



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

División de Ciencia Ambientales

**Desarrollo de un biorreactor de membrana para el
tratamiento de aguas residuales del sector
metalúrgico**

Tesis que presenta:

Saúl Esquivel González

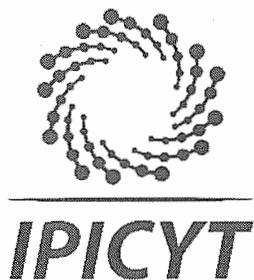
Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Ambientales

Director de tesis


Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo

San Luis Potosí, S.L.P. Diciembre de 2018.



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Desarrollo de un biorreactor de membrana para el tratamiento de aguas residuales del sector metalúrgico**" presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Saúl Esquivel González** y aprobada el diecisiete de diciembre del dos mil dieciocho por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo
Director de la tesis



Dr. Felipe Alatraste Mondragón
Miembro del Comité Tutorial



Dra. Fátima Pérez Rodríguez
Miembro del Comité Tutorial



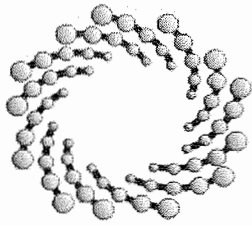
IPICYT

Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Ciencia Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. bajo la dirección del Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo.

Durante la realización de este trabajo el autor recibió una beca Académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, registro: 611250)

Este trabajo fue financiado por el proyecto 1289 del Programa Fronteras de la Ciencia del CONACYT.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 065 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 17 días del mes de diciembre del año 2018, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Felipe Alatríste Mondragón	Presidente	IPICYT
Dra. Fátima Pérez Rodríguez	Secretaria	IPICYT
Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó el C.

Saúl Esquivel González

sobre la Tesis intitulada:

Desarrollo de un biorreactor de membrana para el tratamiento de aguas residuales del sector metalúrgico

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 17:26 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 17 días del mes de diciembre de 2018.


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



DEDICATORIAS

*Esta tesis se la dedico a mi
mamá, por ser la persona
que más admiro. Y a mi
papá, por enseñarme cómo
ser una gran persona.*

AGRADECIMIENTOS

“A mis padres”

Agradezco infinitamente a mis padres, que siempre me han apoyado en todas mis decisiones, sin importar que tan difíciles sean. Sus consejos me han servido para ser quién soy. Principalmente a mi madre, quién es mi ejemplo a seguir, y que no hay persona tan grandiosa como ella; y a mi padre, por enseñarme que siempre tengo que realizar mis sueños.

“A mis hermanos”

Lo que el tiempo me ha enseñado es que, no importa que estemos lejos físicamente, lo que importa es que siempre estamos juntos ayudándonos y brindándonos consejos. Más que mis hermanos son mis “brothers”. Gracias por todo.

“A mi asesor”

Al Dr. Francisco Cervantes, por su paciencia y apoyo brindado para concluir este nivel de estudios; por sus consejos y sugerencias al presente trabajo, y por sus críticas constructivas, que me ayudaron a estar en dónde estoy.

“A mis amigos”

Agradezco a todas las personas que fui encontrando en todo este tiempo y que, a muchas de ellas, las considero como mi familia. A los ácidos: Carmen, Andrea, Iván, Valeria, Claudia, Edgar, Francisco, Mónica, Sandra, Ricardo y Violeta. Gracias por hacer más divertida la maestría, por sus consejos y regaños. Aprendí mucho de ustedes.

A Neto y Pancho, gracias por ser como han sido conmigo, son grandes personas y amigos. Jaqueline, Dulce, Paola A., Toño, Paola V., Max, Norma, Mascot y todos los que pudieran faltar, gracias por los buenos tiempos que pasamos. Y espero que aún falten muchos más por compartir con todos ustedes.

Índice

Constancia de aprobación de tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de Tablas	x
Lista de Figuras	xi
Resumen	xii
Abstract	xiii
Introducción	1
1. Fundamento teórico	3
1.1. Contaminación del agua	3
1.2. Industria de acero inoxidable	3
1.2.1. Características del efluente	4
1.2.2. Efectos a la salud pública y medio ambiente.....	4
1.3. Procesos para la reducción del nitrato	4
1.4. Desnitrificación	5
1.5. Efecto de los metales pesados y pH ácidos	7
1.6. Biorreactor anaerobio de membranas con fluidización	9
1.6.1. Características del biorreactor	9
1.6.1.1. Lecho fluidizado	9
1.6.1.2. Recirculación	10
1.6.1.3. Neutralización de pH.....	11
1.6.1.4. Precipitación de metales pesados.....	12
1.6.1.5. Hidrodinámica del biorreactor	13
1.6.1.6. Módulo de membranas.....	14
1.6.1.7. Material de soporte	15
1.6.1.8. Ácido cítrico como donador de electrones	16
1.7. Formación de complejos en presencia de citrato	18
2. Objetivo general	19
2.1. Objetivos específicos	19
3. Hipótesis	19
4. Material y métodos	20
4.1. Diseño experimental	20

4.2. Etapa 1. Adhesión de la biopelícula.....	20
4.2.1. Medio mineral.....	20
4.2.2. Material de soporte	21
4.2.3. Aclimatación de la biomasa	21
4.3. Etapa 2. Pruebas en el biorreactor	22
4.3.1. Sistema del biorreactor anaerobio.....	22
4.3.2. Prueba de taponamiento	23
4.3.3. Prueba desnitrificación	23
4.4. Etapa 3 y 4 adición de metales pesados	25
4.4.1. Sistema del biorreactor anaerobio con columna de precipitación.....	25
4.4.2. Etapa 3. Adición de un metal a la vez	26
4.4.3. Etapa 4. Evaluación de un sistema multi-metal	26
4.5. Métodos analíticos	27
4.5.1. Muestra.....	27
4.5.2. Eficiencia del proceso.....	28
4.5.2.1. Reducción del nitrato.....	28
4.5.2.2. Intermediarios.....	28
4.5.2.3. Ácido cítrico	29
4.5.2.4. pH.....	29
4.5.2.5. Sólidos suspendidos totales (SST).....	29
4.5.2.6. Sólidos volátiles en el material de soporte.....	30
4.5.3. Análisis de los metales pesados	30
4.5.3.1. Solubilidad	30
4.5.3.2. Precipitación.....	31
4.5.3.3. Balance de los metales pesados	31
4.5.4. Taponamiento de la membrana.....	31
4.5.4.1. Producción de productos microbianos solubles (PMS)	31
4.5.4.2. Presión de succión y flujo.....	32
4.5.4.3. Turbidez.....	32
5. Resultados y discusión.....	33
5.1. Etapa 1. Adhesión de la biomasa.....	33
5.1.1. Eficiencia de la columna.....	33
5.1.2. Material de soporte	35
5.2. Etapa 2. Prueba de taponamiento	36
5.2.1. Taponamiento en la membrana.....	36

5.3. Desempeño del biorreactor	38
5.3.1. Eficiencia de reducción de nitrato.....	38
5.3.2. Intermediarios.....	45
5.3.3. Consumo de citrato	46
5.3.4. Comportamiento del pH	48
5.3.5. Biomasa inmovilizada en el material de soporte	50
5.4. Desempeño del módulo de membranas	51
5.4.1. Turbidez.....	53
5.4.2. Sólidos suspendidos totales	55
5.4.3. Taponamiento	57
5.4.4. Productos microbianos solubles.....	57
5.4.5. Presión de succión.....	61
5.5. Hidrociclón	63
5.6. Metales pesados	65
5.6.1. Hierro	66
5.6.2. Cromo.....	67
5.6.3. Níquel.....	69
5.6.4. Precipitados.....	72
6. Conclusiones	74
7. Perspectivas	76
8. Referencias	77

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Especies formadas al reaccionar metales pesados (hierro, cromo, níquel) con carbonatos y oxígeno (hidróxidos).	12
Tabla 4.1. Diseño experimental.	20
Tabla 5.1. Propiedades del carbono granular.	35
Tabla 5.2. Estudios relacionados en sistemas de lecho fluidizado.	40
Tabla 5.3. Mayor concentración de intermediarios en cada etapa de operación.	45
Tabla 5.4. Eficiencia en la eliminación de partículas suspendidas.	54
Tabla 5.5. Especies formadas al reaccionar metales pesados (hierro, cromo, níquel) con carbonatos y oxígeno (hidróxidos) en un biorreactor de fluidización.	72

Lista de Figuras

Figura. 1.1 Diagrama general del proceso de desnitrificación.	6
Figura. 1.2 Diagrama de un biorreactor anaerobio.	10
Figura. 1.3 Biorreactor anaerobio de lecho fluidizado con membranas.	13
Figura. 1.4 Proceso de separación mediante el uso de una membrana.	14
Figura 4.1 Diagrama general del biorreactor anaerobio fluidizado con membranas para la etapa dos.	22
Figura 4.2 Diagrama general del biorreactor anaerobio fluidizado con membranas para las etapas tres y cuatro.	25
Figura 5.1 Reducción de nitrato durante el periodo de aclimatación.	34
Figura 5.2 Evolución de la presión de succión.	37
Figura 5.3 Eficiencias de reducción de nitrato.	39
Figura 5.4 Concentración de citrato en presencia en las etapas de operación.	47
Figura 5.5 Promedio de pH en estado estacionario.	48
Figura 5.6 Concentración de SSV al final de cada etapa.	50
Figura 5.7 Comparación de turbidez entre el medio y el permeado.	53
Figura 5.8 Comparación de Sólidos suspendidos totales entre el medio y el flujo de permeado.	55
Figura 5.9 Concentración de productos microbianos solubles	58
Figura 5.10 Comportamiento de la presión de succión en cada etapa de operación.	61
Figura 5.11 Acumulación de biomasa sobre la superficie de la membrana	64
Figura 5.12 Balance de hierro	66
Figura 5.13 Balance de cromo	68
Figura 5.14 Balance de níquel	69
Figura 5.15 Concentración de metales pesados en el material de soporte	71

Resumen

Desarrollo de un biorreactor de membrana para el tratamiento de aguas residuales del sector metalúrgico.

Palabras clave. Desnitrificación, Metales pesados, Fluidización, Taponamiento de membranas

El nitrato, ácido cítrico y algunos metales pesados son contaminantes encontrados normalmente en efluentes ácidos provenientes de la industria del acero inoxidable, éstos causan efectos significativos sobre el medio ambiente y la salud pública. Existen estrategias para reducir el nitrato mediante procesos biológicos (desnitrificación). Sin embargo, este proceso se ve afectado en presencia de metales pesados como hierro, cromo y níquel, siendo éstos los más comúnmente encontrados en este tipo de efluente. En este proyecto se desarrolló un biorreactor de membrana con fluidización en el que se obtuvo una eficiencia del 96% en la reducción de 500 mg.L^{-1} de N-NO_3^- en ausencia de metales pesados. En presencia de hierro, aumentó ligeramente la eficiencia a 99%, mientras que en presencia de cromo, disminuyó a 80%. En presencia de níquel y en el sistema multi-metal no se observó un efecto negativo ya que se obtuvieron eficiencias del 99% y 98%, respectivamente. En cuanto a la producción de intermediarios, en ningún caso se obtuvieron concentraciones mayores de 10 mg.L^{-1} y 2 mg.d^{-1} para nitrito (NO_2^-) y óxido nitroso (N_2O), respectivamente. Por otro lado, la adición de hierro causó que en 291 horas se necesitara aumentar la presión de succión hasta 20 KPa para mantener constante el flujo de permeado, lo cual fue posiblemente causado por la acumulación de compuestos inorgánicos sobre la superficie de la membrana. Por otra parte, en presencia de cromo, níquel y en el sistema multi-metal no se observó un taponamiento sobre el módulo de membranas ya que en 460 horas la presión de succión se mantuvo estable en 2.3 KPa. Adicionalmente, se observó que el hierro y níquel precipitaron por separado, mientras que el cromo se mantuvo soluble por la formación de complejos estables con el citrato. En cuanto al sistema multi-metal, el hierro y el cromo se mantuvieron solubles y el níquel precipitó.

Abstract

Development of a membrane bioreactor for the treatment of wastewaters from the metallurgical sector.

Key Words. Denitrification, Heavy metals, Fluidization, Membrane fouling.

Nitrate, citric acid and some heavy metals are contaminants normally found in acidic effluents from the stainless steel industry, which cause significant effects on the environment and public health. There are some strategies to reduce nitrate through biological processes (denitrification). However, this process is affected in the presence of heavy metals, such as iron, chromium and nickel, which are the most commonly found in this type of effluents. In this project, it was developed a membrane bioreactor with fluidization; the bioreactor had an efficiency of 96% in the reduction of 500 mg.L⁻¹ of N-NO₃⁻ in the absence of heavy metals. In the presence of iron, the efficiency was slightly increased to 99%, while with chromium the efficiency decreased to 80%. On the other hand, in the presence of nickel and in the multi-metal system no negative effect was observed since efficiencies of 99% and 98% were obtained, respectively. Regarding the production of intermediaries, concentrations lower than 10 mg.L⁻¹ and 2 mg.d⁻¹ for nitrite (NO₂⁻) and nitrous oxide (N₂O), were observed respectively. On the other hand, the addition of iron caused that, in 291 hours, it was necessary to increase the suction pressure up to 20 KPa to keep the flux of permeate constant, which was probably caused by the accumulation of inorganic compounds on the surface of the membrane. In contrast, in the presence of chromium, nickel and in the multi-metal system, no fouling was observed on the membrane module since in 460 hours the suction pressure remained stable at 2.3 KPa. Additionally, it was observed that iron and nickel precipitated separately, while chromium remained soluble due to the formation of stable complexes with the citrate. As for the multi-metal system, the iron and chromium remained soluble and nickel precipitated.

Introducción

El sector metalúrgico ha aumentado gradualmente en los últimos años y con ello el aumento en la liberación de contaminantes al medio ambiente.

Las industrias de acero inoxidable producen un efluente ácido llamado baños agotados que contienen concentraciones elevadas de nitrato (NO_3^-), algunos metales pesados como hierro, níquel y cromo, siendo éstos los más comunes. Dichos contaminantes en concentraciones elevadas causan efectos negativos al medio ambiente y a la salud pública.

Existen algunas estrategias para la reducción de nitrato como el proceso de desnitrificación. El proceso de desnitrificación es un proceso biológico capaz de obtener eficiencias de 100% en la reducción de nitrato, el objetivo de este proceso es reducir el nitrato mediante una comunidad microbiana a nitrógeno elemental.

No obstante, ciertas variables afectan al proceso global de desnitrificación y en ocasiones causan la aparición de intermediarios como nitrito (NO_2^-), óxido nítrico (NO) y óxido nitroso (N_2O) siendo este último un gas de efecto invernadero. Los compuestos tóxicos como metales pesados y efluentes ácidos son los responsables de dichos efectos sobre el proceso de desnitrificación.

Adicionalmente, un proceso biológico sintetiza y acumula cantidades de biomasa causada por el metabolismo de la comunidad microbiana con respecto al tiempo, siendo esto un problema para los procesos biológicos en general, por esta razón es necesario desarrollar procesos secundarios para eliminar esta materia orgánica generada.

Dicho lo anterior, en este proyecto se desarrolló un biorreactor anaerobio de membrana con fluidización para tratar efluentes con altas concentraciones de nitrato en efluentes ácidos y en presencia de algunos metales pesados, como el hierro, cromo y níquel.

El sistema de fluidización fue de flujo ascendente y en movimiento de remolino generado gracias a la hidrodinámica del biorreactor y al flujo de alimentación.

Mediante el sistema de fluidización y recirculación, el sistema disminuyó el contacto de compuestos tóxicos, formando biomasa más resistente y generó la neutralización del pH, además un porcentaje de los metales pesados precipitó al reaccionar con productos bioalcalinos.

El uso de membranas sumergidas obtuvo efluentes con alta calidad y libres de materia orgánica; además, se evitó el taponamiento de la membrana por la materia orgánica gracias al sistema único de fluidización. Siendo el taponamiento el problema más importante al utilizar un mecanismo de membranas.

1. Fundamento teórico

1.1. Contaminación del agua

La contaminación del agua es atribuida a la presencia de compuestos ajenos a su composición, estos compuestos pueden ser generados naturalmente o por fuentes antropogénicas. La presencia de estos compuestos genera efectos negativos al medio ambiente y a la salud pública. Cabe mencionar que el porcentaje de recursos hídricos en el mundo es de 2.66% de agua dulce; sin embargo, aproximadamente sólo el 0.6% está disponible como agua potable [1].

