

COMPARACIÓN DE UN REACTOR DE BIOMASA SUSPENDIDA Y UN REACTOR DE BIOMASA ADHERIDA PARA LA BIODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES DE REFINERÍAS DE PETRÓLEO

Lizet Marina NAVA URREGO*, Raquel GASPERÍN SANCHÉZ y Alfonso DURÁN MORENO

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, D.F., Mexico

*Autora responsable; aniuk2892@hotmail.com

(Recibido febrero 2013, aceptado diciembre 2013)

Palabras clave: agua desflemada, fenoles, inhibición, SBR

RESUMEN

Esta investigación comprende un estudio de tratamiento de aguas residuales de una refinería utilizando dos reactores biológicos discontinuos secuenciales (SBR, por sus siglas en inglés *Sequencing Batch Reactor*). El primero de ellos es un reactor de biomasa suspendida y el segundo es un reactor de biomasa adherida, en el cual se utilizaron soportes plásticos tipo Kaldnes K1. Debido a la diversidad y complejidad de las aguas residuales de refinerías, fue necesario aclimatar los microorganismos utilizando la estrategia de eficiencias fijas para garantizar una buena degradación de los compuestos difícilmente biodegradables o recalcitrantes. Los reactores operaron durante 45 días empleando ciclos de 24 h (llenado, tiempo de reacción, sedimentación, vaciado y tiempo muerto). La carga orgánica volumétrica aplicada a los reactores varió entre 0.44 - 0.54 kg DQO/m³ d; las cargas orgánicas superficiales oscilaron entre 1.56 - 1.80 g DQO/m² d para el reactor de biomasa adherida. El desempeño de los reactores discontinuos secuenciales se evaluó mediante las eficiencias de remoción de DQO, COD y fenoles, obteniendo porcentajes de remoción de 75, 73 y 99 % en el reactor de biomasa suspendida, mientras que en el reactor de biomasa adherida se alcanzaron porcentajes de remoción de 77, 81 y 99 %, respectivamente. La concentración de sólidos suspendidos totales en el reactor de biomasa suspendida fue de aproximadamente 2200 mg SST/L mientras que en el reactor de biomasa adherida se registró entre 450 y 560 mg SST/L. La relación SSV/SST se mantuvo entre 0.8 y 1 en ambos reactores. La concentración de biomasa adherida a los soportes osciló entre 3.98 gST/m² y 5.45 gST/m². En cada reactor se realizaron cuatro perfiles para evaluar la capacidad de los microorganismos para degradar el tipo sustrato al que fueron expuestos en un tiempo determinado. En ambos reactores, los perfiles de degradación 1 y 2 mostraron que la máxima remoción de DQO se presentó durante la primera hora de reacción, mientras que para los perfiles 3 y 4 la máxima remoción se alcanzó después de la segunda hora. En el caso de los fenoles, en todos los perfiles se obtuvo una remoción de más del 98 % durante la primera hora de reacción, indicando que en ambos reactores la biomasa fue capaz de degradar los compuestos tóxicos presentes en las aguas desflemadas sin importar el tipo de aglomeración microbiana utilizada.

Key words: sour water, phenols, inhibition, SBR

ABSTRACT

This study deals with the treatment of an oil refinery's wastewater using two sequencing batch reactors. The first one was a suspended biomass reactor and the second was an attached biomass reactor with Kaldnes K1 carriers. Due to the diversity and complexity of the refinery wastewater, it was necessary to acclimate the microorganisms using fixed efficiency strategy to ensure a good degradation of the poorly biodegradable or recalcitrant compounds. The reactor operated for 45 days using 24 h cycles (filling, reaction time, settle, draw and idle). The volumetric organic loading applied to both reactors ranged between 0.44 and 0.54 kg COD/m³d; the surface loads ranged between 1.56 - 1.80 g COD/m² d for the attached biomass reactor. The performance of the sequencing batch reactors was assessed by the efficiency of COD removal, DOC and phenols content, obtaining final removal percentages of 75, 73 and 99 % in the suspended biomass reactor, while the attached biomass reactor reached removal percentages of 77, 81 and 99 %, respectively. The total suspended solids concentration in the reactor suspended biomass was approximately 2200 mg TSS/L while in the attached biomass reactor was between 450 and 560 mg/L. The VSS/TSS ratio was 0.8 and 1 for both reactors. The concentrations of biomass attached ranging from 3.98 g/m² to 5.45 g/m². In each reactor were made four profiles for assessing the ability of microorganisms to degrade type substrate to which they were exposed in a given time. In both reactors, degradation profiles 1 and 2 showed that a high COD removal occurred during the first hour of reaction, while for the sections 3 and 4 the maximum amount was reached after the second hour. In the case of total phenols, in all the profiles it was obtained a removal efficiency of over 98 % during the first hour of reaction, indicating that in both reactors, the biomass was able to degrade toxic compounds present in sour stripped water no matter what type of agglomeration microbial was used.

INTRODUCCIÓN

En las industrias de refinación de petróleo se generan grandes cantidades de agua residual por tonelada de crudo procesado, dependiendo de la configuración del proceso que se maneje. Las aguas residuales de refinerías, principalmente las que provienen de los procesos de craqueo catalítico e hidrotreatmento, se destacan por presentar altas cantidades de compuestos tóxicos, tales como fenoles, nitrógeno amoniacal, grasas y aceites, cianuros, sulfuros e hidrocarburos aromáticos, los cuales al no ser tratados adecuadamente pueden provocar serios impactos ambientales (Dold 1989, Al Zarooni *et al.* 2006, Coelho *et al.* 2006). Para remover los contaminantes presentes en este tipo de aguas residuales se han desarrollado y perfeccionado numerosas tecnologías que comprenden el uso de tratamientos biológicos y/o procesos fisico-químicos como la adsorción, electrocoagulación, oxidación química y fotocatalisis, entre otros (Diya'uddeen *et al.* 2011, Ishak *et al.* 2012). La selección de la mejor tecnología para el tratamiento del agua residual dentro de una refinería depende de sus características, de los costos de operación y del destino final que se quiera dar al efluente ya sea para descargarla a un cuerpo de agua o para reúso dentro de la misma refinería.

En la actualidad, uno de los objetivos de este tipo de industrias es reducir la cantidad de agua fresca que se utiliza, dejando atrás el concepto de "fin de tubo", procurando implementar plantas compactas y eficientes para el tratamiento de aguas residuales, que logren eliminar efectivamente los contaminantes y que se obtenga un efluente de buena calidad que cumpla con los requerimientos para su reúso. Por tal motivo, es necesario conocer las características fisicoquímicas de todos los compuestos presentes en el agua residual y contar con un apropiado sistema de tratamiento para que estos compuestos sean eliminados sin importar el proceso del que provengan (Berné y Cordonier 1995).

