermentación también se pueden generar compuestos orgánicos más reducidos como ácido láctico, etanol, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico entre otros, los cuales deben ser oxidados por las bacterias acetogénicas en una etapa posterior antes de que puedan ser aprovechados por los microorganismos metanogénicos (Stams, 1994). Las concentraciones específicas de los productos formados en esta etapa varían con el tipo de bacterias y las condiciones de cultivo, tales como temperatura y pH (Ostrem, 2004).

Una de las principales características de esta etapa, es la producción de hidrógeno (H_2), debido a que parte de los electrones generados y que no son transferidos a bases de

piridinas, son dispuestos vía reducción de protones, formando éste hidrógeno molecular. La disminución del pH en el sistema, es otra característica de la fermentación, y ésta se debe a la acumulación de los ácidos orgánicos (Balagurusamy y col., 2011).

Las proporciones entre los productos de la fermentación varían en función del consumo de H₂ por parte de las bacterias que utilizan hidrógeno. Cuando el H₂ es eliminado de forma eficiente las bacterias fermentativas no producen compuestos reducidos como el etanol, favoreciendo la producción de H₂ y la liberación de energía en forma de ATP (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). La actividad de algunas bacterias fermentativas y acetogénicas depende de la concentración de H₂, siendo posible sólo a valores muy bajos de presión parcial de H₂. La eliminación continua de H₂ mediante oxidación por CO₂ (bacterias metanogénicas hidrogenotróficas) estimula la acción de las bacterias fermentativas, al eliminar un producto de la reacción (Boone y Xun, 1987).

Las bacterias acidogénicas comúnmente encontradas en reactores incluyen especies de *Butyrivibrio*, *Propionibacterium*, *Clostridium spp*, *Bacteroides*, *Ruminococos*, *Bifidobacterium spp*, *Lactobacillus*, *Streptococos* y *Enterobacterias*. Aunque la especie dominante en la digestión anaerobia son bacterias, se han reportado pequeñas poblaciones de protozoos, hongos y levaduras (Toerien y Hattingh, 1969). Las bacterias anaerobias y facultativas son las principales que llevan a cabo la fermentación de los sustratos hidrolizados.

El rendimiento global del sistema de digestión anaeróbica se ve afectada por la concentración y la proporción de distintos ácidos grasos volátiles formados en la etapa acidogénica debido a que el ácido acético y butírico son los precursores preferidos para la producción de metano (Hwang y col., 2001). Estas reacciones se muestran a continuación utilizando glucosa como sustrato.



Un máximo teórico de 4 moles de hidrógeno se obtiene a partir de ácido acético y 2 moles de hidrógeno a partir de ácido butírico. Las ecuaciones 2 y 3 muestran la conversión de glucosa durante la acidogénesis de ácido acético y butírico (Nath y Das, 2004).

5.3.2.1 Fermentación de carbohidratos solubles.

La ruta de degradación de la glucosa en los sistemas anaerobios proporciona como principales productos ácidos grasos volátiles, hidrógeno y dióxido de carbono. La estequiometría que se propone para este proceso varía en relación de la fuente consultada (McCarty, 1971).

La principal ruta metabólica para la degradación de la glucosa es la ruta de Embden-Meyerhof (Figura 5.2), en la cual la glucosa es transformada en fructosa-6-fosfato; después de dos pasos de fosforilación y uno de isomerización este producto se desdobra en dos azúcares fosforilados diferentes. A partir de este punto en el que se forman dos moléculas de 3-fosfogliceraldehído, este compuesto es sometido a un proceso de oxidación-reducción para formar ácido pirúvico e hidrógeno; posteriormente el hidrógeno producido se une a la coenzima que acarrea electrones [NAD^+] (Nicotinamida-Adenina Dinucleótido), formando dos moles de NADH y dos moles de ATP por cada mol de glucosa. La forma oxidada de la coenzima acarreadora de electrones (NAD^+) oxida al ácido pirúvico a un ácido de cadena más corta por la vía de formación del acetyl-CoA, produciendo dióxido de carbono (McCarty, 1971; Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991; Cendales, 2011).

La glucosa se convierte en piruvato mediante la ruta Embden-Meyerhof, y el piruvato se desdobra a Acetyl-CoA y CO_2 (Madigan y col., 2004). El Acetyl-CoA se reduce en los productos de fermentación empleando como transportador de electrones el NADH derivado de las reacciones glucolíticas de la ruta Embden-Meyerhof (Metzler, 1981). Las proporciones de los diversos productos se modifican por la duración y las condiciones de la fermentación, siendo el butírico y el acético los productos mayoritarios si el pH se mantiene alcalino (Madigan y col., 2004).

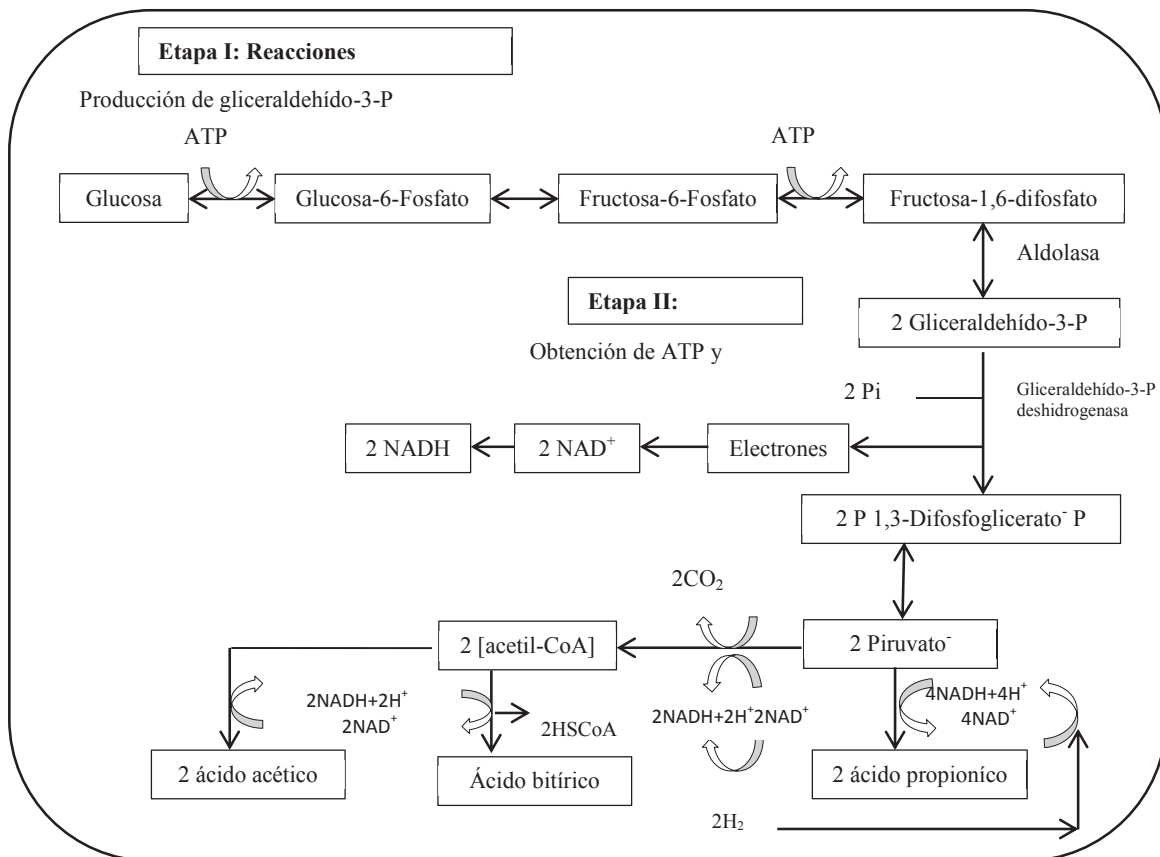


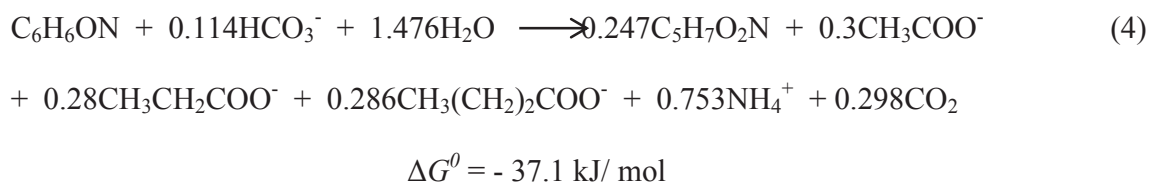
Figura 5.2. Simplificación de las rutas metabólicas de degradación de la glucosa por las bacterias acidogénicas (Mosey, 1993; Madigan y col., 2004).

La reacción global de la glucólisis está influenciada por la presión parcial de hidrógeno, ya que a bajas presiones 1 mol de glucosa genera 2 moles de ácido acético, 2 moles de dióxido de carbono, 4 moles de hidrógeno y 4 moles de ATP, mientras que cuando la presión parcial de hidrógeno es alta cada mol de glucosa da lugar a un mol de ácido acético, 1 mol de ácido propiónico, 1 mol de dióxido de carbono, 1 mol de hidrógeno y 3 moles de ATP.

5.3.2.2 Fermentación de aminoácidos.

Dentro de los principales productos de la fermentación de los aminoácidos y otros compuestos nitrogenados se encuentran los ácidos grasos de cadena corta, ácido succínico, ácido aminovalérico e hidrógeno. Se considera que la fermentación de aminoácidos es un proceso que se desarrolla rápidamente y por ende no limita la velocidad de degradación de

los compuestos protéicos (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). La estequiometría varía mucho en función de la fuente consultada, siendo además diferente para cada aminoácido. La estequiometría propuesta por McCarty, 1974, y adaptada por Pavlostathis y col., (1991), considerando las diferentes fracciones para respiración y síntesis de biomasa, se expresa de la siguiente manera:



Normalmente se obtienen como productos el amoníaco (NH_3), dióxido de carbono y un ácido carboxílico con un átomo de carbono menos que el aminoácido oxidado. Igualmente en función del aminoácido procedente, se generan los ácidos n-butírico, isobutírico, isovalérico, caprónico, ácido sulfhídrico, metilmercaptano, entre otros. Algunos de los microorganismos pertenecientes al género *Clostridium* son capaces de fermentar los aminoácidos (Cendales, 2011). 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).

5.3.2.3 Oxidación anaerobia de ácidos grasos de cadena larga.

La ruta principal de degradación de ácidos grasos de cadena larga (AGCL) es la β -oxidación. 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. La β -oxidación de AGCL es una reacción endotérmica, lo que unido a la linealidad de la ruta metabólica, hace que el proceso sea muy dependiente de la acción simbiótica de los microorganismos consumidores de hidrógeno para que se pueda producir (Hanaki y col., 1981).

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

5.3.3 Etapa acetogénica.

En esta etapa se realiza la conversión bioquímica de los productos de la acidogénesis mediante dos mecanismos de reacción: la acetogénesis acetoclastica y la homoacetogénesis hidrogenotrófica (Schink, 1994). Mediante el primer mecanismo algunos metabolitos como valerato, butirato y propionato, son transformados en acetato e hidrógeno para que puedan ser aprovechados posteriormente por los microorganismos metanogénicos, llevado a cabo por las bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno, también conocidas como OHPA por sus siglas en inglés (obligate hydrogenproducing acetogens) (Tabla 5.1). (Schink, 1994; Monroy, 1998).

Tabla 5.1. Bacterias sintróficas acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno (OHPA) (Monroy, 1998).

Bacterias	Sustrato
<i>Syntrophomonas wolfei</i> .	Butirato.
<i>Syntrophomonas sapovorans</i> .	Oleato.
<i>Syntrophomonas wolinii</i> .	Propionato.
<i>Syntrophomonas buswellii</i> .	Benzoato.
<i>Syntrophus aciditrophicus</i> .	Benzoato y AGV.

En la reacción de homoacetogénesis hidrogenotrófica, implica la síntesis del acetato a través del consumo de hidrógeno y dióxido de carbono. Las bacterias sulfato reductoras fermentativas tienen la capacidad de formar acetato a partir de lactato y etanol (Schink, 1994). Las principales bacterias exponentes son *Acetobacterium woodii* o *Clostridium*

aceticum. Este tipo de bacterias son capaces de crecer heterotróficamente en azúcares, al contrario que los metanogénicos, siendo más parecidos a los fermentativos que a los metanogénicos, a pesar de utilizar los mismos sustratos (Madigan y col., 2004).

Termodinámicamente, la degradación de los AGV en acetato, es posible solamente a presiones parciales de hidrógeno muy bajas. Por tanto, es necesaria una sincronización muy estrecha entre las bacterias acetogénicas y las bacterias capaces de consumir el hidrógeno generado (Robles, 2005).

La transición del sustrato del material orgánico a los ácidos orgánicos en etapa ácida causa que el pH disminuya. Esto es benéfico para las bacterias acidogénicas y acetogénicas que prefieren un ambiente levemente ácido, (pH de 4.5 a 5.5) y son menos sensibles a los cambios en la corriente entrante de la alimentación, pero es negativo para las bacterias implicadas en la etapa siguiente de metanogénesis (Ostrem, 2004). El principal inhibidor de la acetogénesis, cuya acumulación provoca la rápida acumulación de los sustratos, es el hidrógeno molecular (Fukuzaki y col., 1990).

5.3.4 Etapa metanogénica.

La metanogénesis es el último paso del proceso de degradación anaerobia de la materia orgánica. En esta etapa, la mayor parte de la energía química contenida en el sustrato es convertida en metano (CH_4) a partir de un limitado número de compuestos (acético, H_2/CO_2 , metanol y ácido fórmico) que actúan como sustrato para los microorganismos metanogénicos (*Archeas*) (Mata-Álvarez y col., 1992; Madigan y col., 2004). Las arqueobacterias metanogénicas, a nivel de sustrato consumen un pequeño número de compuestos (acetato, CO_2 , H_2 , metanol y formiato), por tal motivo se dividen en dos grupos: *acetoclásticos* e *hidrogenotróficos* (Tabla 5.2), pertenecen al dominio de las *Archaea* y se encuentran distribuidas en seis géneros (Monroy, 1998). Morfológicamente, pueden ser bacilos cortos y largos, cocos de varias ordenaciones celulares, células en forma de placas y metanógenos filamentosos, existiendo tanto Gram positivos como Gram negativos (Madigan y col., 2004).

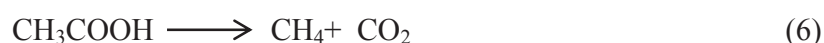
Tabla 5.2 Géneros de bacterias que participan en la metanogénesis (Monroy, 1998).

Género	Sustrato
Acetoclastas	
<i>Methanosarcina</i>	Acetato, metanol, H ₂
<i>Methanosaeta</i>	Acetato.
Hidrogenotrófas	
<i>Methanobacterium</i>	H ₂ /CO ₂
<i>Methanobrevibacter</i>	H ₂ /CO ₂
<i>Methanospirillum</i>	H ₂ /CO ₂
<i>Methanogenium</i>	H ₂ /CO ₂

El metabolismo de las bacterias metanogénicas es particular ya que posee coenzimas especiales que sólo se encuentra en este tipo de bacterias, siendo la coenzima M, la que participa en el paso final de la formación de metano (Thauer, 1998). Existe una compleja relación entre las bacterias metanogénicas y las no metanogénicas. Por oxidación del H₂, las bacterias metanogénicas mantienen la concentración de este compuesto en un nivel lo suficientemente bajo como para que crezcan y se desarrollen las bacterias no metanogénicas, que en otras condiciones no podrían coexistir. Esta interacción entre productores de H₂ y especies oxidantes del mismo, posibilita los mecanismos necesarios para que aquellos sustratos no metabolizables por los cultivos de bacterias anteriores, siendo asimilados por cultivos mixtos en ambientes anaerobios. Por consiguiente, la bioconversión es más completa ya que las bacterias metanogénicas pueden acceder a sus sustratos partiendo de sustancias complejas tales como proteínas y carbohidratos entre algunos otros (Collet y col., 2004).

Se considera que aproximadamente el 70 % del metano generado durante el proceso de digestión anaerobia es producto de la metabolización del acetato por parte de los microorganismos de los géneros acetotróficos como la *Methanosarcina*, *Metanosaeta* o

Metanotrix, siendo el principal exponente de estas el grupo *Metanosarcina Barkeri* (Ferguson y Mah, 1987). Dos terceras partes de la metanogénesis se derivan de la conversión del acetato (Ecuación 5 y 6) o de la fermentación de un alcohol, (Ecuación 7) y la otra tercera parte es el resultado de la reducción de CO₂, H₂ (Ecuación 8).



La metanogénesis es muy sensible a los cambios de pH y prefiere un ambiente neutro a ligeramente alcalino. Si se permite que el pH baje de 6.5, las bacterias metanogénicas tendrán pocas posibilidades de desarrollarse. La metanogénesis es la que controla el proceso de digestión anaerobia porque las bacterias metanogénicas tienen una tasa de crecimiento mucho más lenta que las bacterias en la acidogénesis. Por lo tanto, la cinética del proceso entero se puede describir por la cinética de metanogénesis (Cornwell y Davis, 1998). Esta fase de la digestión anaeróbica es fundamentalmente para conseguir la eliminación de materia orgánica, ya que los productos finales no contribuyen a la DBO ni a la DQO del medio.

La inhibición en los tratamientos de degradación anaerobia es usualmente indicada por un decremento en la tasa de producción de metano y la acumulación de ácidos orgánicos (Kroeker y col., 1979). Entre los compuestos inorgánicos que causan inhibición en la producción de metano se citan con frecuencia amoníaco, sulfatos y H₂S, y algunos metales ligeros (Sodio, Potasio, Magnesio, Calcio y Aluminio) y pesados (Cromo, Hierro, Cobalto, Zinc y Cadmio) (Zayed y Winter, 2000; Livera y col., 2011). En cuanto a compuestos orgánicos, se encuentran reportados compuestos bencénicos, fenoles y derivados, otros alcoholes, ácidos de cadena larga y lignina, entre otros (Hwu y col., 1997; Chen y col., 2008).

5.4 Productos finales de la digestión anaerobia.

Los principales productos del proceso de digestión anaerobia, trabajando en sistemas de alta carga orgánica y en mezcla completa, son el biogás y un efluente estabilizado llamado lodo (Mata-Álvarez y col., 2004).

5.4.1 Biogás.

El tratamiento anaerobio se caracteriza por la producción de biogás, el cual es una mezcla gaseosa formada, principalmente, por metano (60-80%), dióxido de carbono (40-20%) y pequeñas proporciones de otros gases, como H_2S , H_2 , NH_3 , etc. El biogás es susceptible de ser utilizado como combustible para la generación de energía térmica y/o eléctrica. Además, solo una pequeña parte de la DQO tratada (5-10%) se utiliza para formar nuevas bacterias, frente al 50-70% de un proceso aerobio (Rodríguez y col., 2006). La composición o riqueza del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso. En la Tabla 5.3 se muestran valores medios de composición del biogás en función del sustrato utilizado. El potencial calorífico inferior del biogás es aproximadamente de 5.250 kcal/m^3 , para una riqueza en metano de 60%.

5.4.2 Efluente.

El efluente es la mezcla del influente estabilizado y la biomasa microbiana producida y sus características dependen mucho del tipo de sistema. Durante el proceso anaerobio parte de la materia orgánica se transforma en metano, normalmente aumenta el contenido de nitrógeno amoniacal y disminuye el nitrógeno orgánico en el lodo estabilizado (Mata-Álvarez y col., 2000).

Tabla 5.3. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado (Coombs, 1990).

Componentes	Residuos agrícolas	Lodos depurados	Residuos industriales	Rellenos sanitarios
Metano	50-80%	50-80%	50-70%	45-65%
Dióxido de carbono	30-50%	20-50%	30-50%	34-35%
Agua	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
Hidrógeno	0-2%	0-5%	0-2%	0-1%
Sulfuro de Hidrógeno	100-700 ppm	0-1%	0-8%	0.5-100 ppm
Amoníaco	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Monóxido de carbono	0-1%	0-1%	0-1%	Trazas
Nitrógeno	0-1%	0-3%	0-1%	0-20%
Oxígeno	0-1%	0-1%	0-1%	0-5%
Compuestos orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	5 ppm

5.5 Variables de operación en el proceso de digestión anaerobia.

5.5.1 Parámetros ambientales.

La producción de metano es uno de los índices de comparación establecidos para evaluar la eficiencia del proceso de digestión anaerobia. Durante el desarrollo del proceso este parámetro es afectado por algunos factores fisicoquímicos tales como temperatura, pH, alcalinidad, tipo y calidad del sustrato, tiempo de retención hidráulico (TRH), condición de mezclado, entre otros. A continuación se presentan los factores que ejercen mayor influencia sobre el desempeño de un sistema anaerobio (Björnsson y col., 2000; Rajeshwari y col., 2000; Demirel y Yenigun, 2002).

5.5.1.1 Temperatura.

La temperatura es uno de los parámetros fisicoquímicos más importantes a considerar, ya que existe una dependencia directa con el proceso de digestión anaerobia (Hammand y col., 1999), especialmente en la metanogénesis donde la actividad incrementa con la temperatura (Mata-Álvarez, 2003). Las bacterias anaerobias pueden desarrollarse en un amplio intervalo

de temperatura, existen tres rangos de temperatura establecidos para el desarrollo del proceso; psicrófilico (<25 °C), mesófilico (entre 25 °C y 45 °C) y termófilico (>45 °C) (Monnet, 2004).

De acuerdo al rango en el cual se realiza el proceso, se presenta la influencia directa de la temperatura sobre la razón máxima de crecimiento (μ_{\max}) de los microorganismos metanógenos, en la Figura 5.3 se observa el efecto de la temperatura en la digestión anaerobia. Adicionalmente la temperatura afecta otros parámetros bioquímicos y fisicoquímicos del proceso como la actividad de los microorganismos, la constante de equilibrio de cada una de las reacciones químicas, la solubilidad de los gases generados en el proceso y el pH (Hernández-Muñoz, 2001).

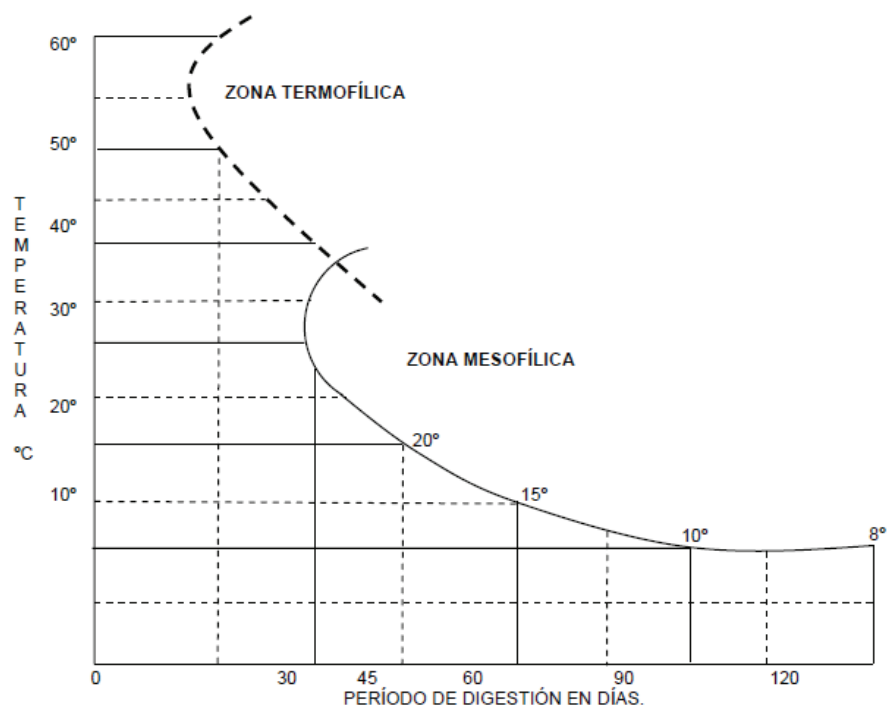


Figura 5.3. Efecto de la temperatura en la digestión anaerobia.

La solubilidad de los gases NH_3 , H_2S y H_2 desciende al aumentar la temperatura, favoreciéndose la transferencia líquido-gas, y por tanto desapareciendo más rápidamente del medio acuoso. Esto supone un efecto positivo, dada la toxicidad sobre el crecimiento de

los microorganismos anaerobios de los citados compuestos. Una posible desventaja de este fenómeno es el descenso de la solubilidad del CO₂, que implicará un aumento del pH en los reactores termofílicos, lo que en condiciones de alta concentración de amonio puede ser negativo (Van Lier, 1995).

La temperatura influye directamente en determinados equilibrios químicos, con gran influencia sobre el proceso anaerobio, como los del amonio-amoniaco libre o ácidos grasos volátiles ionizados-no ionizados. En general, con la temperatura se favorecen las formas no ionizadas, que resultan más tóxicas para los microorganismos (NH₃). La solubilidad de la mayoría de las sales aumenta con la temperatura. Las sales orgánicas son más solubles a altas temperaturas, por lo que la materia orgánica es más accesible para los microorganismos, y aumenta la velocidad del proceso. Sin embargo, si se trata de compuestos tóxicos, al aumentar su solubilidad con la temperatura serán potencialmente más tóxicos, lo que puede explicar parcialmente la mayor inhibición de determinados compuestos orgánicos en el rango termofílico, como los ácidos grasos de cadena larga (Hwu y col., 1997).

La velocidad del proceso aumenta con la temperatura, aunque también aumentan los requerimientos energéticos, y puede disminuir la estabilidad del proceso, al menos en presencia de determinados tóxicos. Por otro lado, es preciso desarrollar un completo balance energético para establecer el interés de mantener una determinada temperatura. El rango psicofílico se plantea como poco viable debido al gran tamaño de reactor necesario. Sin embargo, simplifica mucho el diseño y hay menos problemas de estabilidad (Fannin, 1987). El régimen termofílico se ha relacionado tradicionalmente con mayores problemas de estabilidad (Hobson, 1990).

La temperatura más utilizada en la digestión anaerobia es dentro del rango mesofílico, alrededor de 35-37 °C, aunque hay cierta tendencia en los últimos años a pasar al rango termofílico tanto para conseguir una mayor velocidad del proceso, como para mejorar la destrucción de organismos patógenos. La temperatura óptima puede variar dependiendo de la composición de la materia de base y del tipo de digestor, pero en la mayoría de los

procesos anaerobios es importante mantenerla relativamente constante para sostener una tasa de producción de biogás. A temperatura termofílica el proceso es más eficiente en cuanto a la producción de biogás se refiere, ya que normalmente las tasas de producción de metabolitos son mayores, pero el proceso es más sensible a los cambios de algunas de sus variables como el pH y la misma temperatura, esto hace que el proceso sea más problemático que el mesofílico, por lo tanto la estabilidad del proceso mesofílico lo hace más atractivo (Monnet, 2004).

5.5.1.2 pH y alcalinidad.

El pH ejerce una gran influencia sobre la estabilidad del proceso, puesto que es una de las variables que regula la coexistencia de las poblaciones de los microorganismos. Los organismos que intervienen en cada fase son diferentes, y debe establecerse un equilibrio entre la producción de ácidos y su regresión, para que ambos tipos de organismos puedan coexistir dentro del digestor y encuentren las posibilidades ambientales para su desarrollo. Concretamente, los organismos productores de ácidos y, por consiguiente, el proceso de digestión suele interrumpirse por el decaimiento de los microorganismos productores de metano debido a algún cambio ambiental que les hace menos viables. Esta es la razón de que el pH del lodo en la digestión anaerobia sea indicio de que la digestión se está realizando en condiciones adecuadas, ya que, si los organismos productores de metano son inhibidos o destruidos, no se degradan los ácidos producidos y el pH dentro del reactor disminuirá progresivamente (Hernández-Muñoz, 2001).

El pH estable indica equilibrio del sistema y estabilidad del reactor. Un pH descendente puede llevar en dirección de inestabilidad ácida por acumulación de AGV, como lo han reportado Gourdon y Vermande, (1987) y Mawson y col., (1991). La mayoría de los microorganismos metanogénicos funcionan en un rango de pH entre 6.5 y 8.2 (Anderson y Yang, 1992; Speece, 1996), aunque Hammad y col., (1999) sugiere un rango entre 5 y 8, siendo el óptimo entre 7.0 y 7.2.

Los valores de pH menores a 4.5 y superiores a 8.3 presentan inhibición de la actividad de todos los microorganismos implicados en el proceso; debido a que las enzimas que regulan los procesos vitales de las poblaciones microbianas son afectadas por los cambios de estado de los grupos ionizables de éstas como los grupos carboxilo y amino, además se permite la desnaturalización de sus estructuras protéicas. Se considera que el pH es uno de los parámetros esenciales en la evaluación del desempeño de un sistema de digestión anaerobia, debido a que su facilidad de medida y la rapidez de obtención del resultado lo hacen óptimo para el control y seguimiento de los procesos que se desarrollan en el interior del reactor anaerobio (Zeeman y col., 1985). Sin embargo, el pH algunas ocasiones no se considera una buena variable de control por resultar demasiado lenta: una vez detectada una variación importante del pH, el fracaso del sistema puede ser irreversible (Iza, 1995). Por ello se consideran otras variables como mejores indicadores del estado del proceso anaerobio, como la producción de biogás y su contenido en metano (Hill y Holmberg, 1988), el contenido de ácidos grasos volátiles o la relación entre ellos (Hill y col., 1987; Ahring y col., 1995), la presión parcial de hidrógeno, o indicadores basados en el número de bacterias o actividad bacteriana (Angelidaki y col., 1997).

La alcalinidad está determinada por la presencia de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de elementos como el calcio, el magnesio, el sodio, el potasio o el amoníaco. De entre todos ellos, los más comunes son el bicarbonato de calcio y el bicarbonato de magnesio. La alcalinidad ayuda a regular los cambios de pH producidos por la adición de ácidos. Normalmente, el agua residual es alcalina, propiedad que adquiere de las aguas de tratamiento, el agua subterránea, y los materiales añadidos en los usos domésticos (Metcalf y Eddy, 2003). La relación de alcalinidad, se define como la relación entre la alcalinidad intermedia (AI) debida a los AGV y la alcalinidad total (AT) debida al bicarbonato, recomendándose no sobrepasar un valor de 0.3-0.4 para evitar la acidificación del reactor (Iza, 1995).

Una medida de control del proceso, que engloba los parámetros anteriores, (pH y ácidos volátiles), es la llamada relación ácidos volátiles/alcalinidad. Cuando la relación ácidos volátiles-alcalinidad comienza a aumentar es que algo no funciona correctamente. Al

alcanzar valores de 0.5, debido a serios descensos de alcalinidad y al llegar a 0.8 o más el pH del contenido del reactor comienza a descender. Por lo tanto, este parámetro parece ser un indicador más rápido que el pH, puesto que éste cambiará cuando ya se haya dañado la capacidad amortiguadora del sistema, mientras que la relación ácidos volátiles-alcalinidad es un indicador de dicha capacidad amortiguadora (Hernández-Muñoz,2001).

5.5.1.3 Contenido de nutrientes.

En todos los sistemas de tratamiento biológico, se deben tener los nutrientes necesarios para satisfacer los requerimientos de crecimiento de los microorganismos. Entre los nutrientes inorgánicos requeridos para el crecimiento, los principales son el nitrógeno y el fósforo. El nitrógeno representa alrededor de 12% en peso de la célula, mientras que el fósforo supone el 2%. (Rittman, 2001). El proceso anaerobio se caracteriza, frente a procesos aerobios, por los bajos requerimientos de nutrientes, debido fundamentalmente a los bajos índices de producción de biomasa (5%), mientras que en el proceso aerobio el 80% de la materia orgánica consumida es utilizada en la síntesis de nuevo material celular. A pesar de ello, los microorganismos anaerobios necesitan para su desarrollo el suministro de una serie de nutrientes minerales, además de una fuente de carbono y de energía. Para determinados procesos necesitan, además, compuestos orgánicos especiales, como vitaminas. Los nutrientes del sistema anaerobio son nitrógeno, sulfuro, fósforo, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, selenio y otros (Speece, 1987).

Los principales macronutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos son el carbono, nitrógeno y fósforo. El carbono y el nitrógeno son indispensables para el crecimiento y la diversificación de la biomasa microbiana. La cantidad requerida de estos nutrientes en los procesos de digestión anaerobia es variable según las especies de microorganismos existentes y el sustrato que se degrade (Speece, 1987; Rittman, 2001). En la Tabla 5.4 se establece los rangos de concentración de nutrientes para el tratamiento de diversos sustratos biodegradables en los procesos anaerobios.