Actualmente el nitrógeno es uno de los contaminantes en el agua con mayor importancia, debido al aumento de actividades agrícolas e industriales incrementando su concentración en cuerpos de agua [2].

La descarga de estos compuestos causa serios problemas al medio ambiente como es la eutrofización y el deterioro en fuentes de agua, así como problemas a la salud pública, puesto que algunos compuestos derivados del nitrógeno son considerados cancerígenos [3].

La industria de acero inoxidable es una de las principales fuentes en la descarga de nitrato (NO_3^-). El nitrato es el compuesto con el estado más oxidado del nitrógeno.

1.2. Industria de acero inoxidable

En los últimos años, el aumento en la demanda de artículos provenientes de la industria de acero inoxidable ha causado un incremento en la descarga de contaminantes hacia el medio ambiente. Este efluente es proveniente de dos procesos para su elaboración (decapado y pasivación), son operaciones químicas que se realiza con baños ácidos para la eliminación de óxidos presentes en la superficie, donde nitrato, ácido cítrico y algunos metales pesados son encontrados comúnmente en efluentes ácidos, los cuales son llamados baños agotados [4].

1.2.1. Características del efluente

Como ya se mencionó, es un efluente ácido, con altas concentraciones de nitrato que van desde 500 hasta 1000 mg.L⁻¹ de N-NO₃⁻, siendo una concentración difícil de remover [3]. Por otro lado, C. Frías y O. Pérez (1998) describen la concentración de algunos metales pesados, siendo el hierro el más dominante, seguido por el cromo y níquel [4].

El ácido cítrico junto con el pH ácido causa que los metales pesados se encuentren suspendidos permitiendo su fácil transferencia por el medio.

1.2.2. Efectos a la salud pública y medio ambiente.

El nitrógeno es un elemento necesario para el medio ambiente; sus especies son generadas naturalmente por diferentes reacciones química y bioquímicas. Las tres especies más abundantes son: nitrógeno elemental (N₂), catión inorgánico amonio (NH₄⁺), y oxianiones de nitrógeno, como el nitrito (NO₂⁻) y nitrato (NO₃⁻). Sin embargo, las fuentes de nitrógeno antropogénicas están causando serios problemas, debido a las altas concentraciones que son descargadas al medio ambiente. El nitrógeno en sistemas acuáticos origina el crecimiento de algas, como consecuencia la eutrofización es eminente, causando la pérdida de especies acuáticas [5].

Por otro lado, el nitrato causa dolores estomacales, metahemoglobinemia, reduciendo el transporte de oxígeno, provocando fatiga, anoxia cerebral y en el peor de los casos la muerte.

Existen procesos para la reducción de nitrato presente en las aguas residuales, los cuales se dividen en procesos fisicoquímicos y biológicos.

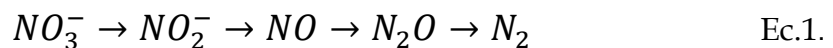
1.3. Procesos para la reducción del nitrato

Existen diferentes procesos para la reducción de nitrato en los efluentes, como ósmosis inversa, intercambio iónico, membranas, electrodiálisis, y procesos biológicos (desnitrificación).

- Intercambio Iónico: Tiene capacidad de tratar altas cargas de nitrato, sin embargo una de sus limitaciones es que hay pocas resinas con alta

selectividad de nitrato, además de que presentan un alto problema de regeneración.

- Ósmosis inversa: Es capaz de separar y controlar los compuestos contenidos del agua sin modificar su estructura molecular. La desventaja es que es un proceso caro y simplemente desplaza los nitratos en una salmuera concentrada, además de que hay baja selectividad de membranas para tratar nitrato [1].
- Electrodiálisis: es un proceso que elimina concentraciones de nitrato en aguas residuales sin la adición de algún compuesto químico; sin embargo, este proceso es sensible en efluentes que contengan concentraciones altas de hierro, magnesio, sulfuro, cloro y dureza [6].
- Membranas: Es altamente utilizada, ya que los iones de nitrato son transportados a través de la membrana por difusión, otro rasgo importante de este proceso es que se han obtenido altas eficiencias de eliminación del nitrato en diversos estudios; sin embargo, la membrana se daña fácilmente por la presión y se contamina rápidamente [1].
- Desnitrificación: Es un proceso biológico anóxico, con el propósito de reducir el nitrato (NO_3^-) hasta nitrógeno molecular (N_2), el proceso se lleva a cabo por bacterias heterotróficas, tal como se muestra en la ecuación 1.



1.4. Desnitrificación

El proceso de desnitrificación es una alternativa importante; lleva a cabo la reducción de nitrato por bacterias heterotróficas, es decir son bacterias que obtienen su energía mediante reacciones químicas con compuestos orgánicos.

Este tipo de bacterias habitan en condiciones anóxicas (medios con carencia de oxígeno), Debido a que la actividad microbiana se inhibe en condiciones aerobias, esto se sugiere debido a que el oxígeno reduce el transporte del nitrato por el citoplasma, como consecuencia la velocidad de desnitrificación disminuye o desaparece [7].

Las condiciones del medio son muy importantes como el pH, el cual tiene que estar en un intervalo de 7 a 8, si el pH se encuentra por debajo de este intervalo, el proceso podría inhibirse observando acumulación de óxido nitroso y en ocasiones puede existir una inhibición total del proceso [2].

El proceso de desnitrificación sigue una serie de pasos, cada paso es un compuesto más reducido del nitrógeno, éstos son llamados intermediarios; a causa de la actividad de diferentes enzimas. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama general sobre el proceso de desnitrificación.

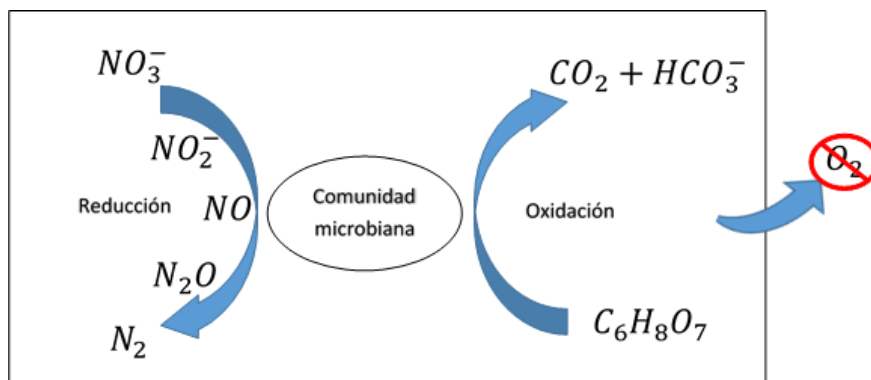
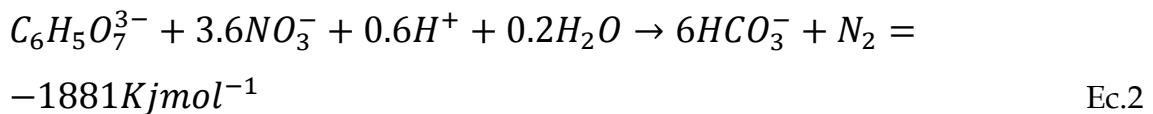


Figura. 1.1 Diagrama general del proceso de desnitrificación.

En la Figura 1.1 se muestra el proceso de desnitrificación utilizando el ácido cítrico como donador de electrones el cual es oxidado a dióxido de carbono y carbonatos. Por otro lado, el uso del ácido cítrico como fuente de carbón es termodinámica favorable como se muestra en la Ecuación 2 [8].



Otro aspecto importante en el proceso de desnitrificación es la relación C/N debido que si ésta es muy alta, probablemente el nitrato será reducido a amonio debido al exceso poder reductivo. Por otro lado, si esta relación es la adecuada, el nitrato será reducido a nitrógeno molecular [7].

Cabe mencionar la desnitrificación alcanza altas eficiencias en la eliminación de nitrato en tiempos cortos, además es fácil de controlar, operar y es considerado

un proceso relativamente económico en comparación a los procesos antes mencionados.

No obstante, el proceso tiene ciertas desventajas; como la inhibición de la comunidad microbiana en presencia de algunos compuestos, como metales pesados o en medios ácidos.

1.5. Efecto de los metales pesados y pH ácidos

Se ha mencionado que el efecto de los metales pesados sobre la capacidad desnitrificante de comunidades microbianas será consecuencia de la concentración de éstos. Es decir la comunidad microbiana puede ser estimulada en concentraciones traza de metales pesados mejorando el proceso, mientras que en concentraciones elevadas normalmente reprime la actividad de las bacterias desnitrificantes [9].

Algunos autores han estudiado anteriormente el efecto de los metales pesados sobre la comunidad microbiana. *Yao Lui, et al., (2017)* realizaron un estudio enfocado al efecto que tiene el cromo a diferentes concentraciones sobre lodo anaerobio y en la estructura de la comunidad microbiana donde observaron que a concentraciones bajas no ejerce efecto alguno y mientras que a una concentración de 120 mg Cr (VI).L⁻¹ inhibió seriamente a los microorganismos debido a la alta toxicidad y competencia de electrones del Cr (VI). Por otro lado, estos autores describen que a pH neutros o altos forma precipitados como el hidróxido de cromo (Cr (OH)₃) [10]. Por otra parte, *Xiao-ying Zheng et al., (2017)* describen que las comunidades heterotróficas tienen una menor inhibición que la comunidad autotrófica [11].

Ramírez et al., (2018), realizaron pruebas para conocer si el hierro, cromo y níquel tienen algún efecto en el proceso de desnitrificación. Describen que tanto el Fe y el Cr inhiben completamente el proceso de desnitrificación. Por otro lado, el Ni causa acumulación en intermediarios. De manera complementaria, estos autores describen que al estar en contacto los productos de la desnitrificación con los metales pesados forman especies que tienden a precipitar debido a sus características [8].

La capacidad de los microorganismos por soportar las concentraciones de compuestos inhibitorios es por el desarrollado de mecanismos para tolerar su presencia, algunos de estos mecanismos son los siguientes:

Algunas comunidades microbianas son capaces de involucrar los metales pesados en una reacción redox utilizándolos como aceptores finales de electrones en sistemas anaerobios obteniendo energía o crecimiento. Otro mecanismo es la formación de complejos de los iones metálicos dentro de la célula y la reducción de los metales a un estado menos tóxico [12].

Por otro lado, en medios ácidos la comunidad microbiana puede ser afectada debido a la inhibición por pH, causando la aparición de intermediarios indeseables como el óxido nitroso, el cual es muy tóxico para las bacterias. La aparición de intermediarios normalmente es en condiciones de lote ya que en procesos de flujo continuo no se observa la acumulación de intermediarios; sin embargo, a pH de 5 el proceso se inhibió totalmente [2].

Fernandez-Nava et al., (2008) describen que a un pH de 6 y con altas concentraciones de nitrato [$1350 \text{ mg NO}_3\text{-N.L}^{-1}$] el proceso se inhibió por completo; sin embargo, a medida que el pH aumentó, el proceso mejoró considerablemente [3].

Otra desventaja de tener medios ácidos y presencia de metales pesados es que éstos se mantendrán en solución, resultando en algunos casos con efectos negativos al proceso como en el caso del hierro ferroso [13].

Dicho lo anterior, el pH óptimo para llevar a cabo el proceso de desnitrificación se encuentra entre 6.5 y 9, lo cual corresponde a un medio alcalino donde la comunidad microbiana no se inhiben y obteniendo altas eficiencias en la reducción de nitrato.

No obstante, existen configuraciones en reactores biológicos que otorgan ciertas capacidades, por ejemplo aumentar la resistencia de la comunidad microbiana tanto a flujos elevados como a compuestos inhibitorios presentes en los efluentes.

1.6. Biorreactor anaerobio de membranas con fluidización

El biorreactor anaerobio de membranas con fluidización es un biorreactor con configuraciones para soportar la presencia de metales pesados sin afectar la reducción de nitrato por la configuración de fluidización [14].

1.6.1. Características del biorreactor

Las características y condiciones de operación de un biorreactor se estipulan bajo los criterios del efluente a tratar, además de mejorar el desempeño del mismo. Las características del biorreactor se mencionan a continuación.

1.6.1.1. Lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado o reactor con fluidización, es un reactor biológico donde mantiene en suspensión la unión de partículas y microorganismos mediante un flujo ascendente del flujo a tratar. Es necesario que el reactor contenga un soporte para el crecimiento de la biopelícula, estos soportes pueden ser de diversos materiales, más adelante se hablará de ellos. la Figura 1.2 muestra el diagrama de un reactor de lecho fluidizado [15].

Normalmente, para mantener los altos flujos ascendentes en este tipo de sistemas, es necesario una línea de recirculación obteniendo una distribución homogénea del medio a tratar [15]. Cabe mencionar que este tipo de sistemas es utilizado para tratar altas cargas de flujo con altas concentraciones de contaminantes.

Los biorreactores con fluidización proveen ciertas ventajas en comparación con un reactor convencional de lecho fijo. Esto se debe a su diseño, el cual mantiene en suspensión a las bacterias generando así una mejor difusión y transporte de nutrientes, obteniendo una biopelícula fuerte para soportar altas concentraciones y altos flujos [16].

Otra ventaja de usar un reactor de lecho fluidizado es que la comunidad microbiana puede soportar altas concentraciones de compuestos inhibitorios, como metales pesados. Zou et al., (2015) describen que los cultivos bacterianos

desnitrificantes soportan concentraciones de Níquel soluble de hasta 500 mg.L⁻¹, adicional a esto mencionan que la eficiencia desnitrificante no se vio afectada[14].

No obstante, la principal desventaja de este tipo de configuración es la necesidad de controlar el flujo ascendente, el cual tiene que ser lo suficientemente grande para suspender las partículas. En algunos casos, el uso de difusores se torna necesario para mantener las partículas suspendidas y homogéneas en todo el volumen del reactor, lo que implica un aumento en el costo energético.

Por otro lado, no debe ser tan alto para que las partículas suspendidas no se laven del biorreactor y no tener desprendimiento de biopelícula debido a la abrasión y turbulencia.

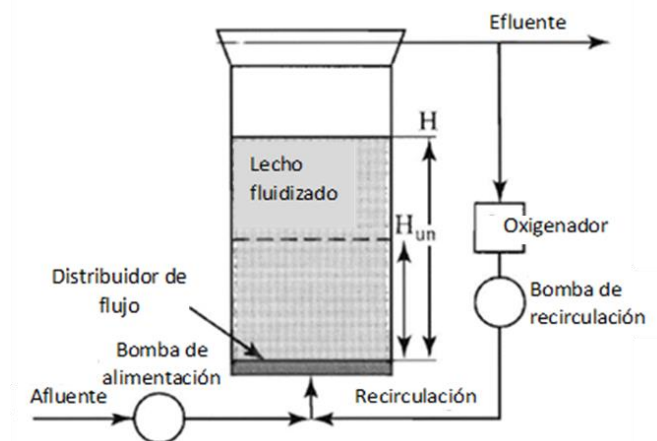


Figura. 1.2 Diagrama de un biorreactor anaerobio. Figura obtenida de *Rittman y McCarty (2012)*[15].

Sin embargo, una solución para controlar adecuadamente el flujo de alimentación, sin enfrentarse a los problemas antes mencionados, es con la generación de un remolino de agua. Este remolino es posible con la interacción entre el flujo de entrada hacia el reactor y con un diseño hidrodinámico. Como se mencionó anteriormente, un sistema de fluidización requiere tener un flujo adecuado para mantener las partículas suspendidas en el reactor y que éstas no sean lavadas, es decir que no sean expulsadas del sistema.

1.6.1.2. Recirculación

Es necesario incluir una línea de recirculación en un sistema de fluidización para alcanzar flujos ascendentes y mantener las partículas suspendidas, sin la necesidad de incluir otros sistemas de fluidización como burbujeo. Si la recirculación es alta, el régimen de un biorreactor de fluidización es más parecido

a un CSTR (reactor agitado de mezcla completa), es decir que la concentración de compuestos es la misma en cualquier parte del biorreactor [15].