Los procesos biológicos tales como el sistema de lodos activados, lagunas de aireación y filtros percoladores, son los más empleados para el tratamiento de aguas residuales industriales debido a su aplicación a gran escala, fácil operación, mejor control de variables y porque representan menores costos con respecto a los tratamientos fisicoquímicos (Jou y Huang 2003). Para que un proceso biológico sea eficiente, la actividad de los microorganismos debe ser la adecuada y por lo tanto es necesario que sean previamente aclimatados bajo ciertas condiciones favorables que les permitan metabolizar el nuevo

sustrato que se les está proporcionando (Moreno-Andrade 2006). Debido a la complejidad que presenta la matriz de las aguas residuales de refinería, el fenol es generalmente el parámetro elegido para indicar el nivel de toxicidad del agua residual y el rendimiento de biodegradación en los sistemas de tratamiento (Viero *et al.* 2008).

Dependiendo de la forma de aglomeración microbiana que se utilice, los procesos biológicos se pueden clasificar en dos tipos: sistemas de biomasa en suspensión y sistema de biomasa adherida (biopelículas). En los reactores con biomasa en suspensión los microorganismos se asocian en flóculos, los cuales están suspendidos en el líquido gracias al mezclado. Los flóculos presentan un área superficial alta, que permite una buena penetración de nutrientes y oxígeno. Al final del proceso, se utiliza un tanque sedimentador para separar los microorganismos de la fase líquida y recircular una parte de la biomasa. Un claro ejemplo de este tipo de reactores es el conocido sistema de lodos activados. Sin embargo, como toda tecnología, los tratamientos biológicos convencionales presentan algunas desventajas; por ejemplo, tienen únicamente la capacidad de remover materia orgánica de fácil a mediana degradación y el sistema presenta poca estabilidad cuando en el influente hay presencia de compuestos tóxicos, los cuales no son removidos totalmente, por lo que se obtiene un efluente de baja calidad. Además, los reactores de biomasa suspendida presentan problemas operativos como flotación de lodos debido a la presencia excesiva de bacterias filamentosas, como consecuencia de niveles bajos de oxígeno disuelto y pH, deficiencia de nutrientes, variaciones de temperatura, tiempos de retención celular altos y relaciones bajas de A/M (alimento/microorganismos) (Martins *et al.* 2004).

Por otro lado, en los reactores con biomasa adherida (biopelículas) los microorganismos crecen adheridos a un material inerte, ya sea sintético (como materiales plásticos, espumas, cerámicas, entre otros) o natural (principalmente rocas, carbón, basalto, entre otros). En este tipo de reactores las bacterias se adhieren a la superficie del material mediante la producción de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) que actúan como pegamento y permiten el crecimiento de la biopelícula. Estos sistemas han demostrado su eficiencia y flexibilidad en el tratamiento de aguas residuales con carga orgánica alta debido a que se caracterizan por presentar una mayor concentración de biomasa en el reactor; actividad metabólica elevada atribuida a la alta concentración de nutrientes adheridos a la biopelícula y a las diferentes interacciones entre especies microbianas;

mejor resistencia a la toxicidad, principalmente por el efecto protector de la matriz extracelular, la cual puede reducir la concentración de sustancias tóxicas en la biopelícula (Cohen 2001). Según Ødegaard *et al.* (1994), los reactores de biomasa adherida presentan las siguientes ventajas con respecto al sistema de lodos activados: 1) el proceso es más compacto debido a la disponibilidad de mayor área de superficie específica; 2) no se requiere la recirculación de lodos para mantener concentraciones de biomasa altas; 3) se presentan tasas de nitrificación y desnitrificación altas debido a la coexistencia de actividad metabólica anóxica y aerobia dentro del mismo reactor.

Los reactores discontinuos secuenciales (SBR, por sus siglas en inglés *Sequencing Batch Reactor*) son sistemas que emplean un consorcio de microorganismos en suspensión para el tratamiento biológico de aguas residuales utilizando ciclos de llenado y descarga en un solo tanque. Los SBR operan bajo cinco ciclos: llenado, reacción, sedimentación, vaciado y tiempo muerto (Moreno-Andrade y Buitrón 2012). Estos reactores usados en el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales han demostrado eficiencias altas de remoción de contaminantes y flexibilidad de operación en la mayoría de los casos (Mahvi 2008); sin embargo, algunos estudios reportados para el tratamiento de aguas residuales industriales que presentan una matriz compleja de contaminantes, como es el caso de las aguas residuales de refinería, muestran que cuando las concentraciones de los compuestos tóxicos son bajas (ejemplo: concentraciones de fenol inferiores a 100 mg/L), se logran eficiencias de remoción por arriba del 95%, pero cuando las concentraciones de los compuestos tóxicos aumentan el sistema presenta una tasa de biodegradación baja y una mala sedimentabilidad de lodos (Diya'uddeen *et al.* 2011, Ishka *et al.* 2012). De este modo, la presencia de compuestos tóxicos influye en la actividad de las comunidades microbianas, causando inhibición y afectando el desempeño de los reactores SBR. Para evitar estos problemas, las investigaciones se han enfocado en realizar modificaciones en el funcionamiento de los SBR incorporando empaques fijos o móviles dentro de los reactores para el desarrollo de biopelículas. Se ha demostrado en algunos estudios que los SBR con biomasa adherida para el tratamiento de efluentes de refinerías han tenido una eficiencia alta en la remoción de contaminantes (Silva *et al.* 2002, Jou y Huang 2003, Sokol 2003, Hosseini y Borghei 2005, Ishka 2012), sin embargo la bibliografía que reporta el rendimiento de este tipo de sistemas aún es escasa, debido a que la mayoría de las investigaciones

reportadas se han centrado únicamente en resultados obtenidos con aguas residuales sintéticas simulando las características fisicoquímicas de los efluentes de refinerías.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la degradación de los compuestos tóxicos presentes en aguas residuales de refinerías de petróleo por medio de dos reactores biológicos discontinuos secuenciales, el primero un SBR convencional y el segundo un SBR de lecho móvil usando soportes tipo Kaldnes 1, para determinar qué tipo de proceso biológico es más eficiente con relación a la carga orgánica aplicada, concentración de biomasa, actividad metabólica y resistencia a la toxicidad. Se realizó una aclimatación de microorganismos que tuvo como objetivo aumentar la capacidad de remoción de contaminantes de difícil degradación y reducir algún efecto inhibitorio en los sistemas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Agua residual

El efluente utilizado se conoce como “agua desflemada”, la cual se recolectó a la salida de una torre agotadora de aguas amargas de una de las refinerías de petróleo mexicanas. Los parámetros determinados fueron la demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico disuelto (COD) y concentración de fenoles, como se muestran en el **cuadro I**.