Tabla 5.4. Relación de C:N:P de la concentración de nutrientes de sustratos biodegradables.

Concentración de Nutrientes	Referencia
Relación C:N:P	
C:N 15-30:1	Speece (1987)
C:N 10-500:1	Chynowteh (1987)
C:P 75-113:1	Speece (1987)
C:P 50-26000:1	Chynowteh (1987)
C:N:P 100:2.5:0.5	Rajeshwariy col. (2000)
C:N:P 100:0.5:0.1.	Ying (1988)
Relación DQO:N o DQO:P	
DQO:N 30:1	Van der Berg y Kennedy (1981)
DQO:N:P 100:2.5:0.5	Lema y col. (2010)
DQO:P \geq 300	Van der Berg y Kennedy (1981)

Además de los tres nutrientes mayoritarios (carbono, nitrógeno y fósforo) la actividad microbiana requiere la presencia de algunos compuestos en pequeñas cantidades, tales como: sodio, calcio, magnesio, cloruro y sulfato. Asimismo, muchos microorganismos requieren pequeñas cantidades de hierro, cobre, magnesio, cloruro y sulfato.

Las cantidades requeridas de estos macro nutrientes en un proceso de digestión anaerobia son dependientes de las poblaciones de microorganismos presentes y del tipo de sustrato que se degrade. Además existen una serie de compuestos esenciales para la conformación de la célula, denominados factores de crecimiento, los cuales no pueden ser sintetizados a partir de los precursores que se encuentran en el ambiente anaerobio. Por lo tanto estos compuestos deben ser obtenidos por el microorganismo directamente del sustrato. Dentro del conjunto de factores de crecimiento requeridos por los microorganismos se encuentran aminoácidos, purinas, pirimidinas y vitaminas (Cendales, 2011).

5.5.1.4 Compuestos tóxicos e inhibidores.

La inhibición del proceso de digestión anaerobia por la presencia de sustancias que resultan tóxicas a las poblaciones bacterianas presentes puede ocurrir en varios grados, causando la disminución en la producción de biogás, deficiencia en la remoción de la materia orgánica e inclusive la falla total del proceso (Kugelman y Chin, 1971; García-Morales, 1997). Una sustancia es un tóxico o un sustrato dependiendo de su concentración. Los fenómenos de antagonismo y sinergismo son muy importantes al hablar de toxicidad. Antagonismo es una reducción de la toxicidad de un sustrato en presencia de otro y sinergismo es el aumento del efecto tóxico de una sustancia causada por la presencia de otra. La magnitud del efecto tóxico de una sustancia puede ser reducida significativamente por aclimatación de la población de microorganismos al tóxico (Kugelman y Chin, 1971).

Una alta concentración de una sustancia tóxica puede inhibir la marcha del reactor, pero las poblaciones microbianas pueden recuperar su actividad con relativa rapidez (1-3 días), dependiendo de las condiciones de operación. Además, los microorganismos pueden aclimatarse a la presencia de dichas sustancias cuando se emplean períodos de arranque largos, consiguiéndose que el reactor sea activo para ciertas concentraciones de tóxicos, superiores a las normalmente admitidas. La temperatura juega un importante papel en el efecto tóxico de determinados compuestos (amonio, sulfuro, ácidos grasos volátiles, entre otros). A continuación se presenta una descripción más detallada de los efectos que generan algunas sustancias específicas sobre el proceso de digestión anaerobia (Hwu y col., 1997).

5.5.1.5 Nitrógeno amoniacal.

Entre los inhibidores del crecimiento de los microorganismos metanogénicos más conocidos está el amonio. La inhibición por amoníaco libre es más fuerte para los metanogénicos acetoclásticos que para los hidrogenotróficos (Angelidaki y Ahring, 1993).

El nitrógeno amoniacal se encuentra en solución acuosa, en forma de ion amonio o como amoníaco, en función del pH de la solución, de acuerdo con la siguiente ecuación de equilibrio:



A niveles de pH superiores a 7, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, mientras que el ion amonio es predominante a valores del pH menores que 7 (Metcalf y Eddy, 2003).

En un reactor anaerobio, el nitrógeno es un nutriente muy importante para el crecimiento bacteriano (McCarty, 1964). Un cambio violento 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). La forma que parece causar la inhibición por amonio es el amoníaco libre (NH_3) ya que el efecto inhibitorio del amonio parece aumentar a pH alcalinos y a altas temperaturas (Zeeman y col., 1985).

Una concentración de amonio superior a los 7-8 g N- NH_4^+ /L puede inhibir la hidrólisis de proteínas (Krylova y col., 1997). Gallert y col., (1998) observaron que al aumentar la concentración de 0.5 a 6.5 g N- NH_4^+ /L en el régimen mesofílico aumentó la inhibición sobre la desaminación de peptonas (proteolisis) y la metanogénesis, y sin embargo no observaron acumulación de hidrógeno, indicando que la metanogénesis hidrogenotrófica no resulta inhibida a este nivel de concentración.

Angelidaki y Ahring (1994) concluyen que el factor inhibitorio del amoníaco es mayor en el rango termofílico que en el mesofílico por el aumento de la concentración de la forma tóxica NH_3 al aumentar la temperatura y a la mayor sensibilidad de los microorganismos termofílicos al amoníaco libre. Como consecuencia, las tasas elevadas de hidrólisis de proteínas en el rango termofílico provocan mayores concentraciones de ácidos volátiles (Zeeman y col., 1985). Algunos autores han apuntado diferencias de comportamiento frente a la inhibición por amonio de microorganismos mesofílicos o termofílicos. Aunque

normalmente se considera más problemático el proceso termofílico, puesto que el agente inhibidor es el amoníaco libre, Gallert y col., (1998) encontraron que los microorganismos mesofílicos son más sensibles a la inhibición por NH_3 , con un valor de la constante de inhibición (considerando inhibición no competitiva reversible) de los metanogénicos.

5.5.1.6 Hidrógeno.

La concentración de H_2 influye en la degradación de ácidos grasos volátiles. El hidrógeno es un importante intermediario del proceso anaerobio. Su acumulación puede provocar la inhibición de la acetogénesis, con la consiguiente acumulación de ácidos grasos volátiles, estando especialmente descrita la acumulación de propiónico (Harper y Pohland, 1986; Boone y Xun, 1987). Hilly Cobb (1993) relacionó altos valores de la presión parcial de H_2 con el aumento de la fracción iso de butírico y valérico.

5.5.1.7 Ácidos grasos volátiles.

Los ácidos grasos volátiles son los compuestos intermedios más importantes del proceso anaerobio, siendo, por ello, fundamental conocer su evolución. Juegan un papel muy importante en el monitoreo y control de reactores anaerobios, mostrando una rápida respuesta a las variaciones en el sistema, por ejemplo en el caso de sobrecargas orgánicas o en el caso de la introducción de tóxicos (Ahring y col., 1995).

La concentración de ácidos volátiles, producto de la fermentación, tiene una gran importancia en el proceso de la digestión anaerobia, puede llegar a acidificar el sistema de lodos provocando desestabilización del proceso. Los valores óptimos están comprendidos entre 50 y 500 mg/L como ácido acético, siendo un valor extremo 2 000 mg/L. El aumento de la concentración de ácidos volátiles se puede producir por sobrecarga de alimentación, o por una inhibición de las metanobacterias. A su vez, una gran concentración puede provocar la falla de la capacidad amortiguadora del lodo, disminución del pH y, en consecuencia, inhibición de las bacterias formadoras de metano (Hernández-Muñoz, 2001).

5.5.1.8 Ácidos grasos de cadena larga.

Los ácidos grasos de cadena larga (AGCL) son considerados los más tóxicos, y el acetato el ácido graso menos tóxico. No obstante, hasta que todo el butirato y acetato no se degradaban, el propionato no se degrada y se acumula en el reactor. La acumulación de propiónico en el reactor, especialmente de la forma no ionizada, puede inhibir la acetogénesis a partir de propiónico (Fukuzaki y col., 1990), y la metanogénesis acetoclástica (Barredo y Evison, 1991).

Las concentraciones límite de inhibición dependen mucho del tipo de ácido graso, así como de la forma en que se encuentra. 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). Altas concentraciones de ácidos grasos de cadena larga pueden inhibir el proceso de digestión anaerobia (Galbraith y col., 1971; Hanaki y col., 1981; Angelidaki y Ahring, 1992; Rinzema y col., 1994). Las grasas neutras (triglicéridos) son hidrolizadas rápidamente a ácidos grasos de cadena larga (AGCL). Las concentraciones límite de inhibición no están muy claras en la bibliografía y dependen mucho del tipo de ácido graso, así como de la forma en que se encuentre. 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).

Angelidaki y Ahring (1992) concluyeron que los ácidos grasos libres de cadena larga, oleico y esteárico, inhiben todos los pasos de la digestión anaerobia termofílica, provocando, a una concentración de 0.2 g/L de oleico, el aumento en la duración del desfase inicial en la producción de metano, fase de adaptación, mientras que el crecimiento bacteriano es completamente inhibido a una concentración de 0.5 g/L de oleico y 1.0 de esteárico.

5.5.1.9 Compuestos azufrados en los sistemas anaerobios.

En presencia de sulfatos las bacterias metanogénicas compiten con las bacterias sulfato-reductoras por los sustratos útiles, tanto sobre las que consumen hidrógeno como sobre las acetoclásticas (Hulshoff Pol y col., 1998). El resultado de esta competición determinará la proporción de sulfhídrico y metano en el biogás producido. El sulfato es un importante inhibidor, aumentando el efecto inhibidor en función de la relación DQO/sulfato (Omil y col., 1995).

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. A pH altos la inhibición de las metanogénicas es mayor que la de las sulfatoreductoras, mientras que a bajos pH no hay diferencia entre ambos grupos. En general, los metanogénicos son más sensibles que los acetogénicos y los acidogénicos. A pH de 7.5 a 9 la inhibición de las sulfato-reductoras acetoclásticas se determina por la concentración de sulfuros totales, más que por la concentración de H₂S. Además del pH, la relación DQO/sulfato influye en la sensibilidad de un lodo, debido a las diferentes asociaciones bacterianas, así como la temperatura (Hulshoff Pol y col., 1998).

Los niveles de concentración de H₂S a los cuales se produce la inhibición al 50% varían en función de los parámetros mencionados, pero están entre 50 y 250 mg/L. Sin embargo, concentraciones más bajas, 23mg S/L en el rango termofílico, pueden producir inhibición del proceso metanogénico si se digiere un material con alto contenido en nitrógeno amoniacal (Hansen y col., 1999).

5.5.1.10. Metales pesados y cationes.

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 toxicidad a menor concentración, (Hayes y Theis, 1978). Los metales pesados precipitan en presencia de sulfuros, desapareciendo de la solución, por lo que resultan

menos tóxicos para los microorganismos, pudiendo llegar a tolerarse elevadas concentraciones de metales pesados (Kugelman y Chin, 1971). La Tabla 5.5 muestra la toxicidad de algunos metales.

Tabla 5.5. Concentración de inhibición y toxicidad de metales pesados (Hayes y Theis, 1978).

Metal	Alimentación gradual		Alimentación total
	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

La tolerancia de los metales alcalinos y alcalinotérreos en un reactor anaerobio es relativamente importante, llegando hasta 10 g/L de Na^+ , al igual que para los sulfuros, amoníaco y amonio, metales pesados, moléculas orgánicas del tipo de los poli fenoles, y derivados de hemicelulosas. También los cationes o aniones son sustancias tóxicas dependiendo de la concentración, aumentando la toxicidad con el peso molecular. El ion cianuro es tóxico a concentraciones de 1 mg/L, aunque las bacterias pueden llegar a aclimatarse a niveles mayores. Otros cationes como calcio, sodio, potasio, pueden resultar inhibidores para el proceso anaerobio, a concentraciones altas (Kim y col., 1999).

5.5.2 Parámetros de control.

5.5.2.1 Tiempo de retención hidráulico (TRH).

Se define tiempo de retención (TR) como el tiempo necesario para renovar todo el contenido del reactor en un proceso continuo. Además, puede distinguirse entre tiempo de

hidráulico retención (TRH) y tiempo de retención de sólidos (TRS). El TRH es uno de los principales parámetros de operación y control de los sistemas anaerobios, ya que afecta al funcionamiento del reactor y al nivel de las distintas poblaciones bacterianas que se establecen en el medio. Además, los valores de TRH influyen muy directamente sobre el nivel de las familias de microorganismos metanogénicos, homoacetogénicos y sulfato-reductoras, así como sobre la composición de los productos de la fermentación en equipos que operan con fases separadas (Zhang y Noike, 1994).

$$\text{TRH} = \frac{\text{volumen del líquido en el reactor}}{\text{volumen del efluente/día}} \quad (9)$$

El tiempo de retención de sólidos (TRS) hace referencia al tiempo medio de permanencia de los sólidos y/o microorganismos, en el reactor. Es decir, indica el tiempo de permanencia de la biomasa en el reactor y se define como:

$$\text{TRS} = \frac{\text{cantidad de sólidos en suspensión el digestor}}{\text{cantidad de sólidos en suspensión del efluente/día}} \quad (10)$$

El tiempo de retención de sólidos así como el tiempo de retención hidráulico, junto con la velocidad de carga, son uno de los principales parámetros de diseño de los reactores anaerobios, definiendo el volumen del reactor necesario para una determinada aplicación. Así, el tiempo de retención de sólidos impuesto en el proceso de digestión anaerobia es decisivo para el correcto funcionamiento del reactor, ya que si éste es muy corto los microorganismos no permanecen el tiempo suficiente en contacto con el sustrato y, por lo tanto, no degradan toda la materia orgánica presente (Zhang y Noike, 1994).

5.5.2.2 Velocidad de carga orgánica (VCO).

La razón de carga orgánica representa la cantidad de materia orgánica que es alimentada al sistema de tratamiento de flujo continuo en términos de la demanda química de oxígeno por

unidad de volumen del reactor en una unidad de tiempo establecida, (gDQO/L·día). Sin embargo en los sistemas de tratamiento de flujo discontinuo o en los reactores utilizados en los ensayos de biodegradabilidad anaerobia, la razón de carga orgánica se determina mediante la fracción entre la demanda química de oxígeno soluble del residuo orgánico y el contenido de sólidos suspendidos volátiles del lodo utilizado como inóculo, (g DQOS/g SSV) (De la Rubia y col., 2002).

Este parámetro es válido para controlar el proceso de digestión anaerobia de residuos con alta carga orgánica. En general un aumento de la carga orgánica suministrada en el sistema provoca una distorsión en el equilibrio existente entre las poblaciones microbianas lo que conlleva el aumento de la concentración de hidrógeno en el gas así como aumento en la concentración de dióxido de carbono y una disminución en la concentración de metano. La inestabilidad puede provocar, especialmente en el caso de sobrecargas puntuales, la acumulación de ácidos grasos volátiles y la paralización del proceso (Ahring y col., 1995). Además podría ocurrir el consumo de bicarbonato lo que se traduce en una disminución de los valores de alcalinidad, y por tanto, en un aumento de la relación ácidos volátiles/alcalinidad, que resulta indicativa de la desestabilización del sistema anaerobio. No obstante, el fenómeno de acidificación del reactor se produce de forma gradual, por lo que la adición de agentes neutralizantes o la re-inoculación parcial con microorganismos activos, pueden evitar el deterioro del proceso (Pullammanappallil, 1997).

5.5.2.3 Agitación.

El grado de mezcla o agitación es un punto clave en el diseño de equipos. Este parámetro es esencial para conseguir una buena marcha del proceso ya que permite el contacto directo del sustrato con los microorganismos responsables del proceso. Sin embargo, existen opiniones contradictorias ya que la intensidad y la frecuencia del mezclado deben ser distintas para los distintos residuos y tipos de tratamiento. Además, una agitación demasiado intensa puede romper los flóculos en que los microorganismos tienden a agruparse y ocasionar perturbaciones en el proceso. No obstante, algunos tipos de reactores funcionan bien sin ningún sistema agitación. Estos diseños son adecuados para sustratos

con muy alto contenido en sólidos o sustratos básicamente solubles y en este caso el régimen de flujo se aproximará al de pistón (Stafford, 1982).

La velocidad de agitación es un parámetro que puede influir en el desarrollo del proceso, siendo necesario un equilibrio entre la buena homogeneización y la correcta formación de bacterias (Fannin, 1987). En el caso de la digestión anaerobia, una velocidad de agitación alta, por encima de 700 rpm, puede disminuir ligeramente la producción de biogás por ruptura de agregados bacterianos, ya que el establecimiento de los primeros núcleos de microbiota en ubicaciones concretas de la masa fomenta el desarrollo de la colonización (Stafford, 1982).

La agitación de los reactores anaerobios tiene varios objetivos: poner en contacto el sustrato fresco o influente con la población bacteriana, y eliminar los metabolitos producidos por los metanogénicos, al favorecer la salida de los gases; proporcionar una densidad uniforme de población bacteriana; prevenir la formación de capa superficial y de espumas, así como la sedimentación en el reactor; prevenir la formación de espacios muertos que reducirían el volumen efectivo del reactor, y la formación de caminos preferenciales en función de la hidráulica del sistema; eliminar la estratificación térmica, manteniendo una temperatura uniforme en todo el reactor (Noone, 1990).

La agitación puede ser de varios tipos, mecánica, hidráulica o neumática. Para grandes tamaños parece que la agitación por gas es la que mayores ventajas presenta, tanto por el efecto de agitación, como por su sencillez de diseño y operación (Muñoz Valero y col., 1987).

5.6 Tipos de reactores anaerobios.

Estudios sobre la tecnología de los reactores anaerobios ha dado su clasificación, y desde el punto de vista evolutivo los agrupa en tres generaciones (Noyola, 1994). En los de primera generación, la biomasa se encuentra sedimentada y existe un mínimo contacto con el sustrato, o bien en suspensión sin recirculación de sólidos. Estas condiciones de operación

dan lugar a que la eficiencia en la remoción de la materia orgánica sea baja con producciones de biogás (Pérez y col., 2000). En los de segunda generación, tienen como rasgo distintivo un aumento en la retención de microorganismos dentro del reactor. Esto se logra mediante la adhesión a soportes o por su sedimentación. La primera versión de estos reactores fue el filtro anaerobio (Young y McCarty, 1969), y finalmente los de tercera generación, son la más reciente generación de reactores anaerobios, denominada de lecho fluidizado. Estos sistemas contienen los microorganismos en forma de biopelículas adheridas a un soporte que se expande (Heijnen y col., 1989 y Meraz y col., 1995).

5.6.1 Reactor de mezcla completa.

Esencialmente, se compone de dos fases: una operación de contacto donde el agua residual cruda se mezcla completamente con un cultivo de lodo anaerobio. El reactor continuamente agitado incorpora un sistema de agitación mediante recirculación del líquido interno, agitación mecánica, recirculación del gas u otras opciones. Estos tipos de reactores no poseen ningún dispositivo para la retención de la biomasa por lo que presentan ventajas a la hora de tratar aguas residuales con altos contenidos de sólidos en suspensión. El sistema favorece la distribución uniforme del sustrato en el tanque, el mantenimiento de la temperatura y bajos niveles de toxinas en todos los puntos del reactor (Montalvo, 1984).

Las principales dificultades de esta tecnología son: elevado costo para mantener un régimen próximo a la mezcla completa; tamaño del reactor muy grande, lo que implica grandes costos de inmovilizado; y pérdidas de bacterias en el efluente, hecho que exige trabajar con elevados TRH (Montalvo, 1984; Pérez y col., 2000).

5.6.2 Reactor de filtro anaerobio.

Está caracterizado por la presencia de un material de empaque estacionario dentro del reactor y generalmente es operado en flujo ascendente. El tipo de material de empaque (piedra, arena, grava, plástico, etc.) parece ser menos importante que la forma, ya que una

porción significativa de lodo es retenida dentro de la fracción hueca de dicho material de empaque (Young y Dahab, 1982).

La principal limitación del proceso es la acumulación de sólidos en el material de empaque, los cuales pueden tapan el reactor. Los sólidos pueden provenir del agua residual, material precipitado del mismo o biomasa suspendida. En reactores industriales, la presencia de sistemas inadecuados de distribución de líquido producen acanalamiento y cortos circuitos hidráulicos (Razo, 1992).

5.6.3 Reactor de lecho Fluidizado.

Los reactores de lecho fluidizado consisten en una cama de partículas contenidas en una columna vertical, a través de la cual fluye el agua residual en forma ascendente, a una velocidad tal que siempre mantiene las partículas en movimiento constante (Bull y col., 1984), lo cual permite que los sólidos inertes presentes en el agua residual no sedimenten (Heijnen y col., 1989). Los materiales usados para la formación de la biopelícula son partículas inertes de diámetro pequeño tal como arena, antracita o carbón activado granular (Switzenbaum, 1983).

5.6.4 Reactor UASB.

El concepto del reactor anaerobio de flujo ascendente con lecho de lodos (UASB por sus siglas en inglés Upflow Anaerobic Sludge Blanket) fue desarrollado por Lettinga y col., (1980) en la Universidad Agrícola de Wageningen en Holanda. Un esquema del reactor UASB se muestra en la Figura 5.4. Entre las características más importantes del reactor, se encuentran el flujo ascendente, el cual crea una presión de selección constante para organismos que pueden adherirse entre sí y formar gránulos.

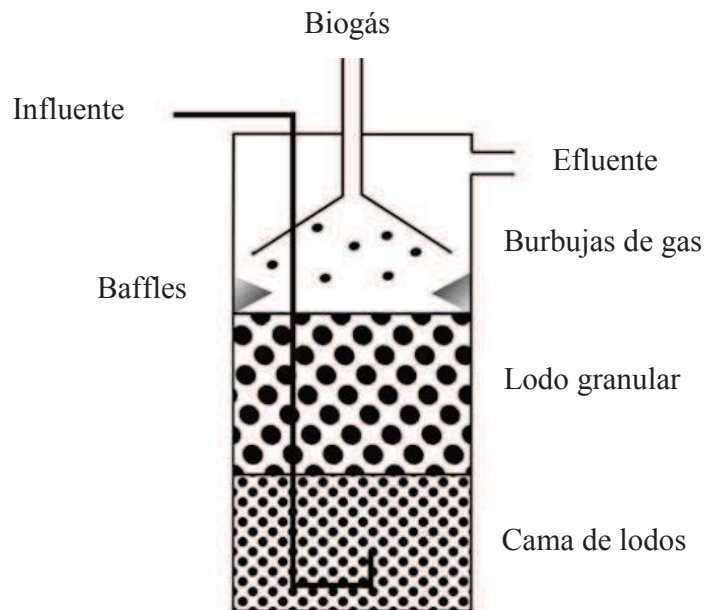


Figura 5.4. Representación de un reactor UASB.

Las bacterias presentes en reactores UASB tienen la habilidad de formar partículas macroscópicas que contienen gran cantidad de células o microorganismos denominados gránulos; éstos pueden acumularse naturalmente en forma de agregados celulares que se mantienen unidos por la generación de exopolímeros o artificialmente mediante la inmovilización de células en soportes sólidos (Bonet y col., 1993; Schmidt y Ahring, 1994; Bhatti y col., 1995).

Los reactores UASB son ampliamente usados dada su capacidad de tolerar elevadas concentraciones de materia orgánica, debido a su diversidad microbiana y concentración de biomasa (Lettinga y col., 1980 y Wu y col., 2001). La concentración alta de biomasa en este tipo de reactores ayuda a que la transformación de los contaminantes sea rápida, ya que se pueden tratar altas concentraciones y grandes volúmenes de residuos orgánicos en reactores compactos.

Uno de los inconvenientes de los reactores UASB es el periodo que se requiere (3 a 8 meses) para que los microorganismos formen los gránulos (Hulshoff Pol y col., 1983; Hickey y col., 1991), por lo que el proceso de formación de un lodo granular anaerobio

puede ser considerado como el principal objetivo en la aplicación de los reactores UASB para obtener altas eficiencias de remoción en el tratamiento anaerobio tanto de efluentes industriales como de efluentes municipales (Ghangrekar y col., 1996).

Los resultados obtenidos en estudios realizados usando reactores UASB para el tratamiento de aguas residuales de origen doméstico, concluyen que dicho sistema es una alternativa factible para el tratamiento de este tipo de efluente; haciéndose mención a que el funcionamiento y estabilidad operativa del sistema durante el período de arranque depende principalmente de la clase de lodo cultivado en el reactor, ya que es deseable el desarrollo de una biomasa capaz de formar conglomerados de bacterianos a fin de lograr la formación de lodo granular con una alta capacidad de sedimentación; garantizándose de esta forma la permanencia de las bacterias degradadoras en el sistema, así como un mayor contacto entre microorganismos y la materia orgánica (Lafontant, 2000).

5.7 Codigestión de residuos orgánicos.

Una opción interesante para mejorar producciones de biogás mediante la digestión anaerobia es la codigestión. El término codigestión se emplea para expresar la digestión anaerobia conjunta de dos o más sustratos de diferente origen. La principal ventaja radica en el aprovechamiento de la sinergia de las mezclas, compensando las carencias de cada uno de los sustratos por separado (Weiland, 2003). El uso de un cosustrato puede ayudar a establecer el contenido de agua requerida para alimentar el proceso de digestión anaerobia y contribuir con efecto amortiguador en el pH (Mata-Álvarez, 2003).

Como ventajas de este proceso, pueden enumerarse las siguientes:

- Mejora el balance de nutrientes del sustrato (C:N:P).
- Disminuye los contenidos de residuos estacionales.
- Genera una mayor producción de biogás.
- Constituye una vía eficaz para conseguir materias primas o ingresos por concepto de gestión de residuos.

La digestión anaerobia de mezclas de diferentes tipos de residuos ha dado buenos resultados a escala laboratorio y en algunos casos a escala industrial. Mata-Alvarez y col., (1990) reportan trabajos de codigestión de la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales (FORSM) con lodo de aguas residuales en digestores establecidos. Ambos residuos se producen en cantidades grandes y en varios lugares, la mayoría de las investigaciones sobre la digestión anaerobia se han centrado en este punto. Por otro lado Bohn y col., (2007) mencionan que cuando se usan cosustratos de residuos agrícolas que incluyen estiércol y residuos de cosechas incrementan la producción de biogás; estas mezclas son utilizadas en más del 90% de los reactores. Diferentes tipos de residuos, principalmente de la industria agroalimentaria, se han estudiado como posibles cosustratos para la digestión de residuos ganaderos.

Se han encontrado buenos resultados para mezclas de varios tipos de residuos de industrias cárnicas y mataderos, ricos en grasas, consiguiendo altas producciones de metano, del orden de $47 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de residuo introducido (Brinkman, 1999). También ha dado buenos resultados la codigestión de lodos de depuradora y la fracción orgánica de residuos municipales, FORM (Di Palma y col., 1999; Hamzawi y col., 1998) y la mezcla de residuos sólidos urbanos, principalmente a base de restos de vegetales, y aguas residuales urbanas (Edelmann y col., 1999), así como de lodos de depuradora y residuos de frutas y vegetales (Dinsdale y col., 2000).

La codigestión de residuos ganaderos y residuos orgánicos en sistemas de mezcla completa es una metodología exitosa tanto en régimen termofílico como en el mesofílico (Brinkman, 1999). Diferentes tipos de residuos, principalmente de la industria agroalimentaria, se han probado ya como posibles cosustratos para la digestión de residuos ganaderos. Se han obtenido también resultados positivos al mezclar estiércol de bovino y residuos lignocelulósicos, hojas machacadas, paja de trigo, restos vegetales, pretratados con hidróxido sódico (Dar y Tandon, 1987), así como la mezcla de purín con paja (Masciandaro y col., 1994). Con residuos de tomate mejora la digestión del estiércol (Trujillo y col., 1993), así como la mezcla de residuos bovinos y residuos de frutas y verduras (Callaghan y col., 1999).

En general, la mezcla de residuos ganaderos de diferentes tipos de ganado puede mejorar la producción de metano debido, principalmente, al mayor aporte de sólidos orgánicos (Callaghan y col., 1999), o a la dilución de algún efecto inhibitorio, como la concentración de amonio (Hansen y col., 1998). Al mezclar diferentes tipos de residuos se tiene el riesgo de introducción de sustancias tóxicas o inhibitorias para el proceso anaerobio, siendo preciso determinar la viabilidad de la mezcla, así como la proporción adecuada de cada sustrato, y la optimización de otros parámetros del proceso, como la temperatura, velocidad de carga, etc. Por otro lado, la introducción de sustratos altamente degradables, característica apreciada para mejorar la producción de gas, puede provocar problemas de sobrecargas orgánicas en el reactor, y liberar compuestos inhibidores del crecimiento de los microorganismos. Por ejemplo, el alto contenido en lípidos de algunos residuos industriales proporciona altos potenciales teóricos de producción de biogás, pero, en función de la concentración y composición de ácidos grasos, pueden resultar altamente tóxicos para el crecimiento microbiano (Galbraith y col., 1971; Hanaki y col., 1981; Koster y Cramer, 1987). Es, por tanto, necesario realizar estudios de viabilidad de las mezclas, determinando la presencia de tóxicos o inhibidores que puedan invalidar el nuevo residuo como cosustrato (Angelidaki y Ahring, 1992; Hwu y col., 1997).

5.8 Biodegradabilidad anaerobia de agua residual con residuos aceitosos industriales.

Las aguas residuales de origen industrial proceden de diferentes procesos llevados cabo en las distintas industrias, de ahí su complejidad y volumen generado. Por ello se ha dado a la tarea de desarrollar diferentes tecnologías para su tratamiento. Los tratamientos más comúnmente empleados a este tipo de aguas son de naturaleza físico-química, consistentes en la ruptura de la emulsión agua y aceite y posterior tratamiento de floculación y/o precipitación. Se están desarrollando nuevas alternativas tecnológicas, así como la combinación de distintos tratamientos como es el caso de los biológicos y físico-químicos (Farre, 1994; Cosmen, 1996; Ortíz de Zárate, 1997). No obstante, dado el carácter orgánico del vertido, son numerosos los estudios tendentes a la aplicación de tecnologías de índole biológica adecuadas para la reducción del contenido orgánico del mismo. En el área de los

tratamientos biológicos aplicados a estos residuos queda mucho por aprender (Sales y col., 2006).

Se han obtenido resultados favorables para la biodegradabilidad anaerobia de residuos aceitosos, consiguiendo una degradación de carbón orgánico total de 20-40%, utilizando un reactor anaerobio en escala laboratorio en régimen discontinuo y condiciones termofílicas, concluyendo que es un tipo de residuo no fácilmente biodegradable (Sales y col., 2006). Noyola y col., (1990) reportan trabajos de degradación de agua residual de la industria petroquímica utilizando un reactor UASB, obteniendo una remoción de DQO de 43.9%, concluyendo que el proceso anaerobio puede ser una tecnología viable para este tipo de residuos.

MATERIALES Y MÉTODOS

6. Materiales y métodos.

A continuación se presenta la metodología empleada para el desarrollo del presente estudio experimental, así como una descripción de los equipos y técnicas empleadas para la consecución de los objetivos planteados en el apartado anterior. En la Figura 6.1 se muestra la estrategia experimental que se siguió, la cual se dividió en tres etapas, la primera de ellas consistió en determinar la biodegradabilidad por vía anaerobia del agua residual de perforaciones de pozos petroleros, en régimen por lote en condiciones mesofílicas y con agitación. Este estudio permitió establecer si este tipo de efluentes es biodegradable por medio de la digestión anaerobia, debido a que los métodos comúnmente empleados para este tipo de vertidos son de naturaleza fisicoquímica. En la segunda parte del proyecto se implementó una serie de experimentos de mezcla de cosustratos (residuos de frutas y vegetales; residuos de carne de rastro y residuos de café). Durante esta fase, las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones utilizadas para llevar a cabo las pruebas de biodegradabilidad del agua residual. Finalmente, basados en los mejores resultados de los experimentos obtenidos en la codigestión, se realizó el escalamiento a nivel laboratorio en un reactor UASB.