Sin embargo, una línea de recirculación diluye productos químicos en la corriente de alimentación. Esta dilución es favorable para un proceso con presencia de compuestos tóxicos.

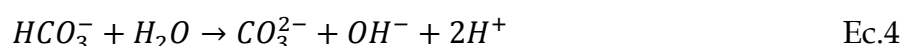
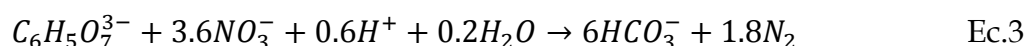
Por otro lado, la línea de recirculación tiene otros dos objetivos. El primer objetivo es la neutralización del pH dentro del reactor. Como se mencionó anteriormente, los efluentes metalúrgicos son ácidos, lo cual tiene efectos negativos sobre el proceso de desnitrificación por lo que es necesario neutralizarlo con agentes externos como el hidróxido de sodio; sin embargo, el proceso de desnitrificación produce carbonatos y oxi (hidróxidos) capaces de neutralizar el pH [8].

El segundo objetivo de la línea de recirculación es que los mismos productos del proceso de desnitrificación reaccionen con los metales pesados presentes en el efluente formando precipitados. Ambos objetivos de la recirculación se abarcarán a continuación.

1.6.1.3. Neutralización de pH

En los procesos de desnitrificación, el pH tiende a alcalinizarse debido a la producción de carbonatos y oxi (hidróxidos). Estos productos son generados por el metabolismo de la fuente de carbono (compuesto orgánico).

La neutralización del pH se lleva a cabo de acuerdo a la ecuación 3 y ecuación 4.



La reacción produce 6 moléculas de bicarbonato, las cuales al tener una línea de recirculación contribuyen a neutralizar la acidez del efluente que se está tratando. Indicando de esta forma un pH alcalino basándonos en el diagrama de equilibrios de carbonatos.

La alcalinidad del agua es causada por la presencia de iones carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. La ventaja de usar el bicarbonato para neutralizar el

pH del efluente es que su alcalinidad es 100 veces mayor a la solución más básica del NaOH debido que tiene la capacidad de aceptar más H⁺ [17].

1.6.1.4. Precipitación de metales pesados

Por otro lado, se ha documentado que los productos sintetizados a partir de la desnitrificación, como carbonatos, oxo (hidróxidos), carbohidratos y proteínas forman especies estables con los metales pesados causando la precipitación de éstos, evitando el contacto con la comunidad microbiana[8], [14].

Ramírez *et al.*, (2018) analizaron el comportamiento de algunos metales pesados (hierro, cromo y níquel) junto con los productos derivados del proceso de desnitrificación. Para el caso del hierro, se observó que precipitó completamente en forma de hematita (Fe₂O₃) utilizando etanol como donador de electrones a un pH de 6. Por otro lado, en presencia de níquel, se presentaron carbonatos, como el bicarbonato de níquel (NiHCO₃⁺). Conforme aumentaba más el pH, la concentración de otras especies aumentaba, como el carbonato de níquel (NiCO₃). En la adición de cromo se presentó algo similar, se encontraron precipitados de óxido de cromo (Cr₂O₃), hidróxido de cromo (Cr(OH)₃) y hematita en el lodo final. Cabe mencionar que estos precipitados se presentaron con etanol como donar de electrones. Mientras en un sistema de multi-metales se observaron los siguientes precipitados: cromita (FeCr₂O₄) que contiene Cr (III) y Fe (II); Cromo (Cr) y óxido de cromo (Cr₂O₃)[8]. En la Tabla 1.1 se muestran las especies generadas al reaccionar los metales pesados con los carbonatos y oxo (hidróxidos).

Tabla. 1.1 Especies formadas al reaccionar metales pesados (hierro, cromo, níquel) con carbonatos y oxo (hidróxidos) [8].

Metal Pesado	Especies
Hierro	Hematita (Fe ₂ O ₃)
Níquel	Bicarbonato de níquel (NiHCO ₃ ⁺); Carbonato de níquel (NiCO ₃).
Cromo	Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃); Hidróxido de cromo (Cr(OH) ₃)
Multi-metal	Cromita (FeCr ₂ O ₄); Cromo (Cr) y Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)

Éstos y otros metales tienden a permanecer inmovilizados en el suelo por precipitación como compuestos insolubles tales como óxidos y carbonatos como se muestra en la Tabla 1.1 [17].

1.6.1.5. Hidrodinámica del biorreactor

Como se ha mencionado anteriormente, el principal problema para biorreactores de lecho fluidizado es mantener un flujo adecuado. Este flujo depende de dos cosas: de la geometría del biorreactor y del flujo de alimentación. La generación del remolino permitirá la suspensión de la biomasa junto con el soporte, sin que ésta se desprenda, además de mantener las partículas homogéneas en el reactor, como se muestra en la Figura 1.3.

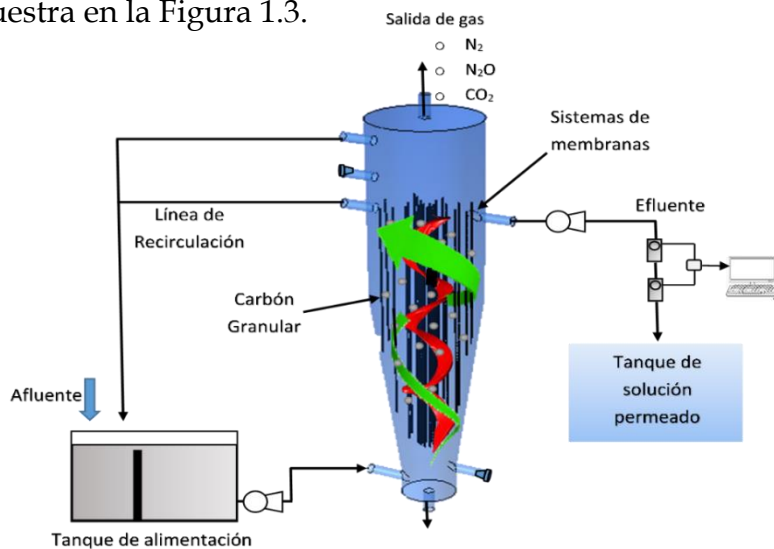


Figura. 1.3 Biorreactor anaerobio de lecho fluidizado con membranas

El movimiento en forma de remolino se producirá a partir de una fuerza tangencial provocada por el flujo de alimentación de forma ascendente y por la parte inferior de biorreactor, la cual tiene una forma cónica. De esta forma, las partículas ascenderán en forma de espiral provocando su suspensión dentro del reactor. El soporte se mantendrá homogéneo en todo el volumen del biorreactor debido a su tamaño, densidad [15].

Yijing Shi et al., (2016) describen que el hidrociclón ayuda a mantener gránulos densos manteniendo poblaciones y actividades elevadas en comparación a los flocúlos menos densos. Más aún, son concentradores eficientes de gránulos, es decir, albergan una mayor concentración de biomasa [18].

Por lo tanto, la configuración hidrodinámica del biorreactor mantendrá en suspensión las partículas, con una biomasa fuerte que soporte la abrasión del flujo en forma de remolino.

1.6.1.6. Módulo de membranas

La característica primordial de usar un proceso biológico es el crecimiento de biomasa la cual se acumula con el tiempo, el exceso de ésta debe ser eliminado para poder mantener la concentración correcta dentro del biorreactor y garantizar su correcto funcionamiento.

Existen diversas estrategias para evitar este problema, la más utilizada y más eficiente es el uso de membranas. El uso de membranas confiere muchas ventajas para el tratamiento de aguas residuales, como alta eficiencia y alta calidad en su efluente, es decir libre de partículas [19], [20].

El proceso de membranas es una técnica moderna de separación fisicoquímica donde usa la diferencia en la permeabilidad como un mecanismo de separación. Durante este proceso, el agua es succionada a través de la superficie de la membrana, resultando dos tipos de flujos, el flujo permeado y el flujo de desecho los cuales son los componentes impermeables. Obteniendo un flujo libre de compuestos indeseados, como se muestra en la Figura 1.4 [21].

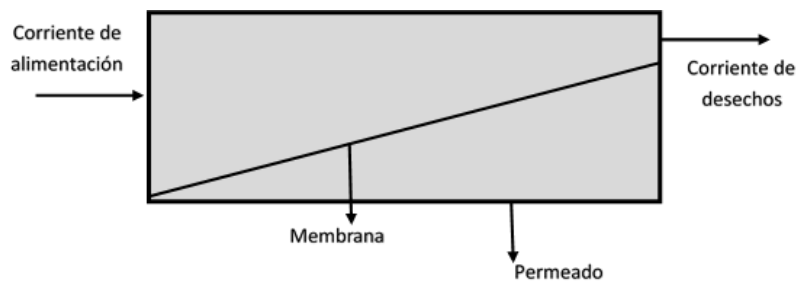


Figura. 1.4 Proceso de separación mediante el uso de una membrana[21].

Para la eliminación de materia orgánica es suficiente con micro-filtración, su tamaño de poro es de 0.1 μm . Este tipo de membrana es utilizada para la separación de partículas suspendidas como sedimentos, algas, bacterias entre otras partículas mayores a su tamaño de poro [21].

No obstante, el uso de membranas para la separación de partículas tiene una desventaja, el taponamiento. El taponamiento en las membranas es el problema más serio de este proceso debido a que el flujo permeable disminuye y aumenta la presión transmembrana, generando un deterioro en la membrana y en la eficiencia del proceso, así como un aumento en el consumo energético. El taponamiento es causado por la acumulación de productos orgánicos como productos microbianos solubles (PMS), sustancia polimérica extracelular (SPE), precipitados inorgánicos, entre otros compuestos, sobre la superficie de la membrana tapando los poros [22], [23].

Existen diferentes estrategias para mitigar la acumulación de compuestos sobre la superficie de la membrana, las técnicas más utilizadas son la aireación o burbujeo para conferir esfuerzo cortante sobre las membranas [20].

La fluidización se ha estudiado como una alternativa para evitar el taponamiento en las membranas junto con carbón granular activado, donde se ha demostrado una alta eficiencia en la mitigación del taponamiento en procesos anaerobios [20].

Por lo tanto, en un biorreactor de fluidización con membranas sumergidas se requiere de un material de soporte para la adhesión de biomasa con la capacidad de resistir el flujo del biorreactor, el esfuerzo cortante originado en el proceso. El material de soporte no debe de presentar ningún tipo de efecto negativo sobre él ni en la biomasa.

1.6.1.7. Material de soporte

Existen dos tipos de materiales de soporte (orgánico e inorgánico); ambos proporcionan la superficie de crecimiento para las colonias bacterianas y una estructura donde el transporte del sustrato pueda pasar libremente y mantener contacto con la comunidad microbiana; sin embargo, los inorgánicos pueden ser regenerables y reutilizables para procesos futuros.

Por otro lado, en procesos de lecho fluidizado, es necesario que el material de soporte pueda soportar los fuertes flujos y la abrasión. La suspensión de las

partículas depende de su tamaño, diámetro, de la densidad en relación con el agua y de la biopelícula que se adhiere al material de soporte [15].

Como se mencionó anteriormente, el uso de material de soporte junto con el flujo de un sistema de fluidización, pueden evitar el taponamiento en la superficie de la membrana por el esfuerzo cortante producido durante el proceso.

Algunos estudios han evaluado al carbón activado granular como material de soporte demostrando su alta eficiencia tanto en suspensión como en la mitigación del taponamiento por su alta resistencia [20], [24].

Por otra parte, se estudió la relación entre la hidrodinámica de las partículas fluidizadas con respecto a las características del reactor, debido a que la efectividad de mitigación del taponamiento se relaciona con la hidrodinámica de las partículas y el flujo del reactor ya que Jingwei Wang et al., (2016) describen que a tamaños de partículas más pequeñas, tienen menos eficiencia en evitar el taponamiento, mientras que los de tamaño más grande tuvieron mayor eficiencia [25].

Mientras que *Andy Cahyadi et al., (2017)* evaluaron la fluidización de partículas de carbono activado granular como un medio de cizallamiento para evitar el taponamiento de la membrana. También describieron que las partículas más pequeñas requieren menos consumo de energía que las partículas de mayor tamaño. Por otro lado, el esfuerzo cortante del agua y de cantidad de partículas de diferentes diámetros no tuvieron diferencia indicando que tienen el mismo efecto para evitar el taponamiento sobre la membrana [26].

Al utilizar un biorreactor con fluidización se evita la acumulación de la materia orgánica sobre la pared de la membrana, mediante el esfuerzo cortante entre la velocidad de las partículas y la pared de la membrana.

1.6.1.8. Ácido cítrico como donador de electrones

La presencia de compuestos orgánicos es necesario en procesos biológicos para la eliminación de compuestos como el fósforo y el nitrógeno. Siendo éste en muchos casos la limitante del proceso. Esta fuente puede ser constituida por

compuestos orgánicos simples como el metanol, etanol, productos de desecho, ácido cítrico, entre otros [27].

El ácido cítrico es altamente utilizado en el sector metalúrgico; por lo tanto, es muy abundante en sus aguas residuales, como ya se mencionó anteriormente; el efluente proveniente de la industria del acero inoxidable contiene concentraciones de ácido cítrico liberado mediante el proceso de decapado y pasivación, el cual consiste en la eliminación de óxidos presentes en la superficie del acero inoxidable [4].

El ácido cítrico puede ser utilizado como fuente de carbono y ser termodinámicamente favorable, como se muestra en la Ecuación 2 [8].

Por otro lado, el sustrato orgánico puede tener un efecto tanto en el desarrollo de comunidades microbianas como en sus actividades enzimáticas, relacionando de esta forma la cinética de consumo del contaminante, donde *Artur Mielcarek et al., (2017)* describen que el ácido cítrico ayuda al proceso de desnitrificación y ayuda a mantener el crecimiento de biomasa [27].

Por otro lado, *Izabella Klodowska et al (2018)* evaluaron la remediación de nitrógeno y fósforo con dos fuentes distintas de carbono, orgánica (ácido cítrico) e inorgánica (bicarbonato de potasio), utilizando una densidad de voltaje; sin embargo, describen que al utilizar al ácido cítrico se observaron las eficiencias más altas. Por otro lado, también observaron un mayor crecimiento de biomasa utilizando ácido cítrico comparado con el bicarbonato de potasio [28].

Otra ventaja de usar el ácido cítrico como fuente de carbono es el aumento en la presencia de bacterias desnitrificantes, como *Alicyclophilus denitrificans*, la cual utiliza el nitrato y nitrito como aceptor final de electrones y citrato como donador de electrones [29].

Dicho lo anterior, la fuente de carbono es un elemento esencial para la reducción del nitrato ya que tiene un impacto sobre la comunidad microbiana. En general, el ácido cítrico es excelente fuente de carbón debido a sus características y a su efecto sobre la comunidad microbiana.

1.7. Formación de complejos en presencia de citrato

Los complejos están constituidos por un ion metálico central (aceptor de pares de electrones) y uno o más ligandos (donantes de pares de electrones). Los ligandos tienen carga negativa, teniendo uno o más electrones para compartir (formación de enlaces [30]).

El efluente contiene concentraciones de ácido cítrico. El ácido cítrico sufre un cambio a medida que incrementa el pH en la solución en la que se encuentra, es decir pierde tres protones a este efecto se llama desprotonación ($C_6H_8O_7 \rightarrow 3H^+ + Cit^{3-}$), resultando la formación de un ion complejo [31].

El ion (Cit^{3-}) forma un complejo trivalente: entre los grupos carboxilos, haciéndolo favorable para la captura de iones metálicos. Mientras en un medio en exceso de iones de citrato, donde el ion metálico está unido a elementos de oxígenos cercanos.

Young et al., (2010), realizó un estudio relacionado con la complejacion de Ni-citrato, señala que el ácido cítrico funge como agente quelante en un pH alto, secuestrando al níquel en un complejo [31].

Por otro lado, los complejos formados con Cr (III) tienen una alta resistencia para su disociación, en consecuencia se encuentra como complejos altamente estables con ligandos orgánicos, dificultando la eliminación de cromo presente en efluentes [32].

2. Objetivo general

Desarrollar y aplicar un nuevo biorreactor anaerobio de membrana con fluidización en el proceso de desnitrificación para tratar aguas residuales sintéticas del sector metalúrgico.