CUADRO I. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL DE REFINERÍA*

Parámetro	Concentración (mg/L)
DQO	572
COD	309
Fenoles	80
NKT	211

* Muestra puntual

Estos análisis se realizaron de acuerdo con las normas técnicas mexicanas correspondientes: NMX-AA-030-SCFI-2001 (SEMARNAT 2001) para determinar DQO y la NMX-AA-050-SCFI-2001 (SEMARNAT 2001); para cuantificar la concentración de fenoles se empleó un fotómetro Spectronic 21D de Milton Roy. El análisis de COT se realizó de acuerdo con el método de US EPA 415.1, con un equipo Shimadzu TOC-V Total Organic Carbon Analyser.

La concentración de fenoles fue el parámetro elegido para indicar la presencia de compuestos tóxicos

en el agua residual y para evaluar el rendimiento de biodegradación en los sistemas de tratamiento en este estudio, debido a que los fenoles son de los principales compuestos presentes en las aguas residuales de refinerías (Gulyas y Reich 1995).

Para determinar los compuestos orgánicos presentes en el agua desflemada se realizó un análisis de cromatografía líquida de alta precisión (HPLC) en un cromatógrafo Waters (Serie Alliance, modelo e2695). El procedimiento consistió en separar los compuestos orgánicos a 30 °C utilizando una columna C18 en fase reversa con un volumen de inyección de muestra de 50 µL. La fase móvil fue una mezcla de agua ultrapura (fase A) y metanol (fase B), con un flujo de 0.75 mL/min. Se inició con un gradiente de 100 % de agua ultrapura, el cual cambió a 50 % de agua y 50 % de metanol al minuto 25. Después de 3 minutos, la composición de la fase móvil retornó a su valor inicial. La detección de los compuestos fenólicos se llevó a cabo a una longitud de onda de 254 nm usando un detector de diodos. La técnica se basó en el trabajo de Suárez (2006), quien reporta la presencia de diferentes intermediarios del fenol con tiempos de retención entre los minutos 10 y 13 y compuestos fenólicos a partir del minuto 16.

Aclimatación de la biomasa

La aclimatación de la biomasa se realizó en un reactor por lotes con un volumen efectivo de 3 L, inoculado con lodos activados provenientes de una planta de tratamiento de agua residual municipal (Cerro de la Estrella, México), con una concentración de 6 g SST/L. Se utilizó la estrategia de eficiencias fijas (Buitrón *et al.* 2004) en ciclos de 24 h. El reactor por lotes se alimentó con agua desflemada diluida con agua destilada a diferentes concentraciones (25, 50, 75 y 100 %V/V) y una solución de nutrientes necesaria para el crecimiento adecuado de la biomasa. Se realizaron pruebas de DQO, COD y fenoles en cada ciclo para evaluar la eficiencia de remoción del reactor. La concentración de agua desflemada se incrementó cuando las eficiencias de remoción de los parámetros anteriormente mencionados eran constantes por lo menos en tres ciclos.

Operación de los reactores de biomasa suspendida y biomasa adherida

Se emplearon dos reactores biológicos discontinuos secuenciales (SBR) construidos en acrílico, con un volumen efectivo de 5 L cada uno. El primer reactor SBR corresponde al reactor de biomasa suspendida y el segundo reactor SBR al de biomasa adherida (lecho móvil) donde se utilizaron soportes

tipo Kaldnes K1, de polietileno de alta densidad. La densidad de estos soportes es de 0.95 g/cm³ y el área específica para el desarrollo de la biopelícula fue de 300 m²/m³, lo que corresponde a un porcentaje de llenado del 60 % del volumen del reactor definido como el porcentaje del volumen del reactor ocupado por los soportes en el tanque vacío (Leiknes y Ødegaard 2006). Es recomendable que este valor sea menor al 70 %, con el fin de proporcionar un buen movimiento de los soportes, sin que se presenten problemas hidrodinámicos dentro del reactor (Ødegaard 2000, Rusten *et al.* 2006).

Ambos reactores se inocularon con la biomasa previamente aclimatada y fueron alimentados con agua desflemada sin diluir para dar inicio al arranque en discontinuo por 24 horas durante 45 días. La forma de operación de los reactores SBR fue: llenado (15 min), fase de reacción (23 h), sedimentación (25 min), vaciado (15 min), tiempo muerto (5 min). Las condiciones de operación de los reactores se muestran en el **cuadro II**.

CUADRO II. CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LOS REACTORES

Parámetro	SBR convencional	SBR de biomasa adherida
Tiempo de reacción (h)	24	24
Temperatura (°C)	20	20
pH	6.7 ± 0.3	6.9 ± 0.3
Oxígeno Disuelto (mg/L)	3.4 ± 0.35	3.6 ± 0.3

La aireación de los sistemas se realizó con aire comprimido por medio de un difusor poroso, el cual fue instalado en el centro de la base de cada reactor. Durante la operación en discontinuo se mantuvo un flujo de aire de 20 LPM (litros por minuto) en cada reactor, que fue medido y controlado mediante un rotámetro Omega.

Siguiendo la metodología descrita en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA 2005), se evaluaron dos veces por semana los sólidos suspendidos totales (SST) y los sólidos suspendidos volátiles (SSV) en el licor mezclado del reactor de biomasa suspendida para analizar el comportamiento de la biomasa y en la fase acuosa del reactor de biomasa adherida para cuantificar el desprendimiento de la biopelícula. Además, se cuantificó cada semana la biomasa seca adherida a los soportes en el reactor de biomasa adherida. Este procedimiento consistió en retirar un número determinado de soportes (cinco piezas) del reactor y secarlos en la estufa a una temperatura de 105 °C durante 1 hora, para

posteriormente llevarlos a un desecador. Para calcular la concentración de biomasa adherida se obtuvo un valor promedio del peso de los soportes retirados y este valor se restó de un valor promedio del peso total de cinco soportes limpios. Sabiendo el número de soportes presentes en el reactor (1031 piezas) se multiplicó por el valor obtenido anteriormente y se dividió entre el área superficial total expuesta para el crecimiento de microorganismos (1.5 m²). Para saber si existía una variación en el peso de los soportes limpios, se pesaron individualmente diez piezas y la variación entre cada una fue de aproximadamente 0.0009 g, lo cual se considera insignificante.

Después de estabilizarse las eficiencias de remoción, se realizaron cuatro perfiles de degradación en cada reactor. Se usaron diluciones de agua desflemada con agua destilada con concentraciones de 25, 50, 75 y 100 %. Para cada concentración se evaluó la capacidad de los microorganismos para degradar el tipo de sustrato al que fueron expuestos en un determinado tiempo. Se tomaron alícuotas (80 mL aprox.) cada 15 minutos durante la primera hora, posteriormente cada 30 minutos y finalmente cada hora para determinar los diferentes parámetros de respuesta en cada sistema. El tiempo de reacción de cada perfil finalizó cuando se obtuvieron valores constantes en la concentración de fenoles y DQO.