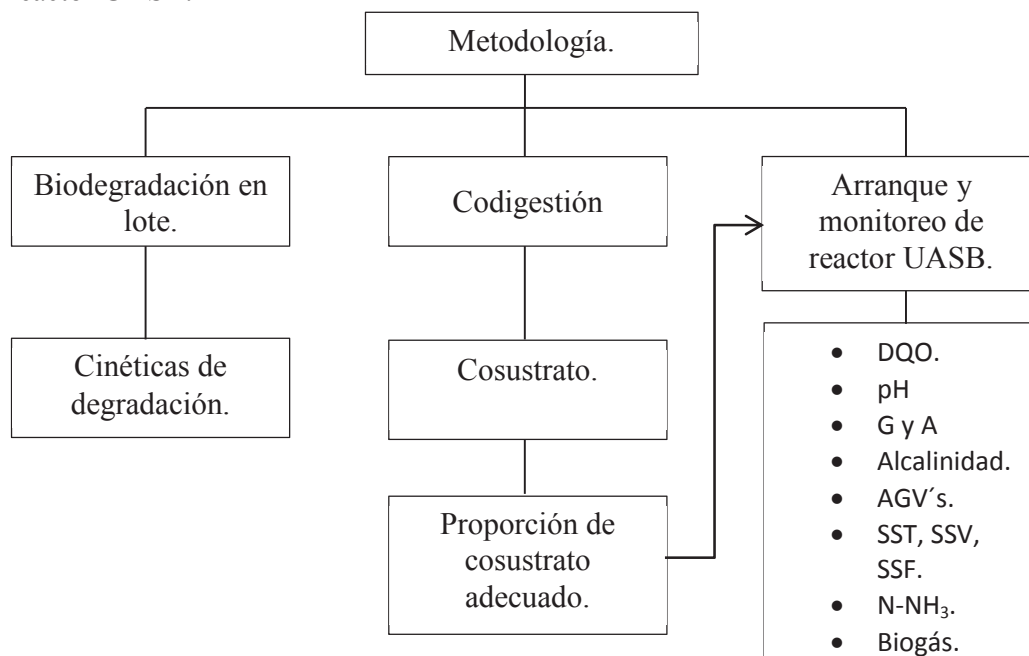


Figura 6.1. Esquema de la metodología experimental realizada durante la investigación.

6.1 Inóculo.

En esta investigación se utilizó lodo granular procedente de un reactor UASB de una planta de tratamiento de agua residual de un rancho ganadero, ubicado en el Municipio del Marqués, Querétaro (Figura 6.2). Se obtuvo una muestra del lodo anaerobio (20 L) tomados a través de la válvula de purga de uno de los reactores en las instalaciones de la planta de tratamiento de agua residual (PTAR) Rancho Guadalupe. La muestra de lodo obtenido, se trasladó inmediatamente a las instalaciones del Laboratorio de Tecnología Ambiental en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica y se mantuvo en refrigeración a 4° C, hasta el día siguiente en el cual se realizaron los análisis de sólidos sobre la muestra de lodo anaerobio. El proceso de refrigeración de la muestra de lodo se realiza para desacelerar el proceso de digestión anaerobia que continúan realizando los microorganismos presentes en el lodo; esto se evidencia por la presurización del recipiente que contiene el lodo incluso cuando es mantenido a baja temperatura. Para el desarrollo de las mediciones de caracterización del lodo anaerobio se realizó la agitación del recipiente que contenía el lodo obtenido de la PTAR.



Figura 6.2. Reactor anaerobio UASB de la planta de tratamiento.

Sobre la muestra se realizaron los procedimientos de caracterización mediante la determinación del contenido de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), sólidos suspendidos volátiles (SSV), sólidos suspendidos totales (SST) de acuerdo al

procedimiento descrito en los estándares para el análisis de las aguas (APHA 1995; NMX-AA-034-SCFI-2001) el cual está detallado en el Anexo A. La Tabla 6.1 muestra los valores obtenidos en la caracterización del lodo proveniente de la PTAR.

Tabla 6.1. Características del Lodo granular de la planta de tratamiento, utilizado como inóculo.

Parámetro	Valor
Sólidos totales (g/ kg)	73.8
Sólidos volátiles (g/ L)	50.3
Sólidos suspendidos totales (g/ L)	83.4
Sólidos suspendidos volátiles (g/ L)	62.4
Índice volumétrico de lodo (mL/ g)	10
pH	7.1
Actividad metanogénica específica (gDQO/gSSV*d)	1.3

6.2 Determinación de la actividad metanogénica específica (AME).

La actividad metanogénica específica se define como la relación de la producción de metano expresado como gDQO-CH₄, con respecto al contenido de SSV y al tiempo. Es una manera indirecta de evaluar el desempeño de bacterias que intervienen en la digestión anaerobia (Schmit y Arhing, 1996; Jawed y Tare, 1999). La AME depende de factores como son la cantidad de bacterias viables, la afinidad de las bacterias por el sustrato, el potencial redox y la fuente de energía (Schmidt y Arhing, 1996).

Para el desarrollo de los ensayos de biodegradabilidad anaerobia se debe utilizar un lodo con una actividad metanogénica específica en el rango comprendido entre (0.05 y 1.5gDQO/gSSV*d) (Jawed y Tare, 1999). Flores (2008) en trabajos previos evaluó el lodo obtenido de la planta de tratamiento del Rancho Guadalupe. En ese estudio, se encontró que la actividad metanogénica específica del lodo anaerobio obtenido, presentaba un valor de

1.3 gDQO-CH₄/gSSV*d el cual está dentro del rango de los valores recomendados con las referencias antes mencionadas, por lo que se concluye que es un lodo aceptable para utilizarlo como inóculo en las pruebas de biodegradabilidad.

6.3 Origen y caracterización del agua residual.

El agua residual utilizada proviene de las actividades de perforaciones de pozos petroleros y del lavado de equipos de las mismas instalaciones de este proceso, de manera que la generación del agua residual depende de las perforaciones y del tipo de equipo que sea utilizado en ese momento. Uno de los principales objetivos de la investigación realizada es determinar la biodegradabilidad de este tipo de efluente mediante la digestión anaerobia y no utilizar un proceso físico químico comúnmente empleado en este tipo de agua residual.

El agua residual se almacenó en recipientes de 20 litros de volumen útil, conservadas a 4°C, con la finalidad de evitar la degradación de la misma, para su posterior utilización en la caracterización y en las pruebas de biodegradabilidad, codigestión y escalamiento a nivel laboratorio a un reactor UASB. La caracterización del agua residual fue realizada en los laboratorios de análisis fisicoquímicos de CIDETEQ S. C.

6.4 Pruebas de biodegradabilidad.

Los experimentos fueron realizados por triplicado en régimen por lote bajo las siguientes condiciones de operación: 35 °C con agitación de 150 rpm. El inóculo utilizado fue lodo granular proveniente de un reactor UASB de la planta de tratamiento del Rancho Gaudalupe. Los reactores utilizados consistieron en botellas serológicas con un volumen útil de 60 mL, a cada una se le añadieron 15 mL de inóculo y 35 mL de agua residual para obtener un volumen total de 50 mL, de esta manera los porcentajes empleados fueron de 30 y 70% para inóculo y agua residual respectivamente, considerado los porcentajes adecuados para obtener buenos resultados (Iza y col, 1991; Noyola, 1994). Las botellas serológicas fueron selladas con tapones de hule y arillos de aluminio sellados a presión, permitiendo un cierre hermético del vial. Paralelamente se realizaron pruebas testigo, utilizando un blanco

como referencia. Estas pruebas contenían 15 mL de inóculo y 35 mL de agua destilada, con la finalidad de observar la producción de metano que es capaz de generar el inóculo por si mismo. La Figura 6.3 muestra el esquema general de conexión entre los reactores utilizados durante los ensayos de biodegradabilidad.

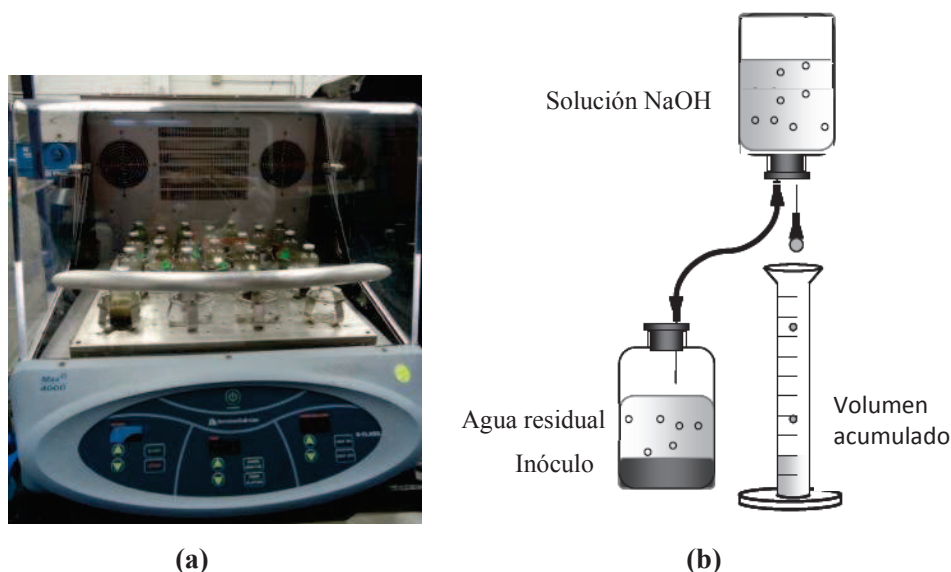


Figura 6.3. a) Pruebas de biodegradabilidad en incubadora con agitación y temperatura controlada.
 b) Cuantificación de metano por desplazamiento de solución de NaOH al 3%.

Las botellas serológicas preparadas con el inóculo y agua residual se colocaron en una incubadora con agitación (MaxQ 4000) a temperatura de 35° C y con agitación a 150 rpm (Figura 6.3). El seguimiento de biodegradabilidad se realizó a partir de las determinaciones de los valores de DQO con una duración de 50 días, la toma de muestra para su análisis (2.5 mL) se realizó mediante una jeringa para no modificar las condiciones anaerobias del medio. La producción de metano se midió mediante la técnica de desplazamiento de una solución de NaOH al 3%.

6.5 Pruebas de codigestión en régimen por lote.

En vista de que los resultados obtenidos en la primera etapa no fueron del todo satisfactorios dadas las eficiencias de degradación que se presentarán más adelante, en la segunda etapa experimental de esta tesis se contempló la codigestión, donde la adición del nitrógeno necesario para la degradación biológica se realizó con residuos de frutas y vegetales, hígado y café, por tratarse de residuos de desecho y pueden ser utilizados, lo que disminuiría costos en insumos para el proceso de digestión anaerobia. Los residuos se seleccionaron por contener la relación C/N (30 – 35) requerida para el buen desempeño del proceso de la digestión anaerobia, debido a que en la caracterización del agua residual se detectó la carencia de nitrógeno y de esta manera se compensó esa deficiencia de relación C/N en las pruebas realizadas.

6.5.1 Recolección, acondicionamiento y preparación de los cosustratos empleados.

6.5.1.1 Residuos de frutas y vegetales.

Los residuos de frutas y vegetales se obtuvieron de los restos de comida de la cafetería de CIDETEQ. Se separaron cuidadosamente los residuos, y dentro de estos se eliminaron los elementos de mayor dureza como semillas o cáscaras. En la Figura 6.4 se muestra la obtención y selección de residuos.



Figura 6.4. a) Obtención de los residuos de frutas y vegetales. b) Muestra de residuos seleccionada en el desarrollo de las diferentes pruebas.

Una vez realizada la selección de materia prima se cortaron los trozos más grandes y se procedió a la reducción de tamaño hasta obtener un producto con diámetros de 1 cm aproximadamente, posteriormente se mezclaron y licuaron para obtener una mezcla homogénea, la cual se colocó en recipientes de plástico hermético y se almacenó a 4° C. De ahí se tomaron las muestras necesarias para las pruebas de codigestión, así como para la alimentación del reactor UASB. En la Figura 6.5 se muestra la reducción de tamaño y molienda de los residuos.

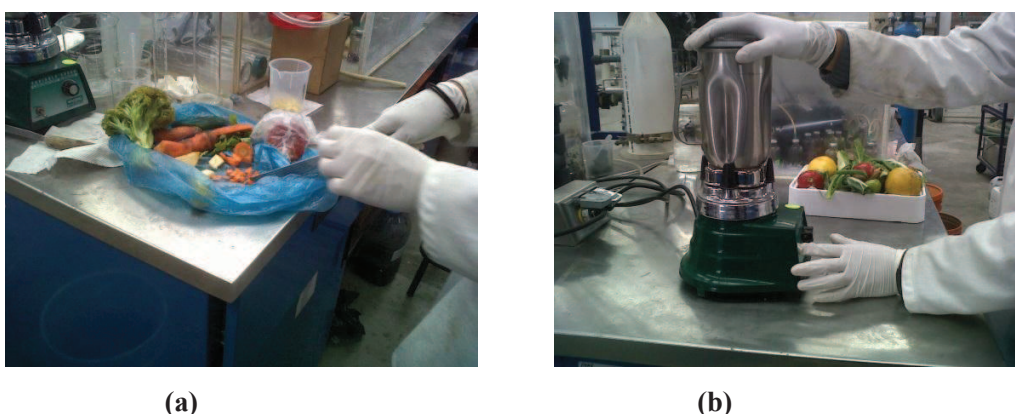


Figura 6.5. a) Trituración de la materia prima. b) Molienda de los residuos de frutas y vegetales.

6.5.1.2 Residuos de rastro y café.

Las muestras de residuos de rastro fueron colectadas en el Rastro Municipal de Corregidora, Querétaro, México, consistiendo en residuos de hígado de vaca. El hígado fue cortado y molido hasta obtener un diámetro de partícula aproximado de 1 a 3 mm, posteriormente se colocaron en recipientes de plástico hermético y se conservaron a una temperatura de 4 °C hasta realizar las pruebas.

Los residuos de café, fueron obtenidos de las cafeteras utilizadas en CIDETEQ, la toma de muestra se realizaba al término de la jornada de la preparación de café, los granos fueron macerados en un mortero de manera que facilitó su uso en el proceso de codigestión. La Figura 6.6 muestra el proceso de preparación de los residuos de hígado y café utilizados en las pruebas de codigestión y la Tabla 6.2 presenta algunas de sus características fisicoquímicas.

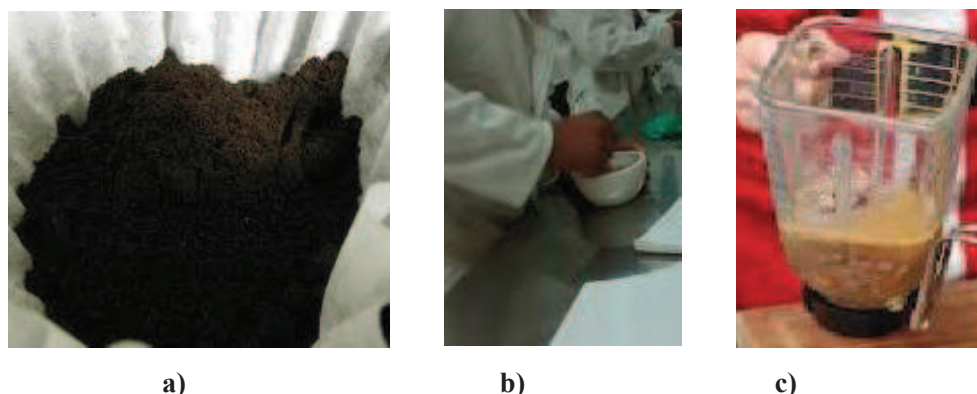


Figura 6.6. a) Muestra de residuos de café. b) Maceración de los residuos de café para su reducción de tamaño de partícula. c) Residuos de hígado molido preparado para las pruebas de codigestión anaerobia.

Tabla 6.2. Características de las mezclas de residuos de frutas y vegetales (RFV), café (RC) y residuos de hígado (RH).

	RFV	RC	RH
pH	5.3	5.4	6.87
Humedad (%)	86.5	43	78.6
Sólidos totales (%)	13.6	23.9	43.6
Sólidos volátiles (%)	12.9	21.87	39.65

6.5.2 Selección del cosustrato.

Como en todo proyecto de investigación existen pruebas que son necesarias realizar para un mayor control y conocimiento de las características de las muestras que se han de analizar. En este caso los ensayos se enfocaron a definir las concentraciones y proporciones adecuadas de los cosustratos, así como a la degradación de cada uno de ellos para llevar el escalamiento en el reactor UASB.

Se desarrollaron tres experimentos simultáneamente (Tabla 6.2) a dos diferentes concentraciones (5 y 15 %). Se realizó un blanco conformado por inóculo con agua residual

para estimar la producción de biogás a partir de la materia orgánica contenida en el inóculo, así como para establecer la degradación sin utilizar ningún cosustrato y poder hacer una comparación.

Se utilizaron botellas serológicas con un volumen útil de 60 mL, las condiciones de operación fueron con agitación continua de 150 rpm, y temperatura controlada a 35° C. Se adicionó a cada reactor 15 mL de inóculo, 1.75 mL de cosustrato y 35 mL de agua residual para las pruebas de porcentaje de 5 %. En las correspondientes a 15 % se adicionaron 15 mL de inóculo, 5.25 mL de cosustrato y 29.75 mL de agua residual. Los reactores se cerraron inmediatamente con tapones de hule y arillos de aluminio sellados a presión, permitiendo un cierre hermético del vial. Se utilizó una incubadora con agitación (MaxQ 4000) a temperatura de 35° C y con agitación a 150 rpm, para poner en marcha las pruebas de codigestión. Las diferentes condiciones utilizadas en esta etapa experimental se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Experimentos realizados en pruebas de codigestión. % en volumen de cada componente.

Experimento	Temperatura	% Cosustrato	% Agua residual	% Inóculo
Residuos de frutas y vegetales				
EXP-RVF	35 °C	5	65	30
EXP-RFV	35 °C	15	55	30
Residuos de café				
EXP-C	35 °C	5	65	30
EXP-C	35 °C	15	55	30
Residuos de rastro: hígado				
EXP-H	35 °C	5	65	30
EXP-H	35 °C	15	55	30
Blanco: efecto del inóculo				
BCO	35 °C		70	30

EXP-RFV: Residuos de frutas y vegetales; EXP-C: Residuos de café; EXP-H: Residuos de hígado y BCO: Blanco.

Periódicamente se tomaron muestras de la fracción líquida (2.5 mL) cada tercer día con una jeringa, para el posterior análisis de degradación de la materia orgánica mediante la determinación de la DQO. Tanto al inicio de la digestión como al final de la misma se realizó un análisis de las muestras incluyendo: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Nitrógeno Amoniacal y pH. La producción de biogás fue medida diariamente mediante la técnica de desplazamiento de una solución de NaOH al 3%. El cálculo de este índice (Ecuación 6.1) se realizó restando la medida del volumen acumulado de biogás del blanco, para cada concentración, al volumen acumulado de cada una de las pruebas de tratamiento anaerobio.

$$V_T = V_{TC} - V_{TBco} \quad (6.1)$$

V_T : Volumen total.

V_{TC} : Volumen total de cada concentración.

V_{TBco} : Volumen total del blanco.

6.6 Arranque del reactor UASB.

Una vez realizado el montaje del reactor UASB, se llevaron a cabo las pruebas hidráulicas pertinentes y comprobado el correcto funcionamiento de cada uno los equipos, se procedió a la inoculación, arranque y monitoreo del reactor.

Se empleó un reactor UASB construido en acrílico transparente, con un volumen de operación de 7 L. Las dimensiones del reactor se muestran en la Figura 6.7.

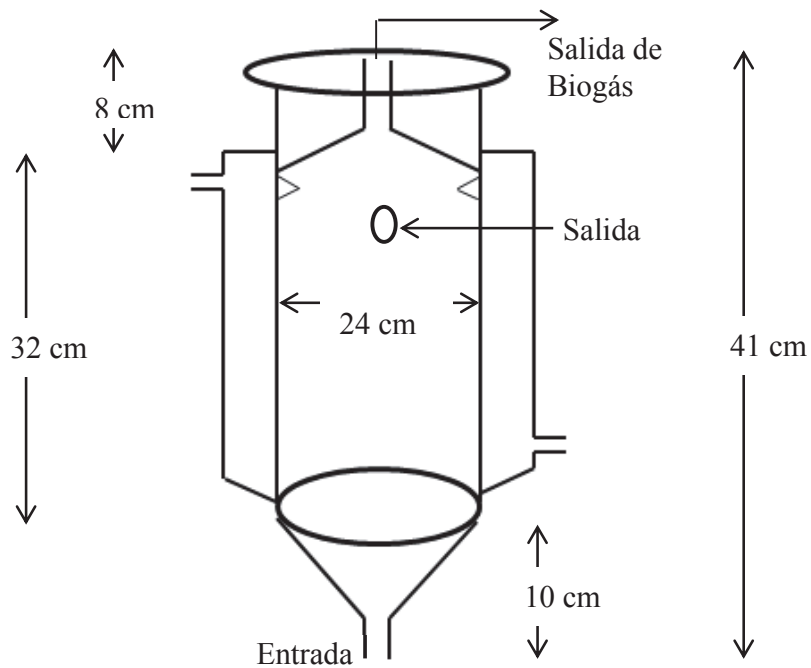


Figura 6.7. Dimensiones del reactor UASB.

El reactor tiene salidas que permiten la colección de biogás y el muestreo de sustrato; así como la entrada para la alimentación por la parte inferior, de manera que cumpla con el principio del reactor anaerobio de flujo ascendente. La colección de biogás de los reactores se realizó por medio de una manguera flexible hacia un recipiente colector y por desplazamiento de agua acidificada a pH 2.

6.6.1 Inoculación del reactor utilizando como sustrato agua residual proveniente del proceso de perforación de pozos petroleros.

El reactor fue inoculado con un 30 % ($V_{\text{lodo}}/V_{\text{reactor}}$) de lodo anaerobio de la planta de tratamiento de agua residual de un rancho ganadero, ubicado en el Municipio del Marqués, Querétaro y 70% de agua residual ($V_{\text{agua residual}}/V_{\text{reactor}}$). El reactor se operó en lote durante esta etapa, teniendo como variable de respuesta la remoción de materia orgánica. El reactor

estuvo en observación diez días, durante los cuales no se alimentó más agua residual, sino que solamente se mezcló homogéneamente. Se midió el pH, la degradación de materia orgánica mediante DQO y la temperatura (35 °C) para determinar la adecuación de los microorganismos al sistema.

6.6.2 Estabilización del reactor UASB.

Al observarse que el pH no presentaba cambios significativos, se determinó que era el momento adecuado para alimentar con agua residual. Se alimentó con 3 litros diariamente de una dilución conformada por una parte de agua potable por 2 partes de agua residual de perforaciones de pozos petroleros (1:2) durante 20 días de operación, con lo cual se obtuvo una COV de 0.5 kgDQO/d). En este momento se inició la etapa de adaptación de los microorganismos al sustrato, y por consiguiente el reactor mostraba eficiencias de remoción de DQO poco significativas. La Tabla 6.4 muestra las condiciones de operación del reactor.

Tabla 6.4. Condiciones de operación del reactor UASB

Parámetro	Reactor
Volumen	7 L
Flujo	3 L/d
TRH	24 h
COV	0.5 kgDQO/ m ³ d
Temperatura	35 °C
pH	7

Durante este periodo se realizaron las determinaciones de pH, temperatura, demanda química de oxígeno total (DQO_T), demanda química de oxígeno soluble (DQOs), nitrógeno amoniacal, alcalinidad total y parcial, relación α , sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV) tanto a la entrada y salida del reactor para conocer las condiciones del sistema.

Se utilizó una bomba peristáltica para alimentar el reactor. El biogás producido se cuantificó mediante el desplazamiento de una solución saturada de NaCl (300 g/L) acidificada (pH=2) y contenida en una columna invertida, se utilizó rojo de metilo como indicador de la disolución de CO₂. Después de analizar los valores obtenidos en las determinaciones de los parámetros de control y de operación y una vez que éstos mostraron estabilidad, se procedió a continuar con la siguiente etapa, que consiguió en aumentar la carga orgánica en el reactor. La Figura 6.8 muestra el montaje experimental en el cual se desarrollaron los estudios.

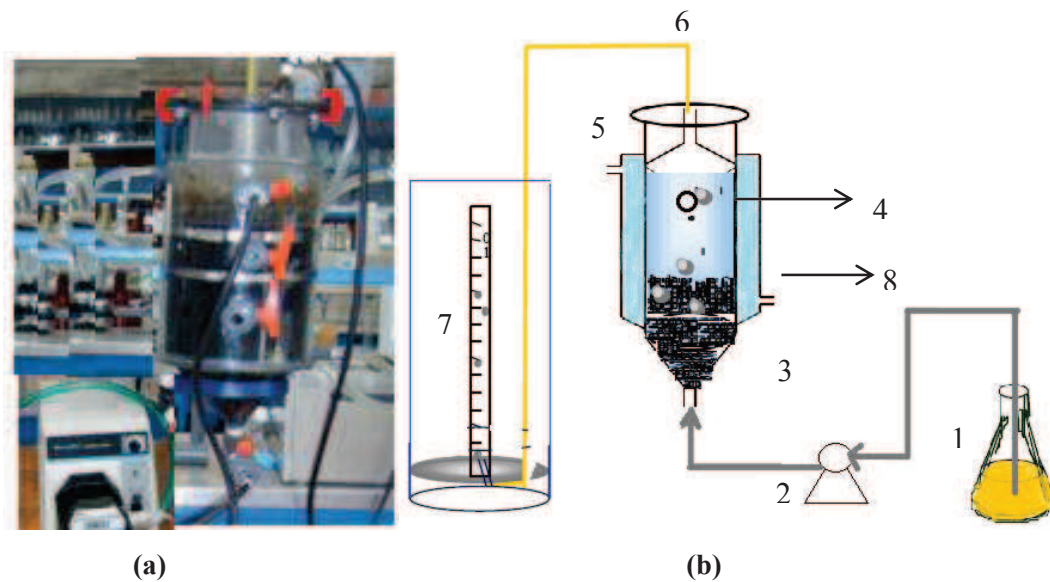


Figura 6.8. Reactor UASB. (a) fotografía del reactor UASB, (b) representación esquemática del reactor UASB donde: (1) recipiente de alimentación, (2) bomba peristáltica, (3) Manto de lodos, (4) efluente, (5) campana de separación gas/líquido, (6) salida del biogás, (7) columna de desplazamiento del biogás y (8) control de temperatura.

6.6.3 Monitoreo del reactor UASB.

Cuando el reactor se estabilizó, obteniendo porcentajes de remoción de DQO significativas, el pH no mostró variaciones considerables y los demás parámetros se comportaban de manera similar, se procedió a evaluar el sistema en operación normal, esto es, con el agua normal cruda y operando en régimen semi-continuo. Así pues, el reactor se alimentó con

agua residual sin dilución teniendo una COV de 1.3 kgDQO/ m³d y se operó de forma semi-continua alimentando y extrayendo el mismo volumen. En promedio se alimentó con 3 litros de agua residual, durante 100 días, midiendo al influente y al efluente los siguientes parámetros: pH, temperatura (T), demanda química de oxígeno total (DQO_T), demanda química de oxígeno soluble (DQO_s), nitrógeno amoniacal, sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV), además de los parámetros mencionados se evaluó la relación de Ácidos Grasos Volátiles y Alcalinidad (AGV/Alcal). Los parámetros de seguimiento que se tomaron como base para determinar el buen funcionamiento del digester fueron el pH y la relación AGV/Alcal.

6.7 Pruebas de codigestión en el reactor UASB.

6.7.1 Reactor UASB en codigestión con residuos de frutas y vegetales.

Basados en los mejores resultados obtenidos en los experimentos obtenidos de codigestión en régimen por lote, se llevó a cabo el escalamiento a nivel reactor UASB, utilizando residuos de frutas y vegetales como cosustrato. En este ensayo se empleó un reactor con un volumen de 7 L similar al empleado en el experimento anterior. Se comprobó que cada componente estuviera en perfecto funcionamiento y se procedió a inocular el sistema.

6.7.2 Inoculación del reactor en codigestión.

El reactor fue inoculado con un 30 % ($V_{\text{lodo}}/V_{\text{reactor}}$) de lodo anaerobio de la planta de tratamiento de agua residual de un rancho ganadero, ubicado en el Municipio del Marqués, Querétaro, 55 % de agua residual problema ($V_{\text{agua residual}}/V_{\text{reactor}}$), y cosustrato en 15 % ($V_{\text{residuos frutas y vegetales}}/V_{\text{reactor}}$). El reactor se operó en lote durante esta etapa, teniendo como variable de respuesta la remoción de la materia orgánica. El reactor estuvo en observación por diez días, y no se alimentó durante ese periodo, solamente se mezcló homogéneamente. Se midió el pH, la degradación de materia orgánica mediante DQO y la temperatura (35 °C) para determinar la adecuación de los microorganismos al sistema.

6.7.3 Estabilización del reactor en codigestión.

Al observarse que el pH no presentaba cambios significativos, se decidió que era el momento adecuado para alimentar el reactor. Se alimentó diariamente con 3 litros de una dilución 1:2, una parte de agua potable por 2 de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de frutas y vegetales, de esta manera se inició con una COV de 0.6 kgDQO/d. Durante veinte días se determinó el pH, la temperatura y la remoción de la materia orgánica. Como ya hemos mencionado, estos parámetros indican cuando el inóculo se ha adaptado al proceso, de tal manera que al observar que no existían cambios significativos se procedió a continuar con la siguiente etapa, que fue la estabilización.

6.7.4 Estabilización del reactor en codigestión.

Una vez que se determinó que el inóculo estaba aclimatado al reactor, se inició la alimentación del mismo con una mezcla de agua residual-residuos de frutas y vegetales. En este experimento la carga orgánica volumétrica fue de 1.2-1.5 Kg. DQO/m³.d en promedio, por lo cual se preparó un cosustrato de RFV con una concentración de 20 g/L. Diariamente se agregaron en promedio 3 litros durante 120 días. Se analizaron del influente y efluente los mismos parámetros que en las pruebas anteriores. La Tabla 6.5 muestra las condiciones de operación del reactor.

Tabla 6.5. Condiciones de operación del reactor UASB en codigestión con residuos de frutas y vegetales.

Parámetro	Reactor
Volumen	7 L
Flujo	3 L/d
TRH	24 h
COV	1.2 – 1.5 kgDQO/ m ³ d
Temperatura	35 °C
pH	7 – 7.5

Se determinó durante ese periodo el pH, temperatura, demanda química de oxígeno total (DQO_T), demanda química de oxígeno soluble (DQO_S), nitrógeno amoniacal, alcalinidad total y parcial, relación α , sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV) a entrada y salida del reactor para conocer las condiciones del sistema. Como en el caso anterior, el biogás se cuantificó mediante el desplazamiento de una solución saturada de NaCl (300 g/L) acidificada (pH=2) y contenida en una columna invertida, utilizando rojo de metilo como indicador de la disolución de CO₂.

6.7.5 Evaluación del reactor en codigestión.

Después de que el sistema se estabilizó, se evaluó el comportamiento del reactor con el cosustrato en codigestión. Se siguió el mismo criterio de alimentación usado para el reactor alimentado con agua residual como sustrato, de tal manera que se continuó agregando tres litros diarios en promedio. Se determinó diariamente, al influente y al efluente: pH, temperatura (T), demanda química de oxígeno total (DQO_T), demanda química de oxígeno soluble (DQO_S), nitrógeno amoniacal, sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV). Además de los parámetros mencionados anteriormente se evaluó la relación de Ácidos Grasos Volátiles y Alcalinidad.

Se compararon ambos sistemas utilizados (con y sin codigestión) para tratar este tipo de efluente con objeto de poder determinar cual de ellos obtuvo una mayor remoción en función de porcentaje de DQO y la cantidad de biogás producida, utilizando en ambos casos el mismo sistema de digestión anaerobia.

6.8 Técnicas analíticas.

A continuación se presentan las técnicas analíticas utilizadas para los análisis de la composición del efluente, los parámetros de control y operacionales y de alimentación. Los análisis están basados en las técnicas descritas en la siguiente bibliografía:

- APHA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. Washington, DC.
- Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001. Análisis de agua determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- Manual de Hach company. Instrument manual. 1995 – 1995.
- Norma Mexicana NMX-AA-005-SCFI-2000. Análisis de agua. Determinación de grasas y aceites recuperables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

6.8.1 Determinación de pH.

El pH es un parámetro importante para el control y optimización del proceso de digestión anaerobia, así como para el control del metabolismo microbiano. La determinación del pH se realizó periódicamente con un electrodo, conectado a un medidor de pH/mV Denver Instrument modelo UB-10 ultrabasic. Se realizó la calibración con disoluciones estándar de pH 4.01, 10.01 y 7.00 a 25 °C.