2.1. Objetivos específicos

- Evaluar la capacidad de un reactor fluidizado desnitrificante con membranas para tratar aguas sintéticas del sector metalúrgico, empleando ácido cítrico como fuente de energía.
- Estudiar el efecto de los principales metales pesados presentes en el efluente metalúrgico sobre el proceso desnitrificante, además de conocer cuál será su destino final dentro del reactor.

3. Hipótesis

- El taponamiento de la membrana podrá ser evitado por medio de una fluidización rotacional creada en el hidrociclón, en conjunto con la fricción producida por las partículas de carbón granular, aumentando así la vida media de la membrana.
- Se espera que concentraciones altas de hierro, cromo y níquel inhiban el proceso desnitrificante, lo cual se verá reflejado en la acumulación de intermediarios (nitrito y óxido nitroso).
- La concentración de metales en solución puede ser disminuida por la precipitación de los metales como oxi (hidróxidos) y carbonatos generados durante la actividad desnitrificante.

4. Material y métodos

En este capítulo se describe el diseño experimental, las metodologías utilizadas para el análisis de muestras, así como los reactivos químicos y equipos analíticos utilizados en el presente trabajo.

4.1. Diseño experimental

El proyecto constó de 4 etapas para el estudio del efecto de metales pesados presentes en el efluente a tratar, las cuales se explican en la Tabla 4.1. Cada etapa se explicará más adelante.

Tabla 4.1. Diseño experimental

Etapas	Objetivo de la etapa
Etapa 1	Adhesión de la biopelícula al carbón granular
Etapa 2	Evaluar el proceso desnitrificante en el AFMBR
Etapa 3	Evaluar el proceso con la adición de un metal pesado a la vez.(hierro, cromo y níquel)
Etapa 4	Evaluar el proceso con la adición en un sistema multi-metales (hierro, cromo y níquel)

Cabe mencionar que la etapa 2 se dividió en 2 partes. En la primera parte se evaluó el comportamiento del taponamiento sobre el módulo de membranas y sin fluidización y, en la segunda parte, se evaluó el comportamiento del biorreactor al llevar a cabo el proceso de desnitrificación.

4.2. Etapa 1. Adhesión de la biopelícula

Para el desarrollo de este proyecto se utilizó lodo granular proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales de una cervecera de Sonora, México. La adhesión de la biopelícula sobre el carbón granular se llevó a cabo en una columna tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bioreactor, por sus siglas en inglés) con un volumen de 1.1 L.

4.2.1. Medio mineral

Se utilizó medio sintético similar al efluente real con la finalidad de formar biomasa capaz de soportar altas concentraciones de contaminantes. Donde la fuente de carbono fue el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y la fuente de nitrógeno fue el

nitrate (NO_3^-). The mixture of nutrients contained the following compounds (g.L^{-1}): KH_2PO_4 , 0.3; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.0612; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.0172; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.075; KNO_3 , 3.62; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 2.494 and 1 mL.L^{-1} of trace elements (g.L^{-1}): $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.5; H_3BO_3 , 0.05; ZnCl_2 , 0.05; CuCl_2 , 0.03; $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.01; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.5; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.001 and Na_2SeO_3 , 0.01. The medium was adjusted to a pH of 7 with NaOH .

4.2.2. Material de soporte

Se utilizó carbón granular de concha de coco como material de soporte para el crecimiento microbiano debido a sus propiedades físicas, como su dureza. Se usaron tres diferentes tamaños. Para la obtención de estos se usaron tres tamices diferentes obteniendo así los siguientes tamaños: 8x14, 8x30 y 12x40 mm. Así mismo, al carbón granular se midió su densidad de acuerdo a la ecuación 5.

$$\frac{\text{Peso [gr]}}{\text{Volumen [mL]}} = \text{Densidad} \quad \text{Ec.5}$$

Se usaron estos tres tamaños para mantener las partículas suspendidas por todo el volumen del biorreactor y evaluar la efectividad que tienen al evitar el taponamiento sobre la superficie de la membrana[15].

El porcentaje de lecho de vacío se calculó llenando una probeta a un volumen de 5 mL con el material de soporte. Posteriormente, se agregó agua hasta asegurar que todos los espacios entre partículas se cubrieran, sin que hubiera burbujas de aire en la probeta. Se registró el volumen que ocupó el agua en el espacio intergranular (fracción vacía del lecho), calculándose con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{espacio vacío}}}{V_{\text{Total}}} * 100 \quad \text{Ec. 6}$$

4.2.3. Aclimatación de la biomasa

La biomasa se aclimató durante 26 días con medio sintético con una concentración de 500 mg.L^{-1} de N-NO_3^- , en una relación C/N de 1.89 gC/gN . La columna se operó con una bomba peristáltica (Cole-Parmer) con un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 1 día durante un mes. Posteriormente, el lodo granular se disgregó hasta eliminar por completo la forma del lodo granular, para ayudar su adhesión al carbón granular (CG).

Se operó la misma columna UASB, pero ahora con una mezcla: se agregó 150 mL tanto de la comunidad microbiana como del carbón granular. Los 150 mL de carbón granular corresponden a 50 mL de cada tamaño. Los primeros días se operó a un TRH de 1 día. Posteriormente, se operó con altos flujos de recirculación con la finalidad de provocar la adhesión de la biomasa al carbón granular. Cabe mencionar que en esta parte se usaron trampas de lodo para evitar el lavado de la columna. Para finalizar la adhesión de la biomasa sobre el carbón granular, se volvió a retomar un TRH de 1 día.

4.3. Etapa 2. Pruebas en el biorreactor

Esta etapa consta de dos partes. Estas pruebas se realizaron con el fin de conocer la evolución del taponamiento, sin fluidización y con fluidización, y para obtener los parámetros óptimos de operación.

4.3.1. Sistema del biorreactor anaerobio

Se instaló un biorreactor anaerobio a escala laboratorio, con las siguientes características: la parte inferior se diseñó de forma cónica mientras que la parte superior, de forma cilíndrica con un volumen total de 2,68 L. como se muestra en la Figura 4.1.

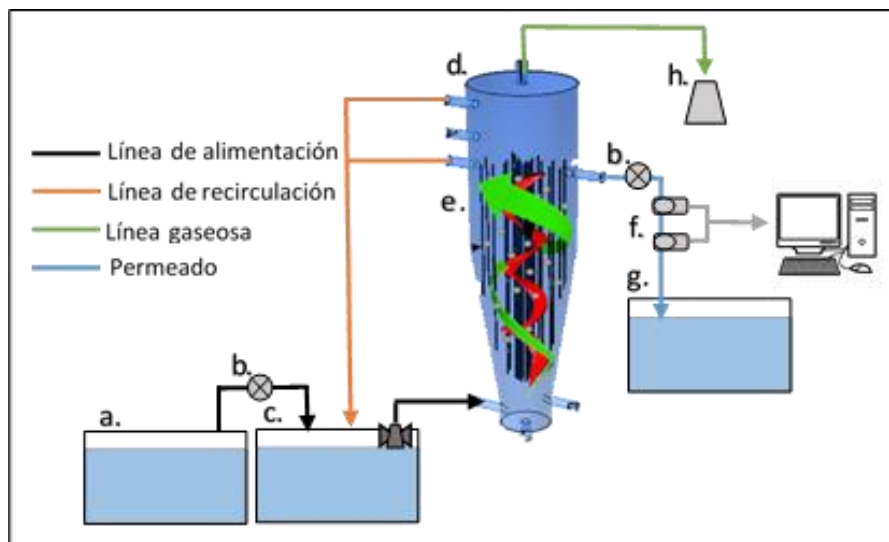


Figura 4.1 Diagrama general del biorreactor anaerobio fluidizado con membranas para la etapa dos. Partes del biorreactor: a. Tanque de alimentación; b. Bomba peristáltica; c. Tanque de recirculación; d. Biorreactor anaerobio; e. Módulo de membranas; f. sensores de presión y flujo; g. tanque de permeado; h. Recolector de muestras gaseosas.

El flujo de alimentación hacia el tanque de recirculación fue establecido en $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Posteriormente, del tanque de recirculación se alimentó al biorreactor por la parte inferior a un flujo de $3.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de forma ascendente. Las líneas de recirculación se encontraban en la parte superior, generando así la interacción entre el medio ácido y los carbonatos y oxo (hidróxidos) producidos por el proceso.

4.3.2. Prueba de taponamiento

Esta prueba se llevó a cabo para conocer el tiempo requerido para aumentar la presión de succión ocasionada por la acumulación de materia orgánica sobre la superficie de la membrana sin fluidización. Se utilizó el sistema que se mencionó en el apartado 4.3.1. Para alimentar al biorreactor en esta prueba, se empleó el efluente producido de la etapa 1, donde se aclimató la biomasa y se adhirió al carbón granular. El biorreactor se operó aproximadamente por 52 horas sin fluidización y con un flujo de permeado de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

La evolución del taponamiento se midió mediante los sensores antes mencionados, el permeado fue almacenado en un tanque para realizar su caracterización correspondiente.

4.3.3. Prueba desnitrificación

Para la realización de esta prueba se usó un sistema de biorreactor como se muestra en la Figura 4.1. Se operó por 44 días con la finalidad de adquirir las condiciones adecuadas de operación, con un TRH de 1.86 días, el flujo de alimentación y recirculación fueron de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $3.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. En esta etapa, se trabajó bajo condiciones de fluidización. Como donador de electrones se utilizó ácido cítrico a una relación 2.86 g C/g N .

La fluidización se originó gracias a una fuerza tangencial provocada por la parte inferior del biorreactor en forma cónica y al alto flujo de alimentación hacia el biorreactor, provocando así un flujo ascendente y un movimiento rotacional del flujo. Para las partículas suspendidas se utilizó 150 mL de partículas provenientes de la etapa 1; las partículas corresponden a $0.56 \text{ g SSV}\cdot\text{L}^{-1}$.

El biorreactor se operó en un periodo de 20 días sin el módulo de membranas para que la comunidad microbiana se aclimatara a condiciones de alta fluidización. El medio con el que fue alimentado el biorreactor corresponde al descrito anteriormente; sin embargo, en esta etapa no se ajustó el pH del medio, es decir el pH de alimentación al biorreactor en promedio fue de 3. Cuando el biorreactor presentó una estabilidad en la reducción de nitrato fue introducido un módulo de membranas junto con trampas de lodo.

El módulo de membranas constaba de 12 membranas de fibra hueca con un diámetro de 1.2 mm, el material de las membranas fue de Polifluoruro de vinilideno (PVDF) con un tamaño de poro de 0.1 μm . El uso de las 12 membranas fue para alcanzar un flux de 3.14L/m².h. La presión de succión se llevó a cabo por una bomba peristáltica (Cole-Parmer).

El taponamiento de la membrana se estudió con sensores de presión y flujo, conectados al programa de adquisición de datos (NI SignalExpress), los datos se obtenían cada minuto de operación; ambos sensores se encontraban en la línea del permeado.

Se operó durante 22 días con el módulo de membranas sumergidas en las mismas condiciones antes mencionadas. Sólo se le agregaron 5 mL más de carbón de los tamaños grandes (12x40 mm) y medianos (8x30 mm) con la finalidad de generar más fuerza cortante sobre el módulo de membranas. Los compuestos gaseosos obtenidos durante este proceso, óxido nitroso (N₂O) y dióxido de carbono (CO₂) fueron muestreados por una salida ubicada en la parte superior del biorreactor tal como se muestra en la Figura 4.1. Las muestras de gases obtenidas se almacenaron en frascos serológicos con medio saturado de sal. Mientras que el permeado se almacenó constantemente en un recipiente a un flujo constante de 1 mL.min⁻¹ durante el tiempo de operación.

4.4. Etapa 3 y 4 adición de metales pesados

En las etapas 3 y 4 se adicionaron los metales pesados para conocer el efecto que tienen sobre el proceso desnitrificante. Aunado a esto, se estudió el destino final de los metales pesados dentro del biorreactor ya que era posible encontrarlos solubles o precipitados.

4.4.1. Sistema del biorreactor anaerobio con columna de precipitación

Para las etapas 3 y 4 se instaló el biorreactor el cual se operó bajo las mismas condiciones que se mencionaron anteriormente incluyendo el módulo de membranas; sin embargo; se añadió un proceso más, una columna de precipitación como se muestra en la Figura 4.2.

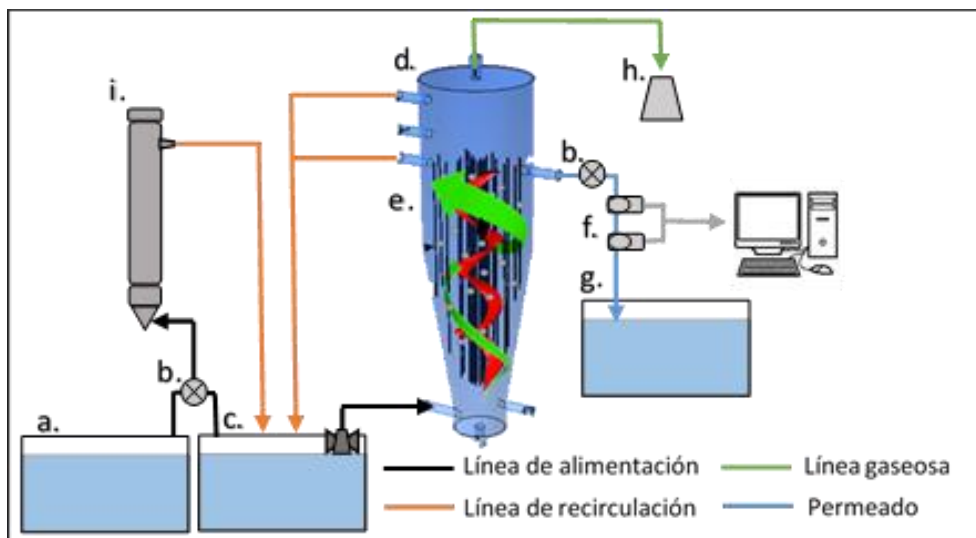


Figura 4.2 Diagrama general del biorreactor anaerobio fluidizado con membranas para las etapas tres y cuatro. Partes del biorreactor: a. Tanque de alimentación; b. Bomba peristáltica; c. Tanque de recirculación; d. Biorreactor anaerobio; e. Módulo de membranas; f. sensores de presión y flujo; g. tanque de permeado; h. Recolector de muestras gaseosas; i. Columna de precipitación.

Para estas etapas de operación, se instaló una columna de precipitación la cual fue alimentada a un flujo de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ en flujo ascendente, correspondiendo a $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ del flujo de alimentación más $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ proveniente del tanque de recirculación, con la finalidad que reaccionaran los metales pesados presentes en el efluente con los carbonatos, bicarbonatos y oxo (hidróxidos) provenientes del proceso de desnitrificación causando su precipitación. Posteriormente, el efluente de la columna se enviaba hacia el tanque de recirculación.

4.4.2. Etapa 3. Adición de un metal a la vez

Durante esta etapa se adicionó un metal pesado a la vez con la finalidad de conocer cuál sería su efecto por sí mismo, tanto a la comunidad microbiana como a la membrana; además, para conocer su destino en el biorreactor. Las condiciones de operación fueron las que se mencionaron anteriormente, la diferencia fue la adición de algún metal pesado.

El biorreactor se operó durante 7 días antes de suministrar cualquier metal pesado, cuando la reducción del nitrato se mantuvo constante, se adicionaron los metales pesados.

El medio que con el que se alimentó en esta etapa cambió con respecto a cada metal pesado alimentado. Para los experimentos con hierro, se alimentó (g.L^{-1}): KNO_3 , 2.97; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.96213; para cromo se adicionó (g.L^{-1}): KNO_3 , 3.11; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.6813; y para níquel las concentraciones son (g.L^{-1}): KNO_3 , 3.6107; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1508. Los demás compuestos y los elementos traza son los que se mencionaron en el apartado 4.2.1.

El primer metal que se agregó y evaluó por separado fue el hierro (Fe), posteriormente el cromo (Cr) y finalizando con el níquel (Ni). Las concentraciones que se agregaron fueron las siguientes: 150, 85 y 30 mg.L^{-1} de hierro, cromo y níquel, respectivamente, cabe señalar que las concentraciones no se modificaron en la operación del biorreactor. El biorreactor se operó por un periodo de 10 a 12 días con la adición de cualquiera de los tres metales pesados.