Con los datos obtenidos se calcularon los coeficientes cinéticos usando la ecuación 1 que corresponde a la ecuación de Monod linealizada, de acuerdo con la ecuación de Lineweaver Burck:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{max}} \left(\frac{1}{S} \right) + \frac{1}{\mu_{max}} \tag{1}$$

Donde:

μ: Tasa específica de crecimiento/h

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

μ_{max}: Tasa específica máxima de crecimiento/h

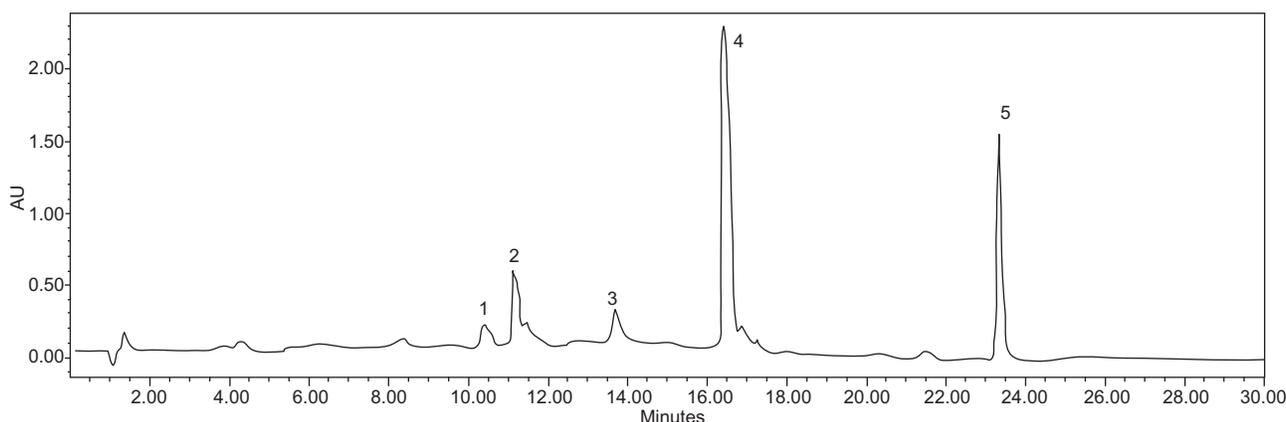
S: Concentración de sustrato, mg/L

Trazando los valores de (1/μ) vs (1/S) en Prism 6 se obtuvieron las constantes cinéticas μ_{max} y K_s para cada reactor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis cromatográfico

El análisis por cromatografía HPLC del agua desflemada muestra la presencia de fenol y o-cresol, los cuales se registran en los minutos 16 y 23,



Número de Pico	Componente	Tiempo de retención (min)
1	Resorcinol	10.547
2	Catecol	11.640
3	Ácido trans-mucónico	13.809
4	Fenol	16.566
5	o-Cresol	23.661

Fig. 1. Cromatograma por HPLC del agua desfleada

respectivamente. Además, se observaron algunos intermediarios de la degradación del fenol como son el catecol, resorcinol y ácido cis y trans- mucónico que se registran entre los minutos 10 y 13, como se muestra en la **figura 1**.

Aclimatación de la biomasa

La aclimatación se llevó a cabo en un periodo de 20 días en los cuales se incrementó gradualmente la concentración del agua desfleada. Las mediciones diarias de los parámetros indicativos muestran que se obtuvieron eficiencias de remoción entre el 69 % y 78 % para la DQO y del 75 % al 81 % para el COD. Con respecto a los fenoles las eficiencias de remoción en todos los casos fueron mayores al 98 % para las cuatro soluciones de agua desfleada durante la etapa de aclimatación (**Cuadro III**).

En los experimentos realizados con las soluciones de agua desfleada al 25 %, se obtuvieron los porcentajes más bajos de remoción de DQO (69 %) y de COD (75 %) y esto se atribuye a que en esta fase los microorganismos empezaban a asimilar el sustrato. En los siguientes experimentos que involucraron soluciones de 50, 75 y 100 % de agua desfleada, se obtuvieron mayores porcentajes de remoción llegando hasta un 78 % de DQO y 82 % de COD.

La **figura 2** muestra el comportamiento de la degradación de la DQO, el COD y los fenoles durante el proceso de aclimatación de los microorganismos y se observa que fueron necesarios cinco ciclos de experimentación para cada concentración de agua desfleada. Se presentó un aumento en la remoción de materia orgánica hasta lograr su estabilización independientemente de la concentración inicial del agua

CUADRO III. REMOCIÓN DE DQO, COD Y FENOLES EN EL PROCESO DE ACLIMATACIÓN

% de agua desfleada	Remoción máxima (%)					
	DQO		COD		Fenoles	
	Intervalo	Promedio	Intervalo	Promedio	Intervalo	Promedio
25	56-76	69	65-82	75	96-99	97
50	65-80	75	75-85	82	97-99	98
75	68-82	76	78-80	80	98-99	98
100	74-83	78	78-83	81	97-99	98

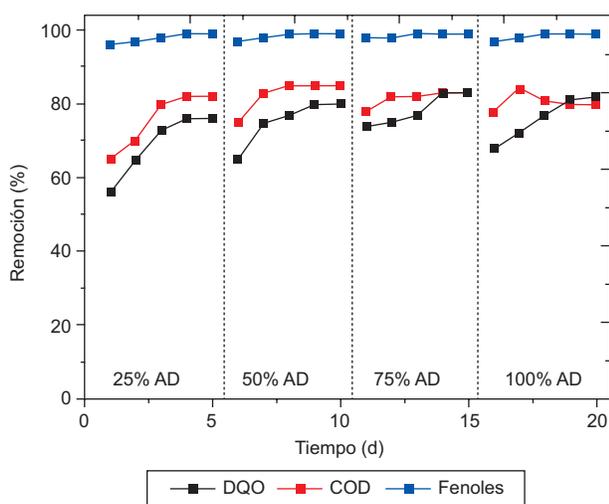


Fig. 2. Ciclos de degradación para cada concentración de agua desflejada

residual con que se trabajara y se observa que dicho porcentaje permaneció constante a partir del cuarto y quinto ciclo de experimentación. Esto significa que los microorganismos se adaptaron al tipo de sustrato al que fueron expuestos y no se presentó un efecto inhibitorio sobre su actividad por la presencia de componentes potencialmente tóxicos como el fenol.