La medición se realizó de forma directa de acuerdo al método normalizado 4500B de la APHA-AWWA-WPFC, 1995, por inmersión del electrodo de pH en la muestra convenientemente homogeneizada mediante agitación.

6.8.2 Temperatura.

La temperatura de las muestras se midió con un termómetro de mercurio, con escala Celsius de 0.1 °C sobre el tubo capilar y con una capacidad térmica mínima para permitir un equilibrado rápido.

6.8.3 Demanda química de oxígeno.

La demanda química de oxígeno (DQO) es una medida indirecta del contenido de materia orgánica y compuestos oxidables en una muestra. Se define como la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar completamente la materia orgánica y los compuestos oxidables de una determinada muestra (APHA, 1995).

Este análisis se realizó para conocer el avance del proceso de digestión anaerobia que se lleva a cabo en el interior del reactor, ya que los valores de DQO de la mezcla deben disminuir o mantenerse en el transcurso del proceso, lo que indica que la materia orgánica alimentada se está degradando correctamente, mientras que los valores de DQO de la alimentación deben incrementarse o mantenerse.

La Demanda Química de Oxígeno Total (DQO_T) se realizó utilizando las muestras sin filtrar, obtenidas de cada reactor utilizado en los diferentes ensayos. Para la oxidación de la muestra se utilizó un tubo de ensaye al cual se añaden 1.5 mL de reactivo de disolución de sulfato de plata, 3.5 mL de disolución digestora y 2.5 mL de muestra. La adición debe ser lenta con el fin de conseguir la separación de dos capas en el tubo.

A continuación, se cierra el tubo, se homogeniza su contenido y se pone a digestión durante 2 horas a 150 °C. El termodigestor utilizado es el modelo DRB 200 marca HACH. Transcurrido ese tiempo, los tubos se retiran y se enfrían a temperatura ambiente. Posteriormente se determina la absorbancia por espectrofotometría a una longitud de onda de 600 nm, utilizando un espectrofotómetro modelo DR/4000 marca HACH. La calibración de esta técnica se realizó con patrones de concentración conocida. En cada grupo de muestras se realizó un blanco, siguiendo el mismo procedimiento que con el resto de las muestras, sustituyendo ésta por agua desionizada.

El fundamento del método de la demanda química de oxígeno soluble (DQO_S) es el mismo que el utilizado para la determinación de la DQO_T. El análisis se realiza sobre la fracción

soluble, la obtención de la fracción soluble se realizó mediante la centrifugación y separación sucesiva del sobrenadante, a una velocidad de 5000 rpm, durante 10 minutos.

6.8.4 Sólidos totales y sólidos volátiles.

La determinación del contenido de sólidos totales (ST) y de sólidos volátiles (SV) se realizó de acuerdo a Standard methods for examination of water and wastewater (APHA, 1994). Los ST se determinaron mediante el peso del residuo seco, secado a 105 °C en una estufa marca Yamato modelo DKN810, durante 24 horas, referido al peso de materia fresca inicial. Para el cálculo se utiliza la siguiente expresión:

$$\frac{mg}{L} \text{ de sólidos totales} = \frac{[mg \text{ residuo}(105^{\circ}C) - mg \text{ cápsula vacía}] \times 1000}{mL \text{ de muestra}} \quad (6.1)$$

Los sólidos volátiles (SV) y sólidos fijos (SF) se determinaron, igualmente, por gravimetría, a partir del residuo seco obtenido en la anterior determinación. El contenido se calcinó en una mufla marca Furace modelo 1500 a 550 °C durante 2 horas, hasta alcanzar peso constante. Los resultados se expresan como porcentaje de sólidos volátiles sobre los sólidos totales. El contenido en sólidos volátiles se determina por diferencia entre el residuo seco y las cenizas, siguiendo la siguiente expresión:

$$\frac{mg}{L} \text{ de sólidos volátiles} = \frac{[mg \text{ residuo}(105^{\circ}C) - mg \text{ residuo}(550^{\circ}C)] \times 1000}{mL \text{ de muestra}} \quad (6.2)$$

$$\% SF = \% ST - \% SV \quad (6.3)$$

6.8.5 Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles.

El análisis de sólidos suspendidos totales y volátiles se realizó a las mezclas que eran extraídas continuamente de los reactores y de la alimentación. La determinación de los sólidos suspendidos totales (SST) se realizó de acuerdo al método de la APHA-AWWA-WPFC, filtrando a vacío cada muestra a través de filtros gooch, se dejan secar a 105 °C durante 1 hora, posteriormente se deja enfriar durante 30 minutos en desecador hasta alcanzar peso constante. Para la determinación de sólidos suspendidos fijos (SSF) y suspendidos volátiles (SSV) la muestra se calcina a 550 °C durante 30 minutos, y se alcanza temperatura ambiente mediante un desecador. Los sólidos se determinan siguiendo las siguientes expresiones:

$$\frac{mg}{L} \text{ de sólidos suspendidos totales (SST)} = \frac{mg \text{ residuo}(105^\circ C) \times 1000}{mL \text{ de muestra}} \quad (6.4)$$

$$\frac{mg}{L} \text{ de sólidos suspendidos fijos (SSF)} = \frac{mg \text{ residuo}(550^\circ C) \times 1000}{mL \text{ de muestra}} \quad (6.5)$$

$$\frac{mg}{L} \text{ de sólidos suspendidos volátiles (SSV)} = \frac{mg}{L} \text{ de SST} - \frac{mg}{L} \text{ de SSF} \quad (6.6)$$

6.8.6 Alcalinidad total y parcial.

La alcalinidad de un agua es su capacidad para neutralizar ácidos y constituye la suma de todas las bases valorables. La alcalinidad depende del pH de punto final utilizado. En el presente trabajo se realizó una valoración de la alcalinidad en dos pasos, primero a 5.75 y posteriormente a 4.3. Tomando estos dos puntos finales de pH se definen tres parámetros de medida de la alcalinidad: alcalinidad total (AT) medida al punto de pH 4.3; alcalinidad parcial (AP), asociada a la alcalinidad al bicarbonato, medida al punto de pH 5.75 y alcalinidad intermedia (AI), asociada a la concentración de AGV, y estimada como diferencia de ambas.

La determinación de la alcalinidad se realizó mediante una técnica descrita en APHA-AWWA-WPFC, 1994. La muestra obtenida de cada reactor (30 mL), se centrifugó durante 15 minutos a 6000 rpm, se tomaron 20 mL del sobrenadante e inmediatamente se tituló con ácido clorhídrico 0.1 N hasta pH final 5.75, se continuó titulando hasta un pH de 4.3. El cálculo de la alcalinidad se realizó utilizando las siguientes expresiones:

$$AT = Al\ cal.\ Total \left(\frac{mgCaCO_3}{L} \right) = \frac{V_{4.3} N_{HCl} * 50000}{Vol\ muestra\ (mL)} \quad (6.7)$$

$$AP = Al\ cal.\ Bicarbonato \left(\frac{mgCaCO_3}{L} \right) = \frac{V_{5.75} N_{HCl} * 50000}{Vol\ muestra\ (mL)} \quad (6.8)$$

$$RA = Relación\ dealcalinidades = \frac{V_{4.3} - V_{5.75}}{V_{4.3}} \quad (6.9)$$

6.8.7 Ácidos Grasos Volátiles.

La determinación de los ácidos grasos volátiles se realizó en base a las mediciones de alcalinidad total y parcial, la diferencia entre los volúmenes gastado para la titulación de la muestra a pH de 4.3 menos el volumen gastado hasta pH de 5.75 corresponde al volumen consumido por los AGVs presentes.

$$(mg / L) AGVs = Alcalinidad\ total - Alcalinidad\ parcial \quad (6.10)$$

6.8.8 Grasas y Aceites.

La determinación de grasas y aceites se realizó en base a la norma NMX-AA-005-SCFI-2000. Las muestras de los reactores y de la alimentación se acidificaron a pH menor a 2 con ácido sulfúrico 1:1. Se prepararon los matraces de extracción introduciéndolos a una estufa

marca Yamato modelo DKN810, a una temperatura de 105 °C, por 3 horas y posteriormente se colocaron en un desecador hasta que se obtuvo peso constante de cada uno de los matraces. Se colocaron en un papel filtro 100 mL de la solución de diatomeas-silice y una vez acidificada la muestra, se filtro en un embudo Buchner y mediante un matraz Kitazato se le aplica vacío hasta filtrar toda la muestra. El filtro de la muestra se transfirió a un cartucho de extracción de celulosa para Soxhlet, el cartucho se colocó en la estufa a 105 °C por 30 minutos aproximadamente, transcurrido el tiempo se colocó en el equipo Soxhlet para realizar la extracción. Se le adicionó un volumen adecuado de hexano al matraz de extracción y se preparó el equipo de extracción sobre una parrilla de calentamiento, para poner el sistema a reflujo durante un periodo de 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reflujo se evaporó el disolvente y se colocó en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se pesa el matraz de extracción y se determina el contenido de grasas y aceites mediante la siguiente expresión:

$$G \text{ y } A \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{[(mg) \text{ peso final del matraz de extracción} - (mg) \text{ peso inicial del matraz}]}{(L) \text{ Volumen}} \quad (6.11)$$

6.8.9 Nitrógeno Amoniacal.

El nitrógeno amoniacal se analizó por el método espectrofotométrico utilizando un espectrofotómetro marca Hach modelo DR/4000U, siguiendo el Manual de Hach Company Instruments. Se utilizaron viales comerciales marca Hach para rango alto (0-50 mg/L). La prueba consistió en adicionar a los viales el reactivo AmVer TNT HR, 0.1 mL de muestra, seguido del reactivo de salicilato de amonio y posteriormente el contenido del sobre de cianurato de amonio. La mezcla se agitó para llevar a cabo su disolución y se dio un tiempo de reacción de 20 min. Las mediciones se realizaron en el espectrofotómetro HACH modelo DR/ 4000U, seleccionando previamente el programa 2465 a una longitud de onda

de 655 nm. En cada grupo de muestras se realizó un blanco, siguiendo el mismo procedimiento que con el resto de las muestras, sustituyendo ésta por agua desionizada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7. Resultados y discusión.

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en las etapas experimentales del plan de trabajo: caracterización del agua residual de perforaciones de pozos petroleros, ensayos de biodegradabilidad anaerobia en lote, pruebas de codigestión en régimen por lote y selección del cosustrato, ensayos realizados en los reactores utilizando como sustrato (agua residual de perforaciones de pozos petroleros y codigestión con residuos de frutas y vegetales).

7.1 Caracterización del agua residual proveniente de perforaciones de pozos petroleros.

Como se mencionó en el capítulo de Materiales y Métodos, antes de comenzar con los ensayos se procedió a realizar una caracterización fisico-química del agua de perforaciones de pozos petroleros.

Tabla 7.1. Resultados de la caracterización fisico-química del agua residual de perforaciones de pozos petroleros.

Parámetro.	Valor
Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/ L)	1945.00
Demanda Química de Oxígeno (mg/ L)	8476.98
Nitrógeno Total (mg/ L)	46.81
Grasas y aceites (mg/ L)	21.99
Coliformes fecales (mL)	930 NMP/ 100
Sólidos sedimentables (mL/ L)	31.00
Sólidos suspendidos totales (mg/ L)	290.00
Fosforo (mg/ L)	0.61
pH	7.15
Materia flotante	ausente
Carbón Orgánico Total (mg/ L)	8310

La caracterización del agua residual se llevó a cabo en el laboratorio de análisis físicoquímicos para agua residual de CIDETEQ S. C. En la Tabla 7.1 se presentan los resultados obtenidos para la caracterización del agua residual.

El requerimiento de nutrientes, en cualquier sistema de tratamiento biológico, se determina en base al contenido de materia orgánica que va a ser degradada, de manera que es importante determinar la biodegradabilidad del efluente. La DBO y la DQO son los parámetros importantes en la caracterización de agua residual. Para determinar si un agua residual es biodegradable, se utiliza la relación DBO/DQO. Es cuando esta relación se encuentra en un rango de 0.2 a 0.8 cuando la materia orgánica presente en el agua se considera biodegradable (APHA, 1995). En base a los valores obtenidos se logró calcular la biodegradabilidad del efluente para un proceso anaerobio. El resultado obtenido fue de 0.22 lo cual indica que es biodegradable, alcanzando el límite inferior del rango establecido.

Basados en el resultado del valor calculado con los valores de DBO/DQO se procedió a realizar los ensayos de biodegradabilidad anaerobia y dar cumplimiento a los objetivos e hipótesis planteadas en este estudio.

7.2 Caracterización de Inóculo.

La Actividad Metanogénica Específica (AME) permite cuantificar la máxima capacidad de producción de metano por el grupo de microorganismos presente en lodos anaerobios, y constituye uno de los principales parámetros para la selección del lodo granular. Los resultados obtenidos de la caracterización del inóculo se muestran en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Caracterización del inóculo.

Parámetro	Valor
Sólidos totales (g/ kg)	73.8
Sólidos volátiles (g/ L)	50.3
Sólidos suspendidos totales (g/ L)	83.4
Sólidos suspendidos volátiles (g/ L)	62.4
Índice volumétrico de lodo (mL/ g)	10
pH	7.1
Actividad metanogénica específica (gDQO/gSSV*d)	1.3

El valor obtenido de la actividad metanogénica de 1.3 g DQO/ g SSV d, fue comparado con los valores reportados por Jawed y Tare, 1999, donde se tiene un rango de 0.5 a 1.5 g DQO/ g SSV d, reportado para un inóculo de buena calidad. Los sólidos suspendidos volátiles y el índice volumétrico son otros parámetros importantes dentro de los sistemas anaerobios, debido a que los SSV representan una medida indirecta del contenido de microorganismos presentes en el lodo y el índice volumétrico se refiere al grado de compactación que presenta un lodo después de sedimentar, lo cual es importante cuando se emplea reactores UASB, ya que a mayor compactación es menor el riesgo de que el lodo sea arrastrado fuera del reactor cuando se maneja una velocidad ascendente alta.

7.3 Ensayos de biodegradabilidad en régimen por lote.

7.3.1 Degradación de la materia orgánica.

El seguimiento de los ensayos de biodegradabilidad se realizó a partir de la medición periódica de la materia orgánica a partir de las determinaciones de los valores de DQO. Además se realizó la medición de producción de biogás en el sistema.

A continuación se exponen los valores iniciales y finales de los valores de DQO analizados. Cada uno de los ensayos se realizó por triplicado, en este estudio solo se presentan los resultados correspondientes a una de las réplicas de cada prueba, para simplificar el tratamiento de los datos obtenidos. Como se observa en la Figura 7.1, la prueba se inició con una concentración de 15294.53 mg/ L, y al término de un periodo de 50 días, se obtuvo una concentración final de 8451.41 mg/ L, obteniéndose un porcentaje de remoción de 44.4 % durante el periodo evaluado.

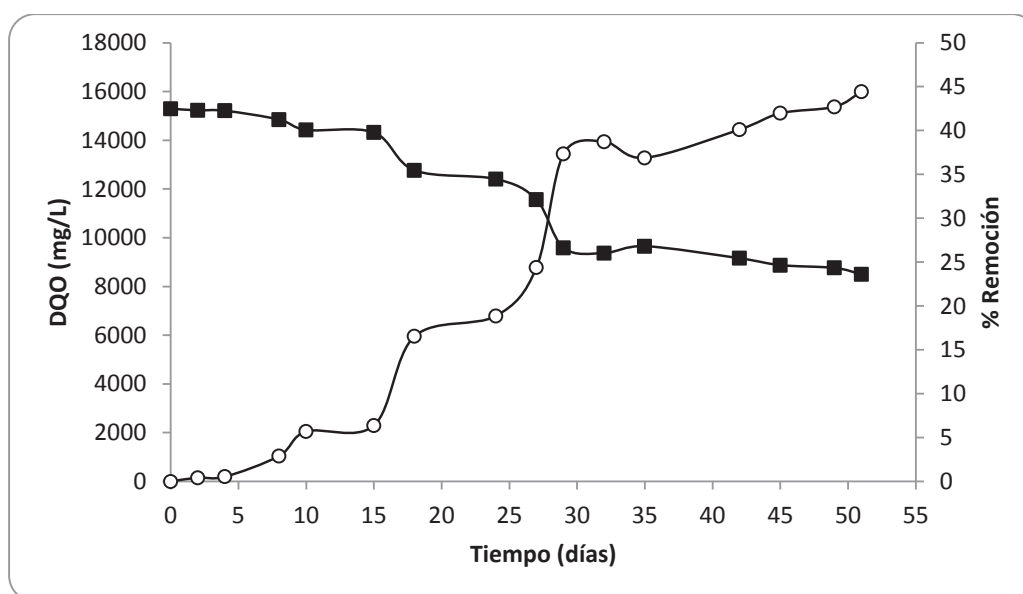


Figura 7.1. Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) y valores de porcentajes de remoción en el sistema. Los cuadros (■) representan los datos experimentales obtenidos en la degradación de DQO y los círculos (○) corresponden al porcentaje de remoción obtenido en el tiempo evaluado.

El sistema presentó un periodo entre los días 2-18 de ensayo, donde los cambios en este parámetro fueron importantes, destacándose el día 17, ya que es ahí donde se obtuvo una remoción significativa del 16%. En el día 29 se observa un aumento importante en el porcentaje de remoción, donde los valores comienzan a estabilizarse, manteniendo ligeras oscilaciones hasta obtener un porcentaje de remoción final de 44%, lo cual indica que la materia orgánica es degradada con cierta facilidad por el inóculo.

7.3.2 Evolución de la producción de biogás.

Una de las ventajas de los procesos anaerobios es la posibilidad de producir biogás. En la Figura 7.2 se observa la evolución de este parámetro en el reactor, mostrando una tendencia ascendente durante el periodo evaluado. Para evitar la presurización del sistema el biogás generado fue medido y extraído constantemente. En los primeros 10 días se observa que la producción de biogás es baja, debido principalmente a que es el periodo en el cual las bacterias están adaptándose al sustrato, una vez que lo ha logrado la producción comenzó a incrementarse.

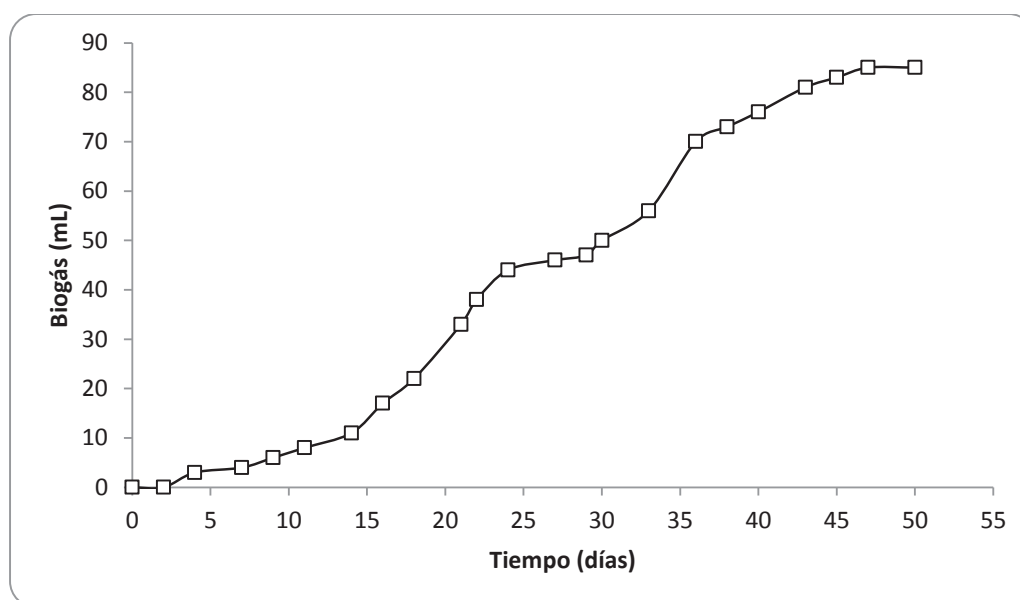


Figura 7.2. Producción de biogás acumulado (□) correspondiente a los ensayos de biodegradabilidad anaerobia.

El volumen de biogás generado comenzó a incrementarse a partir del día 14 mostrando una tendencia ascendente hasta el final del periodo evaluado. La mayor producción se registró entre los días 45 y 50 aproximadamente con un volumen acumulado de 85 mL. Como se mencionó en el apartado de Materiales y Métodos se empleó un blanco, con el objetivo de conocer la cantidad de biogás que el inóculo produce por sí mismo, el cual registró un volumen acumulado de 24 mL.

7.4 Ensayos de viabilidad de codigestión en régimen por lote.

7.4.1 Ensayo 1: Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de café.

Se desarrolló un estudio de viabilidad de la mezcla de residuos de café al ser utilizado como cosustrato. Se estudió la variación en la composición inicial y final de parámetros de DQO, pH y la evolución de producción de biogás durante el proceso de digestión anaerobia en el sistema. El contenido de materia orgánica aumentó por el aporte obtenido al utilizar residuos de café como cosustrato, esto debido al contenido de materia orgánica presente en el residuo. Se corrieron dos pruebas, una de ellas agregando 15 % de cosustrato, y otra con solamente 5 %. Para el porcentaje de 15 % de cosustrato utilizado en el sistema el incremento de DQO por la adición de residuos de café fue de un 35 % y de 19 % para el porcentaje de 5% de cosustrato, comparados con los ensayos al no utilizar ningún cosustrato. El comportamiento de la evolución de degradación en base a los valores de DQO se muestra en la Figura 7.3.

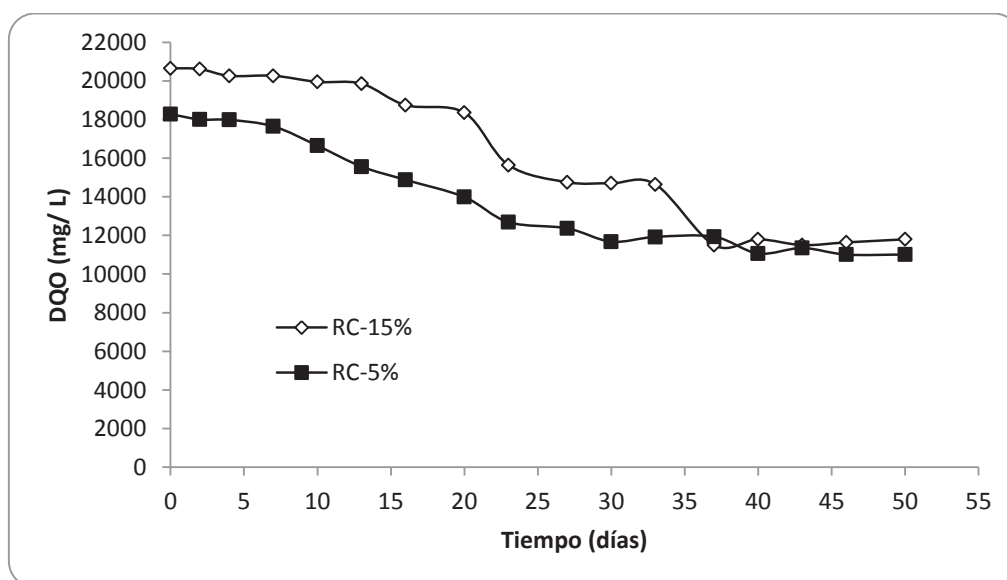


Figura 7.3. Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) en el sistema de codigestión utilizando residuos de café como cosustrato. Los rombos (\diamond) representan los datos experimentales obtenidos para la concentración de 15% de cosustrato y los cuadrados (\blacksquare) corresponden al porcentaje de concentración de 5% de cosustrato empleado.

El aumento de la materia orgánica dio como resultado iniciar con una concentración inicial de DQO de 20654.87 mg/ L y a lo largo de la degradación se obtiene una concentración final de 11798.34 mg/ L, obteniendo un porcentaje de remoción de 43 %, correspondiente para el porcentaje de 15 % de cosustrato. En cuanto al porcentaje de 5 % se inició con una concentración de 18276.67 mg/ L y se logró una remoción de 39 % al finalizar con una concentración de 11009.98 mg/ L.

7.4.1.2 Evolución del pH.

La adición de residuo de café como cosustrato mostró un ligero aumento de pH de la mezcla obtenida, a lo largo de la prueba de degradación. Este aumento de pH se mostró de manera similar en las concentraciones del 5 y 15 % de cosustrato. La tendencia ascendente de pH se observa en la Figura 7.4, en ambas concentraciones el pH se inicio con un valor aproximadamente de 7, al finalizar el proceso los valores obtenidos fueron de 7.9 y 7.7 para 15 y 5 % respectivamente.

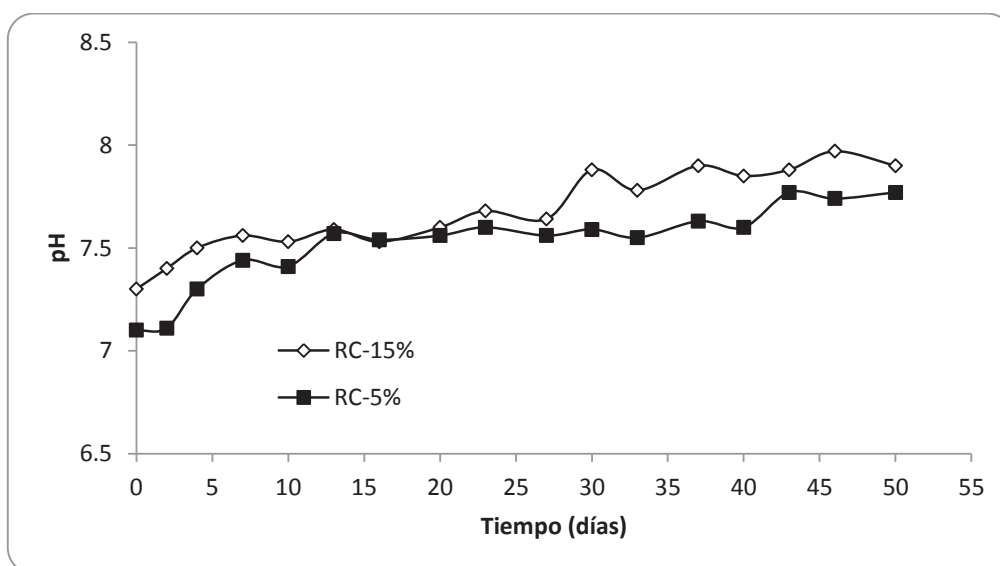


Figura 7.4. Comportamiento del pH en el sistema de codigestión utilizando residuos de café como cosustrato. Los rombos (\diamond) representan los datos experimentales obtenidos para la concentración de 15% de cosustrato y los cuadrados (\blacksquare) corresponden al porcentaje de concentración de 5% de cosustrato empleado.

La influencia de la variación de pH puede atribuirse a la concentración de nitrógeno amoniacal manifestada en la Tabla 7.3, donde se muestran los valores de nitrógeno amoniacal calculados al inicio y al final de la digestión anaerobia. La concentración de $\text{NH}_3\text{-N}$ muestra ligeras variaciones a lo largo del proceso y las concentraciones finales en ambos experimentos de codigestión son mayores a los mostrados en el ensayo sin utilizar codigestión.

7.4.1.3 Evolución de la producción de biogás.

La evolución de la producción acumulada de biogás siguió una tendencia similar en las concentraciones de 5 y 15% en función del cosustrato adicionado. En general la producción de biogás aumentó, obteniéndose un volumen final de 99 mL en el porcentaje de 15%, la comparación con los ensayos sin utilizar cosustratos no mostraron gran diferencia en la producción de biogás (Tabla 7.3).

Tabla 7.3. Concentraciones de $\text{NH}_3\text{-N}$, volumen de biogás acumulado, concentraciones y porcentajes de remoción de DQO al inicio y final de los ensayos en codigestión con residuos de café.

Tratamiento Residuo de café	Muestreo	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/ L)	Biogás (mL)	DQO (mg/ L)	Remoción DQO (%)
5%	Inicio	71.5	0	18276.67	0
	Intermedio	83.8	51	12365.87	32.34
	Final	72.3	88	11009.98	39.75
15%	Inicio	77.2	0	20654.87	0
	Intermedio	86.4	59	14754.13	28.56
	Final	99.8	92	11798.34	42.87
AC	Inicio	68.4	0	15294.53	0
	Intermedio	57.1	46	11561.92	24.40
	Final	43.7	85	8499.48	44.427

AC: ensayos realizado correspondiente a la prueba de biodegradabilidad anaerobia sin utilizar cosustrato.

Se realizó el seguimiento de este tratamiento, y los resultados mostraron que el ensayo no fue viable, debido a que se obtuvo una producción de biogás similar al tratamiento sin

codigestión, y un aumento de pH que puede provocar inhibición en el sistema. Las remociones de DQO observada en la concentración de 5 y 15 % fueron de 39 y 42 % respectivamente (Tabla 7.3), aunque los porcentajes de remoción son similares a los mostrados en las pruebas sin utilizar cosustrato, las concentraciones de DQO al final de las pruebas muestran concentraciones mayores a las obtenidas al finalizar las pruebas en el ensayo sin codigestión.

7.4.2 Ensayo 2: Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de frutas y vegetales.

Se realizó un experimento para determinar la viabilidad de la codigestión de residuos de frutas y vegetales como cosustrato. De la misma forma que en el experimento anterior se analizaron la variación en la composición inicial y final de parámetros de DQO, pH y la evolución de producción de biogás durante el proceso de digestión anaerobia en el sistema. El contenido de materia orgánica aumentó para los dos tratamientos (Figura 7.3) al adicionar los residuos de frutas y vegetales como cosustrato, esto debido al contenido de materia orgánica presente en el residuo. Para la mezcla de 15 % de cosustrato utilizado en el sistema el incremento de DQO por la adición de residuos de frutas y vegetales fue de un 55 % y de 22 % para la mezcla de 5% de cosustrato, comparados con los ensayos al no utilizar ningún cosustrato.

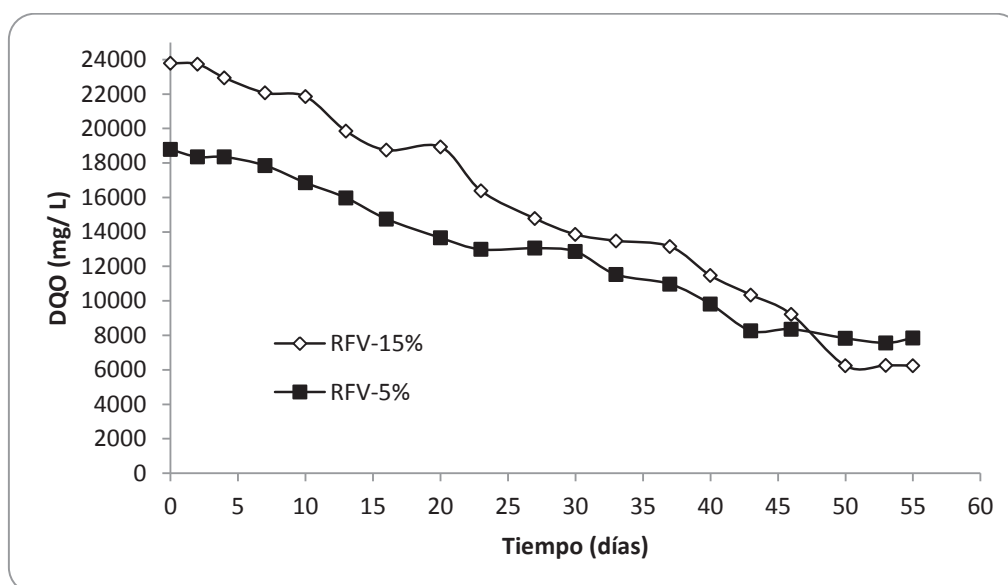


Figura 7.5. Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) en el sistema de codigestión utilizando residuos de frutas y vegetales como cosustrato. Los rombos (◇) representan los datos experimentales obtenidos para la concentración de 15% de cosustrato y los cuadrados (■) corresponden al porcentaje de concentración de 5% de cosustrato empleado.