Cabe mencionar que las concentraciones de los metales pesados se añadieron junto al flujo de alimentación a un pH de 3.

4.4.3. Etapa 4. Evaluación de un sistema multi-metal

En la última etapa del proyecto se analizó el efecto de un sistema multi-metal, es decir en presencia de los tres metales pesados en el mismo efluente.

El medio que se utilizó en esta etapa es el siguiente; g.L^{-1} : KH_2PO_4 , 0.3; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.0612; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.0172; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.075; KNO_3 , 2.28;

$C_6H_8O_7$, 3.757; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, .96213; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.6813; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.1508 y los elementos traza que se mencionaron en el apartado 4.2.1.

Nuevamente se operó el biorreactor durante 7 días sin la adición de los metales pesados. Cuando la reducción de nitrato se mantuvo estable se adicionó constantemente las siguientes concentraciones de metales pesados: 150, 85, 30 $mg \cdot L^{-1}$ de hierro, cromo y níquel respectivamente. La operación de esta etapa duró 12 días.

Cabe mencionar que en cada etapa se tomaron muestras del medio de alimentación, del biorreactor, permeado y de la columna de precipitación. Por otra parte, se tomaron muestras en la salida de los gases y, al finalizar el tiempo de operación de cada etapa, se tomaron muestras de la biomasa, partículas suspendidas y partes de la membrana así como de los precipitados existentes en la columna y en el biorreactor.

4.5. Métodos analíticos

A continuación se describen los métodos analíticos utilizados para la realización del presente trabajo. Se detallan los métodos y técnicas correspondientes para el estudio de cada muestra obtenida durante el periodo de operación del biorreactor.

Cabe mencionar que todos los análisis se realizaron basándose en la presencia de los metales pesados en el proceso.

4.5.1. Muestro

El muestro se llevó a cabo de la siguiente forma. Se tomaba 15 mL del medio de alimentación en cada ocasión en que se preparaba medio. Para el monitoreo del medio dentro del biorreactor y del permeado se recolectaba 50 mL de flujo cada 24 horas durante todo el tiempo de operación. Mientras que, para el flujo de salida de la columna de precipitación, se tomaban 15 mL de solución. Todas las muestras fueron almacenadas en tubos falcón y refrigeradas a 4 °C hasta los analices correspondientes.

Las concentraciones de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), Sólidos suspendidos totales se analizaron de acuerdo con los métodos estándares [33].

4.5.2. Eficiencia del proceso

Los parámetros para determinar el desempeño del proceso, con y sin los metales pesados estudiados, se describirán a continuación. Estos parámetros permitieron calcular la eficiencia del tratamiento.

4.5.2.1. Reducción del nitrato

La concentración de nitrato se analizó en las muestras de alimentación, del biorreactor, permeado y del flujo de salida de la columna de precipitación.

La muestra se analizó por duplicado en una dilución 1:100 con agua destilada en un volumen final de 50 mL. La absorbancia se midió a un espectrofotómetro UV-Vis (Genesys 10uv, Thermo Scientific) a una longitud de onda de 220 y 275 nm. Se mide a dos longitudes de onda debido que la materia orgánica absorbe a 220 y a 275 mientras que el nitrato no, por lo que se usa un factor de corrección por interferencia de materia orgánica como se muestra en la Ecuación 7.

$$f.C. = (Ab220) - (2 * Ab275) \quad \text{Ec. 7}$$

Donde f.c. es el factor de corrección, Ab220 la absorbancia a 220 nm y Ab275 la absorbancia a 275 nm.

Se midió la eficiencia para la reducción de nitrato (ER). Reporta el porcentaje de eliminación respecto a la concentración de entrada (CE) y la concentración de salida (CS), como se muestra en la Ecuación 8. La ecuación se realizó para cada etapa.

$$ER\% = \frac{C_E - C_S}{C_E} * 100 \quad \text{Ec. 8}$$

4.5.2.2. Intermediarios

En las muestras se analizó la presencia de intermediarios, como el nitrito. Se analizó por duplicado en una dilución de 1:20 con agua destilada en un volumen final de 5 mL. La concentración se midió con el espectrofotómetro UV-Vis (Genesys 10uv, Thermo Scientific) a una longitud de onda de 543 nm.

Para la determinación de la concentración de óxido nítrico en fase gaseosa se monitoreó en frascos serológicos de 60 mL, contenían un volumen de 50 mL de salmuera, las concentraciones se determinaron por cromatografía de gases (Agilent Technologies GC, modelo 6850) equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) equipado con una columna capilar (HP-PLOT-Q). Las condiciones de temperatura fueron de 250, 50 y 250 °C para el inyector, columna y detector, respectivamente. Se usó nitrógeno como gas acarreador y el análisis se realizó por duplicado.

4.5.2.3. Ácido cítrico

La concentración de ácido cítrico presente en las muestras se analizó mediante un equipo electroforesis capilar (Agilent 1600A). La muestra se diluyó en una relación de 1:50 con agua desionizada; posteriormente, se filtró 1 mL de la muestra en filtros de 0.22 μm de nitrocelulosa (MILLIPORE). La muestra filtrada se colocó en viales especiales de 1.5 mL, estos mismos fueron los que se utilizaron para el análisis en el equipo de electroforesis.

4.5.2.4. pH

Se midió el pH de todas las muestras monitoreadas de las cuatro etapas tanto de alimentación, del biorreactor, permeado y de la columna de precipitación, utilizando un medidor de pH (Orion VersaStar Thermo Scientific). El equipo fue calibrado constantemente con buffers de 4.0, 7.0 y 10.0.

4.5.2.5. Sólidos suspendidos totales (SST)

Para el análisis de sólidos suspendidos totales presentes en el medio líquido se usaron la mitad de las muestras monitoreadas, tanto del medio del biorreactor como del permeado para cada etapa, estos análisis se basan en la diferencia de pesos. El procedimiento fue el siguiente:

Se usaron crisoles, los cuales se colocaron a peso constante por 30 minutos en una mufla (Cole-Parmer) a 550°C. Posteriormente, se pesó junto con un filtro de fibra de vidrio con un tamaño de poro de 1.5 μm (Whatman) obteniendo así el peso total del crisol junto con el filtro (P_1). La muestra fue succionada a través de los crisoles, por una bomba de succión (Mini-Vacuum Millipore). Los sólidos

suspendidos se quedaron en el filtro de fibra de vidrio. Para medir los sólidos suspendidos totales las muestras se sometieron a una estufa (Binder) a 105°C por 18 horas, se pesaron las muestras obteniendo el peso seco de las muestras con filtro (P_2). Por lo que los sólidos suspendidos se obtuvieron con la ecuación 9.

$$SST = P_2 - P_1 \quad \text{Ec. 9}$$

Para calcular los sólidos volátiles (SV) las muestras fueron colocadas en una mufla (Cole-Parmer) a 550°C por 2 horas, pasando este tiempo se pesaron nuevamente las muestras siendo este el peso calcinado (P_3) esta pérdida de peso es atribuida al contenido orgánico se calculó con la ecuación 10.

$$SV = P_2 - P_3 \quad \text{Ec. 10}$$

4.5.2.6. Sólidos volátiles en el material de soporte

Para la determinación de biomasa en el material de soporte se tomaron muestras al término de cada etapa de diferentes partes del biorreactor. Las muestras se tomaron por duplicado.

Se tomó aproximadamente 1 gr de muestra las cuales se colocaron en crisoles con peso constante, la biomasa se determinó con el mismo procedimiento del apartado 4.5.2.5 y utilizando las ecuaciones 9 y 10.

4.5.3. Análisis de los metales pesados

Para determinar el destino final de los metales pesados y su efecto sobre la comunidad microbiana se estudió su comportamiento como su solubilidad y la precipitación causada por los productos derivados del proceso de desnitrificación.

4.5.3.1. Solubilidad

Para la determinación de la solubilidad en de los metales pesados se analizó tanto en el estado líquido como en el estado sólido (material de soporte).

En líquido se filtró la muestra con un filtro de 0.45 μ m (Millipore); posteriormente, se mandó a analizar por ICP-OES. Para el material de soporte, se extrajeron los metales pesados utilizando peróxido de hidrógeno y digestión ácida en altas

temperaturas, a continuación se filtraron con un filtro de 0.45µm (Millipore) y posteriormente se mandó a analizar por ICP-OES.

4.5.3.2. Precipitación

Se tomaron muestras de precipitados presentes en diferentes partes del biorreactor (columna de precipitación, biorreactor, trampas de lodo y tanque de recirculación) las muestras fueron tomadas al finalizar cada etapa.

Las muestras se dejaron secar por 2 días para que perdieran la humedad; posteriormente, se trituraron en un mortero de ágata, hasta la obtención de un polvo homogéneo. Se analizaron por difracción de rayos x (XRD por sus siglas en inglés) y los difractogramas se analizaron en el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction, por sus siglas en inglés) para identificar las especies que precipitaron.

4.5.3.3. Balance de los metales pesados

Para el balance de los metales pesados se consideraron las concentraciones solubles existentes en la columna de precipitación, biorreactor, permeado, flujo de alimentación,

Los balances se realizaron para las etapas de un metal a la vez y para la etapa de un sistema de multi-metales, utilizando la Ecuación 11 [34].

$$\textit{Entrada} - \textit{Salida} - \textit{Acumulación} + \textit{Producción} = 0 \quad \text{Ec. 11}$$

4.5.4. Taponamiento de la membrana

El comportamiento en cuanto al taponamiento de la membrana se estudió midiendo los siguientes parámetros:

4.5.4.1. Producción de productos microbianos solubles (PMS)

Los productos microbianos solubles son productos generados por los microorganismos por dos razones; la primera, se producen durante el metabolismo del sustrato y, segunda, por lisis celular formándose directamente a partir de la biomasa como manteamiento y descomposición. Los PMS se difunden por la membrana celular. La determinación de la concentración de PMS se midió en forma de proteínas y carbohidratos.

- Proteínas

La concentración de proteínas se midió por el método de Lowry. Se evaluaron todas las muestras monitoreadas, las cuales se diluyeron 1:10 y en ocasiones, cuando la concentración era más elevada, se diluyó 1:20. La absorbancia se midió en el espectrofotómetro UV-Vis (6715 UV/Vis Spectrophotometry JENWAY) a una longitud de onda de 595 nm.

- Carbohidratos

La concentración de carbohidratos se midió por el método de Dubois et al., (1956)[35]. La concentración de carbohidratos se analizó a todas las muestras, tanto del biorreactor como del permeado. Algunas muestras que presentaban una concentración alta se diluyeron 1:2, la absorbancia se midió en un espectrofotómetro UV-Vis (Aquamate Thermo Scientific) a dos longitudes de onda 480 y 490 nm.

4.5.4.2. Presión de succión y flujo

La presión de succión y el flujo de permeado se monitorearon utilizando dos sensores independientes instalados en forma continua en el flujo de permeado, ambos sensores estaban conectados al programa de adquisición de datos (NI SignalExpress). Cabe mencionar que el programa adquiría datos cada minuto.

4.5.4.3. Turbidez

La turbidez es una medición directa de la cantidad de partículas suspendidas presentes en el medio líquido por lo que se analizó en el permeado y en el medio del biorreactor. Se tomaron 30 mL de muestra y se midieron en un turbidímetro (2100N Turbidímetro HACH) las unidades en las que se midió la turbidez fueron en NTU.

5. Resultados y discusión

En este apartado se describirán los resultados obtenidos en la reducción de nitrato, con y sin metales pesados (hierro, cromo, níquel y en el sistema multi-metal), así como el efecto de un sistema de fluidización de movimiento rotacional sobre la acumulación de materia orgánica e inorgánica sobre la superficie de la membrana. Por otro lado, se abordará la importancia de los productos derivados del proceso de desnitrificación como carbonatos y oxi (hidróxidos) en el control del pH en el biorreactor.

De igual manera, se discutirán y compararán los resultados obtenidos en todas las etapas con otros estudios.

5.1. Etapa 1. Adhesión de la biomasa

En esta etapa se llevó a cabo la adhesión de la biomasa sobre el carbón granular, la finalidad de esta etapa fue proporcionar una biopelícula fuerte y resistente, capaz de soportar los fuertes flujos producidos por un sistema de fluidización. Como se mencionó anteriormente, en el apartado 4.2.3, aparte de adherir la biomasa se aclimató con un medio sintético similar al efluente real de la industria del acero inoxidable.

A continuación se discutirán los resultados obtenidos tanto en la eficiencia de la reducción de nitrato en condiciones de altos flujos de recirculación y sobre la adhesión de la biomasa sobre el carbono granular.

5.1.1. Eficiencia de la columna

La eficiencia de la columna se ve reflejada directamente en la concentración de nitrato e intermediarios presentes en la salida de la columna, además de un efluente alcalino por la presencia de carbonatos y oxi (hidróxidos) producidos durante el proceso desnitrificante [7], [17].

La adhesión de la biomasa se llevó a cabo en dos partes: la primera se aclimató la comunidad microbiana con un TRH de 1 día y la segunda parte se mezcló la comunidad microbiana junto con carbón granular tal como se menciona en el apartado 4.2.3 con altos flujos de recirculación, lo cual se muestra en la Figura 5.1.

Cabe mencionar que el tiempo de operación fue de 171 días con una alimentación de 500 mg/L N-NO₃⁻, este tiempo de operación se realizó para conocer el comportamiento de la comunidad microbiana adherida al carbón granular.

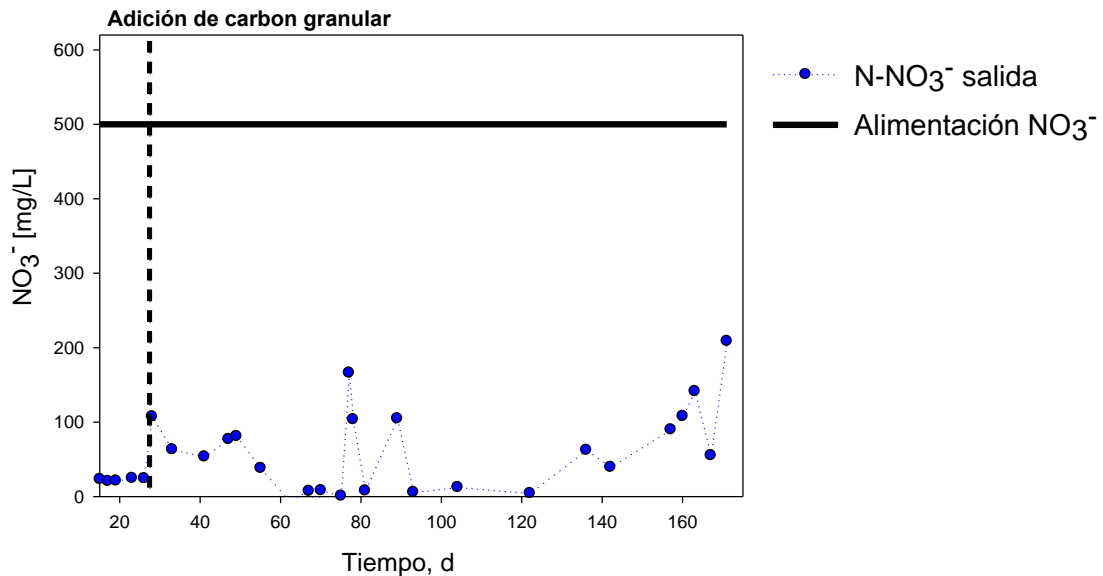


Figura 5.1 Reducción de nitrato durante el periodo de aclimatación.

Durante los primeros 26 días, se operó la columna sin carbón granular con la finalidad de aclimatar los microorganismos y que pudieran soportar las altas concentraciones del contaminante, además de desarrollar una población microbiana que empleara el ácido cítrico como fuente de carbono. La reducción de nitrato fue alta indicando así una buena aclimatación, es decir que la comunidad microbiana pudo soportar el estrés causado por las altas concentraciones del contaminante; por otro lado, una buena aclimatación enriquece la comunidad microbiana [15], [36].

Por otro lado, se observó que al integrar al carbono granular se observó un mínimo aumento de nitrato a la salida de la columna esto fue causado por la transferencia del sustrato, ya que en el momento de mezclar el carbono granular con los microorganismos aún no existía una estructura de una biopelícula bien formada que ayude a una buena transferencia de sustratos y nutrientes [15]. Cabe resaltar que los puntos que llegan casi a 200 mg.L⁻¹ de N-NO₃⁻ son en el día en el que se suministró medio mineral nuevo.