Una vez que se logró la aclimatación de los microorganismos se procedió a inocular el reactor de biomasa adherida para dar inicio al desarrollo de la biopelícula en los soportes. Esta etapa tuvo una duración de cinco semanas. Según Ødegaard *et al.* (1994) cuando se trabaja con aguas sintéticas o municipales, el mayor desarrollo de la biopelícula se obtiene alrededor de dos semanas, sin embargo, en esta investigación el desarrollo fue más lento y se atribuye a que las aguas residuales de refinerías presentan una matriz muy compleja de contaminantes.

Operación en discontinuo de los reactores de biomasa suspendida y adherida

Se evaluó la biodegradación de la materia orgánica a través de la remoción de la DQO, el COD y de los fenoles durante 45 días, alimentando los reactores cada 24 h. Los datos obtenidos durante esta etapa se observan en **cuadro IV**.

La concentración inicial de DQO fue de 487 ± 42 mg/L en el reactor de biomasa suspendida, y se obtuvo una concentración de salida en el intervalo de 89 a 149 mg/L, que corresponde a una eficiencia de remoción (η) del 75 %. Para el COD, la concentración inicial fue de 276 ± 32 mg/L y se obtuvo una reducción entre 42 y 50 mg/L que equivale al 83 % de remoción.

La concentración inicial de DQO en el reactor de biomasa adherida fue de 504 ± 35 mg/L y se registró una reducción en el intervalo de 78 y 126 mg DQO/L, con una eficiencia de remoción de 79 %. El COD presentó una concentración inicial de 261 ± 40 mg/L y se registró una disminución hasta el intervalo de 20 y 38 mg/L, correspondiente al 88 % de remoción.

La carga orgánica volumétrica aplicada al reactor de biomasa suspendida varió entre 0.44 y 0.52 kg DQO/m³ d mientras que para el reactor de biomasa adherida osciló entre 0.47 y 0.54 kg DQO/m³ d que corresponde a una carga orgánica superficial entre 1.56 - 1.80 g DQO/m² d; el valor medio de la carga orgánica eliminada fue de 0.12 kg DQO/m³ d y de 0.10 kg DQO/m³ d, respectivamente. El promedio de la carga orgánica superficial removida en el reactor de biomasa adherida fue de 0.34 g DQO/m² d. Aunque las diferencias obtenidas en la remoción de materia orgánica son mínimas entre ambos reactores, con estos datos se observa que cuando hay variaciones de carga el reactor de biomasa adherida presenta mejor capacidad de amortiguación que el reactor de biomasa suspendida.

En general, las remociones de DQO, COD y fenoles alcanzadas en ambos reactores son buenas y congruentes con los datos reportados en otros estudios realizados con aguas residuales de refinería, en donde se registran eficiencias de remoción de DQO entre el 65 y 90 % y de fenoles arriba del 90 % (Silva *et al.* 2002, Sokol 2003, Hosseini y Borghei 2005, Viero *et al.* 2008, Ishak *et al.* 2012). Sin embargo, se observa que los porcentajes de eficiencia de remoción de materia orgánica obtenidas en el reactor de biomasa adherida fueron ligeramente superiores a los obtenidos en el reactor de biomasa suspendida. Esto se traduce en un mejor rendimiento del sistema debido a que los

CUADRO IV. COMPORTAMIENTO DE LOS REACTORES DE BIOMASA SUSPENDIDA Y BIOMASA ADHERIDA

Reactor Biomasa	DQO (mg/L)			COD (mg/L)			Fenoles (mg/L)		
	Entrada	Salida	η (%)	Entrada	Salida	η (%)	Entrada	Salida	η (%)
Suspendida	487 ± 42	119 ± 30	75	276 ± 32	46 ± 4	73	50 ± 2.5	0.5 ± 0.2	99
Adherida	504 ± 35	117 ± 29	77	261 ± 40	29 ± 9	81	50 ± 2.5	0.5 ± 0.2	99

microorganismos que se desarrollan adheridos a una superficie poseen una mayor actividad metabólica y se ven menos afectados por alteraciones en las condiciones ambientales tales como temperatura, pH, concentración de nutrientes, productos metabólicos y sustancias tóxicas, en comparación con los microorganismos de crecimiento en suspensión (Cohen 2001). Con respecto a la concentración de fenoles en ambos reactores, se inició con una concentración de 50 ± 2.5 mg/L y se logró alcanzar concentraciones finales en promedio de 0.5 mg/L, indicando que hubo una remoción del 99.9 % en los sistemas. Algunos autores (Marrot *et al.* 2006, Duan 2011) han demostrado que factores abióticos como la aireación y el mezclado no influyen en la volatilización de los fenoles debido a que son muy solubles en agua y su presión de vapor es baja, por lo tanto se atribuye que la disminución de las concentraciones se debe a la biodegradación.

Cuantificación de biomasa

En la **figura 3a** se muestra la cuantificación de biomasa durante el periodo de operación de los reactores biológicos secuenciales. Se observa que en el reactor de biomasa suspendida la concentración de sólidos suspendidos totales en los primeros diez días de operación en discontinuo aumentó hasta estabilizarse en aproximadamente 2200 mg/L. Estos valores son congruentes con los encontrados en los sistemas de lodos activados (1200 - 4000 mg SSLM/L) (Metcalf y Eddy 2004). La relación de SSV/SST se mantuvo prácticamente estable entre 0.8 y 0.85, indicando el poco grado de mineralización del lodo en suspensión.

En el caso de la concentración de SST en el reactor de biomasa adherida, se observa que la concentración de la biomasa en suspensión es relativamente baja, en un intervalo entre 450 y 560 mg SST/L, mostrando que no se presentó un desprendimiento considerable de la biopelícula. Con respecto a la concentración de biomasa seca adherida a los soportes se observó un aumento a lo largo del tiempo de experimentación. Se registraron valores que oscilaron entre 3.98 g ST/m² y 5.45 g ST/m² a diferentes cargas orgánicas superficiales entre 1.56 - 1.80 g DQO/m² d. Estos valores están dentro del intervalo reportado por Valdivia (2005) que menciona que para el tratamiento de aguas residuales domésticas la concentración de biomasa oscila entre 4 y 9 g ST/m². Aygun *et al.* (2008) mencionan que la cantidad de biomasa adherida a los soportes se incrementa con el aumento de la carga orgánica superficial, lo mismo ocurre en este estudio en donde a mayor carga orgánica aplicada se obtiene mayor cantidad de biomasa adherida (**Fig. 3b**). La relación de SSV/SST fue de 0.9 y 1. Además, los resultados son congruentes con observaciones hechas a los soportes en el laboratorio; cada semana se visualizaba que el grosor de la biopelícula en los soportes iba aumentando. No hubo formación de biopelícula en la parte externa de los soportes debido a la erosión causada por las frecuentes colisiones entre las piezas y las paredes del reactor, como lo mencionan algunos autores (Ødegaard *et al.* 1994, Rusten *et al.* 2006).