El aumento de la materia orgánica dio como resultado iniciar con una concentración inicial de DQO de 23789.34 mg/ L y a lo largo de la degradación se obtiene una concentración final de 6245.67 mg/ L, obteniendo un porcentaje de remoción de 73%, correspondiente para el porcentaje de 15% de cosustrato. En cuanto al porcentaje de 5% se inició con una concentración de 18784.23 mg/ L y se logró una remoción de 58% al finalizar con una concentración de 7845.67 mg/ L. Las remociones de DQO observada en el experimento de codigestión con residuos de frutas y vegetales (Tabla 7.4) fueron mayores que las obtenidas utilizando residuo de café.

7.4.2.1 Evolución del pH.

La adición del cosustrato de residuo de frutas y vegetales, registró ligeras oscilaciones en ambas concentraciones iniciando con un pH de 7 y 7.05 y finalizando con valores de 7.34 y 6.8 en concentraciones de 15 y 5% respectivamente. La evolución de pH se muestra en la Figura 7.6, en la concentración de 15% muestra un ligero aumento mientras que en la de 5% una ligera tendencia a disminuir, en ambas concentraciones se mantuvo en niveles aceptables para el desarrollo de la digestión anaerobia.

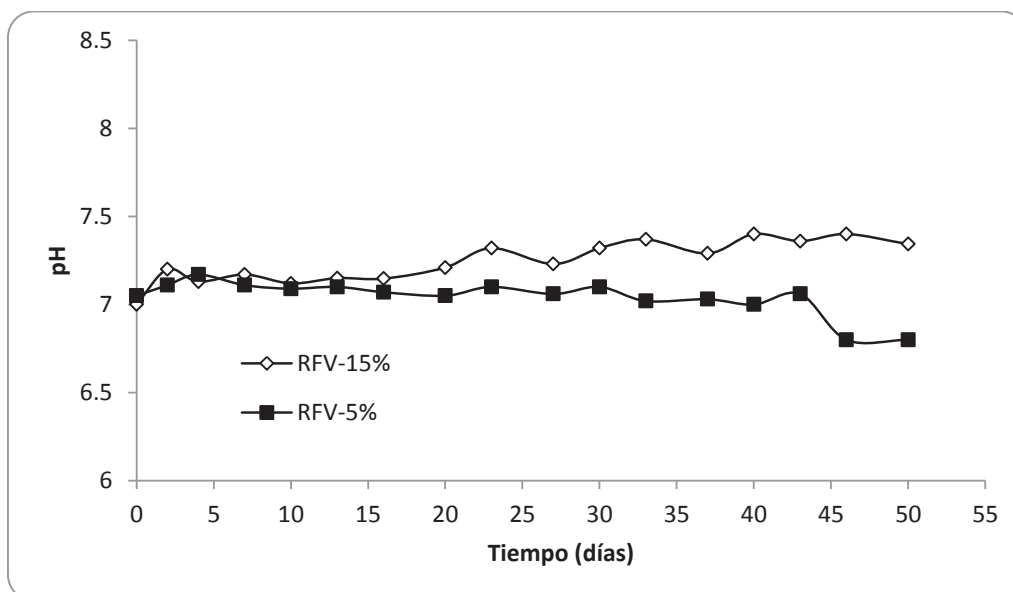


Figura 7.6. Comportamiento del pH en el sistema de codigestión utilizando residuos de frutas y vegetales como cosustrato. Los rombos (\diamond) representan los datos experimentales obtenidos para la concentración de 15% de cosustrato y los cuadrados (\blacksquare) corresponden al porcentaje de concentración de 5% de cosustrato empleado.

La concentración de nitrógeno amoniacal, se mantuvo a niveles más altos comparados con las pruebas sin codigestión y utilizando como cosustrato los residuos de café (Tabla 7.4).

7.4.2.3 Evolución de la producción de biogás.

La evolución de la producción acumulada de biogás siguió una tendencia similar en las concentraciones de 5 y 15% en función del cosustrato adicionado. La producción de biogás aumentó, obteniéndose un volumen final de 147 mL en la mezcla de 15%, la comparación con los ensayos sin utilizar cosustratos mostraron gran diferencia en la producción de biogás (Tabla 7.4).

Tabla 7.4. Concentraciones de NH₃-N, volumen de biogás acumulado, concentraciones y porcentajes de remoción de DQO al inicio y final de los ensayos en codigestión con residuos de frutas y vegetales.

Tratamiento Residuo de frutas y vegetales	Muestreo	NH₃-N (mg/ L)	Biogás (mL)	DQO (mg/ L)	Remoción DQO (%)
5%	Inicio	73.2	0	18784.23	0
	Intermedio	67.3	51	13056.22	30.49
	Final	68.5	108	7845.67	58.23
15%	Inicio	114.7	0	23789.34	0
	Intermedio	85.3	64	14776.8	37.88
	Final	79.3	127	6245.67	73.74
AC	Inicio	68.4	0	15294.53	0
	Intermedio	57.1	46	11561.92	24.40
	Final	43.7	85	8499.48	44.427

AC: ensayos realizado correspondiente a la prueba de biodegradabilidad anaerobia sin utilizar cosustrato.

Se realizó el seguimiento de este experimento, y los resultados mostraron que el ensayo resultó viable, debido a que se obtuvo una producción de biogás mayor a las pruebas de tratamiento realizadas sin codigestión y utilizando residuos de café como cosustrato. El pH no mostró grandes cambios a lo largo del tratamiento en el sistema. Las remociones de DQO observada en la concentración de 5 y 15 % fueron de 58 y 73 % respectivamente (Tabla 7.4), los porcentajes de remoción también son superiores a los alcanzados en las pruebas sin utilizar cosustrato y utilizando residuos de café como cosustrato, las concentraciones de DQO al final de las pruebas muestran concentraciones menores a las obtenidas al finalizar las pruebas obtenidas en el ensayo sin codigestión.

7.4.3 Ensayo 3: Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de rastro (hígado).

De la misma manera que en los experimentos 1 y 2 se realizó un experimento para determinar la viabilidad de la codigestión de residuos de rastro (hígado) como cosustrato.

Se analizaron la variación en la composición inicial y final de parámetros de DQO, pH y la evolución de producción de biogás durante el proceso de digestión anaerobia en el sistema de la misma manera que en los ensayos anteriores para establecer una comparación entre ellos y basados en los mejores resultados de los experimentos obtenidos en codigestión, se llevó el escalamiento a nivel reactor UASB.

El contenido de materia orgánica aumentó fuertemente por el aporte del cosustrato de residuos de rastro (Figura 7.5). Los valores de DQO experimentaron un incremento importante, de 71 y 139 % para el inicio de los dos tratamientos (Tabla 7.4) comparados con los ensayos al no utilizar ningún cosustrato. Esto se debe al gran contenido de materia orgánica de este residuo.

Las remociones de DQO observada en ambos tratamientos no resultaron favorables debido a que hubo aumento de DQO en lugar de una disminución. La dificultad en la toma de muestra homogénea pudo ser la causa de estas irregularidades.

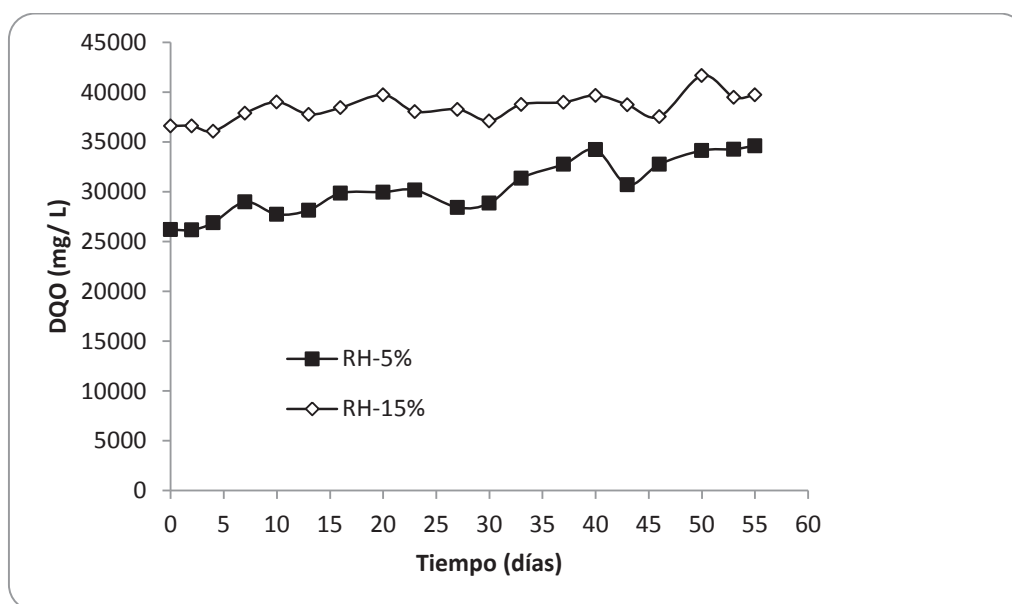


Figura 7.7. Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) en el sistema de codigestión utilizando residuos de rastro como cosustrato. Los rombos (\diamond) representan los datos experimentales obtenidos para la concentración de 15% de cosustrato y los cuadrados (\blacksquare) corresponden al porcentaje de concentración de 5% de cosustrato empleado.

7.4.3.1 Evolución del pH.

La adición de residuo de rastro como cosustrato mostró un descenso de pH de la mezcla obtenida. Este descenso tuvo una importancia clave sobre el proceso, puesto que está ligado a inhibición en el proceso de digestión anaerobia sumado a concentraciones elevadas de nitrógeno amoniacal. La evolución de pH se muestra en la Figura 7.8, en la concentración de 15% muestra una disminución, iniciando con un pH de 7 finalizando el proceso con un pH de 6.2, de igual manera en la concentración de 5% hubo una tendencia a disminuir teniendo un pH inicial de 7.01 y al término del proceso se obtuvo un pH de 6.47. El pH final fue más bajo cuanto mayor fue la proporción de cosustrato añadido. El pH del proceso con residuo de rastro en general fue bajo, en comparación con los experimentos 1 y 2 y con los ensayos sin utilizar codigestión, lo que dificultó el desarrollo del proceso biológico con este sustrato.

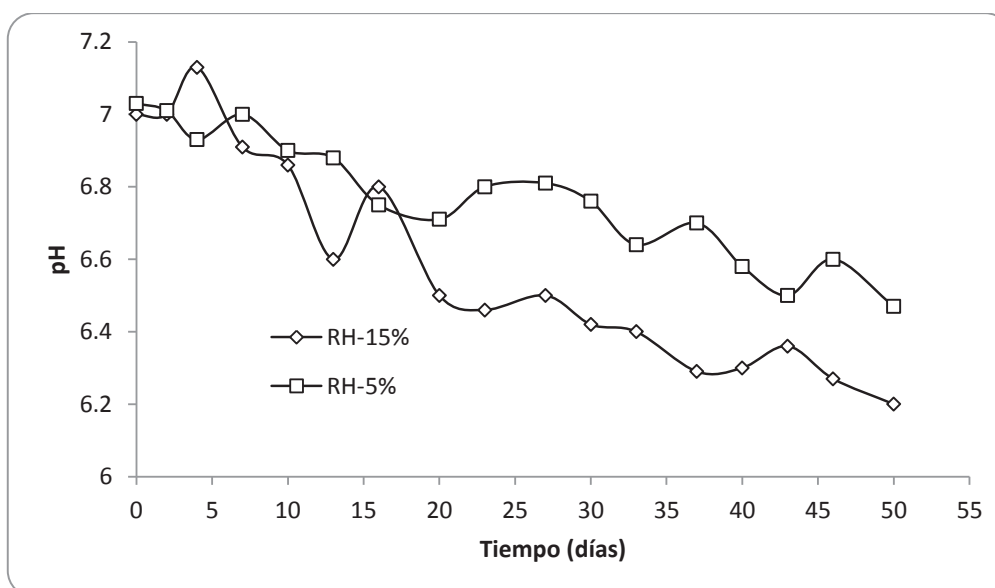


Figura 7.8. Comportamiento del pH en el sistema de codigestión utilizando residuos de rastro (hígado) como cosustrato. Los rombos (\diamond) representan los datos experimentales obtenidos para la concentración de 15% de cosustrato y los cuadrados (\blacksquare) corresponden al porcentaje de concentración de 5% de cosustrato empleado.

La influencia de la variación de nitrógeno amoniacal se manifiesta en la Tabla 7.5, donde se muestran los valores de nitrógeno amoniacal reportados al inicio y al final de la digestión.

El incremento de la concentración de nitrógeno amoniacal fue debido a la hidrólisis de proteínas. El efecto del nitrógeno amoniacal al aumentar la proporción de cosustrato pudo haber influido en la mayor tasa de hidrólisis obtenida en el tratamiento. No explica, sin embargo, lo ocurrido en el descenso del pH en el tratamiento.

7.4.3.2 Evolución de la producción de biogás.

En la Tabla 7.4 se observa la producción de biogás obtenida de las dos concentraciones. La producción de biogás no resulto favorable, obteniéndose un volumen final de 73 mL en el porcentaje de 15%, la comparación con los ensayos sin utilizar cosustratos mostraron diferencia menor en la producción de biogás (Tabla 7.5). La producción de biogás en estos experimentos, fueron las más bajas registradas en los ensayos de codigestión, casi tan bajas como el blanco (67 mL), lo que indica la presencia de inhibición en el proceso de la digestión anaerobia.

Tabla 7.5. Concentraciones de $\text{NH}_3\text{-N}$, volumen de biogás acumulado, concentraciones y porcentajes de remoción de DQO al inicio y final de los ensayos en codigestión con residuos de rastro.

Tratamiento Residuo de rastro (hígado)	Muestreo	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/ L)	Biogás (mL)	DQO (mg/ L)	Remoción DQO (%)
5%	Inicio	168.1	0	26186.31	0
	Intermedio	187.7	31	28417.8	NR
	Final	238.7	68	34613.77	NR
15%	Inicio	271.4	0	36596.72	0
	Intermedio	311.8	34	38264.72	NR
	Final	373.2	73	39712.69	NR
AC	Inicio	68.4	0	15294.53	0
	Intermedio	57.1	46	11561.92	24.40
	Final	43.7	85	8499.48	44.427

AC: ensayos realizado correspondiente a la prueba de biodegradabilidad anaerobia sin utilizar cosustrato.

NR: no se registraron porcentajes de remoción favorables.

El tratamiento anaerobio de residuo de hígado no fue viable debido a la baja producción de biogás y el bajo pH registrado. Las remociones de DQO observada resultaron nulas (Tabla 7.4). Para su digestión se debería modificar manualmente el pH y de esta manera estabilizarlo. Al comparar los índices de producción de biogás con los tratamientos 1 y 2 se observa una clara disminución de la producción en este experimento, ya que el principal efecto del aporte de cosustrato fue el aumento de materia orgánica.

Los resultados en el proceso de codigestión en régimen por lote indicaron que el residuo de frutas y vegetales se comportó como el mejor cosustrato utilizado para el tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros.

7.5 Reactor UASB.

7.5.1 Inoculación y estabilización del reactor utilizando como sustrato agua residual proveniente de pozos petroleros.

Después de inocular el reactor con lodo proveniente de un reactor UASB estabilizado de una planta de tratamiento de agua residual en un rancho ganadero, durante diez días se midieron el pH y se controló la temperatura (35 °C) para determinar la adaptación del lodo y verificar la estabilización del proceso. En la Figura 7.9 se muestra la evolución del pH durante la fase de inoculación.

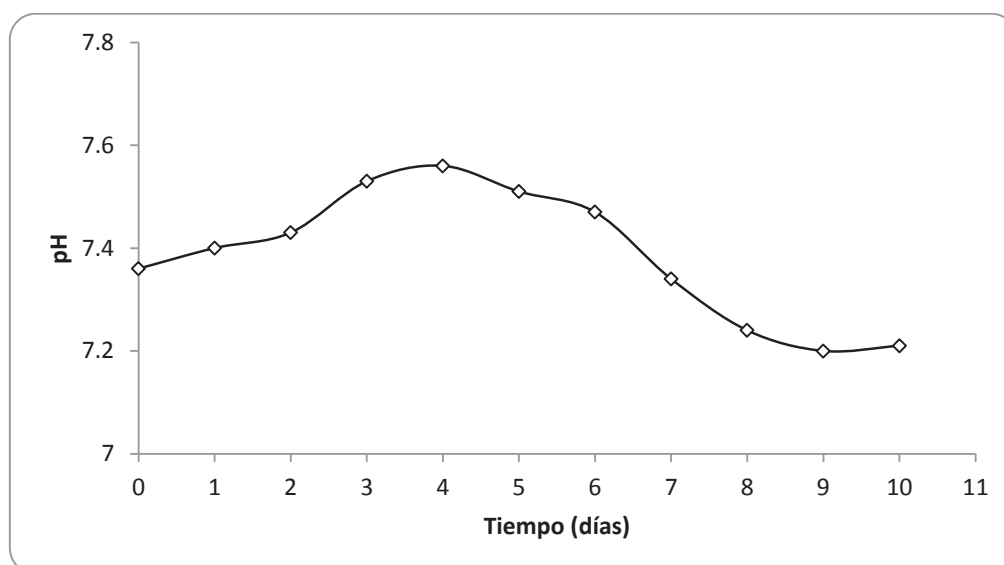


Figura 7.9. Evolución del pH durante la inoculación del reactor en las pruebas de biodegradación en reactor UASB.

Durante los primeros 4 días de funcionamiento del reactor se observa un aumento del pH debido al incremento en la concentración de nitrógeno amoniacal proporcionada por el nuevo sustrato en el medio, como consecuencia de la mineralización del nitrógeno característico de la primera fase de la digestión anaerobia (fase de hidrólisis). Sin embargo, a continuación se produce un descenso en los valores relacionado con la actividad acidogénica del sistema. Finalmente, a partir del día 8 del ensayo, el pH se mantiene aproximadamente en un valor de 7.3, que puede considerarse valor idóneo para el funcionamiento del proceso de digestión anaerobia.

Una vez que se observó que el pH no tuvo cambios significativos, se procedió a alimentar al reactor con agua residual de perforaciones de pozos petroleros, durante veinte días, para dar tiempo a que el sistema se estabilizara.

7.6 Monitoreo del reactor UASB.

7.6.1 Evaluación de la Demanda Química de Oxígeno.

La evaluación del consumo de la materia orgánica en el reactor anaerobio UASB se determinó por medio de la DQO. El experimento se llevó a cabo durante 120 días, periodo

en el que el reactor anaerobio fue aclimatado (a esta etapa la llamaremos fase I), en los primeros diez días no se alimentó el reactor para permitir que los microorganismos se adaptaran al nuevo sustrato. Se observa la disminución de la DQO y una vez que se observó la estabilidad de pH se procedió a alimentar el reactor. Los datos obtenidos para estos experimentos se observan en la Figura 7.10. Los días de adición de alimentación y fases del ensayo se encuentran identificados con un número y una línea punteada.

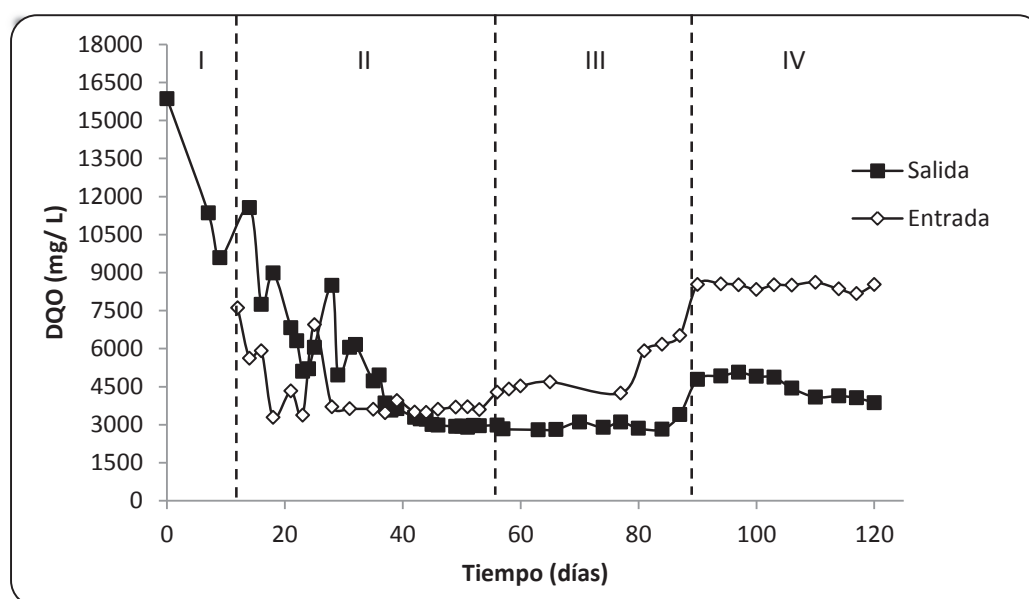


Figura 7.10. Comportamiento de la DQO en el influente y efluente en las pruebas de biodegradación en reactor UASB.

La carga orgánica inicial fue de $0.5 \text{ kgDQO/m}^3\text{d}$ y fue la correspondiente a la alimentación de la fase II, se observa que durante esta fase la concentración de salida es superior a la entrada debido a que el reactor se encontraba en etapa de estabilización, debido a que los microorganismos comenzaban a degradar la materia orgánica y al alimentar el reactor, la carga orgánica contenida aún no era totalmente degradada para que la DQO del efluente fuera menor y se obtuviera un porcentaje de remoción favorable, a partir del día 43 los resultados mostraron porcentaje de remoción favorable en el proceso. La segunda alimentación al sistema se realizó el día 57 obteniendo una carga orgánica de 1.0 kgDQO/día . El consumo de la materia orgánica fue constante durante los siguientes días, hasta el día 87. La etapa IV corresponde a la fase final del proceso, en la cual se observa un

incremento tanto en el influente como en el efluente debido al aumento de la carga orgánica, al suministrar el agua residual de perforaciones de pozos petroleros sin dilución. Se evaluó el sistema de tal manera que se alimentó teniendo una COV de 1.3 kgDQO/ m³d, los resultados mostraron una estabilización del sistema al no obtener cambio significativos hasta finalizar el proceso con una concentración de 3865.16 mg DQO/ L.

Cabe señalar que las variaciones mostradas de DQO en la entrada entre los días 15 y 21 se debieron a que de inicio se pensó alimentar el reactor con agua residual sin dilución, pero posteriormente se decidió disminuir la carga orgánica con la finalidad de que el reactor se estabilizará en el menor tiempo e ir aumentando la carga cuando las mediciones de DQO en la salida fueran constantes y de está manera evitar el riesgo de colapsar el reactor.

En la Figura 7.11, se muestra la evolución del % eliminación de DQO, observándose que se presentó una disminución a partir del día 42, debido a que en los primeros días son correspondientes a las etapas de inoculación, aclimatación y estabilización del reactor. Se reporto un valor mínimo de 7.46 % y un valor máximo de 54.64 % de remoción.

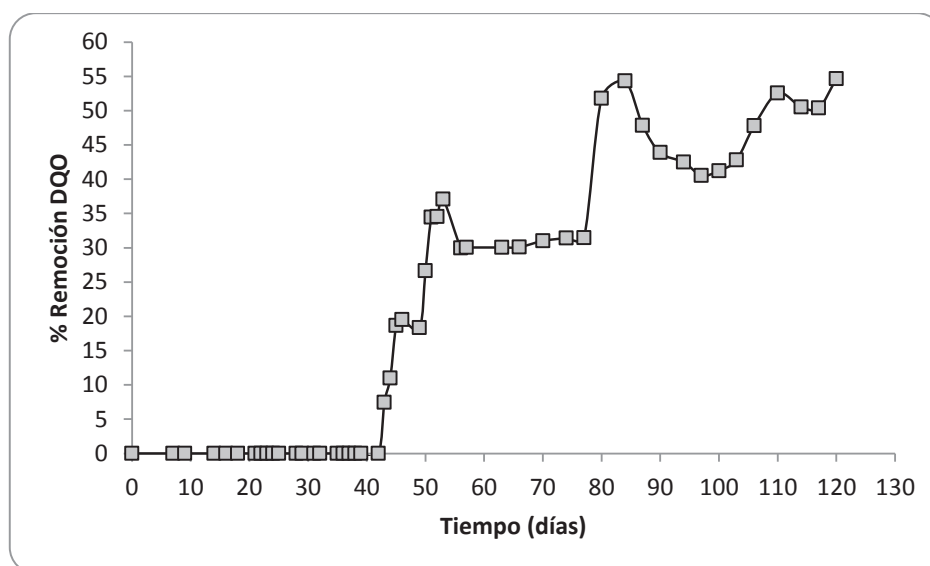


Figura 7.11. Evolución del porcentaje de remoción de DQO en el reactor UASB.

El porcentaje de remoción fue variable en cada una de las alimentaciones. Lo anterior puede deberse a que a concentraciones más bajas de DQO existe un mayor consumo de la

materia orgánica mientras que a concentraciones altas el consumo es lento debido a la posible inhibición de los microorganismos. Las sobrecargas de materia orgánica se caracterizan por la acumulación de hidrógeno en el sistema, que provoca la rápida acumulación de AGV, especialmente propiónico (Griffin y col., 1998).

La carga orgánica es un parámetro de control importante, ya que si se pretende que el proceso sea continuo, es importante determinar la cantidad de materia orgánica a agregar en un determinado TRH, de lo contrario se excede la carga orgánica, ocasionando que el proceso se desestabilice debido a que las bacterias acidogénicas producirían ácidos rápidamente y las metanogénicas no podrían consumir éstos ácidos a la misma velocidad de producción.

7.6.1.2 Producción de biogás en el reactor anaerobio UASB.

A continuación, se presenta la producción acumulada de biogás correspondientes al reactor (Figura 7.12). Con respecto a la producción de biogás en el reactor se puede observar que ésta es constante. Durante los primeros diez días se registró una producción baja, debido principalmente a la adaptación de las bacterias al sustrato.

Durante la fase de estabilización (días 11 a 57), la producción de biogás se mantiene de forma ascendente donde se observa producción continua, alcanzando un volumen de 18034 mL, posteriormente se estabiliza la producción de biogás en los días 62 a 87. En la última etapa se aumentó la carga orgánica lo cual provocó el aumento de biogás mostrando nuevamente una tendencia ascendente para estabilizarse en el día 107 alcanzando un volumen acumulado de 27 360 mL al finalizar el estudio.

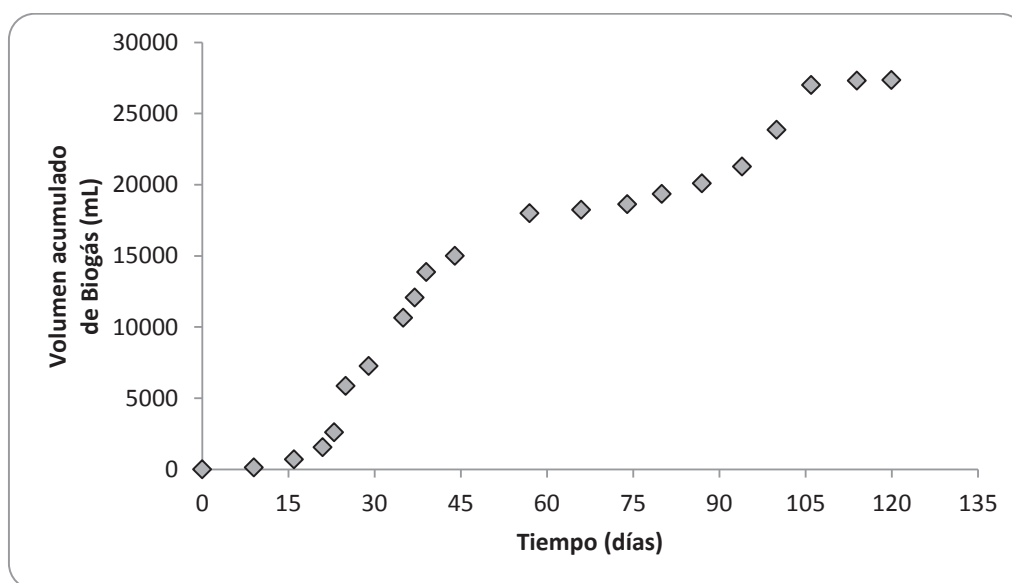


Figura 7.12. Evolución de la producción volumétrica de biogás acumulado en el reactor UASB.

7.6.1.3 Comportamiento de sólidos totales y volátiles.

Los sólidos totales y volátiles son dos parámetros con los que se evalúa la estabilidad de un sistema anaerobio. En la Figura 7.13 se muestra el comportamiento de los sólidos totales (ST) y volátiles (SV) en el reactor durante el periodo evaluado.

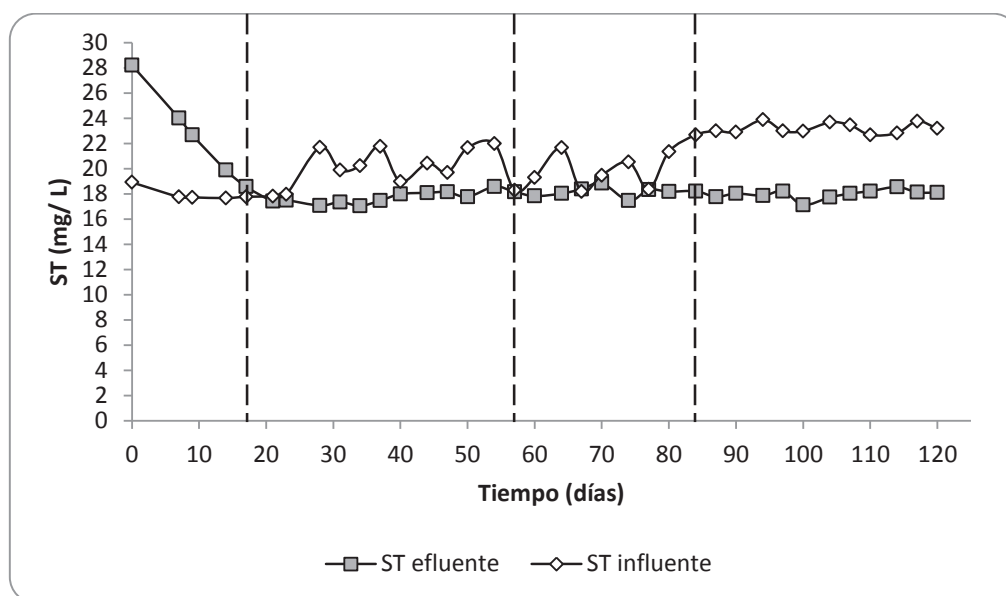


Figura 7.13. Evolución de Sólidos Totales en el influente y efluente del reactor UASB.

Se reportaron variaciones en la concentración de ST del influente, debido al aumento de carga orgánica a lo largo el estudio, las concentraciones se estabilizan a partir del día 82 con valores de 23.68 mg/ L aproximadamente. Se observó un aumento al inicio en la concentración de ST en el efluente atribuido al periodo de estabilización del reactor, posteriormente en el día 21 las concentraciones se mantienen constantes con ligeras oscilaciones hasta terminar el ensayo con una concentración de 2.96 mg/ L.

La evolución de los sólidos volátiles se comportó de manera similar a los ST, con ligeras variaciones al inicio del proceso, se observa de manera más clara el aumento de las concentraciones cuando la carga orgánica fue mayor en las fases. La Figura 7.14 muestra el comportamiento de este parámetro en el estudio.

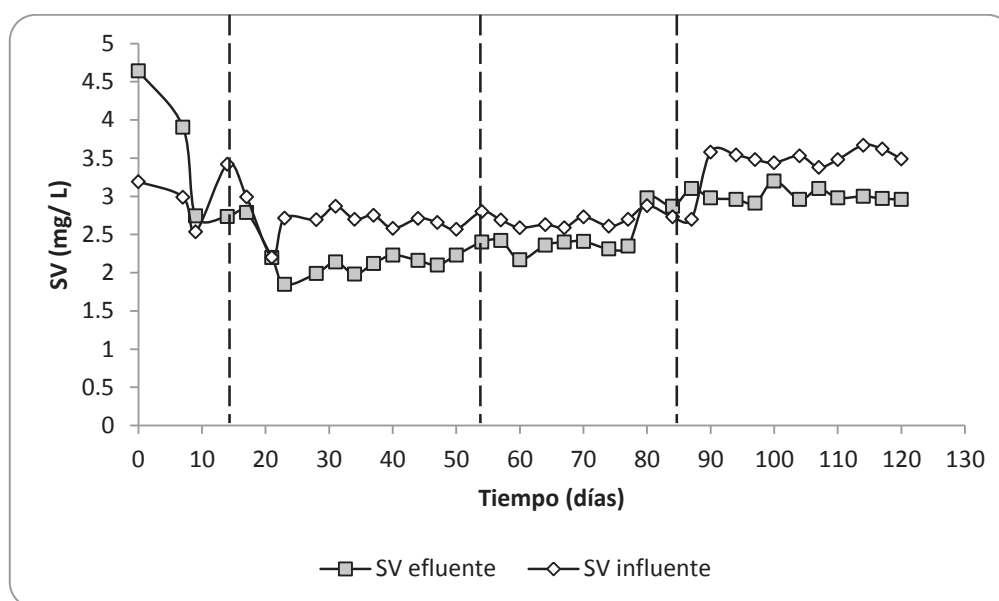


Figura 7.14. Evolución de Sólidos Volátiles en el influente y efluente del reactor UASB.