Por otra parte, se observó una pequeña producción de intermediarios, con concentraciones menores de 5 mg.L^{-1} para nitrito y nula para óxido nítrico, lo cual es una indicación directa de un buen desempeño del proceso desnitrificante. El pH en la salida del biorreactor en promedio fue de 7.4, indicando una producción de carbonatos y oxo (hidróxidos), los cuales alcalinizan el medio aumentando el pH, de igual forma es un indicador de una buena eficiencia en la reducción del nitrato [7].

Por lo tanto, habría que mencionar que el flujo de alta recirculación no tiene un efecto negativo sobre el proceso ni el carbón granular como material de soporte.

5.1.2. Material de soporte

Las propiedades del material de soporte son importantes para la adhesión de la biomasa, ya que proporcionan estabilidad a la biomasa, además de que tiene que resistir la abrasión de un sistema de fluidización; algunas propiedades son: densidad, lecho de vacío, tamaño, estructura, forma, dureza, pH entre otros [15].

En la Tabla 5.1 se resumen algunas características del carbono granular (CG) que se utilizó en este estudio.

Tabla 5.1. Propiedades del carbono granular

Parámetro	Medición	Referencia
Densidad (g.L^{-1})	0.909, 1.25, 1.66	En éste estudio
Porcentaje de lecho de vacío (%)	54, 60 y 52	En éste estudio
pH	6-7	[37]
Tamaños (mm)	8x14, 8x30 y 12x40	En éste estudio

Las propiedades que se describen en la Tabla 5.1 son intrínsecas, es decir que no cambiarán por la cantidad de carbono granular que se agregue, las cuales tienen un fuerte impacto sobre la comunidad microbiana y en un lecho fluidizado. El carbón granular posee una gran área superficial y una forma irregular lo cual brinda una superficie amplia para el crecimiento de la biopelícula así como un pH neutro [37], [38]. El carbono granular derivado de la concha de coco es uno

de los más usados y de más fácil de adquirir; por lo tanto, es viable para usarlo como material de soporte en este trabajo.

Cabe mencionar que el carbón ofrece la ventaja de proteger a la comunidad microbiana de la alta fuerza de corte, además de que es resistente a la abrasión causada por la fluidización [39].

La biomasa que se adhirió al carbón granular fue de 4.73 mg SSV/gr de muestra, la muestra tenía una buena consistencia y una buena biopelícula formada sobre el material de soporte.

5.2. Etapa 2. Prueba de taponamiento

Se llevó a cabo una prueba con el efluente proveniente de la columna UASB (etapa 1). El biorreactor se operó aproximadamente por 52 horas sin fluidización con la finalidad de conocer en cuanto tiempo es necesario aplicar un lavado al módulo de membranas. Se le añadió un 3.82% del volumen total del biorreactor de carbón granular y la presión de succión fue de 1 mL.min⁻¹.

En esta prueba, los iones nitrato (NO₃⁻) y nitrito (NO₂⁻) presentes en el efluente de la etapa 1 lograron pasar a través de la pared de la membrana debido a que sus tamaños son más pequeños que el tamaño de poro de la membrana (0.1 μm), por lo que se observó la misma cantidad tanto en el medio como en el flujo de permeado [21].

5.2.1. Taponamiento en la membrana

Como se ha mencionado anteriormente, esta prueba se llevó a cabo sin fluidización. La presión de succión fue medida en KPa.

El taponamiento de la membrana empezó a detectarse a partir de la hora 33 de operación, aproximadamente, como se muestra en la Figura 5.2. Indicando la acumulación de materia orgánica. El aumento en la presión de succión ocurrió gradualmente. Es decir, la presión empezó a aumentar constantemente hasta llegar a los 20 KPa de presión de succión.

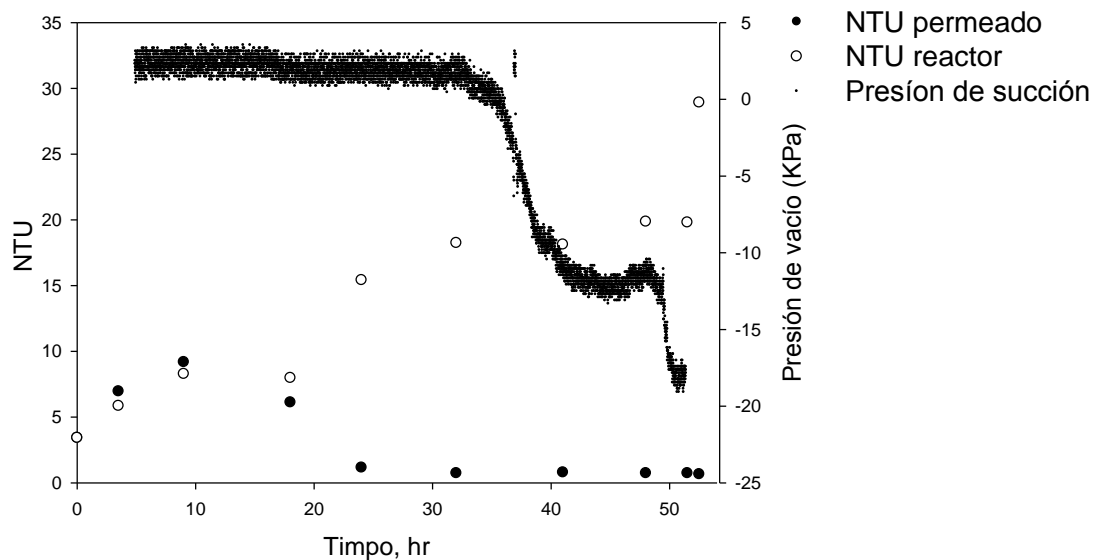


Figura 5.2 Evolución de la presión de succión.

La presión de succión alcanzó los 20 KPa en un tiempo menor a 50 horas de operación, esta presión de succión indica que las membranas necesitan un tratamiento de limpieza para remover la materia orgánica acumulada sobre la membrana; sin embargo, después de los tratamientos no todo el flujo de permeado se recupera y el desempeño de las membranas disminuye tras cada tratamiento [21].

Crittenden y Montgomery (2012), mencionan que en una prueba a nivel laboratorio una membrana perdió la mitad de su capacidad de flujo en unas pocas horas; sin embargo, las instalaciones de filtración por membrana operativas a escala real siguen el mismo comportamiento [21].

Los PMS y las SPE son considerados como los principales causantes del taponamiento en la membrana, en esta etapa se monitoreó la cantidad de carbohidratos acumulados en el medio del biorreactor durante todo el tiempo de operación, obteniendo 38.41 mg.L^{-1} de carbohidratos al finalizar la prueba, los cuales fueron los causantes del taponamiento en la membrana, este resultado concuerda con un estudio realizado por *So Ishizaki et al., (2017)* donde analizaron el taponamiento en una membrana de micro filtración por diferentes cepas; sin embargo, describen que los causantes del taponamiento fueron los PMS, la mayor concentración obtenida de carbohidratos fue de 40 mg.L^{-1} , la cual se asemeja a los datos obtenidos en esta parte de la etapa 2 [40].

Otro dato importante, que se hace resaltar en la Figura 5.2, es la diferencia que existe entre la turbidez del medio del biorreactor y la del flujo de permeado, indicando una diferencia de 28 NTU, indicando de esta forma que el uso de membranas elimina casi por completo la presencia de partículas suspendidas en el medio.

La turbidez del flujo de permeado fue de 0.66 NTU al finalizar la operación, esta turbidez es causada por la presencia de partículas con un tamaño menor a $0.1 \mu\text{m}$ correspondiente al tamaño de poro.

Por lo tanto, se puede concluir que al tener un sistema sin fluidización puede reducir la vida media del módulo de membranas causado por la acumulación tanto de materia orgánica como inorgánica obstruyendo los poros de la membrana, ocasionando un mal desempeño en la separación del flujo permeado y el flujo de desecho

5.3. Desempeño del biorreactor

En esta sección de la tesis se discutirá y comparará el desempeño del biorreactor en las etapas 2, 3 y 4, es decir el desempeño en la reducción de nitrato en ausencia de metales pesados, en presencia de los mismos de forma individual y en el sistema multi-metal.

Además, se discutirá el efecto ocasionado por la presencia de los metales pesados sobre algunas variables como la acumulación de intermediarios, el consumo de citrato y el comportamiento del pH durante el tiempo de operación.

5.3.1. Eficiencia de reducción de nitrato

Como se mostró en la Tabla 2.1 el biorreactor se operó bajo cinco condiciones diferentes, sin y con presencia de metales pesados, los cuales causan algún efecto en el proceso de desnitrificación.

La eficiencia de reducción del nitrato (ER) de cada una de las etapas se calculó con la ecuación reportada en el apartado 4.5.2.1 (Ecuación 8).

La Figura 5.3 muestra las diferencias entre las eficiencias en la reducción de nitrato bajo las 5 condiciones.

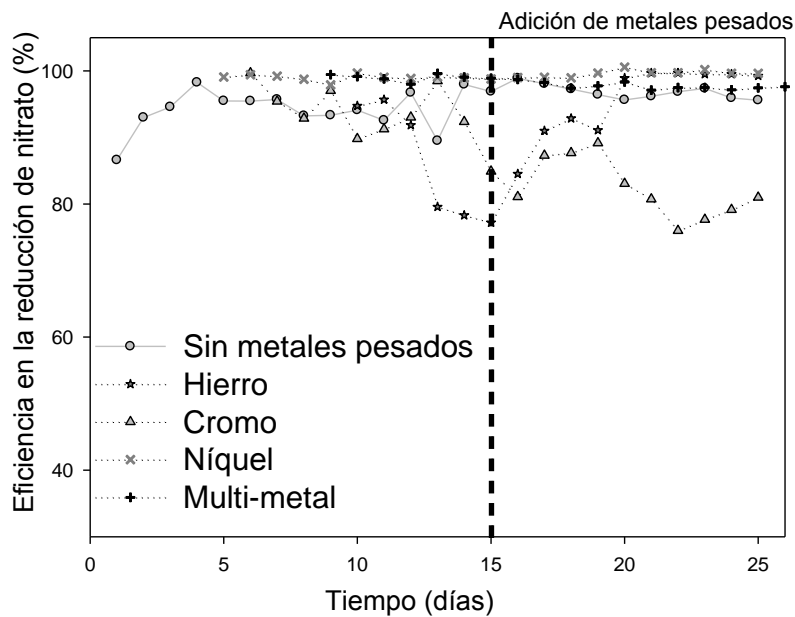


Figura 5.3 Eficiencias de reducción de nitrato.

- Eficiencia en ausencia de metales pesados.

La línea roja corresponde a la eficiencia en la reducción de nitrato en ausencia de algún metal pesado, en esta etapa el biorreactor se operó durante 25 días sin realizar ningún cambio en los parámetros de operación, por lo que se puede observar que mantuvo una eficiencia superior a 95% en la reducción de nitrato.

Esta eficiencia de reducción se debe al sistema de fluidización; el sistema otorga una gran área superficial para la bio-reacción entre la comunidad microbiana y el medio líquido, se estima que el área superficial se encuentra aproximadamente entre los $3,290 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, siendo ésta superior a los biorreactores de filtro precolador ($82.25 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) y de disco giratorio ($164.5 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$); adicionalmente, se ha estudiado que el crecimiento de la comunidad microbiana sobre el material de soporte es extremadamente eficiente en la biodegradación de desechos líquidos en un TRH corto [41].

En la Tabla 5.2 se muestran algunos estudios relacionados a las eficiencias en la reducción de nitrato en biorreactores con fluidización.

Tabla 5.2. Estudios relacionados en sistemas de lecho fluidizado

Tipo de biorreactor	Concentración (mgNO ₃ .L ⁻¹)	Porcentaje de reducción (%)	Referencia
Lecho fluidizado	120	99	[42]
Lecho fluidizado	10 -100	83.89	[41]
Desnitrificación autotrófica (fluidizado)	1230	100	[43]
Lecho fijo	50	90-95	[6]

La Tabla 5.2 muestra que al tener un sistema de fluidización es posible alcanzar altas eficiencias de reducción de nitrato. En el caso de *Satish Burghate (2017)*, se observa la eficiencia más baja esto es por la poca concentración de biomasa presente en el biorreactor y por el TRH de 30 minutos al que fue operado el biorreactor para alcanzar la eficiencia de 83.89% [41]. Indicando de esta forma que la cantidad de microorganismos en este proyecto fue la adecuada para alcanzar eficiencias superiores a 90%.

Yonhara García et al., (2017) estudiaron un biorreactor de lecho fijo; sin embargo, la comparación entre el biorreactor de lecho fijo con respecto al de lecho fluidizado es que ambos otorgan una gran área superficial en el material de soporte aumentando de esta forma la eficiencia en la reducción de nitrato [6].

- En presencia de hierro

La línea de color azul en la Figura 5.3 representa la eficiencia de reducción de nitrato obtenida en presencia de hierro. Cabe mencionar que el biorreactor se operó durante 6 días en ausencia de hierro; posteriormente, a este tiempo se adicionó una concentración de 130 mg.L⁻¹ de hierro.

La eficiencia en cuanto se alimentó el hierro tiende a aumentar, alcanzando una eficiencia de 99% en la reducción de nitrato al sexto día de adición. Este incremento en comparación con el proceso sin metales pesados pudo deberse por estimulación hacia la comunidad microbiana. El comportamiento del ORP en presencia de hierro disminuyó progresivamente de (101 a -287 Mv) indicando condiciones reductoras.

La presencia de hierro pudo tener efectos estimulantes sobre la comunidad microbiana ayudando así la reducción de nitrato a nitrógeno elemental.

Esta estimulación es causada por las reacciones autotróficas; es decir, que en la comunidad microbiana existan concentraciones de bacterias autotróficas las cuales pueden usar el hierro ferroso (Fe^{+2}) como donador de electrones, de esta manera se genera una estimulación en la reducción de nitrato [6].

Papiro et al., (2014) describen el efecto que tuvo el proceso de desnitrificación al añadir una concentración de 100 mg.L^{-1} de hierro reducido en un sistema de fluidización en un pH neutro. Los resultados que obtuvieron demuestran una estimulación en la desnitrificación por el suplemento del hierro al sistema, dando como resultado la reducción casi por completo del nitrato en 4 horas [13].

Nielsen y Nielsen (1998) describen que un proceso de desnitrificación acoplada a la oxidación de Fe (II) ocurre más rápidamente a pH neutro [44].

Otro claro ejemplo de la estimulación por metales pesados es el estudio que llevaron a cabo *Cervantes et al., (1998)* donde describe que al adicionar Cu^{2+} la concentración de nitrito se reduce indicando de esta forma una estimulación por el cobre hacia la enzima nitrito reductasa [45].

- En presencia de cromo

La tendencia de la eficiencia de reducción en presencia de cromo se explica con la línea de color café en la Figura 5.3. Se operó previamente el biorreactor por 9 días; posteriormente, se adicionaron 85 mg.L^{-1} de cromo al flujo de alimentación.

Lo que se observa en la gráfica es que la adición de cromo tuvo un efecto negativo sobre el proceso global de desnitrificación ya que la eficiencia en la reducción de nitrato cae hasta un valor de 80%. Dicho lo anterior en presencia de cromo hubo una reducción incompleta del nitrato donde los valores de ORP se mantuvieron positivos (86 a 134 mV).

El cromo hexavalente (Cr (VI)) es considerado como un compuesto con efectos negativos sobre los microorganismos autotróficos y heterotróficos por su alta toxicidad [11].

Esta disminución en la eficiencia es causada por dos razones: la primera por la formación de complejos estables entre el citrato y cromo, causando que el citrato fuente de energía y de carbono no se encuentre disponible para la comunidad microbiana.

El complejo entre citrato y cromo es difícil de eliminar debido por su alta solubilidad y su velocidad de descomplejación lenta. Es muy común que se formen este tipo de complejos en el agua en presencia de grupos carboxílicos. (ref lib y 30)

De igual forma el cromo puede ocasionar un efecto inhibitorio sobre la comunidad microbiana como se describe a continuación.