Perfiles de degradación

Se realizaron cuatro perfiles de degradación en cada reactor para evaluar la capacidad que tienen los microorganismos para degradar el sustrato al que

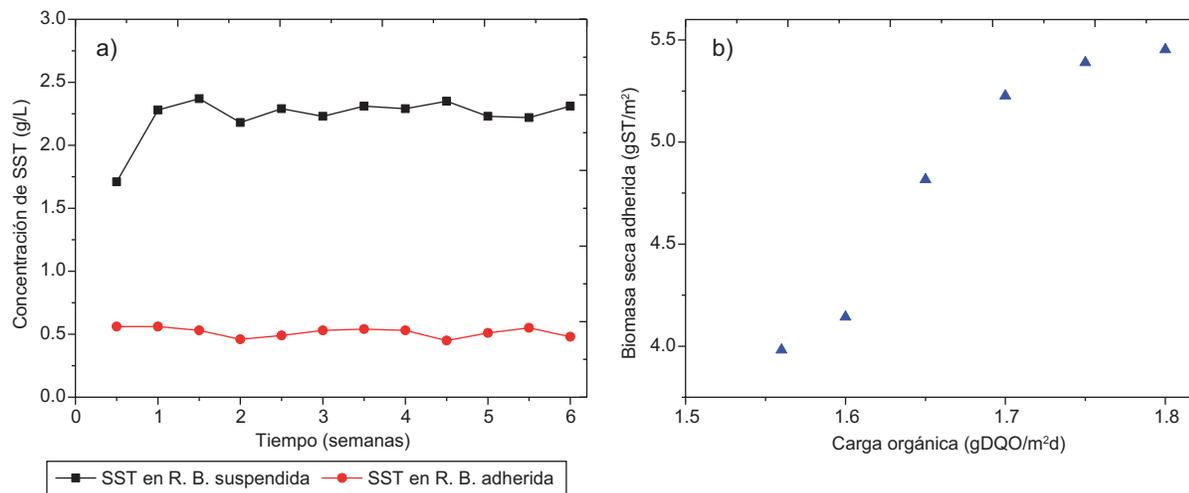


Fig. 3. (a) Concentración de SST en los reactores de biomasa suspendida y adherida (b) Comportamiento de la concentración de biomasa adherida con respecto a las cargas orgánicas superficiales

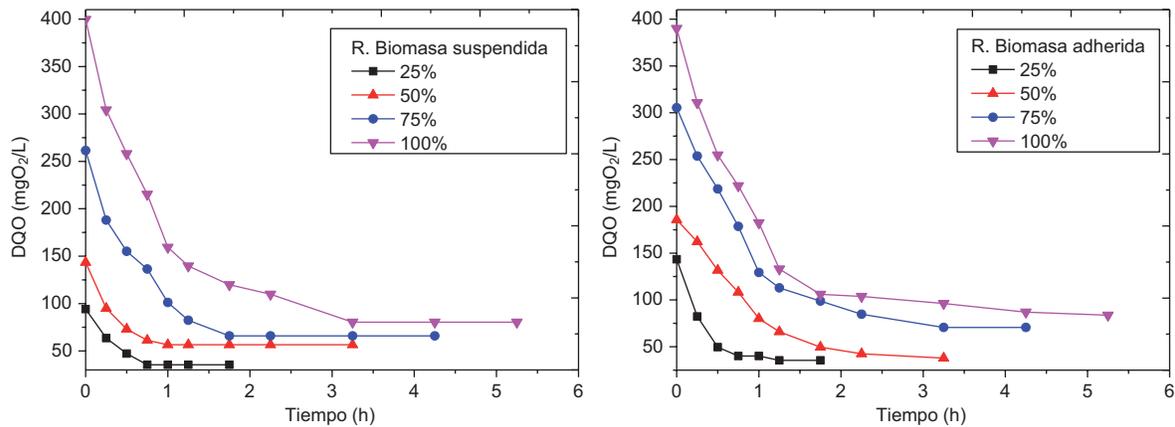


Fig. 4. Perfiles de degradación de la DQO en los reactores de biomasa suspendida y biomasa adherida

fueron expuestos en un tiempo determinado y observar si se registraba una disminución en su actividad enzimática. El tiempo de reacción fue diferente para cada concentración empleada de agua desflema.

En la **figura 4** se observan las curvas de degradación de la DQO en los reactores de biomasa suspendida y biomasa adherida. El mayor consumo de DQO se registró durante la primera hora en los perfiles 1 y 2, mientras que para los perfiles 3 y 4 la máxima remoción se alcanzó después de la segunda hora, para luego mantenerse casi constante en ambos reactores.

En la **figura 5** se aprecia que en los dos reactores se removió más del 98 % de fenoles en cada perfil de degradación durante la primera hora de reacción, indicando que la biomasa fue capaz de degradar los compuestos tóxicos presentes en las aguas desflema sin importar el tipo de aglomeración microbiana utilizada. En general, las concentraciones finales obtenidas de DQO y fenoles en los dos reactores son similares, sin embargo se observa que el reactor de

biomasa adherida presenta un mejor rendimiento y mayor estabilidad frente a variaciones de la relación A/M (alimento/microorganismos) y eliminación de contaminantes.

Determinación de coeficientes cinéticos

Los coeficientes cinéticos se obtuvieron con los resultados obtenidos de la DQO para cada concentración de agua desflema debido a que se trata de un agua real con una matriz compleja de contaminantes. La ecuación de Monod se linealizó de acuerdo con la ecuación de Lineweaver-Burk para cada reactor (biomasa suspendida y biomasa adherida) como se muestra en las **figura 6** y **7**.

En general, se puede observar que con los datos experimentales obtenidos hay un buen ajuste para el modelo propuesto, mostrando coeficientes de correlación (r^2) mayores a 0.9 en ambos reactores. Se determinó la ordenada en el origen, que corresponde a la tasa máxima específica de crecimiento (μ_{max}) y