La eliminación de materia orgánica varió en función del período considerado (Tabla 7.6). A medida que la relación SV/ST disminuye, se considera que hay una mayor estabilización.

Tabla 7.6. Porcentajes de remoción de ST y SV registrados en el ensayo

Período (días)	% Remoción (ST)	% Remoción (SV)	SV/ST
0 – 15	- 5.13	14.42	0.183
15 – 57	1.01	19.06	0.174
57 – 88	2.95	- 2.45	0.166
88 - 120	22.34	19.5	0.161

Al finalizar la prueba los porcentajes de remoción tanto en ST y SV resultaron favorables en el proceso de digestión anaerobia, así mismo la relación SV/ST mostró disminución, lo cual indica que de acuerdo a esa relación existe una remoción en la materia orgánica presente en el tratamiento. Se puede observar que en la primera etapa de remoción de ST, se obtuvo una eficiencia negativa, ésta se puede atribuir a la falta de adaptación del inóculo y por lo tanto su flotación.

7.6.1.4 Comportamiento de pH y Alcalinidad.

En la Figura 7.15 se muestra el comportamiento del pH a lo largo del ensayo. Durante los primeros diez día de funcionamiento del reactor se observa un pH con valores uniformes con variaciones puntuales. A continuación se produce un descenso en los valores de ambos parámetros relacionados con la actividad acidogénica del sistema.

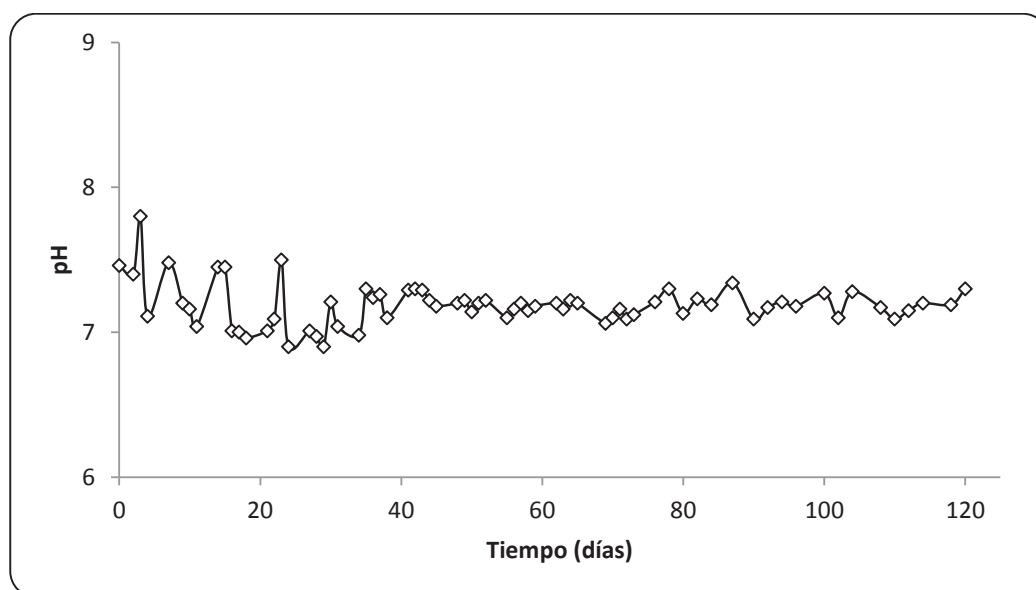


Figura 7.15. Evolución del pH del efluente del reactor UASB.

El pH se mantuvo entre 7.0 y 7.51 durante todo el ensayo, por lo tanto no hubo problemas de acidificación (Rivera y col., 1993). A partir del día 44 el pH se mantiene con ligeras oscilaciones hasta finalizar el ensayo sin complicaciones en el sistema anaerobio.

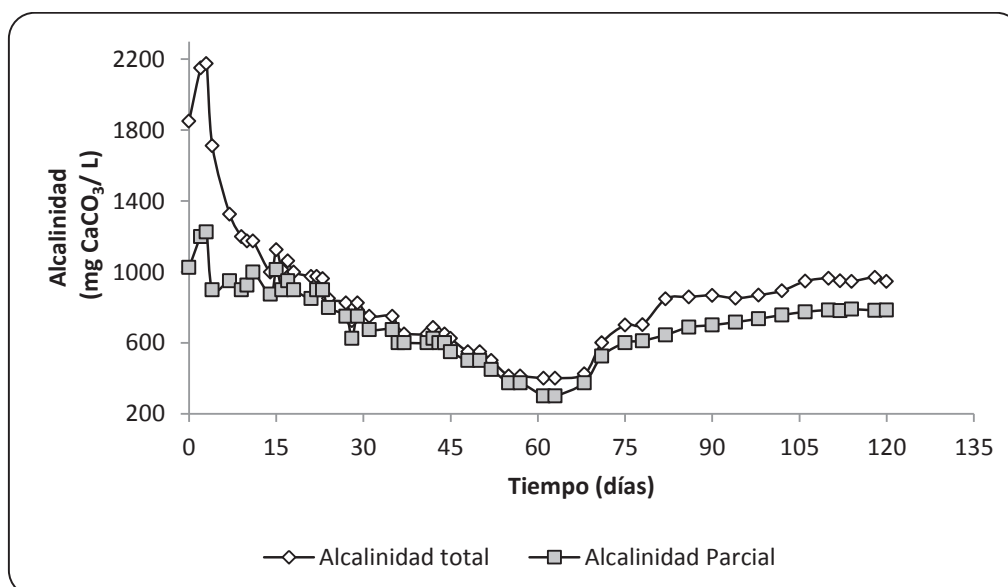


Figura 7.16. Evolución de los valores de alcalinidad total y parcial en el reactor UASB en el sistema

La alcalinidad total y parcial del reactor se muestra en la Figura 7.16. Tanto la alcalinidad total debida bicarbonato y a las sales formadas a partir de los ácidos grasos y la parcial debida a carbonatos y bicarbonatos, presentaron una tendencia similar mostrando un aumento en los primeros días, iniciando con una concentración de 1850 y 1025 mgCaCO₃/L respectivamente. En el periodo comprendido del día 18 al 63 comienzan a disminuir ambas concentraciones y posteriormente en el día 71 comienza un aumento hasta estabilizarse en el día 78 hasta concluir el ensayo, terminando con una concentración de 946 y 785 mgCaCO₃/L para alcalinidad total y parcial respectivamente. La alcalinidad se mantiene aproximadamente en 800 mgCaCO₃/L, lo que se considera entre valores idóneos para el funcionamiento del proceso de digestión anaerobia (Forster, 2005).

7.6.1.5 Relación de alcalinidades (α).

La relación α es empleada comúnmente como parámetro de control, brinda información de la estabilidad o equilibrio del reactor. En la Figura 7.17 se presentan los resultados con respecto al tiempo de operación del reactor.

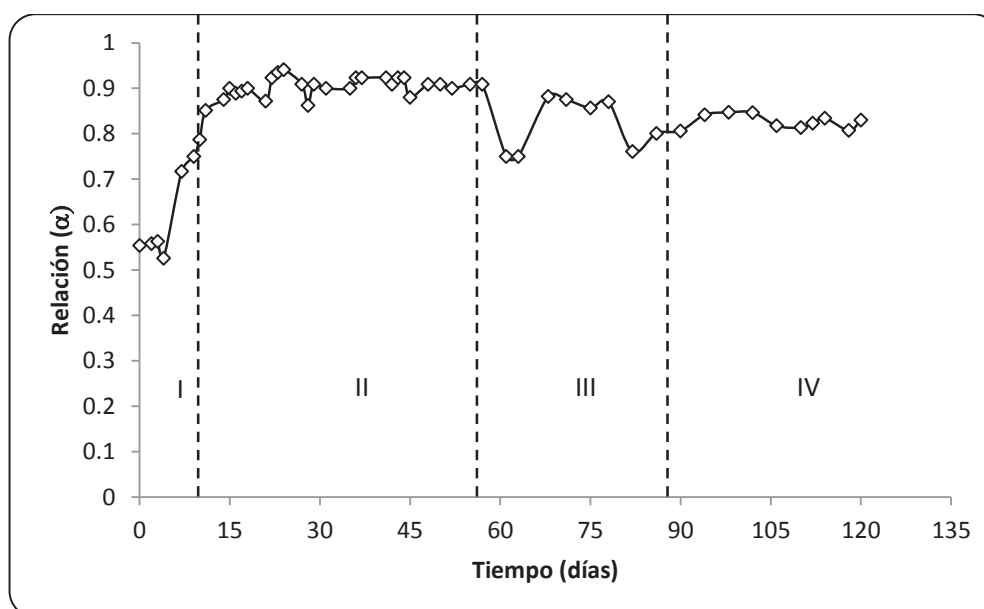


Figura 7.17. Relación de alcalinidad respecto al tiempo de operación del reactor.

Cuando la relación α es mayor a 0.5, se considera que existe un equilibrio entre la capacidad amortiguadora debida a carbonato, bicarbonato y ácidos grasos generados. En la etapa I se mostró una ligera disminución al inicio del experimento, con respecto a la fase de puesta en marcha del reactor mostrando variaciones en los valores debido a la adaptación del reactor al sustrato. Los niveles estuvieron en valores de 0.57 a 0.7 durante esta etapa de aclimatación.

Durante la etapa II (16 a 57 días), la relación α se mantuvo estable, indicando que la velocidad de consumo de los ácidos grasos volátiles era mayor a la de formación manteniéndose el reactor a pH de 7.2. Se observa que durante esta etapa los valores se mantienen constantes con niveles de 0.86 en promedio.

Cuando se desarrolló la etapa III, se observa una ligera inestabilidad disminuyendo los valores debido al incremento de los AGV en el sistema, estabilizándose posteriormente hasta alcanzar valores de 0.82 en la etapa IV y finalizar el ensayo. En esta etapa la velocidad de consumo de los ácidos grasos volátiles disminuyó respecto a la etapa anterior. Los valores obtenidos se encontraron durante el ensayo arriba de 0.5, por lo que se puede decir que el sistema siempre se mantuvo en equilibrio entre la capacidad amortiguadora y los ácidos producidos en la etapa de acidogénesis.

7.6.1.6 Evolución de los ácidos grasos volátiles (AGV).

El comportamiento de los AGV se muestra en la Figura 7.18. La concentración de AGV inició con 825 mg/L, en los primeros días registró un aumento en la concentración para posteriormente disminuir y permanecer con ligeras variaciones. La acumulación de los ácidos grasos volátiles se podría atribuir principalmente a la ausencia de mineralización de la materia orgánica durante el último paso de la digestión anaerobia (Alvarez, 1996).

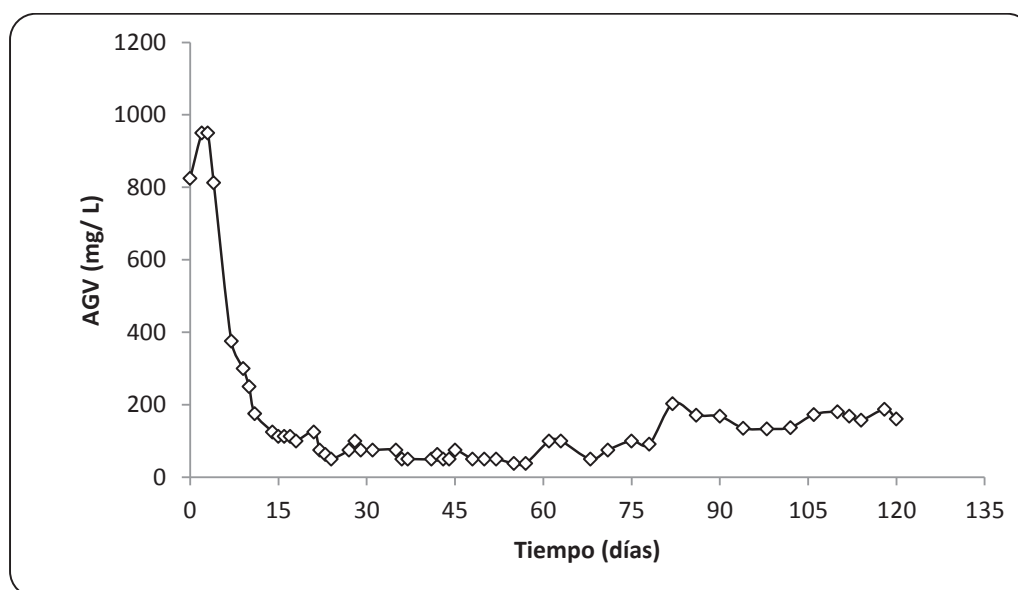


Figura 7.18. Evolución de la concentración de AGV en el efluente del reactor

A partir del día 28 se muestra una concentración de AGV constante con ligeras variaciones en el proceso, finalmente se registró un aumento en la carga orgánica, por lo tanto los AGV mostraron un aumento registrando una concentración promedio de 170 mg/L en el efluente manteniéndose constante hasta finalizar el ensayo. Las oscilaciones en los valores de los AGV pueden ser atribuidas a las diferentes velocidades de biodegradación de la materia orgánica presente (Pavlosthatis y col., 1991).

De este parámetro se obtiene información acerca de la fase en la que se encuentra el proceso, ya que durante la fase de acidogénesis generalmente se observa un aumento y posteriormente durante la metanogénesis se registra una disminución en la concentración de los AGV (Forester-Carneiro y col., 2008).

7.6.1.7 Evolución del Nitrógeno amoniacal.

El amoniaco es uno de los componentes transitorios en el proceso de digestión anaerobia, debido a que es parte del ciclo del nitrógeno y se ve influido por la actividad biológica. Es el producto natural de descomposición de los compuestos orgánicos nitrogenados. Al igual que los parámetros anteriores pueden evidenciar la estabilidad en un sistema anaerobio y

las concentraciones nos indican posibilidad de inhibición de las bacterias metanogénicas. Las mediciones y comportamiento de nitrógeno amoniacal se observan en la Figura 7.19.

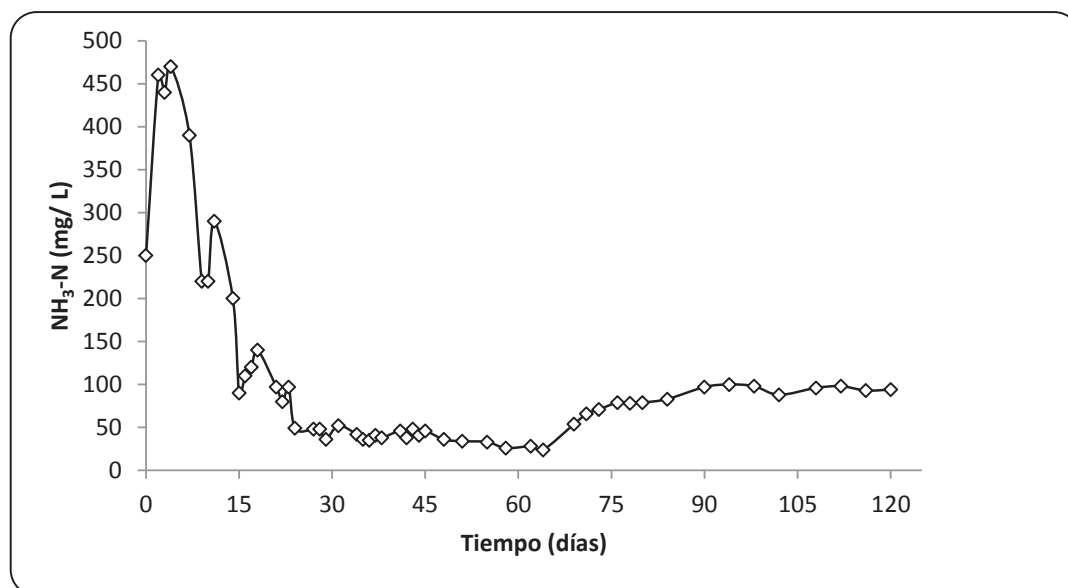


Figura 7.19. Comportamiento de nitrógeno amoniacal en el efluente durante el periodo de operación del reactor UASB.

En cuanto al nitrógeno amoniacal, se observa que existe un aumento considerable al inicio en el reactor, comenzando a disminuir la concentración a partir del día 10 para mantenerse con algunas variaciones durante el proceso, los valores se estabilizan finalmente en el día 76 en concentraciones de 96 mgNH₃-N/L. Como se mencionó anteriormente este tipo de agua residual contenía baja concentración de nitrógeno, lo que se demostró a lo largo del proceso obteniendo concentraciones por debajo de los 100 mgNH₃-N/L durante casi todo el tiempo del ensayo.

Concentraciones superiores a 2000 mgNH₃-N/L provocan la inhibición de la actividad microbiológica (Obaja y col., 2003), sin embargo en este ensayo el reactor mostró niveles muy por debajo de esta concentración. A pesar de las concentraciones bajas de nitrógeno amoniacal el proceso de digestión anaerobia se desarrolló de manera favorable sin presentar problemas de inhibición lo cual puede deberse a la capacidad amortiguadora del sistema y al inóculo aclimatado a este sustrato.

7.7 Pruebas de codigestión en reactor UASB.

7.7.1 Inoculación y estabilización del reactor utilizando como cosustrato residuos de frutas y vegetales.

Como se mencionó en el apartado de materiales y métodos, en base a los mejores resultados de los experimentos obtenidos en codigestión en régimen por lote, se llevó a cabo el escalamiento a nivel reactor UASB. A continuación se procederá a la exposición de los resultados y discusión para el reactor en codigestión con residuos de frutas y vegetales.

Igual que en el experimento anterior, el reactor se mantuvo a una temperatura de 35 °C y fue inoculado con lodo proveniente de un reactor UASB estabilizado de una planta de tratamiento de agua residual de un rancho ganadero. Para determinar la aclimatación del inóculo se monitoreó el reactor durante diez días midiendo el pH como principal parámetro de control. En la Figura 7.20 se muestra la evolución del pH durante la fase de inoculación.

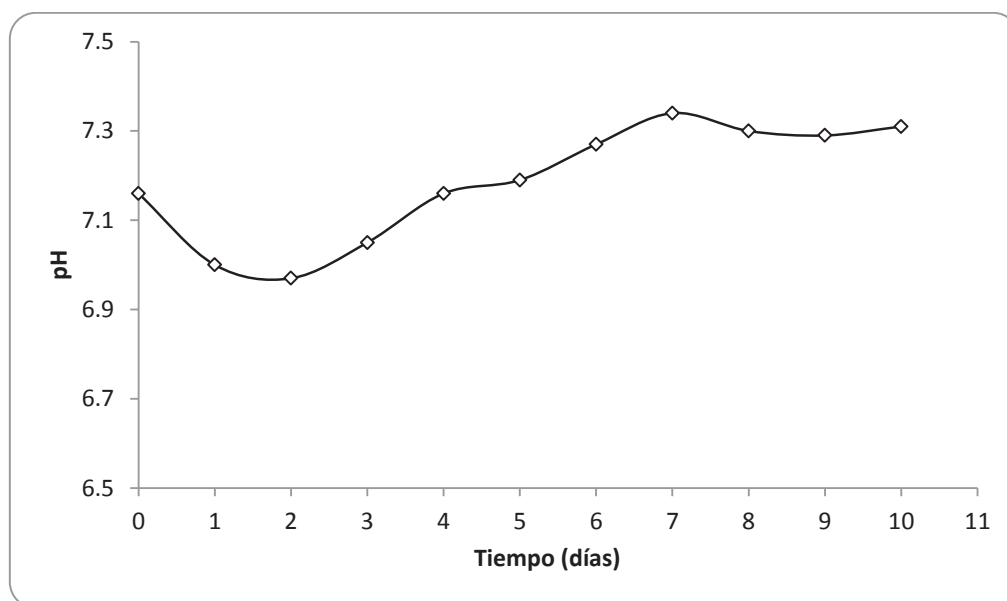


Figura 7.20. Evolución del pH durante la inoculación del reactor en las pruebas de codigestión en reactor UASB.

Durante los primeros 6 días de funcionamiento del reactor se observa una disminución del pH posiblemente debido a la producción de AGV durante la etapa acidogénica y al

incremento en la concentración de nitrógeno amoniacal proporcionada por el nuevo cosustrato en el medio. Posteriormente se produce un aumento en los valores de los mismos a partir del día 7 del ensayo, el pH se mantiene constante en valores que pueden considerarse como idóneos para el funcionamiento del proceso de digestión anaerobia. Una vez que se observó que el pH no tuvo cambios significativos, se procedió a alimentar al reactor con agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de frutas y vegetales, durante veinte días, para dar tiempo a que el sistema se estabilizara.

7.7.2 Monitoreo del reactor UASB.

7.7.2.1 Evaluación de la Demanda Química de Oxígeno.

De manera similar al ensayo anterior la evaluación del consumo de la materia orgánica en el reactor anaerobio UASB se determinó por medio de la DQO. El experimento se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que en el experimento sin codigestión con la finalidad de establecer al final del proceso una comparación equitativa. Se monitoreó durante 120 días, periodo en el que el reactor anaerobio fue aclimatado correspondiendo esta etapa a la fase I, en los primeros diez días no se alimentó el reactor de manera que los microorganismos se adaptaran al nuevo cosustrato.

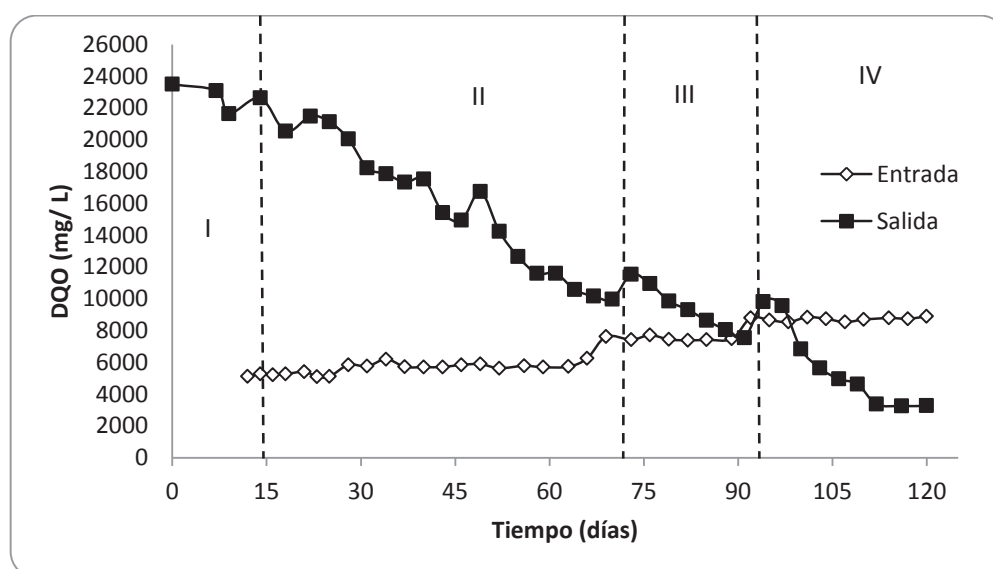


Figura 7.21. Comportamiento de la DQO en el influente y efluente en las pruebas de codigestión en reactor UASB.

Se observa ligera disminución de DQO y analizando la estabilidad de pH se procedió a alimentar el reactor. Los datos obtenidos para estos experimentos se observan en la Figura 7.21. Los días de alimentación y fases del ensayo se encuentran identificados con un número y una línea punteada.

La carga orgánica inicial fue de $0.6 \text{ kgDQO/m}^3 \text{ d}$, correspondiente a la alimentación de la fase II, se observa que durante esta fase la concentración de salida es muy superior a la entrada debido a que el reactor se encontraba en etapa de estabilización y sobre todo al aumento de la carga orgánica suministrada por los residuos de frutas y vegetales. En los primeros días los microorganismos comenzaban a degradar la materia orgánica y al alimentar el reactor, la carga orgánica contenida aún no era totalmente degradada para que la DQO del efluente fuera menor y se obtuviera un porcentaje de remoción favorable. La segunda alimentación al sistema se realizó el día 72 obteniendo una carga orgánica de 1.0 kgDQO/día . El consumo de la materia orgánica fue constante durante los siguientes días, hasta el día 93. La etapa IV corresponde a la fase final del proceso, en la cual se observa un incremento tanto en el influente como en el efluente debido al aumento de la carga orgánica, al suministrar el agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de frutas y vegetales sin dilución. Se evaluó el sistema de tal manera que se alimentó teniendo una COV de $1.3 \text{ kgDQO/ m}^3\text{d}$. Los resultados mostraron una estabilización del sistema al no obtener cambio significativos hasta finalizar el proceso con una concentración de $3267.76 \text{ mg DQO/ L}$.

El porcentaje de remoción favorable de DQO se presentó a partir del día 94, debido a que en los días anteriores las concentraciones de salida eran mayores a las de entrada. Se reportó un valor mínimo de 2.6 % y un valor máximo de 63 % de remoción. El porcentaje de remoción fue variable en cada una de las alimentaciones. Lo anterior puede deberse a que a concentraciones más bajas de DQO existe un mayor consumo de la materia orgánica mientras que a concentraciones altas el consumo es lento debido a la posible desestabilización de los microorganismos. Las sobrecargas de materia orgánica se caracterizan por la acumulación de hidrógeno en el sistema, que provoca la rápida acumulación de AGV, especialmente propiónico (Griffin y col., 1998).

Como se menciono anteriormente, la carga orgánica es un parámetro de control importante, ya que si se pretende que el proceso sea continuo, es importante determinar la cantidad de materia orgánica a agregar en un determinado TRH, de lo contrario se excede la carga orgánica, ocasionando que el proceso se desestabilice debido a que las bacterias acidogénicas producirían ácidos rápidamente y las metanogénicas no podrían consumir éstos ácidos a la misma velocidad de producción.

7.7.2.2 Producción de biogás en el reactor anaerobio UASB.

El funcionamiento general del proceso anaerobio en codigestión con residuos de frutas y vegetales mejoró respecto al tratamiento anterior sin codigestión.

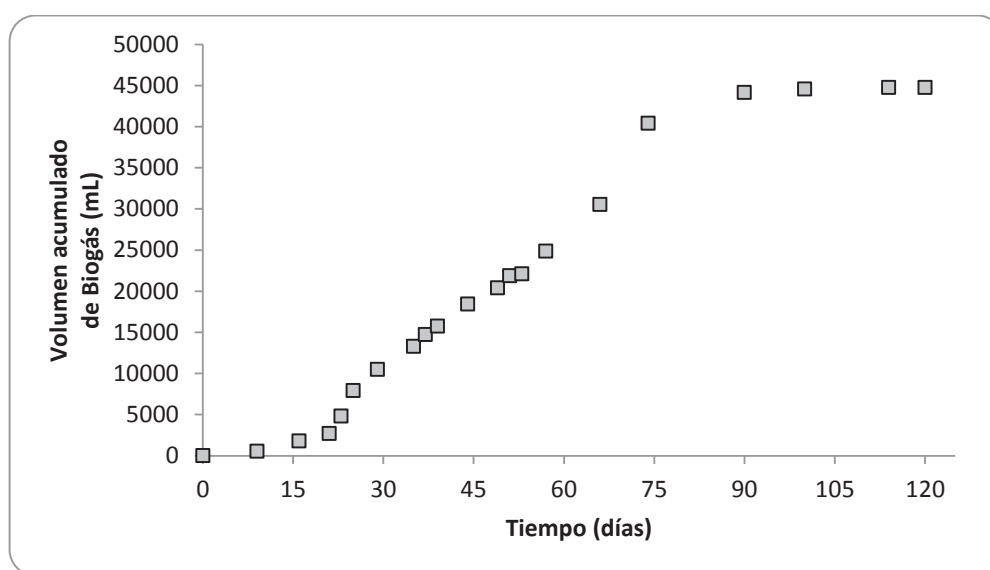


Figura 7.22. Evolución de la producción volumétrica de biogás acumulado en el reactor UASB.

En lo que respecta a la producción volumétrica acumulada de biogás, durante los primeros días se registró una producción baja, debido principalmente a la adaptación de las bacterias al cosustrato. La producción de biogás se mantiene de forma ascendente (Figura 7.22), registrando la mayor producción entre los días 28 y 78 aproximadamente, alcanzando un volumen final de 44760 mL al finalizar el estudio.

7.7.2.3 Comportamiento de sólidos totales y volátiles.

Se registraron variaciones en la concentración de ST y SV del influente, con una importante disminución a partir del día 36 (Figura 7.23), debido a la adición de residuos de frutas y vegetales en el proceso. Se observó un aumento al inicio en la concentración de ST en el efluente atribuido al periodo de estabilización del reactor, posteriormente en el día 87 las concentraciones registran el mayor aumento durante el proceso, debido al incremento de la carga orgánica en la ultima etapa alcanzando un valor máximo de 28.72 mg/ L, a partir del día 108 comienza a disminuir manteniéndose en valores constantes con ligeras oscilaciones hasta terminar el ensayo con una concentración de 21.09 mg/ L.

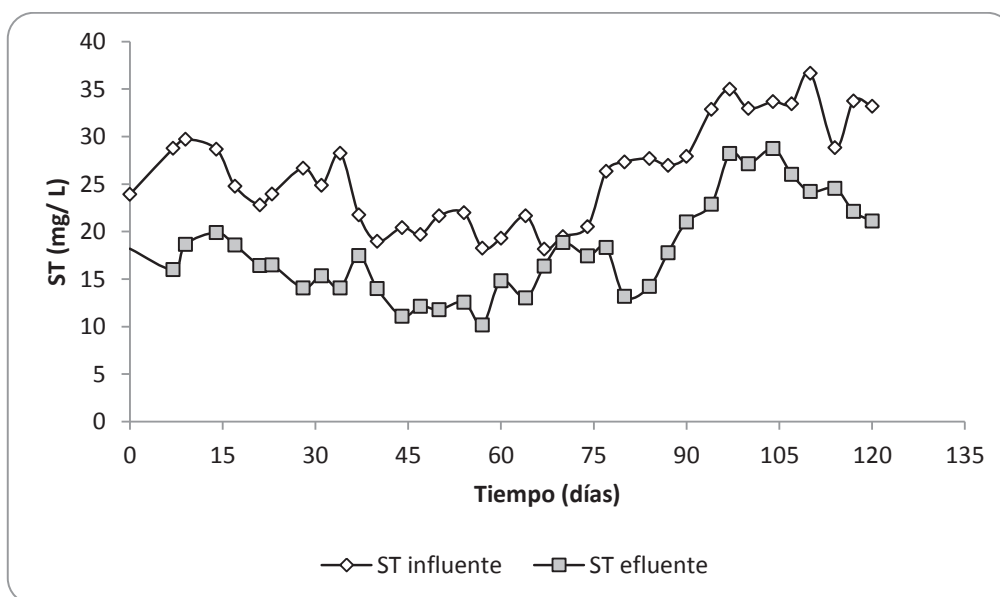


Figura 7.23. Evolución de Sólidos Totales en el influente y efluente en pruebas de codigestión del reactor UASB.

La evolución de los sólidos volátiles se comportó de manera similar a los ST, con variaciones al durante el proceso. Se observa de manera más clara una separación entre los valores del influente y el efluente. La Figura 7.24 muestra el comportamiento de este parámetro en el estudio.