La toxicidad del cromo, es decir causa inhibición al contacto con las bacterias desnitrificantes como lo describe *Yao Lui, et al., (2017)*, quienes reportan que el cromo tiene efectos negativos sobre el lodo anaerobio, SPE, y sobre la estructura de la comunidad microbiana ya que a una concentración de 120 mg Cr (VI).L⁻¹ inhibió seriamente a los microorganismos debido a la alta toxicidad y competencia de electrones del Cr (VI). Por otro lado, estos autores describen que a pH neutros o altos forma precipitados como el (Cr (OH)₃) [10].

Además, *Zheng et al., (2017)* realizaron un estudio para determinar el efecto del cromo (VI) en la eliminación del nitrógeno y en la comunidad microbiana donde observaron que las bacterias autotróficas son más débiles que las heterotróficas. Por otro lado, describen que la inhibición causada por el cromo es no competitiva [11].

Por otra parte, *Eleni y Petros (2012)* describen que el umbral en la concentración de cromo total para causar un efecto inhibitorio sobre la comunidad microbiana heterotrófica es de 10 mg.L⁻¹ de cromo [46].

En comparación con los resultados obtenidos en este estudio y otros estudios relacionados se puede observar que el cromo tiene un efecto negativo sobre la comunidad microbiana, viéndose afectada la reducción de nitrato.

- En presencia de níquel

La eficiencia del proceso para la reducción de nitrato en presencia de níquel se describe con la línea de color verde en la Figura 5.3. Cabe mencionar que se operó el biorreactor por 10 días sin adición de níquel, en el día 11 se adicionaron 30 mg.L⁻¹ de níquel en el flujo de alimentación por un periodo de 11 días.

Lo que se observó es que la presencia de níquel en el proceso de desnitrificación con sistema de fluidización no tuvo ningún efecto sobre la comunidad microbiana. Es decir, el níquel no inhibió, pero tampoco estimuló a la comunidad microbiana ocasionando una eficiencia constante y estable de 99%. Por otra parte, los valores de ORP en presencia de níquel presentaron condiciones altamente reductoras (-102 a -478 mV).

Esto concuerda con lo que menciona *Zou et al., (2015)* en su estudio donde colocaron una concentración de 500 mg.L⁻¹ de níquel y observaron que los cultivos bacterianos desnitrificantes son capaces de soportar dicha concentración de níquel soluble; adicional a esto mencionan que la eficiencia no se vio afectada [14].

Francesco et al., (2017) describen el efecto de níquel presente en un proceso de desnitrificación autotrófica, donde mencionan que la biopelícula toleró una carga de 174 mg.L⁻¹ de níquel en forma de NiCl₂. Esta resistencia es atribuida por la precipitación del níquel causada por los PMS. Aunque observaron una inhibición del 19% en el proceso global, no obstante, estos efectos son causados por la menor tolerancia de metales pesados por parte de las bacterias autotróficas [47].

El poco efecto de níquel sobre la comunidad pudo deberse por su precipitación causado por los productos derivados de la desnitrificación y por los PMS como mecanismo de defensa, tal como lo mencionan *Zou et al., (2015)*; *Francesco et al.,*

(2017) [14], [48]. Sin embargo, la precipitación del níquel se hablará en el apartado 5.7.2.

- Sistema multi-metal

La eficiencia del proceso desnitrificante, en presencia de los tres metales pesados: hierro, cromo y níquel, con una concentración de 130, 85 y 30 mg.L⁻¹, respectivamente, se muestra en la Figura 5.3 con la línea de color negro.

Se puede observar que la eficiencia no se vio afectada, manteniéndose constante durante todo el tiempo de operación, la cual fue de 98% aproximadamente. Los valores de ORP obtenidos en esta etapa se mantuvieron estables para la reducción de nitrato de (-89 a -231 mV), sin embargo en los últimos días de operación el potencial de óxido-reducción cambio a positivo, no obstante las condiciones oxidativas fueron bajas y no afectaron la eficiencia en la reducción de nitrato.

Cabe mencionar que la eficiencia fue menor que en los tratamientos de hierro y níquel debido a la presencia de cromo, el cual afecta al proceso como se ha mencionado anteriormente ; sin embargo, no afectó tanto la eficiencia por la estimulación del hierro presente y por una posible co-precipitación con los demás componentes del medio.

Los metales pesados son considerados elementos traza para los microorganismos; sin embargo, en altas concentraciones son tóxicos. Es más frecuente encontrar metales pesados en procesos biológicos para tratamiento de aguas residuales. Las comunidades microbianas han desarrollado mecanismos de defensa para soportar el estrés causado por la presencia de los metales pesados: Flujos de salida de iones metálicos, complejación de iones metálicos, o usándolos en reacciones de oxi-reducción y reducción de metales pesados a un estado menos tóxico. Es necesario que los iones de metales pesados se introduzcan a la célula para generar la toxicidad [12].

Por otro lado, es necesario mencionar que esta toxicidad por parte de los metales pesados depende de su oxidación, solubilidad, contacto con la comunidad

microbiana, concentración de los metales pesados, acumulación, resistencia de la biopelícula, entre otros aspectos [12].

Dicho lo anterior y tal como se muestra en la Figura 5.3, la comunidad microbiana no se vio afectada por la presencia de un sistema multi-metal, debido a las ventajas de resistencia que brinda un biorreactor de lecho fluidizado. Una de ellas es la solubilidad de los metales pesados en el medio, brindando más resistencia a la comunidad microbiana.

5.3.2. Intermediarios

En la Tabla 5.3 se muestra la mayor concentración de intermediarios producidos durante cada etapa de operación.

Tabla 5.3. Mayor concentración de intermediarios en cada etapa de operación.

	Sin metales pesados	Hierro	Cromo	Níquel	Multi-metales
Nitrito (NO_2^- mg.L ⁻¹)	1.7	8.45	3.43	0.20	7.8
Óxido nitroso (N_2O mg.d ⁻¹)	0.27	1.96	0.67	-	-

La concentración de intermediarios fue baja, tal y como se muestra en la Tabla 5.3, lo cual indica un buen desempeño por parte del AFMBR (Anaerobic fluidization bioreactor with membranes, por sus siglas en inglés), es decir, que la presencia de metales pesados no tuvo efecto sobre las enzimas reductoras de cada intermediario, como resultado no se observó su acumulación de los mismos.

Generalmente, se observa acumulación de óxido nitroso en los procesos de desnitrificación debido a la presencia de oxígeno; sin embargo, en este proyecto no se observó acumulación, indicando un proceso anóxico estable con fluidización [2].

Otra variable importante que tiene un efecto sobre la acumulación de intermediarios es el valor de pH, los valores de pH se explicarán a continuación. Valores de pH menores de 6 (condiciones ácidas) provocan la acumulación de ácido nitroso, el cual es bastante tóxico para la comunidad microbiana. Por otro

lado, se ha reportado que en procesos en continuo no se ha observado acumulación de intermediarios en un intervalo de pH de 6 a 9, lo cual se observó en este estudio [2].

En cuanto a la presencia de metales pesados, descrito por *Ramírez et al., (2018)* en un proceso de lote, el hierro en el sistema no tuvo efecto sobre la acumulación de intermediarios lo que concuerda con este estudio; sin embargo, en el mismo estudio, en presencia de níquel, se observó acumulación de nitrito y óxido nítrico, mientras que en presencia de cromo sólo se observó acumulación de nitrito. Cabe resaltar que este estudio se llevó a cabo en un proceso en lote y no en un sistema de fluidización [8].

Por lo tanto, se puede concluir que en cuanto a las condiciones de operación para el biorreactor fueron las adecuadas basándonos en la baja cantidad de intermediarios acumulados durante el tiempo de operación.

5.3.3. Consumo de citrato

En este proyecto se utilizó ácido cítrico como donador de electrones debido a su eficiencia mostrada en estudios previos y debido a que este compuesto se encuentra presente en el efluente a tratar. Se analizó la concentración de citrato debido que en pH alcalinos el ácido cítrico pierde 3 protones (H^+), convirtiéndose en citrato. Para la prueba de desnitrificación se utilizó una relación C/N de 2.86 gC/gN, donde se observó que no se consumió todo el citrato, por lo que se reajustó la relación C/N para las pruebas posteriores. A partir de esta etapa se optimizó la relación C/N, la cual fue de 2.2 gC/gN consiguiendo los siguientes resultados.

En presencia de hierro y níquel no se observó acumulación de citrato tanto en el biorreactor como en el flujo de permeado, como se muestra en la Figura 5.4, lo que es una indicación directa de sus buenas eficiencias tal y como se muestra en el apartado 5.3.1. Es decir el citrato presente fue consumido por la comunidad heterotrófica y convertido a carbonatos, oxo (hidróxidos) entre otros subproductos. La relación de C/N que se utilizó para estas etapas fue la relación optimizada a partir de la estequiometría del proceso desnitrificante. Además, es

una indicación de que al usar citrato como donador de electrones, el proceso desnitrificante es eficiente, tal y como lo describe *Mielcarek et al., (2017)*, donde mencionan que el ácido cítrico ayuda al proceso de desnitrificación [27]. Lo que indica es que los microorganismos presentaron una buena adaptación al donador de electrones.

No obstante, en presencia de cromo y en el sistema de multi-metales se observó una acumulación de citrato. La Figura 5.4 muestra la concentración de citrato en el sistema.

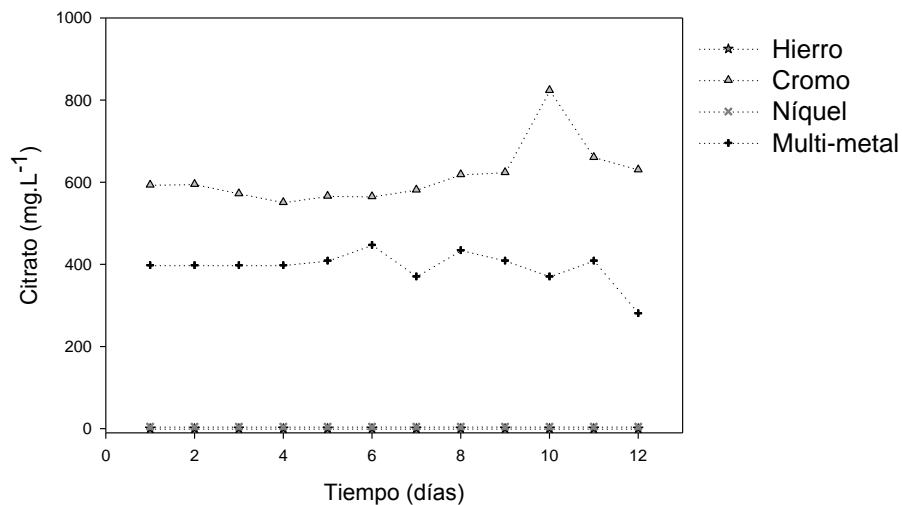


Figura 5.4 Concentración de citrato en el efluente en presencia de diferentes metales.

La Figura 5.4 indica que en cuanto se añadió el cromo al flujo de alimentación, la concentración de citrato dentro del biorreactor aumentó manteniéndose constante entre 490 y 600 mg.L⁻¹. Indicando un bajo consumo de citrato por parte de los microorganismos.

Igualmente en el sistema de multi-metales se observó una acumulación de citrato con un concentración promedio de 400 mg.L⁻¹. A pesar de que el citrato no fue consumido completamente, las eficiencias en la reducción de nitrato no fueron afectadas, probablemente por la presencia de hierro estimulando una bio-reacción autotrófica.

La descomposición de ácido cítrico genera productos como carbonatos, oxo (hidróxidos) capaces de neutralizar un pH en medio ácidos como se muestra a continuación.

5.3.4. Comportamiento del pH

Se analizó el comportamiento de pH en todas las etapas de operación. Es necesario indicar que al arranque de cada etapa, el pH se ajustó a 7 utilizando NaOH, con la finalidad de evitar la inhibición por pH ácido. Posteriormente, el flujo de alimentación no fue neutralizado al alcanzar la estabilidad en 2 días, es decir, el pH del flujo de alimentación fue de 3 con la finalidad de demostrar que con los productos derivados de la desnitrificación es posible alcanzar un pH alcalino que no sea inhibitorio para la comunidad microbiana. Los resultados obtenidos se describen en la Figura 5.5. La línea ubicada en el valor de 3 corresponde al pH del flujo de alimentación.

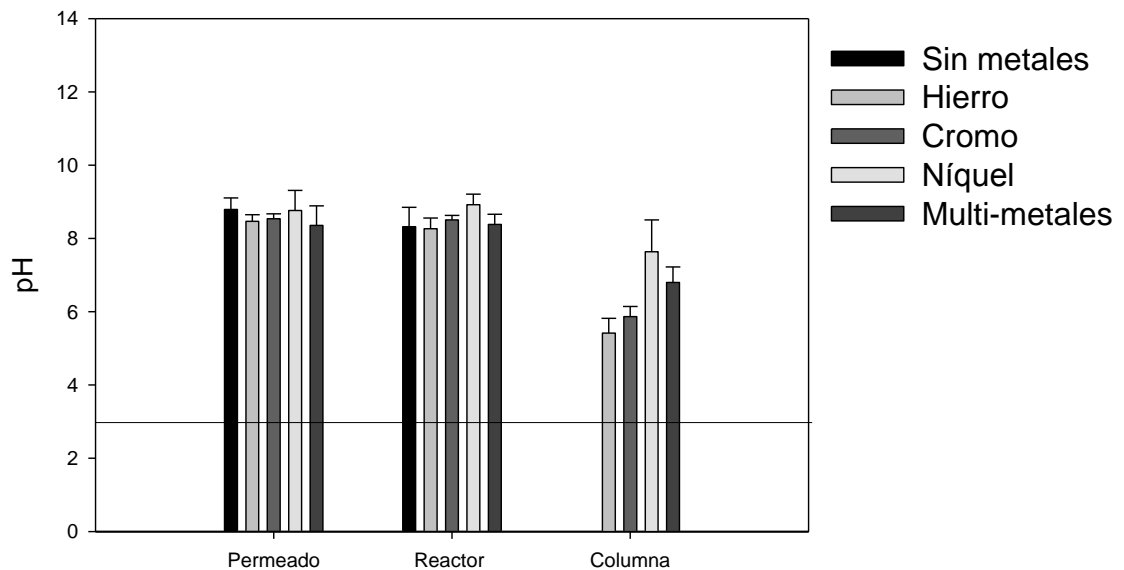


Figura 5.5 Promedio de pH en estado estacionario.

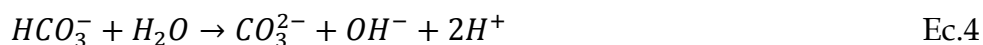
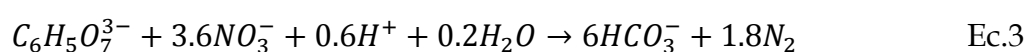
Como se puede notar en la Figura 5.5, tanto el pH del biorreactor como del permeado alcanzan un pH superior al 7, esto sin la necesidad de utilizar un compuesto externo para su neutralización durante el tiempo de operación.

Por otro lado, no hay diferencia significativa en el comportamiento de pH en presencia de algún ion metal ni en el sistema de multi-metales, comparando estos resultados con la etapa de desnitrificación sin metales.

Esta neutralización del efluente tratado, extremadamente ácido, es causado por la producción de carbonatos y oxi (hidróxidos) a partir del procesos de desnitrificación tal y como lo describe *Papiro et al., (2014)* donde menciona que es posible neutralizar un pH de 2.5 al recircular la producción de alcalinidad y obtener un pH de 6.5 y eliminar exitosamente el nitrato y su fuente de carbono [13].

Kaksonen et al., (2003) describen la alcalinidad producida por la oxidación de su donador de electrones (lactato) para la reducción de sulfato, donde el pH inicial fue de 2.5 a 3 mientras que el pH del efluente fue de 7.5 a 8.5, demostrando así la capacidad de alcalinizar un medio ácido mediante la oxidación de algún compuesto orgánico [49].

La reacción de neutralización corresponde a la que se mencionó anteriormente en el apartado 1.6.1.3. Las reacciones de neutralización corresponden a la Ecuación 3 y 4.



En la Ecuación 3 muestra cómo el citrato es oxidado al donar electrones, generando bicarbonatos y, en la Ecuación 4 se muestra, la reacción de acumulación de bicarbonato, carbonato y oxi (hidróxidos) durante el tiempo de operación.