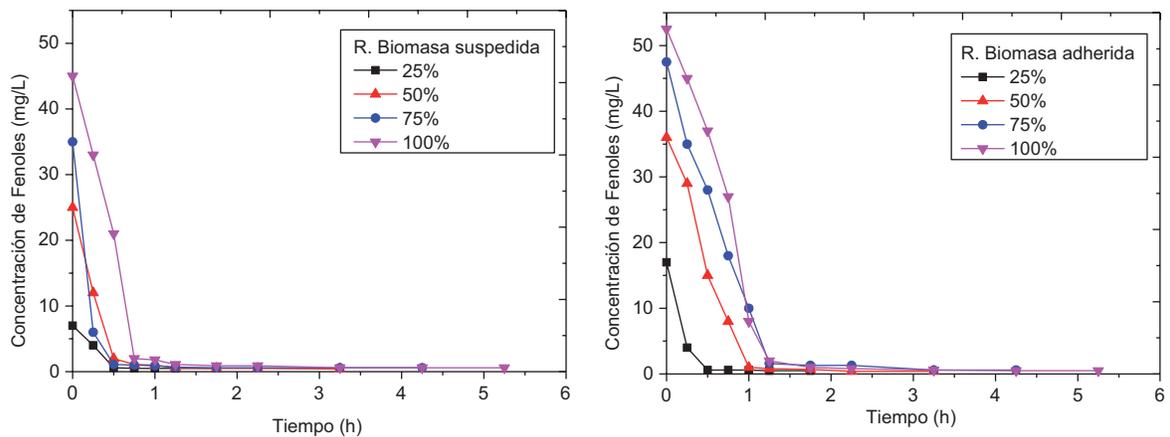


Fig. 5. Perfiles de degradación de fenoles en los reactores de biomasa suspendida y biomasa adherida

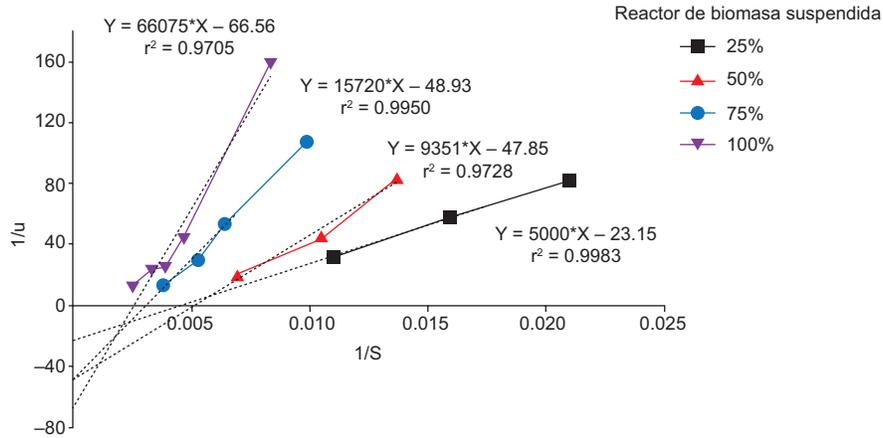


Fig. 6. Linealización de la ecuación de Monod para la cinética de degradación en el reactor de biomasa suspendida

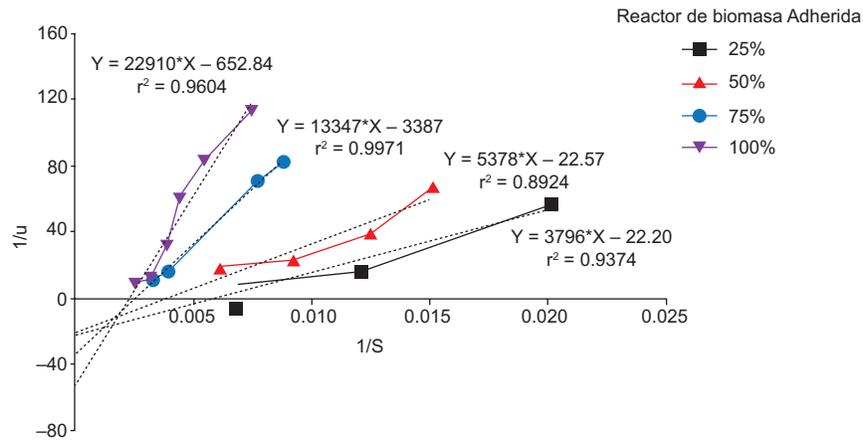


Fig. 7. Linealización de la ecuación de Monod para la cinética de degradación en el reactor de biomasa adherida

la pendiente, que corresponde al coeficiente de saturación de sustrato K_s dividido por μ_{max} .

Los diagramas determinan que los sistemas están siendo afectados por un inhibidor y el tipo de inhibición que más se ajusta es el de inhibición mixta. Saboury (2009) menciona que en la inhibición mixta se presentan cambios en K_s (aumenta) y μ_{max} (disminuye) al mismo tiempo y la intersección de las líneas se puede presentar por arriba o por abajo del

eje X (eje positivo o negativo). En este estudio, la intersección se da por abajo del eje X y se atribuye a la complejidad de la composición del agua residual con la que se trabajó. La variación de los coeficientes cinéticos, como se muestra en el **cuadro V**, confirma la inhibición mixta dentro de los reactores debido a que la velocidad máxima de crecimiento disminuye y el coeficiente de saturación media aumenta, como se mencionó anteriormente.

CUADRO V. COEFICIENTES CINÉTICOS

Biomasa suspendida			Biomasa adherida		
S (mg/L)	μ_{max} (h ⁻¹)	K_s (mg DQO/L)	S (mg/L)	μ_{max} (h ⁻¹)	K_s (mg DQO/L)
94	0.043	215.0	143	0.045	170.9
145	0.021	196.3	185	0.044	258.1
261	0.020	314.4	305	0.029	387.0
400	0.015	491.1	390	0.019	435.2

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede determinar que la afinidad de los microorganismos al sustrato es baja en ambos sistemas, ya que los valores de K_s son superiores a la concentración de sustrato, siendo más altos en el reactor de biomasa suspendida; se confirma que el reactor de biomasa adherida es más resistente a la presencia de compuestos tóxicos. También, como se ha mencionado, el agua residual posee múltiples sustratos que hacen que los microorganismos presentes en el medio muestren preferencia por algunos de estos compuestos favoreciendo así su degradación, pero sin permitir una degradación total de los contaminantes. En este sentido, se puede afirmar que a pesar de que los fenoles se remueven satisfactoriamente, hay compuestos presentes en el agua desfleada que los microorganismos no son capaces de degradar. Los valores de los coeficientes cinéticos obtenidos en este estudio son similares a los reportados por Rahman (2004), el cual también considera a la DQO como sustrato.

CONCLUSIONES

En el proceso de aclimatación de la biomasa se obtuvieron remociones de fenoles superiores al 98 % y de más del 69 % de la materia orgánica, por lo cual se considera que los microorganismos se adaptaron adecuadamente a la degradación de los compuestos presentes en el agua desfleada. Las remociones de DQO, COD y fenoles alcanzadas en ambos reactores son buenas y congruentes con los datos reportados en otros estudios realizados con aguas residuales de refinerías.