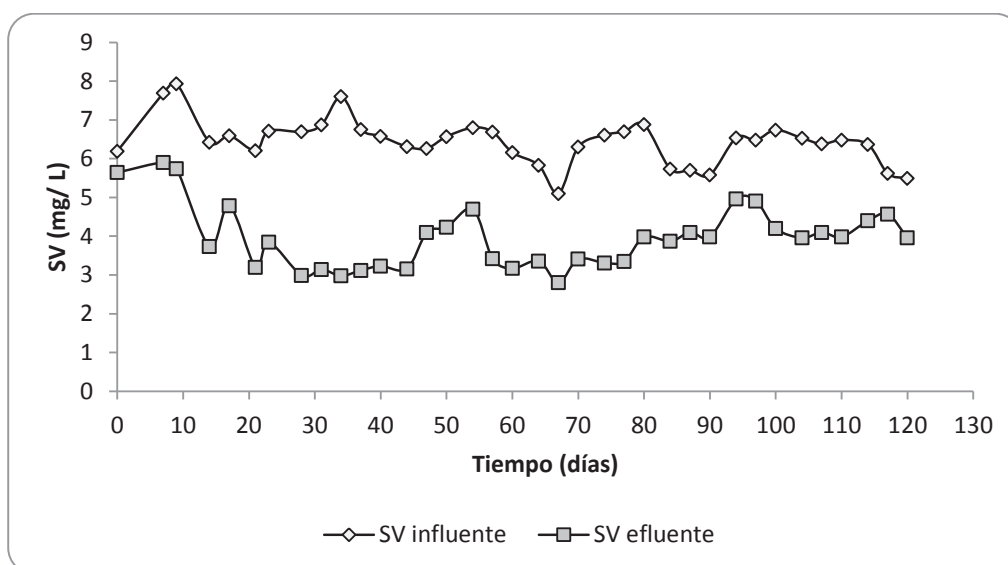


Figura 7.24. Evolución de Sólidos Volátiles en el influente y efluente en prueba de codigestión del reactor UASB.

La remoción de materia orgánica varió en función del período considerado. A medida que la relación SV/ST disminuye, se considera que hay una mayor estabilización.

La eficiencia de remoción de ST y SV mostró valores de 31.75 y 39.44 % respectivamente, la relación SV/ST mostró disminución iniciando con 0.25 y finalizó con 0.22 lo cual indica que de acuerdo a esa relación existe una remoción en la materia orgánica presente en el tratamiento.

7.7.2.4 Comportamiento de pH y Alcalinidad.

En la Figura 7.25 se muestra el comportamiento del pH a lo largo del ensayo. Durante los primeros diez días de funcionamiento del reactor se observa una disminución del pH, sin embargo, a continuación se produce un descenso en los valores relacionados con la actividad acidogénica del sistema.

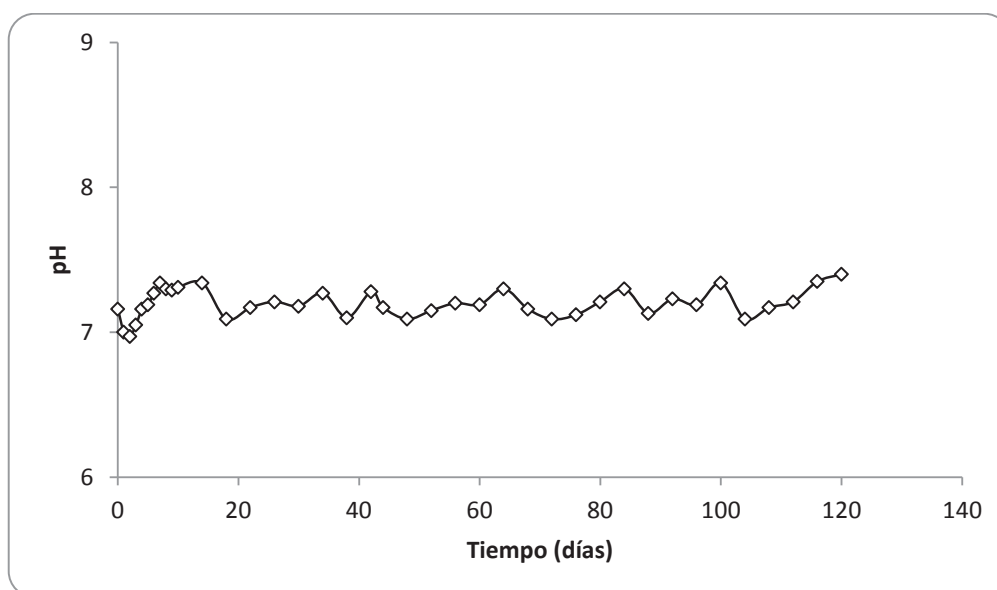


Figura 7.25. Evolución del pH del efluente del reactor UASB.

El pH se mantuvo entre 6.97 y 7.41 durante todo el ensayo, lo que significa que no hubo problemas de acidificación debido a los valores de pH mostrados que son considerados como óptimos en el proceso de digestión anaerobia (Rivera y col., 1993).

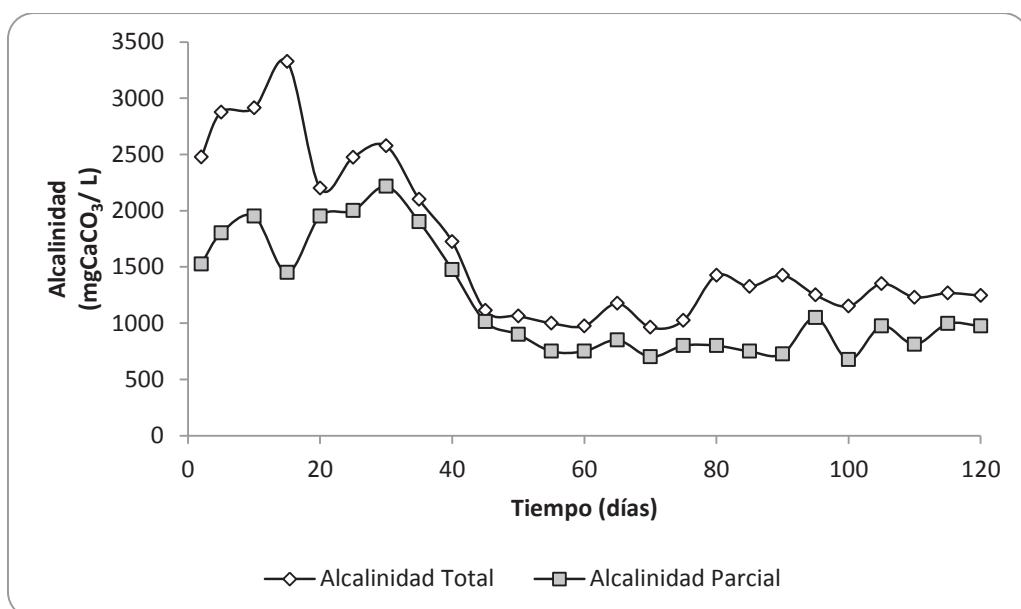


Figura 7.26. Evolución de los valores de alcalinidad total y parcial en el reactor UASB en el sistema

La alcalinidad total y parcial del reactor se muestra en la Figura 7.26, tanto la alcalinidad total y la parcial, mostraron una tendencia similar con un aumento en los primeros días, iniciando con una concentración de 2476 y 1525 mgCaCO₃/L respectivamente, en el día 44 comienzan a disminuir ambas concentraciones para posteriormente en el día 78 comienzan a aumentar hasta estabilizarse con ligeras variaciones y de esta manera concluir el ensayo terminando con una concentración de 1245 y 975 mgCaCO₃/L para alcalinidad total y parcial respectivamente. La alcalinidad se mantiene aproximadamente en concentraciones superiores a 800 mgCaCO₃/L, lo cual se considera entre valores idóneos para el funcionamiento del proceso de digestión anaerobia (Forster, 2005).

7.7.2.5 Evolución de los ácidos grasos volátiles (AGV).

El comportamiento de los AGV se muestra en la Figura 7.27. La concentración de AGV en los primeros días registró un aumento en la concentración para posteriormente disminuir y permanecer con ligeras variaciones hasta el día 77 del proceso. A partir del día 79 se muestra un aumento en la concentración de AGV con variaciones en el proceso, atribuido al aumento en la carga orgánica, por lo tanto los AGV registraron una concentración promedio de 250 mg/L en el efluente hasta finalizar el ensayo.

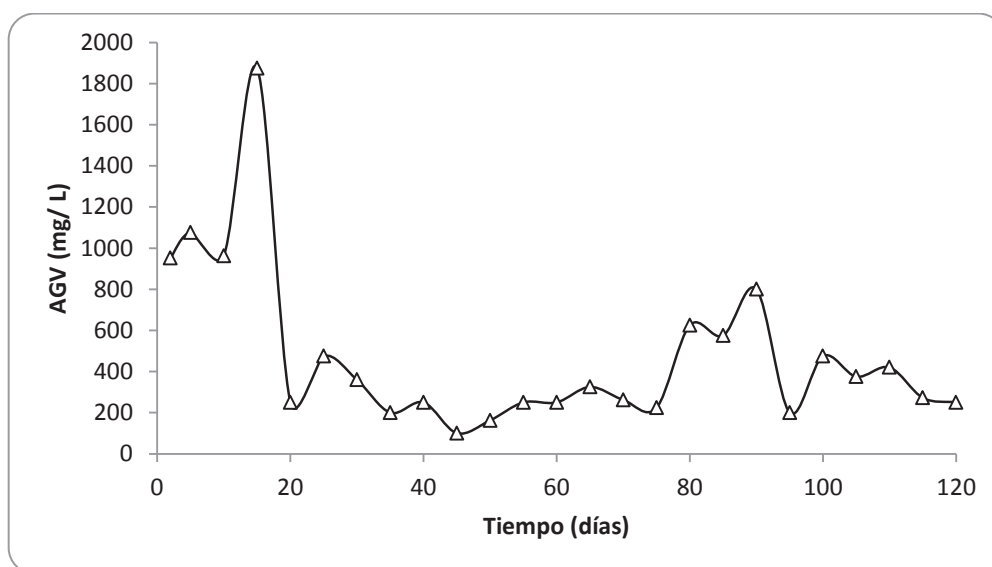


Figura 7.27. Evolución de la concentración de AGV en el efluente del reactor

El aumento de las cargas orgánicas se caracteriza por la acumulación de hidrógeno en el sistema, que provoca la rápida acumulación de AGV (Griffin y col., 1998). Las oscilaciones en los valores de los AGV pueden ser atribuidas a las diferentes velocidades de biodegradación de la materia orgánica presente (Pavlosthatis y col., 1991).

7.7.2.6 Relación de alcalinidades (α).

En la Figura 7.28 se muestra la relación de alcalinidades con respecto al tiempo de operación del reactor. A relación α es empleada comúnmente como parámetro e control, brinda información de la estabilidad o equilibrio del reactor.

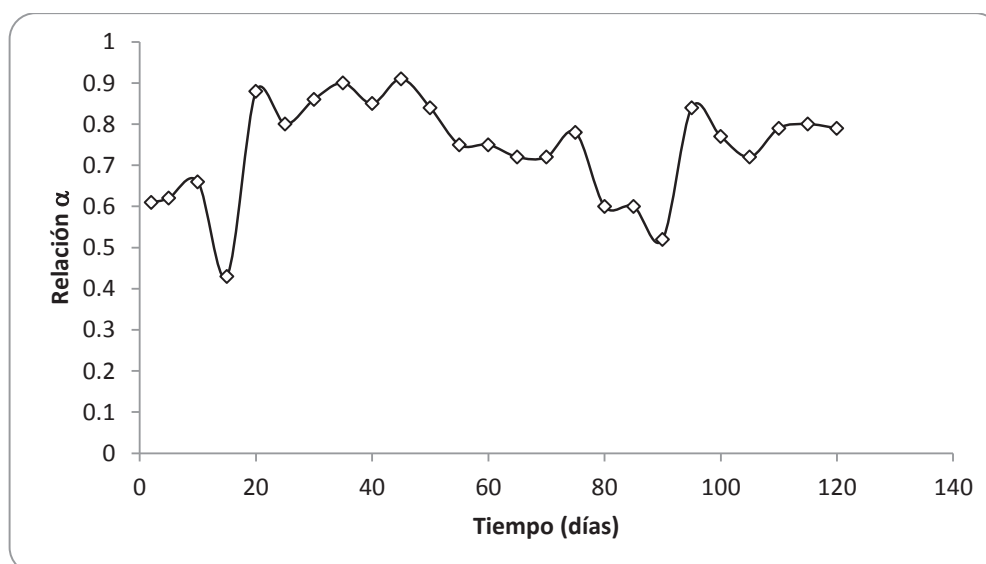


Figura 7.28. Relación de alcalinidad respecto al tiempo de operación del reactor.

Los valores registrados de α se encontraron durante la mayor parte del ensayo por encima de 0,5, por lo que se puede concluir que hubo equilibrio entre la capacidad amortiguadora y los ácidos producidos en la etapa de acidogénesis. Las variaciones reportadas al inicio y en el día 92 se atribuyen al aumento de la carga orgánica donde el sistema se desestabilizó por momentos pero no fue problema de que el reactor sufriera daño en el sistema puesto que posterior a la disminución de los valores posteriormente el valor aumentaba a valores considerados idóneos en la estabilización.

7.7.2.7 Evolución del Nitrógeno amoniacal.

Como se mencionó anteriormente el amoniaco es uno de los componentes transitorios en el proceso de digestión anaerobia, debido a que es parte del ciclo del nitrógeno y se ve influido por la actividad biológica. Es el producto natural de descomposición de los compuestos orgánicos nitrogenados. El comportamiento de nitrógeno amoniacal se observa en la Figura 7.29.

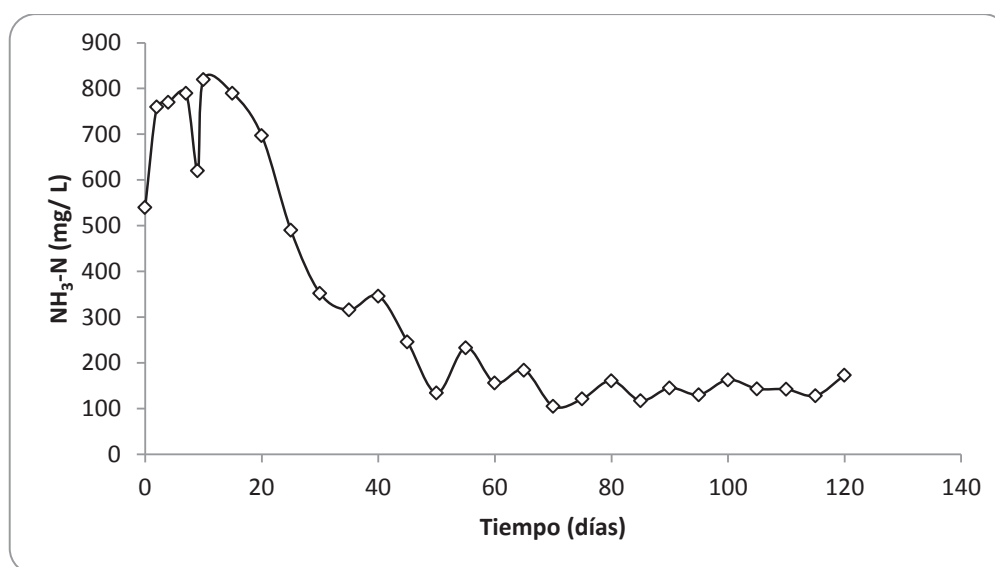


Figura 7.29. Comportamiento de nitrógeno amoniacal en el efluente durante el periodo de operación del reactor UASB.

Como se puede observar, los valores de nitrógeno amoniacal presentaron un aumento en los 20 primeros días de experimentación. En este período, los valores de pH aumentaron desde 7.1 hasta 7.34; la concentraciones de $\text{NH}_3\text{-N}$ desde 540 a 790 $\text{mgNH}_3\text{-N/L}$. El ascenso del pH, puede estar favorecido tanto por la formación de la capacidad amortiguadora carbonato/bicarbonato (solubilización del CO_2 generado en el proceso), como por la liberación de $\text{NH}_3\text{-N}$ durante estos primeros días donde tiene lugar una mayor tasa de degradación de las proteínas. Al igual que los parámetros anteriores pueden evidenciar la estabilidad en un sistema anaerobio y las concentraciones nos indican posibilidad de inhibición de las bacterias metanogénicas.

7.8 Comparación de los sistemas de digestión anaerobia de los reactores UASB en codigestión y en ausencia de ella.

La comparación del desempeño del reactor UASB sin codigestión con respecto al UASB en codigestión con residuos de frutas y vegetales se hizo a partir de la operación en semi-continuo, ya que se establecieron las mismas condiciones de operación para ambos reactores. En la Tabla 7.7 se presenta la comparación entre los dos sistemas de digestión anaerobia en codigestión y en ausencia de ella.

Tabla 7.7. Comparación de los sistemas en codigestión y sin codigestión.

Parámetro	Reactor UASB sin codigestión	Reactor UASB en condigestión
% Remoción de DQO.	54	63
Producción de biogás acumulado.	27 360 mL	44 760 mL
pH	7.3 – 7.8	6.9 – 7.4
Relación α	0.82	0.79
% Remoción de ST	22	12
% Remoción de SV	19	36
NH ₃ -N	100 mgNH ₃ -N/ L	250 mgNH ₃ -N/ L

Al analizar los datos obtenidos de los dos reactores, se puede observar que para el reactor UASB en codigestión, se alcanzó un porcentaje de remoción de DQO de 63 % y una producción de biogás acumulado de 44 760 mL, mientras que para el reactor UASB sin codigestión el porcentaje de remoción de DQO alcanzado fue de 54 % y una producción de biogás acumulado de 27 360 mL. En términos generales, ambos reactores no fueron afectados negativamente ante los valores registrados de nitrógeno amoniacal, como se esperaba las concentraciones de este parámetro fueron mayores en el reactor en codigestión con residuos de frutas y vegetales.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos se puede concluir que el desempeño del reactor en codigestión es mejor que el desempeño del reactor sin codigestión, lo que representa una opción interesante para mejorar producciones de biogás por digestión anaerobia utilizando los residuos de frutas y vegetales como cosustrato. Es decir, el uso del cosustrato, que mejoró la producción de biogás debido a los sinergismos y la fuente de alimentación que falta en el proceso y que es proporcionada al adicionar cosustratos (Weiland, 2003).

7.9 Propuesta de tren de tratamiento para agua residual proveniente de perforaciones de pozos petroleros.

En base a los resultados obtenidos y el comportamiento de los parámetros evaluados y eficiencia de porcentajes de degradación de la materia orgánica y a las características de agua residual requeridas para un buen funcionamiento de los reactores UASB, se propone el tren de tratamiento para agua residual proveniente de perforaciones de pozos petroleros. A continuación se describen las etapas de la propuesta de planta de tratamiento.

Tratamiento preliminar. Es la primera unidad de la PTAR, constituye un proceso físico, cuyo objetivo es eliminar sólidos de gran tamaño, que puedan interferir con el buen funcionamiento de las bombas del tanque de homogeneización. El tratamiento preliminar consta de un sistema de rejillas, un triturador, desarenador y un tamiz para eliminar la mayor cantidad de sólidos de gran tamaño del agua residual.

Tanque de Homogeneización. La homogeneización de caudales es una operación importante en el pre tratamiento de las aguas residuales. La homogeneización de caudales será empleada con la finalidad de alcanzar un caudal constante o casi constante, y concentraciones de contaminantes mucho más homogéneas. También para amortiguar las variaciones de pH que se puedan presentar.

Flotación por Aire Disuelto (DAF). Esta unidad sigue al tanque de homogeneización. En el DAF se llevará a cabo la operación física de flotación, cuya finalidad es reducir la

concentración de los sólidos en suspensión, aceites y grasas presentes en el agua sometida a tratamiento. La principal ventaja de la flotación frente a la sedimentación consiste en que permite eliminar mejor y en menor tiempo las partículas pequeñas y ligeras cuya deposición es lenta.

Tratamiento biológico anaerobio. Consiste en un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

Procesos de Oxidación avanzada (POA). El agua proveniente del reactor UASB llegará al sistema de oxidación avanzada con la finalidad de obtener la remoción de contaminantes no biodegradables contenidos en el agua.

Desinfección-Tanque de Cloración. La unidad final de tratamiento del agua residual es el tanque de cloración, tiene como finalidad eliminar organismos patógenos de las aguas residuales.

Tratamiento de lodos, Filtro prensa de bandas. Los lodos en exceso de la unidad DAF, o lodo físico-químico y los provenientes del tratamiento biológico, conocidos como lodos biológicos, son deshidratados en el equipo filtro prensa. El filtro prensa de bandas, es un equipo de deshidratación de lodos, donde los lodos de alimentación caen en la zona de presecado y se elimina parte del agua por gravedad, el lodo es transportado sobre la banda hasta la zona de alta presión, donde son deshidratados mediante la aplicación mecánica de presión, esta presión se ejerce entre dos bandas porosas opuestas en movimiento sobre rodillos estacionarios.

CONCLUSIONES

8. Conclusiones.

En este capítulo se lleva a cabo la exposición de las conclusiones que se obtuvieron a través del desarrollo del trabajo experimental realizado. Se ha dividido la presentación en función de los objetivos propuestos en el capítulo 4.

Los residuos sólidos orgánicos se producen en grandes volúmenes en la Ciudad de México, dentro de los cuales los residuos de frutas y vegetales constituyen una fuente viable para producción de energía renovable, ya que por sus características, alta humedad (> 90 %) y materia orgánica biodegradable pueden favorecer el proceso de digestión anaerobia.

Los objetivos planteados para este estudio se cumplieron y las hipótesis establecidas fueron aceptadas. Con respecto a la primera etapa del proyecto, se concluye que es posible el tratamiento de las aguas residuales de perforaciones de pozos petroleros mediante la digestión anaerobia. En la fase correspondiente a los ensayos de codigestión se puede concluir que la codigestión de residuos de frutas y vegetales favoreció el proceso de digestión anaerobia, al obtener un porcentaje de remoción de DQO y producción de biogás mayor al establecido a los mostrados en el proceso sin utilizar codigestión.

Conclusiones con referencia a los ensayos de biodegradabilidad de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en régimen por lote.

- La adaptación del inóculo es importante para el desarrollo del proceso. La concentración de inóculo utilizada en los ensayos resultó adecuada debido a que los ensayos pudieron llevarse a cabo de manera satisfactoria proporcionando información de respuesta a diferentes cargas orgánicas y sustratos utilizados. El inóculo proveniente de la planta de tratamiento de agua residual de un rancho ganadero resultó adecuado debido a que logró adaptarse a otro tipo de efluente totalmente diferente al que se encontraba aclimatado.

- Los ensayos en régimen por lote proporcionaron aproximaciones cualitativas a la viabilidad del proceso anaerobio para el tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros y utilizando codigestión con tres diferentes residuos, aún en el caso de desconocer su composición exacta, o la existencia de algún inhibidor del proceso metanogénico.
- Los resultados del laboratorio confirman la reducción de DQO de 44.42 % y producción de biogás durante el proceso evaluado en régimen por lote y establecen que mediante la digestión anaerobia es posible el tratamiento del agua residual de perforaciones de pozos petroleros, y representa una opción a considerar, alterna a los procesos fisico-químicos.

Conclusiones con referencia a la comparación de ensayos de codigestión con tres diferentes sustratos en régimen por lote.

Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de café.

- La digestión anaerobia utilizando residuos de café como cosustrato es posible en el rango mesofílico, sin que se haya observado inhibición en el proceso. La concentración de 15% de cosustrato mostro el mejor porcentaje de remoción de la materia orgánica alcanzando un 42.87 % y una producción de biogás de 4.5 % mayor a la registrada en las pruebas con 5 % de cosustrato. Aunque los experimentos resultaron aceptables no superaron al porcentaje de remoción establecido en el ensayo si utilizar codigestión para el tratamiento del efluente.

Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de frutas y vegetales.

- Los mejores resultados dentro del régimen por lotes, se obtuvieron para el tratamiento en codigestión con 15% de residuo de frutas y vegetales como cosustrato, aumentando no sólo la producción acumulada de biogás en un 49% respecto a el tratamiento sin codigestión, sino también en el porcentaje de remoción de materia orgánica alcanzando un valor de 73.74%.
- La codigestión de residuo de frutas y vegetales resultó viable en las condiciones utilizadas, y resultó una buena opción para aumentar la producción de biogás y reducción de materia orgánica, debido a su comparación con el tratamiento en iguales condiciones de operación pero sin utilizar codigestión en el ensayo.

Tratamiento de agua residual de perforaciones de pozos petroleros en codigestión con residuos de rastro (hígado).

- El tratamiento utilizando residuos de rastro (hígado) no fue viable en concentraciones de 5 y 15 % utilizados en el ensayo, ya que se tuvieron problemas de inhibición por las concentraciones de nitrógeno amoniacal.
- Se obtuvieron producciones menores de biogás que en los tratamientos utilizando los residuos de café y con los ensayos sin utilizar codigestión.

Conclusiones con referencia a la comparación de sistemas de digestión anaerobia en reactor UASB sin codigestión y en reactor UASB en codigestión con residuos de frutas y vegetales.

Reactor UASB sin codigestión.

En el sistema de digestión anaerobia sin codigestión, operando con una carga inicial de alimentación de 0.5 kgDQO/m³d y una final de 1.3 kgDQO/ m³d, a una temperatura de 35 °C y pH de 7.3, se obtuvieron unos rendimientos de remoción y una producción de biogás promedio de:

- Remoción de DQO del 54.64%.
- Biogás acumulado de 27 360 mL.
- Relación de alcalinidades (α) de 0.82.
- Las concentraciones de nitrógeno amoniacal no resultaron inhibitorias para el proceso de digestión anaerobia.
- Porcentajes de remoción de ST del 22.34%, con un valor máximo de 28.51% y un valor mínimo de 1.01%
- Porcentajes de remoción de SV del 19.5%, con un valor máximo de 21.9% y un valor mínimo de 14.84%

Reactor UASB en codigestión.

En el sistema de digestión anaerobia en codigestión con residuos de frutas y vegetales, operando con una carga inicial de alimentación de 0.6 kgDQO/m³d y una final de 1.4 kgDQO/ m³d, a una temperatura de 35 °C y pH de 7.42, se obtuvieron unos rendimientos de remoción y una producción de biogás promedio de:

- Remoción de DQO del 63.23%.
- Biogás acumulado de 44 760 mL.
- Relación de alcalinidades (α) de 0.79.
- Las concentraciones de nitrógeno amoniacal no resultaron inhibitorias para el proceso de digestión anaerobia.
- Porcentajes de remoción de ST del 12.73%, con un valor máximo de 18.83% y un valor mínimo de 5.73%

- Porcentajes de remoción de SV del 36.02%, con un valor máximo de 36.02% y un valor mínimo de 18.38%

Estudio comparativo de sistemas de digestión.

- El porcentaje de remoción de ST fue mayor en el reactor sin codigestión y SV superior utilizando codigestión de residuos de frutas y vegetales.
- El porcentaje de remoción de DQO fue mayor en el sistema de codigestión.
- La producción de biogás fue mayor en el reactor de codigestión.

Con los datos anteriores, podemos concluir entonces que experimentalmente se logró establecer que la codigestión con residuos agroindustriales resulta una opción a considerar y seguir evaluando para el tratamiento de este tipo de efluente.

PERSPECTIVAS

9. Perspectivas.

La digestión anaerobia tiene el potencial para tratar diferentes tipos de agua residual, en su mayoría utilizando inóculo estabilizado proveniente de las plantas de tratamiento. En los últimos años, este tipo de investigación se ha consolidado, debido a sus buenos resultados y a su potencial para incrementar la producción de biogás (energía renovable) y obtener beneficios económicos al utilizar el proceso.

El presente trabajo ha contribuido a desarrollar el conocimiento sobre este sistema de digestión y específicamente en lo referente al tratamiento de agua residual proveniente de perforaciones de pozos petroleros y aplicando el uso de la codigestión de residuos de frutas y vegetales. No obstante, se observaron aspectos que son necesarios evaluar en trabajos futuros, los que permitirán obtener mayor conocimiento y entendimiento del proceso. A continuación se proponen varias ideas o propuestas para futuras líneas de investigación:

- Aumentar el volumen en los reactores utilizados en los experimentos por lote, debido a que la utilización de un pequeño volumen de las muestras tomadas durante el experimento no permite hacer una determinación analítica completa, impidiendo el estudio de la evolución de parámetros interesantes como ST, SV y grasas y aceites.
- Complementar las determinaciones sobre la producción de biogás, estudiar su composición por medio de equipos de cromatografía y determinar la cantidad exacta de metano producido, para utilizarlo como una fuente de energía calorífica.
- Determinar en función de la relación utilizada cómo se modifican las características del sustrato digerido, con especial atención a la relación C/N.
- Profundizar en los efectos de la presencia de compuestos amoniacales en un sistema de codigestión y su influencia sobre la producción de biogás.

- Hacer un análisis de sustentabilidad costo-beneficio de este sistema para efectuar la comparación con un tratamiento físico químico.
- Evaluar codigestión de residuos de café, rastro y frutas y vegetales en diferentes proporciones a las evaluadas en este trabajo.
- Establecer un sistema de medición en línea de los principales parámetros dentro del biorreactor como son pH, Temperatura, presión y AGV's.

BIBLIOGRAFÍA

10. Bibliografía.

Ahring, B.K., Sandberg, M., Angelidaki, I. (1995). Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Applied microbiological Biotechnology*. Vol. 43 (3), pag.559-565.

Anderson, G., Yang, G. (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digestion using a simple titration. *Water Environment. Resource*. 64, 53-59.

Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1992). Effects of free long fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 37 (6), pag., 808-812.

Angelidaki, Y., Ahring, B.K. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38:560-564.

Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Research*. Vol. 28 (3), pag. 727-731.

Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1997). Monitoring and controlling the biogas process. III curso de Ingeniería Ambiental, pag., 270-282.

Balagurusamy, N., Oropeza R., Luevanos, M.P.E., Cervantes-Ovalle A., Alvarado, A., Nafarrate-Rivera, E., Almeida, A. (2011). Expresión genética en la digestión anaerobia: un paso adelante en la comprensión de las interacciones tróficas de esta biotecnología. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*. Volumen 3, No. 6.

Barredo, M.S., Evison, L.M. (1991). Effect of propionate toxicity on methanogenic-enriches sludge, *Methanobrevibacter smithii* and *Methanospirillum hungatii* at different pH values. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57(6):1764-1769.

Berg, L. and Lentz C.P. (1979). Comparison between up and down flow anaerobic fixed film reactors of varying surfaceto-volume ratios for the treatment of bean blanching waste. Proc. 34 th Purdue Indust, pp 319. USA.

Bhatti Z. I., Furakawa K., Fujita M. (1995). Methanogenic granular sludge formation in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating synthetic methanolic waste. W. J. Microb. Biothechnol. 11: 631-637.

Björnsson, L., Murto, M., Mattiasson, B. (2000). Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process. Applied Microbiology and Biotechnology, 54, 844-849.

Bohn I., Björnsson L., Matiasson B. (2007). The energy balance in farm scale anaerobic digestion of crop residues at 11-37°C. Process Biochemistry. 42, 57-64.

Bonet R., Simon M. D., Congregado F. (1993). Effects of nutrients on exopolysaccharide production and surface properties of *Aeromonas salmonicida*. Appl. and Environ. Microbiol. 59: 2437-2441.

Boone, D., Xun, L. (1987). Effects of pH, temperature and nutrients on propionate degradation by methanogenic enrichment culture. Applied and Environmental Microbiology. 53: 1589-1592.

Brinkman, J. (1999). Anaerobic digestion of mixed waste slurries from kitchens, slaughterhouses and meat processing industries. Proceedings of the II International symposium on Anaerobic Digestion of Soild Waste. España, pag 190-191.

Bull, M.A., Sterrit R.M. and Lester J.N. (1984). Development in anaerobic treatment of high strength industrial wastewater. Chem. Eng. Res. Des., 62: 203-213.

Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K., Forster, C.F. (1999). Codigestion of waste organic solids: batch studies. Bioresource technology. Vol. 37, pag. 117-122.

Cendales, L. E. (2011). Producción de biogás mediante la codigestión anaerobia de la mezcla de residuos cítricos y estiércol bovino para su utilización como fuente de energía renovable.

Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology*. 99: 4044-4064.

Chynoweth, D.P. (1987). Overview: Anaerobic Digestion of Biomass. Chynoweth, D.P. and Isaacson, R. (Eds.). Ed. Elsevier Applied Science. New York, 1-15.

Collet, C., Adler, N., Schwitzguébel, J. P. y Péringer, P. (2004). Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. *Hydrogen Energy*. 29: 1479–1485.