La carga orgánica eliminada y las eficiencias de remoción de DQO y COD durante la operación en discontinuo fueron ligeramente más altas en el reactor de biomasa adherida (77 y 81%, respectivamente) en comparación con el reactor de biomasa suspendida (75 % de DQO y 73 % de COD), lo que se traduce en una mayor capacidad de remoción de materia orgánica y mayor estabilidad del sistema cuando hay presencia de compuestos de difícil degradación. Tanto en el reactor de biomasa suspendida como en el de biomasa adherida se realizaron cuatro perfiles de degradación a diferentes concentraciones de agua desfleada con el fin de determinar si los microorganismos aclimatados eran capaces de degradar dichas concentraciones de sustrato. Se observó que los fenoles no causan un efecto inhibitorio sobre la actividad de los microorganismos pero hay presencia de compuestos recalcitrantes que influyen en la degradación de materia

orgánica (DQO y COD) obteniendo eficiencias de remoción no mayores al 80 %. Los datos obtenidos se ajustaron a la linealización del modelo de Monod para obtener los coeficientes cinéticos y se observó una inhibición mixta en los sistemas debido a las variaciones de K_s y μ_{max} .

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Petróleos Mexicanos (PEMEX) por su autorización para la recolección de agua desfleada dentro de una de sus refinerías. A la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) de la Universidad Nacional Autónoma de México por el otorgamiento de la beca de doctorado a la estudiante Lizet Marina Nava Urrego. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca para la realización de estudios de maestría de Raquel Gasperín Sánchez.

REFERENCIAS

- Al Zarooni M., Elshorbagy W. (2006). Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater. *J. Hazard. Mater.* 136, 398405.
- APHA (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21^a ed. American Public Health Association. Washington, EUA. 1368 pp.
- Aygun A., Bilgehan N., Berktaş A. (2008). Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor. *Environ. Eng. Sci.* 25, 1311-1316.
- Berné F. y Cordonnier J. (1995). *Industrial Water Treatment*. Institut Français du Pétrole Publications. Paris. 248 pp.
- Buitrón G., Moreno J. (2004). Modeling of the acclimation/deacclimation process of a mixed culture degrading 4-chlorophenol. *Water Sci. Technol.* 49, 79-86.
- Coelho A., Castro V. A., Dezzoti M., Sant' Anna Jr. G. L. (2006). Treatment of petroleum refinery wastewater by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 137, 178-185.
- Cohen Y. (2001). Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review. *Bioresour. Technol.* 77, 257-274.
- Diya'uddeen B. H., W Daud W.M.A., Abdul Aziz D.R. (2011). Treatment technologies for petroleum refineries effluents: A review. *Process Saf. Environ.* 89, 95-105.
- Dold P.L. (1989). Current practice for treatment of petroleum refinery wastewater and toxics removal. *Water Qual Res J Can.* 24, 363-390.

- Duan Z. (2011). Microbial degradation of phenol by activated sludge in a batch reactor. *Environ. Prot. Eng.* 37, 53-63.
- Gulyas H., Reich M. (1995). Organic compounds at different stages of a refinery wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.* 32, 119-126.
- Hosseini S. H., Borghai S.M. (2005). The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. *Process Biochem.* 40, 1027-1031.
- Ishak S., Malakahmad A., Isa M H. (2012). Refinery wastewater biological treatment: A short review. *J Sci Ind Res India.* 71, 251-256
- Jou C. G., Huang G. (2003). A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. *Adv. Environ. Res.* 7, 463-469.
- Mahvi A.H. (2008). Sequencing batch reactor: A promising technology in wastewater treatment. *Iran J Environ Health* 5, 79-90.
- Marrot B., Barrios Martinez A., Moulin P., Roche N. (2006). Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed bioreactor. *Biochem. Eng. J.* 30, 174-183
- Martins A. M. P., Pagillar K. R., Heijnen J. J., van Loosdrecht M. C. M. (2004). Bulking filamentous sludge – a critical review. *Water Res.* 38, 793-817.
- Metcalf & Eddy, Inc. (2004) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.* 4a ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1848 pp.
- Moreno Andrade I. (2006). Biodegradación óptima de compuestos fenólicos en un reactor discontinuo secuencial. Tesis doctoral. Instituto de Ecología. Universidad Nacional Autónoma de México. México, Distrito Federal. 147 pp.
- Moreno Andrade I., Buitrón G. (2012). Comparasion of the performance of membrane and conventional sequencing batch reactors degrading 4-Chlorophenol. *Water Air Soil Pollut.* 223, 2083-2091.
- Ødegaard H., Rusten B. y Westrum T. (1994). A new moving bed biofilm reactor applications and results. *Water Sci. Technol.* 29, 157-165. Ødegaard H., Rusten B. y Westrum T. (1994). A new moving bed biofilm reactor applications and results. *Water Sci Technol.* 29, 157-165.
- Ødegaard H. (2000). Advanced compact wastewater treatment based on coagulation and moving bed biofilm processes. *Water Sci. Technol.* 42, 33-48.
- Rahman M. M. (2004). Treatment of refinery wastewater using crossflow membrane bioreactor (CF-MBR). Tesis de Maestría. King Fahd University of Petroleum & Minerals. Arabia Saudita. 204 pp.
- Rusten B., Eikebrokk B., Ulgenes Y., Lygren E. (2006). Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacult. Eng.* 34, 322-331.
- Saboury A.A. (2009). Enzyme inhibition and activation: A general theory. *J. Iran Chem. Soc.* 6, 219-229.
- SEMARNAT (2001). Norma Oficial Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001. Análisis de agua- Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. Secretaría de Economía. Diario Oficial de la Federación. 19 de julio de 2001.
- SEMARNAT (2001). Norma Oficial Mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001. Análisis de agua- Determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. Secretaría de Economía. Diario Oficial de la Federación. 19 de julio de 2001.
- Silva M. R., Coelho M.A.Z., Araújo O.Q.F. (2002). Minimization of phenol and ammoniacal nitrogen in refinery wastewater employing biological treatment. *Eng. Term.* 33-37.
- Sokol W. (2003). Treatment of refinery wastewater in a three-phase fluidized bed bioreactor with a low density biomass support. *Biochem. Eng. J.* 15, 1-10.
- Suarez M. E. (2006). Catalytic wet air oxidation coupled with an aerobic biological treatment to deal with industrial wastewater. Tesis doctoral. Escuela de Ingeniería Química. Universitat Rovira i Virgili. España. 196 pp.
- USEPA (1999). EPA Method 415.1 Total Organic Carbon (Combustion or Oxidation). United States Environmental Protection Agency. Washington, EUA. 4 pp.
- Valdivia Soto, C. (2005). Tratamiento de aguas residuales municipales utilizando tres diferentes medios de soporte en lechos empacados. Tesis de doctorado. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México, Distrito Federal. 178 pp.
- Viero A. F., De Melo T. M., Torres A. P., Ferreira N. R., Sant'Anna G. L., Borges C. P., Santiago V. M. J. (2008). The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. *J. Membrane Sci.* 319, 223-230.