Coombs J. (1990). “The present and future of anaerobic digestion”, *Anaerobic digestion: a waste treatment technology. A. Critical reports on applied chemistry*. 31, 93-138. Elsevier applied science LTD.

Cosmen, P. (1996). Tratamiento de efluentes industriales. *Residuos*, 31: 22-27.

Dar, G.H., Tandon, S.M. (1987). Biogas production from pretreated wheat straw, lantan residue, apple and peach leaf litter with cattle dung. *Biological wastes*. Vol. 21, pag. 75-83.

Demirel, B., Yenigun, O. (2002). Two-phase anaerobic digestion processes: A Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 743-755.

Demirer, N. G., Alkaya E. (2011). Anaerobic mesophilic co-digestion of sugar-beet processing wastewater and beet-pulp in batch reactors. *Renewable Energy*. 36: 971-975.

De la Rubia, M.A., Perez, M., L.I. Romero, D. Sales. (2002). Anaerobic mesophilic and thermophilic municipal sludge digestion. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 16(3):119-124.

Di Palma, L., Medici, F., Merli, C., Petrucci, E. (1999). Optimising gas production in the anaerobic codigestion of the organic fraction of solid waste from markets. *Proceedings of the II International symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*. Barcelona, Junio de 1999, pag 184-189.

Dinsdale, R.M., Premier, G.C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. (2000). Two stage anaerobic codigestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters. *Bioresource technology*. Vol. 72, pag. 159-168.

Edelmann, W., Engeli, H., Graddenecker, M. (1999). Codigestion of organic solid wastes and wastewater. *Proceedings of the II International symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*. España, pag. 381-388.

Farre S. (1994). Biodegradabilidad de los efluentes industriales. *Ingeniería química*.

Fannin, K.F. (1987). Start up operation, stability and control in anaerobic digestion of biomass. En: Chynoweth, D.Y. y Isaacson, R. (eds). Elsevier Applied Science, LTD.

Flores Juárez C.R. (2008). Tratamiento de Residuos Sólidos Provenientes de rastro mediante Digestión Anaerobia. Tesis de maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.

Fukuzaki, S., Nishio, N., Shobayashi, M., Nagai, S. (1990). Inhibition of fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate, and propionate. *Applied and Environmental Microbiology*, 56 (3), 719-723.

Galbraith, H., Miller, T.B., Paton, A.M., Thompson, J.K. (1971). Antibacterial activity of long chain fatty acids and the reversal with Calcium, Magnesium, Ergocalciferol y Colesterol. *Journal of applied Bacteriology*. Vol. 34 (4), pag. 803-813.

Gallert, C., Bauer, S., Winter, J. (1998). Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 50, pag. 495- 501.

García-Morales, J.L. (1997). Dinámica de colonización de la biopelícula bacteriana en reactores anaerobios termofílicos. España.

Ghangrekar, M.M., Asolekar, S.R., Ranganathan, R.K., Joshi, G.S. (1996). Experience with UASB reactor start-up under different operation conditions. *Water Sci. Technol.* 34(5-6), 421-428.

Gourdon R., Vermande P. (1987). Effect of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. *Biomass*, 13 (1), 1-12.

Gujer, W. and Zehnder, A.J.B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. 15: 127-167.

Hamdi, M., Rachdi, B., Romdan, E. B., Lahdheb, H., Bouallagui, H. (2009). Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *Journal of Environmental Management* 90: 1844–1849.

Hammad, M., Badarneh, D., Tahboub, K. (1999). Evaluating variable organic waste to produce methane. *Energy Conversion Management*, 40, 1463- 1475.

Hamzawi, N., Kennedy, K.J., McLean, D.D. (1998). Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge. *Water Science and Technology*. Vol 38 (2), pag. 127-132

Hanaki, K., Matsuo, T., Nagase, M. (1981). Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnology and bioengineering*. Vol 23, pag. 1591-1610.

Hansen, K., Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research*. Vol 32 (1), pag. 5-12.

Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. (1999). Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *Water Research*. Vol. 33 (8), pag. 1805-1810.

Harper, S.R., Pohland, F.G. (1986). Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological waste water treatment. *Biotech. Bioeng.*, v. 28, p. 585-602.

Hayes, T.D., Theis, T.L. (1978). The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. *Journal water pollution control federation*. 50 (1), p. 31-72.

Heijnen, J.J., Mulder A., Enger W. and Hoeks F. (1989). Review on the application of anaerobic fluidized bed reactors in wastewater treatment. *J. Chem. Eng.* 41:37-50.

Hernández-Muñoz, A. (2001). *Depuración y desinfección de aguas residuales*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Quinta edición. España.

Hickey, R.F., Wu, W.M., Veiga, M.C., Jones, R. (1991). Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. *Water Sci. Technol.* 24(8), 207-255.

Hill D.T., Holmberg, R.D. (1988). Long chain volatile fatty acid relationship in anaerobic digestion of swine waste. *Biological wastes*. Vol. 23, pag. 195-214.

Hills, D.J., Nakano, K. (1984). Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid wastes. *Agricultural Wastes*. Vol. 10: 285-295.

Hill, D.T., Cobb, S.A., Bolte, J.P. (1987). Using Volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. Transactions of the ASAE. Vol. 30 (2), pag. 496-501.

Hill, D.T., Cobb, S.A. (1993). Modelling predictive indicators in animal waste methanogenesis. ASAE, 36(3):879-885.

Hulshoff Pol, L., Lens, P., Stams, A., Lettinga, G. (1998). Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. Biodegradation. Vol. 9, pag. 213-224.

Hulshoff Pol, L.W., De Zeeuw, W.J., Velzeboer, C.T.M., Lettinga, G. (1983). Granulation in UASB reactors. Water Sci. Technol. 15(8-9), 291-304.

Hwang, S., Lee, Y., Yang, K. (2001) Maximization of acetic acid production in partial acidogenesis of swine wastewater. Biotechnol and Bioeng 75:521-529.

Hwu, C. S., Donlon, B., Lettinga, G. (1997). Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges. Enzyme and Microbial Technology. Vol. 21, pag. 297-301.

Iza, J. (1991). Fluidized Bed Reactors for Anaerobic Wastewater Treatment. Water science and Technology. Vol.24. No. 8 pp109-132.

Iza, J. (1995). Control del proceso anaerobio. Universitat de Lleida.

Jawed, M., Tare, V. (1999). Microbial composition assessment of anaerobic biomass through methanogenic activity tests. Water SA. 25(3):345-350.

Kim, I.S., Kim, D.H., Hyun, S. (1999). Effect of particle size, sodium concentrations on anaerobic thermophilic food waste digestion. Proceedings of the II International symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, Barcelona, 2:13-16.

Komatsu, T., Hanaki, K. and Matsuo, T. (1991) Prevention of lipid inhibition in anaerobic processes by introducing a two-phase system. *Water Science and Technology*, 23 (7- 9), 1189-1200.

Koster, I., Cramer, A. (1987). Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long chain fatty acids. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 53 (2), pag. 403-409.

Koster, I.W., Lettinga, G. (1998). The influence of ammonia nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. *Agric. Wastes*, 9:205-216.

Krylova, N., Khabiboulline, R., Naumova, R., Nagel, M. (1997). *Journal of Chem. Tech. And Biotech.* Vol. 79, pag. 99-105.

Kroeker, E.J., Schulte, D.D., Sparling, A.B., Lapp, H.M. (1979). Anaerobic treatment process stability. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 51: 718-727.

Kugelman, I.J., Chin, K.K. (1971). Toxicity synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes. *Anaerobic biological treatment processes. Advances in chemistry series*, 105. American chemical society. Washington D.C.

Lafontant, J. (2000). *Manual de Mediciones. Planta de tratamiento de aguas residuales Guanta.*

Lalman, J., Bagley, D.M. (2002). Effects of C18 long chain fatty acids on glucose, butyrate and hydrogen degradation. *Water Research*, 36 (13), 3307-3313.

Lema, J.M., Otero, L., Álvarez, J. A. (2010). A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresource Technology* 101: 1153-1158.

Lettinga G., Van Velsen A.F.M., Hobman S. W., Zeeuw W., Klapwijk A. (1980). Use of upflow sludge blanket reactor concept for biological wastewater treatment especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 22: 699-734.

Livera, J., McLaughlin, M.J., Hettiarachchi, J.K., Beak, D. (2011). Cadmium solubility in paddy soils: effects of soil oxidation, metal sulfides and competitive ions. *Science of the Total Environment.* 409: 1489-1497.

Lokshina, L.Y., Vavilin, V.A., Salminen, E. and Rintala, J. (2003) Modeling of anaerobic degradation of solid slaughterhouse waste - Inhibition effects of long-chain fatty acids or ammonia. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109 (1-3), 15-32.

Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. (2004). *Brock Biología de los microorganismos*. Edit. Prentice Hall International. Décima edición.

Masciandaro, G., Ceccanti, B., García, C. (1994). Anaerobic digestion of straw and piggery wastewaters: II. Optimization of the process. *Agrochimica*, Vol. 38 (3), pag. 195- 203.

Mata-Alvarez J., Cecchi F., (1990). A review of kinetic models applied to the anaerobic bio-degradation of complex organic matter. *Kinetics of the biometahnization of organic fractions of municipal solid waste. Biotechnology and Biodegradation.* pp. 27-54.

Mata-Alvarez J. (2003). *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. IWA.

Mata-Alvarez J., S. Macé, P., Llabrés, L. (2000) Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology.*, 74, 3- 6.

Mawson, A., Earle, R.L., Larsen, V.F. (1991). Degradation of acetic and propionic acids in the methane fermentation. *Water Research*. 25 (1), 1549-1554.

Meraz, M., Monroy O., Noyola A., Ilangovan K. (1995). Studies on the dynamics of immobilization of anaerobic bacteria on plastic support. *Wat. Sci. Tech.* 32:243.

Metcalf y Eddy. (2003). *Wastewater Engineering*. 4th Edición. McGraw Hill. New York.

Metzler, D.E. (1981). Catabolismo de los azúcares. *Bioquímica: Las reacciones químicas en las células vivas*. Ed. Omega, S.A.

McCarty, P.L. (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals III. *Publ. Wks.*, 95:91-94.

McCarty, P.L. (1971). Energetics and kinetics of anaerobic treatment. *Anaerobic biological treatment processes*. Advances in chemistry series 105. American Chemical Society. Washinton D.C., 1971.

McInerney, M.J. (1988). Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms*, A.J.B. Zehnder (ed), John Wiley y Sons p. 373-416.

Monnet, F. (2004). An introduction to anaerobic digestion of organic waste, Final Report, Remade Scotlan, November.

Monroy, O.A. (1998). Modelamiento y control de un sistema de digestión anaerobia en dos etapas. Tesis doctoral. UNAM. México.

Montalvo, S.J. (1984). *Tratamientos anaeróbicos intensivos de aguas residuales*. Vol. 35. num. 1, pp 71-85., La Habana, Cuba.

Mosey, F.E. (1983). Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science and Technology*. Vol. 15, pag. 209- 232.

Muñoz Valero, J.A., Ortiz Cañavate, J., Vázquez Minguela, J. (1987). Técnica y aplicaciones agrícolas de la biometanización. Serie Técnica- Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación.

Nath, K., Das, D. (2004) Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. *Appl Microbiol* 65:520-529.

Noone, G.P. (1990). The treatment of domestic waste. Wheatley, A. Anaerobic digestion: a waste treatment technology. *Critical Reports on Applied Chemistry*, 31:139-170.

Noyola, A. (1991). Inoculación y Arranque de Reactores Anaerobios. Primer Diplomado Internacional de Química Ambiental del Agua. F.Q., II. UNAM, pp 154-163. México.

Noyola, A. (1994). Diseño, Inoculación y arranque de reactores UASB. Tratamiento Anaerobio. Montevideo Uruguay. 25-28 Octubre. pp:133-143.

Noyola, A. (1994). Escalado de biorreactores anaeróbicos. Conferencia. Inst. de Ing. UNAM, pp 20. Mexico, D.F.

Omil, F., Méndez, R., Lema, J. (1995). Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content. *Bioresource Technology*. Vol. 54, pag. 269-278.

Ortiz de Zárate, J. M. (1997). Biological treatment of industrial effluents. *Ingeniería química*, vol, 29.

Ostrem K. (2004). Greening waste anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid waste. M.S. thesis in Earth Resources Engineering. Columbia University.

Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gómez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Control*. Vol. 21 (5,6). 411-490.

Pérez, J., Bermúdez R., Lezcano P. y Ravelo D. (2000). Tecnología de digestión anaerobia para el tratamiento de residuales. Vol. 34. num. 2, pp 93-102.

Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Kusum Lata., Kishore, V.V.N. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 135-156.

Razo, F.E. (1992). Biotecnología anaerobia para el tratamiento de efluentes industriales. Vol. 2, num. 3, pp 85-93.

Rinzema, A., Boone, M., Knippenberg, K.-van, Lettinga, G., Van Knippenberg, K. (1994). Bactericidal effect of long chain fatty acids on anaerobic digestion. *Water Environment Research*. Vol. 66 (1), pag., 40-49.

Rittman B.E. (2001). *Biotecnología del Medio ambiente*, Editorial Mc Graw Hill 1ª Edición.

Rivas, G. *Tratamiento de aguas residuales*. (1978). 2da. Edición. Vega.

Robbins, J.E., Gerhardt, S.A., Kappel, T.J. (1989). Effects of total ammonia on anaerobic digestion and an example of digester performance from cattle manure-protein mixture. *Biological wastes*, 27:1-4.

Robles F. (2005). *Generación de biogás y lixiviados en los rellenos sanitarios*. Primera Edición.

Rodríguez, F. A., Letón, G. P., Rosal, G. R., Dorado, V. M., Villar, F. S., Sanz, G. J. M. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. CEIM.

Sanders, W., Angelidaki, I. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3: 117–129.

Schink, B. (1994). Diversity, ecology and isolation of acetogenic bacteria. In Drake, H.L. (ed) *Acetogenesis*, Chapman y Hall, New York, NY., pp 211-212.

Schmidt J. E., Ahring B. K. (1994). Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Appl. Microbiol. and Biotechnol.* 42: 457-462.

Schmidt, J.E., Arhing, B.K. (1996). Review: Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnol. Bioeng.* 49:229-246.

Sleat, R., Mah, R. (1987). “Hydrolytic bacteria”, on *Anaerobic digestion of biomass*. Elsevier applied science LTD.

Speece, R. E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for industrial Wastewater*. Archae Press, Nashville Tennessee, USA.

Speece, R.E. (1987). Nutrient requirements. En: Chynoweth, D., Isaacson, R. (eds). *Anaerobic digestion of biomass*. Elsevier Applied Science STD.

Stafford, D.A. (1982). The effects of mixing & volatile fatty acid concentrations on anaerobic digester performance. *Biomass*, 2:43-55.

Stams, A.J.M. (1994). Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. *Antonie van Leeuwenhoek*. Vol. 66, pag. 271-294.

Switzenbaum, M.S. (1983). Anaerobic fixed film wastewater treatment. *Enzyme. Microb. Technol*, 5:242-251.

Thauer, R.K. (1998). Biochemistry of methanogenesis: a tribute to Marjory Stephenson. *Microbiology*. 144:2377–2406.

Toeri, D.F. y Hattingh, W.H.J. (1969). Anaerobic digestion. The microbiology of anaerobic digestion. *Water Research*. 3:385.

Trujillo, D., Pérez, J.F., Cebreros, F.J. (1993). Energy recovery from wastes. Anaerobic digestion of tomato plant mixed with rabbit wastes. *Bioresource Technology*. Vol. 45, pag., 81-83.

Van der Berg, L., Kennedy, K.L. (1981). Potential use of anaerobic process for industrial waste treatment. Seminar of anaerobic waste water treatment and energy recovery, Pittsburgh-Pennsylvania.

Van Lier, J.B. (1995). “Temperature optima of thermophilic methanogenic sludge: implications for reactor start-up and operation”, en *Thermophilic anaerobic wastewater treatment; temperature aspects and process stability*. Tesis doctoral. Universidad de Wageningen.

Vavilin, V., Fernández, B. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste Management*. 28: 939-951.

Veeken, B.A., Hamelers, B. (1999). Effect of temperature on hydrolysis rate of selected biowaste components. *Bioresour. Technol*. 69: 249–254.

Veeken, A., Sergey, K. (2000). Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *J. Environ. Eng. ASCE*, 126: 1076-1081.

Weiland P. (2003). Production and energetic use of biogás from energy crops and wastes in Germany. *Appl. Biochemical Biotechnology*, 109, 263-274.

Wu, J.H., Liu, W.T., Tseng, I.C., Cheng, S.S. (2001). Characterization of microbial consortia in a terephthalate-degrading anaerobic granular sludge system. *Microbiology*. 147, 373-382.

Ying, B. (1988). Isolation of coenzyme F-420 from anaerobic sludge & its use in when waste treatment evaluation. PhD thesis. Utah State University, Logan, UT.

Young, J.C., McCarty P.L. (1969). The anaerobic filter for waste treatment. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 41:169.

Young, J.C., Dahab M.F. (1982). Effect of media design on the performance of fixed bed anaerobic reactors, 321-335. En Preprints IAWPR specialized seminar anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors, 16-18 June, Copenhagen.

Zayed, G., Winter, J. (2000). Inhibition of methane production for whey by heavy metals protective effect of sulfide. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53: 726–731.

Zeeman, G. (2005). Lecture notes. Water Treatment: Anaerobic Wastewater Treatment. Subdepartment of Environmental Technology. Wageningen University.

Zeeman, G., Wiegant, W.M., Koster-Treffers, M.E., Lettinga, G. (1985). The influence of total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure. *Agricultural Wastes*. 14, p.19-35.

Zhu, P. J., Stephen, Y. L. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy reviews*. 15: 821-826.

ANEXOS

11. Anexos.

ANEXO A. Técnica analíticas.

a. Determinación de demanda química de oxígeno (DQO_T).

El parámetro más común para calcular la materia orgánica presente en un cuerpo de agua es la Demanda química de Oxígeno (DQO). La DQO es la cantidad de materia orgánica e inorgánica susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. En la digestión anaerobia es de gran importancia determinar la cantidad de materia orgánica total (DQO_T) como la soluble (DQO_S) presente en los residuos, ya que esta se encuentra más disponible para los microorganismos.

Principio del método:

Una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos son oxidados con una mezcla de dicromato de potasio y ácido sulfúrico a ebullición. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇). Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide por titulación o espectrofotométricamente para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente (NMX-AA-030-SCFI-2001).

Reactivos:

- Ácido sulfúrico, H₂SO₄.
- Dicromato de potasio, K₂Cr₂O₇.
- Sulfato de plata, Ag₂SO₄.
- Biftalato de potasio, C₈H₅KO₄.
- Agua destilada.

Materiales:

- Balanza granataria.
- Matraces aforados.
- Pizeta.
- Espectrofotómetro.
- Tubos de ensaye con tapón.
- Estufa.
- Pipetas.
- Vasos de precipitados.

Soluciones:

Solución catalítica de sulfato de plata. Disolver 15 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) en ácido sulfúrico concentrado.

Solución digestora de dicromato de potasio (alto rango). Añadir 10.216 g de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) previamente secado a 103 °C por 2 horas, 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y 33.3 g de sulfato mercuríco (HgSO_4) a aproximadamente 750 mL de agua, mezclar y enfriar. Diluir la solución a 1 L con agua y mezclar fuertemente.

Solución estándar de biftalato de potasio. (1 mL = 1 mg DQO) Disolver 0.851 g de biftalato de potasio ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$), estándar primario, en agua y diluir a 1 L.

Curva de calibración:

Alto rango. Diluir los siguientes volúmenes de solución estándar de biftalato de potasio en 50 mL con agua. El procedimiento de alto rango para la determinación de DQO puede realizarse tomando el valor más bajo como 25 mg/L, según el criterio del analista.

Tabla A.1. Diluciones para determinar la curva estándar de la DQO

Solución Estándar (mL)	DQO (mg/L)
2.5	50
5	100
10	200
20	400
30	600
40	800

La curva de calibración se determinó con la metodología descrita anteriormente y mediante la gráfica se obtuvo la ecuación para calcular la DQO. La Figura A.1 muestra la curva de calibración de DQO.

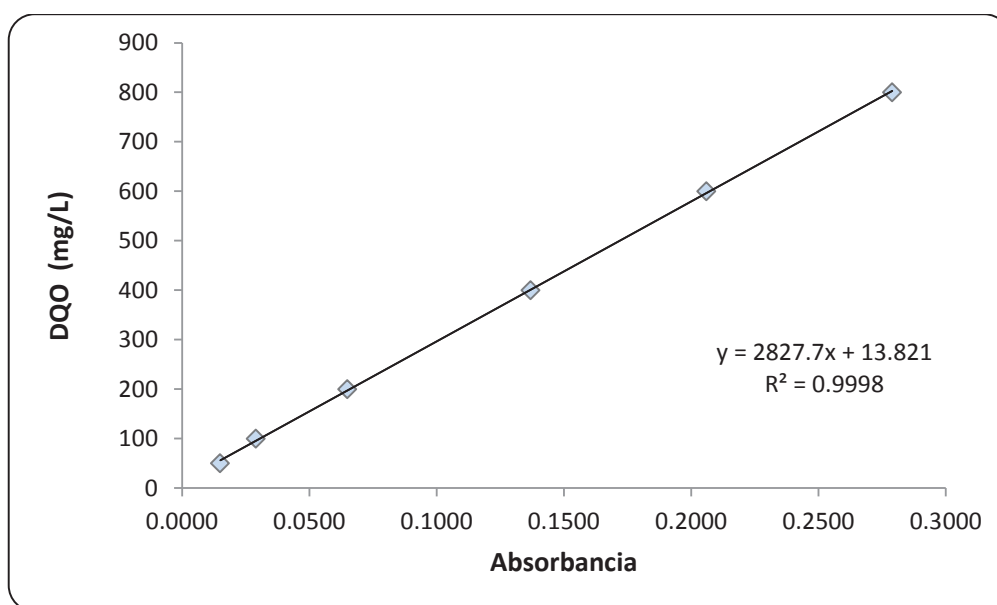


Figura A.1. Curva de calibración de DQO.

La ecuación para obtener el valor de mg DQO/L a partir de la absorbancia es:

$$\text{mg DQO/L} = 2827.7368 (\text{Absorbancia}) + 13.8207$$

Procedimiento:

1. Precalear en digestor de DQO a 150 °C.
2. Colocar en un tubo de ensaye 1.5 mL de solución digestora de dicromato de potasio, 3.5 mL de solución catalítica de sulfato de plata y 2.5 mL de muestra.
3. Cerrar los tubos, y se mezclar completamente.
4. Colocar los tubos en un digestor durante 2 horas a 150 °C.
5. Retirar los tubos del digestor y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado sedimente.
6. Medir la absorbancia en el espectrofotómetro a 600 nm.

b. Demanda Química de Oxígeno soluble (DQOs)

Para determinar DQOs la muestra se centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos. El sobrenadante se emplea como muestra y se adiciona a un vial 2.5 mL, se homogeniza y posteriormente los tubos se introducen en el termodigestor por 2 horas a 150 °C. Se mide la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 600 nm y el resultado se determina tal como se realiza en la DQO.

c. Sólidos totales (ST).

Los sólidos se refieren a la materia suspendida o disuelta en el agua potable o residual. Los sólidos pueden afectar la calidad del agua adversamente. Los análisis de sólidos son importantes en el control de procesos de tratamientos de aguas biológicas y físico-químicos para asegurar los límites de efluentes regulados por agencias de aguas residuales.

Los sólidos totales son el material residual que queda en un recipiente después de la evaporación de una muestra y esta es subsecuentemente secada a una temperatura definida. Los sólidos totales incluyen a los sólidos suspendidos totales que son la proporción de sólidos retenidos en un filtro; los sólidos disueltos totales es la porción que pasa a través de un filtro. Los sólidos fijos es el residuo total de sólidos suspendidos o disueltos después de

la ignición para un tiempo y temperatura específica. La pérdida de peso en la ignición se denomina sólidos volátiles.

Principio el método:

Se define como el contenido de sólidos totales a la materia que se obtiene como residuo después de someter al agua a un proceso de evaporación entre 103 °C y 105 °C. La concentración de ST, SV, SST y SSV se determinó de acuerdo a la NMX-AA-034-SCFI-2001.

Procedimiento:

Las cápsulas se introducen a la mufla a una temperatura de 550 °C ± 50 °C, durante 20 min como mínimo. Después de este tiempo se transfieren a la estufa a 103 °C – 105 °C aproximadamente 20 min. Sacar y enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador, pesar y registrar como peso G.

Los sólidos totales se calculan por gravimetría, se transfieren 50 mL de muestra a la cápsula y se lleva a sequedad en la estufa a 105 °C. Enfriar en desecador hasta temperatura ambiente y determinar su peso hasta alcanzar peso constante. Registrar como peso G1. Los resultados se expresan como sólidos totales en mg/L.

Se calcula en contenido de sólidos totales como sigue:

$$ST = \frac{(G_1 - G) * 1000}{V}$$

Donde:

ST: son los sólidos totales, en mg/L

G1: es el peso de la cápsula con el residuo, después de la evaporación, en mg.

G: es el peso de la cápsula vacía, en mg a peso constante.

V: es el volumen de muestra, en mL.

Sólidos volátiles (SV).

Sólidos volátiles es la cantidad de materia orgánica (incluidos aquellos inorgánicos) capaz de volatilizarse por el efecto de la calcinación a $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un tiempo determinado.

Procedimiento:

Los sólidos volátiles se determinan igualmente, por gravimetría, el residuo seco obtenido en la determinación anterior se introduce a la mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 min a 20 min, transferir la cápsula a la estufa a $103\text{ }^{\circ}\text{C} - 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente 20 min, sacar la cápsula, enfriar a temperatura ambiente en desecador y determinar su peso hasta alcanzar peso constante (peso G2).

El contenido de SV se calcula de la manera siguiente:

$$SV = \frac{(G_1 - G_2) * 1000}{V}$$

Donde:

SV: es la materia orgánica total, en mg/L

G1: es el peso de la cápsula con el residuo, después de la evaporación, en mg

G2: es el peso de la cápsula con el residuo, después de la calcinación, en mg

V: es el volumen de muestra, en mL

Sólidos suspendidos totales (SST).

Se definen como la porción de sólidos retenidos por un filtro de fibra de vidrio que posteriormente se seca a 103-105°C hasta peso constante.

Procedimiento:Preparación de crisoles Gooch

Introducir el filtro de fibra de vidrio en el crisol con la cara rugosa hacia arriba, mojar el filtro con agua para asegurar que se adhiera al fondo del crisol. Los crisoles se introducen a la mufla a una temperatura de 550 °C ± 50 °C, durante 20 min como mínimo. Después de este tiempo transferirlos a la estufa a 103 °C – 105 °C aproximadamente 20 min. Sacar y enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador, pesar y registrar como G3.

Un volumen de muestra previamente homogeneizada se filtra al vacío empleando un filtro de fibra de vidrio (Whatman GF/C), con un diámetro de 21 mm, en un crisol. Lavar el disco tres veces con 10 mL de agua dejando que el agua drene en cada lavado. Secar el crisol en la estufa a una temperatura de 103 °C a 105 °C durante 1 h aproximadamente. Sacar el crisol, dejar enfriar en un desecador a temperatura ambiente y determinar su peso hasta alcanzar peso constante registrar como peso G4. Los sólidos suspendidos totales se calculan de la manera siguiente:

$$SST = \frac{(G_4 - G_3) * 1000}{V}$$

Donde:

SST: son los sólidos suspendidos totales, en mg/L.

G3: es el peso del crisol con el filtro a peso constante, en mg.

G4: es el peso del crisol con el filtro y el residuo seco, en mg.

V es el volumen de muestra, en mL

Sólidos suspendidos volátiles (SSV).

Corresponden a los compuestos perdidos durante la calcinación a 550 ± 50 °C se determinan por diferencia de peso.

Procedimiento:

El crisol que contiene el residuo y el filtro se introducen a la mufla, a una temperatura de $550 \text{ °C} \pm 50 \text{ °C}$ durante 20 minutos. Sacar el crisol, de la mufla e introducirlo a la estufa a una temperatura de $103 \text{ °C} - 105 \text{ °C}$ durante 20 min aproximadamente. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente en desecador hasta su peso constante (peso G5). El cálculo de SSV es como sigue:

$$SST = \frac{(G_4 - G_5) * 1000}{V}$$

Donde:

SSV: son los sólidos suspendidos totales, en mg/L.

G5: es el peso del crisol con el residuo, después de la calcinación, en mg.

V: es el volumen de muestra, en mL.

Sólidos suspendidos fijos.

Se define como los residuos sólidos remanentes del muflado a 550 ± 50 °C durante 1 hora.

pH.

Es una medida de los iones de hidronios (H^+) y por lo tanto también de los iones hidroxilo (OH^-) en cualquier solución acuosa. La concentración de ion hidrógeno es un parámetro de calidad de gran importancia tanto para el caso de aguas naturales como residuales.

Procedimiento:

Antes de cualquier determinación el potenciómetro estar calibrado correctamente como se describe a continuación:

Para medir el pH, el potenciómetro debe calibrarse con las soluciones amortiguadoras, primero se calibra con la de pH 4.01, luego con 10.01 y por último 7.0, entre cada buffer el potenciómetro debe lavarse con agua destilada y quitar el exceso de agua con papel absorbente. Una vez que el potenciómetro está calibrado se mide el pH de la muestra sumergiendo el electrodo directamente y se obtiene el valor de pH.

Alcalinidad.

La alcalinidad de un agua residual está provocada por la presencia de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de elementos como el calcio, el magnesio, el sodio, el potasio o el amoníaco. La alcalinidad ayuda a regular los cambios de pH producidos por la adición de ácidos. La determinación de la alcalinidad total y parcial de basa en lo descrito en APHA, 1995.

Procedimiento:

Centrifugar una muestra de aproximadamente de 30 mL, durante 15 minutos a 6000 rpm, posteriormente tomar de la muestra centrifugada un volumen de 20 mL del sobrenadante y se titula con HCl 0.1 N hasta llegar a un pH de 5.75, se registra el volumen (V_1) empleado de HCl. Se continúa la titulación hasta pH 4.3 y se registra el volumen gastado (V_2). La alcalinidad total y parcial se determina de la manera siguiente:

$$AT = \frac{V_2 * N * 50000}{V}$$

$$AP = \frac{V_1 * N * 50000}{V}$$

Donde:

AT: alcalinidad total (mg CaCO₃/L)

AP: alcalinidad parcial (mg CaCO₃/L)

V₁: volumen de HCl gastado a pH de 5.75 (mL)

V₂: volumen de HCl gastado a pH de 4.3 (mL)

V: volumen de la muestra (mL)

N: normalidad de HCl

50000 peso equivalente del CaCO₃

Ácidos grasos volátiles (AGV).

A partir de las mediciones realizadas para la determinación de la alcalinidad total y parcial, la diferencia entre el volumen gastado para la titulación de la muestra a pH de 4.3 (V₂) y el volumen gastado hasta pH de 5.75 (V₁) será el volumen consumido por los AGV presentes:

$$AGV = AT - AP$$

El resultado se expresa como ácidos grasos volátiles en (mg CaCO₃/L)

Nitrógeno amoniacal.

El nitrógeno amoniacal es el resultado de la primera transformación del nitrógeno orgánico. Esta forma de nitrógeno es soluble en agua y queda retenido por el poder absorbente del suelo. El nitrógeno amoniacal se encuentra en solución acuosa, bien en forma de ion amonio o como amoníaco, en función del pH de la solución.

Procedimiento:

Esta técnica se basa en la utilización de un espectrofotómetro marca HACH modelo (DR/4000U) y viales comerciales de acuerdo al procedimiento especificado del fabricante. El método emplea viales para alto rango (0 a 50 mg/L) en los cuales se añade 0.1 mL de muestra seguido de agregar el contenido de un sobre de Salicilato de amonio a cada vial de 5 mL, a continuación se agrega el contenido de un sobre de Salicilato de amonio. Los viales se cierran y son agitados fuertemente, se desarrolla un color verde con la presencia de amoníaco.

Se dejan reaccionar durante 20 minutos y se procede a análisis en el espectrofotómetro con un programa determinado para nitrógeno amoniacal, en este caso es el programa número 2465 a una longitud de onda de 655 nm, el cual expresa el resultado como $\text{NH}_3\text{-N}$ en mg/L. Se prepara un blanco de la misma manera empleando agua desionizada como la muestra.