Los bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, son los causantes principales de la alcalinización del agua tal y como lo describen *Manahan y Stanley (2016)* [17].

Esto es una indicación que al instalar una línea de recirculación, es posible ajustar el pH en un rango aceptable para la desnitrificación sin la necesidad de utilizar agentes externos al proceso.

Adicionalmente, el pH de la columna de precipitación alcanzó pH neutros para el tratamiento en presencia de níquel y en el sistema multi-metal indicando así una precipitación de metales pesados, mientras que para hierro y cromo alcanzó

un pH de 6 lo que podría indicar una posible solubilidad de éstos en el medio. Por otro lado, el objetivo de la columna de precipitación fue retener los iones de metales pesados presentes, ocasionado por pH alcalinos lo que se discutirá más adelante.

5.3.5. Biomasa inmovilizada en el material de soporte

La concentración presente de biomasa adherida en el material de soporte (CG) se analizó al finalizar cada etapa del proyecto, con la finalidad de reportar qué tan eficiente fue el material de soporte en resistir la abrasión por parte del flujo y el esfuerzo cortante al que fue sometido, los resultados de muestran en la Figura 5.6.

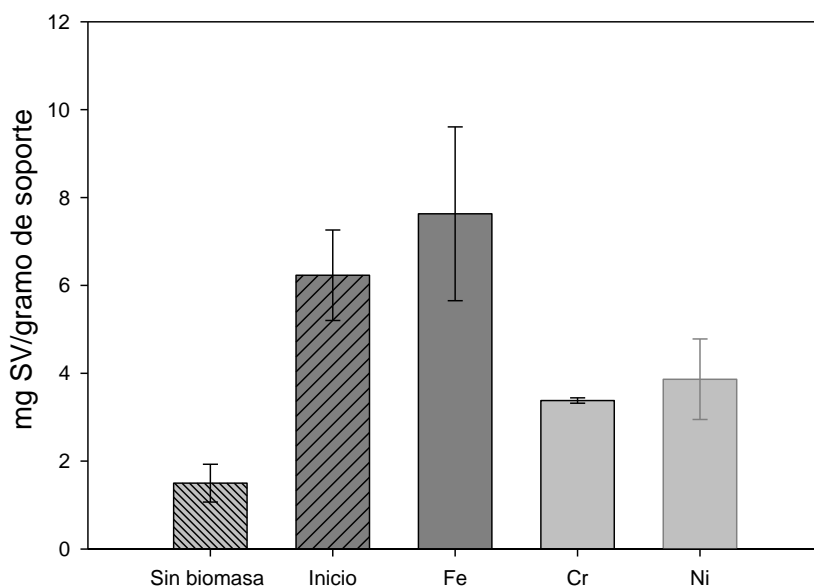


Figura 5.6 Concentración de SV al final de cada etapa.

Se cuantificó la concentración de SV por gramo de soporte al finalizar cada etapa con la finalidad de determinar si la biomasa seguía adherida en el carbón granular.

La concentración de SV, sin biomasa y antes de iniciar con cualquier etapa fueron de 6.23 y 1.5 mg SV/ gr de muestra de soporte respectivamente, al comparar ambas concentraciones se observa una diferencia de 4.73 mg SV/ gr de muestra de soporte, indicando una adhesión provocada por la etapa 1 que ya se explicó en el apartado 5.1.2.

Por otro lado, se observa un pequeño aumento en la concentración en presencia de hierro; no obstante, no hay diferencia significativa. Este mínimo aumento fue causado por el aumento en la comunidad microbiana originado por el acoplamiento de la desnitrificación heterotrófica y autotrófica, ya que al contar con un proceso de desnitrificación acoplado a la oxidación de Fe (II), propicia un proceso más eficiente [44].

Mientras tanto, en presencia de cromo y níquel se observó un desprendimiento de biomasa del carbono granular, lo cual pudo haber sido causado por dos razones: la primera es por la velocidad de flujo para mantener las partículas suspendidas y, la segunda, por la abrasión provocada entre la superficie de la membrana y el carbón granular. Sin embargo, el material de soporte logró mantener una concentración de 3.37 y 3.38 mg SV/ gr de material de soporte para cromo y níquel, respectivamente, causada por la características del soporte [20].

5.4. Desempeño del módulo de membranas

El desempeño del módulo de membranas se basó en dos parámetros; el primero fue la calidad del permeado, es decir, la capacidad de separar el flujo permeado del flujo de desecho (componentes impermeables); como consecuencia, se obtiene un permeado libre de compuestos indeseados.

El segundo fue la capacidad de soportar el esfuerzo cortante provocado por el flujo y las partículas en suspensión, evitando así la acumulación de biomasa y aumentando la vida útil de las membranas.

Para este proyecto se utilizó una membrana de microfiltración de Polifluoruro de vinilideno (PVDF) con un tamaño de poro de 0.1 μm . Esta misma membrana se ha utilizado en diferentes estudios obteniendo buenos resultados en la separación de materia orgánica, ya que se basa en la exclusión por tamaños.

Este tipo material está compuesto por la polaridad de dos grupos (CH_2 y CF_2), los cuales son alternados en la cadena polimérica otorgando a la membrana una mayor resistencia.

Las propiedades que tienen este material son las siguientes: resistencia mecánica, resistencia a sustancias químicas, buena estabilidad térmica y alta hidrofobicidad, por lo que este tipo de membrana es altamente utilizado para el tratamiento de microfiltración [50].

K.-H. Choo y C.-H. Lee (1996) realizaron un estudio, donde notaron que las membranas de PVDF con un tamaño de poro de 0.1 μm , resultaron con una menor tendencia en la formación de incrustaciones en los poros de la membrana, siendo una membrana hidrófoba [51].

De la misma forma, *Lin Chen et al., (2012)* mencionan que la composición de la membrana es un factor importante para comprender el taponamiento. Las membranas hidrófobas y las sustancias hidrófobas, muestran una interacción fuerte. Esta interacción es la tendencia de acumulación de sustancias apolares cuando se sumergen en agua. Mientras que la interacción hidrófila es la inclinación de sustancias polares para repelerse [52].

El deterioro de las membranas es un factor que causa la acumulación de la materia orgánica, se observó y se describe que el material PVDF tiene una alta capacidad de soportar una fuerte abrasión, se vio reflejado en la tolerancia por el tiempo de operación, ya que no se observó un efecto negativo en la presión de succión por parte del deterioro de la membrana.

Crittenden y Montgomery (2012) describen que la microfiltración se basa especialmente en el diámetro que retiene la membrana, el cual debería retener el 100% de materia superior a su tamaño de poro. En específico, estas membranas son capaces de retener materia orgánica [21].

Por otro lado, *Oliver et al., (2017)* describen la eficiencia al usar este tipo de membranas para la separación de materia orgánica obteniendo un 91.4% de eficiencia? y una turbidez baja de 4.1 NTU [53].

Por lo tanto, utilizar una membrana de tipo microfiltración es suficiente para la separación de compuestos no deseados (materia orgánica) en el flujo de

permeado. Esto se observó en la comparación de los resultados de este proyecto, el flujo de permeado contra el medio del biorreactor, los cuales se discutirán a continuación.

La diferencia también fue observada visualmente, el permeado carecía de partículas disueltas por lo que se mostró transparente, mientras que las muestras del biorreactor contenían una gran cantidad de partículas disueltas mostrando una gran turbidez.

5.4.1. Turbidez

Se comparó la turbidez entre el flujo permeado y el medio, con la finalidad de evaluar el despeño por parte del módulo de membranas en separar la materia orgánica. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.7.

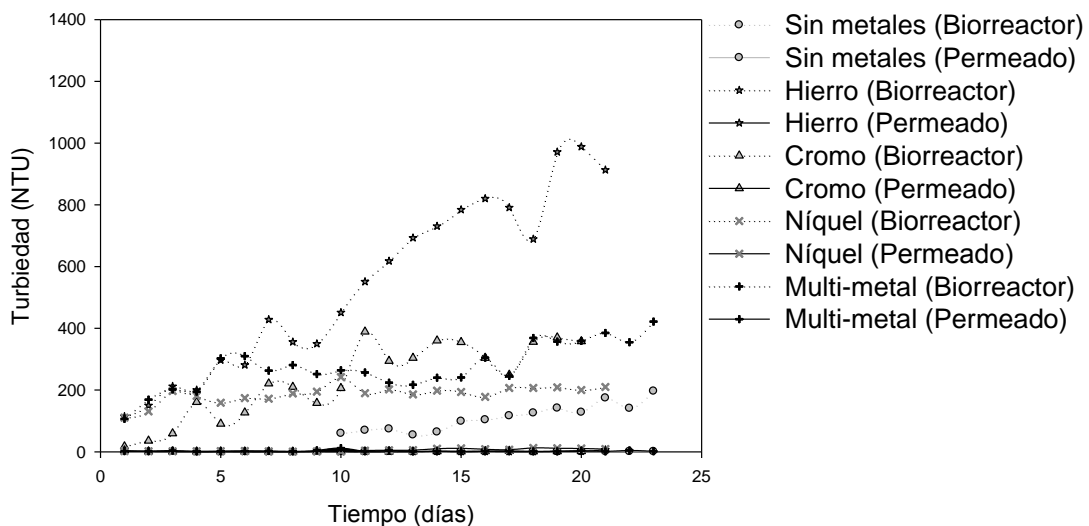


Figura 5.7 Comparación de turbidez entre el medio y el permeado.

Como se puede observar en la Figura 5.7 la presencia de partículas suspendidas en el permeado es mínima en comparación el que está presente en el medio del biorreactor.

En los 5 tratamientos se obtuvo un máximo de 1.31 NTU para el proceso sin metales, mientras que en presencia de metales pesados se obtuvo 6.6, 2.64 y 12.6 NTU para hierro, cromo y níquel, respectivamente. Para el sistema multi-metal se obtuvo 12.2 NTU. Por lo que se puede indicar que el uso de una membrana de

microfiltración es capaz de eliminar la mayor cantidad de materia orgánica presente en el medio.

Por otro lado, cabe mencionar que la turbidez en el medio se mantuvieron constantes, entre 150 y 400 NTU, excepto en presencia de hierro, la cual alcanzó los 1000 NTU como se observa en la Figura 5.7. La turbidez incrementa con respecto el tiempo causada por la liberación y acumulación de productos derivados de la comunidad microbiana como los PMS, residuos de metales pesados, la formación de complejos, la producción de carbonatos, oxi (hidróxidos), entre otros. Por lo que se podría decir que, mientras mayor sea la presencia de compuestos suspendidos en el medio, mayor será la turbidez.

Como se mencionó anteriormente, el uso de estas membranas con tamaño de poro de 0.1 μm es la eliminación de materia orgánica por exclusión por tamaño. La eficiencia de eliminación de la materia orgánica para cada etapa del proceso se muestra en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Eficiencia en la eliminación de partículas suspendidas.

	Eficiencia (%)
Sin metales pesados	99
Hierro	99
Cromo	98
Níquel	97
Multi-metal	98

Como se muestra en la Tabla 5.4 la eficiencia de eliminación de partículas suspendidas fue elevada, sin importar la presencia de metales pesados en solución, lo que indica que el material de la membrana no se vio afectada por su presencia.

Pertile et al., (2018) evaluaron el sistema de microfiltración para la eliminación de lixiviados mediante una membrana de fibra hueca donde obtuvieron una eficiencia de eliminación del 63% en demanda bioquímica de oxígeno; sin embargo, esta baja eficiencia puede ser atribuida al taponamiento de la

membrana ya que el flujo de permeado bajo $20 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ después de 120 min de operación [54].

Por lo que se puede concluir que la utilización de membranas con un tamaño de poro de $0.1 \mu\text{m}$ en un sistema de fluidización es eficiente en la separación de la materia orgánica, obteniendo un efluente con buena calidad, con un mínimo de partículas suspendidas y que la presencia de iones de metales pesados no tienen efecto negativo en la vida media de las membranas.

Otra forma de medir la eficiencia de las membranas fue comparando los sólidos suspendidos totales presentes en el medio y en el permeado.

5.4.2. Sólidos suspendidos totales

La cantidad de sólidos suspendidos se midieron y se compararon los resultados obtenidos entre los sólidos suspendidos totales del medio del biorreactor y los del flujo de permeado como se muestra en la Figura 5.8.

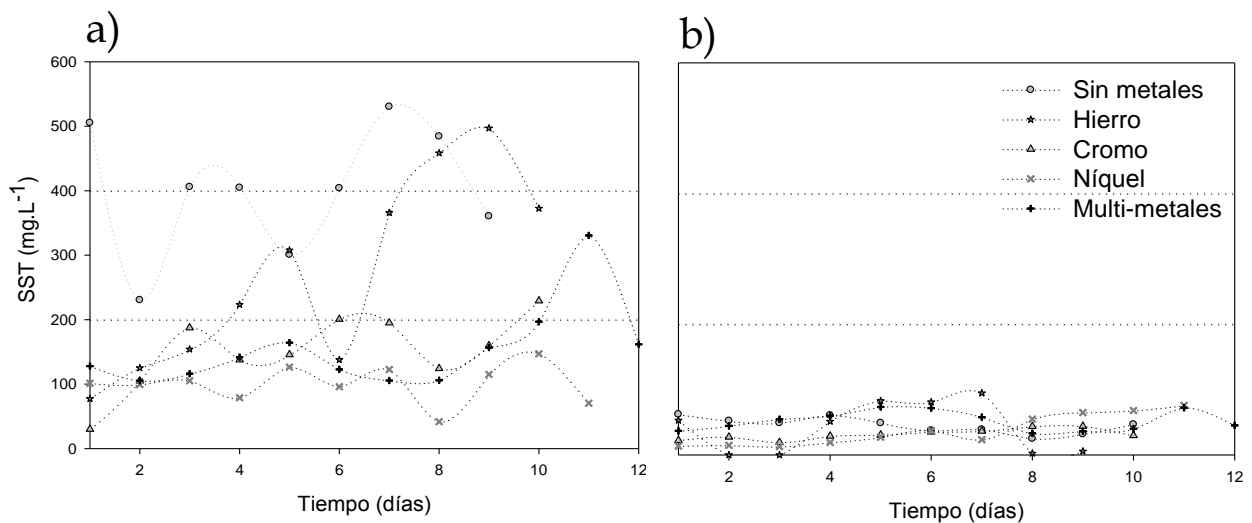


Figura 5.8 Comparación de Sólidos suspendidos totales entre el medio y el flujo de permeado; a) Concentración en el medio; b) Concentración en el permeado

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo del módulo de membranas fue retener partículas de materia orgánica, producidas y acumuladas por el proceso biológico y la formación de precipitados. En este caso, se analizó los SST para conocer cuál es la eficiencia por parte de las membranas en retener, tanto materia orgánica sintetizada por microorganismos y la materia inorgánica

causada por la formación de complejos entre los iones de metales pesados y subproductos del proceso de desnitrificación [8].

Cabe mencionar que la alta concentración de SST en la etapa sin metales pesados fue causada por el alto tiempo de operación acumulando una mayor concentración. La diferencia entre los sólidos suspendidos totales del medio y del permeado es bastante amplia, sobre todo en presencia de hierro, a causa de una mayor síntesis de productos microbianos causado por la utilización simultánea de bacterias autotróficas y heterotróficas ya que el citrato fue consumido en su totalidad y se observó una mejora en la eficiencia del proceso, además por la presencia de Hierro (II) soluble en el sistema sumando así una mayor cantidad de sólidos suspendidos totales [15].

Mientras que, en presencia de níquel, se observó una concentración similar, lo cual pudo haber sido causado por la precipitación del níquel por parte de los productos microbianos solubles [14].

Por otro lado, la concentración de SST en presencia de cromo es causada por la suma de la presencia de citrato, el cual no fue totalmente consumido, por la comunidad bacteriana, tal como se muestra en el apartado 5.3.4, más el cromo dsuspendido que más adelante se discutirá.

En general, la retención de materia inorgánica por parte de las membranas fue causada por la generación de productos de mayor tamaño al poro de $0.1 \mu\text{m}$ al reaccionar con la producción de alcalinidad, lo cual corresponde con lo que describe *Ramírez et al., (2018)*; *Yao Lui, et al., (2017)*; *Papiro et al., (2014)* donde mencionan la síntesis de carbonatos y oxi (hidróxidos) a partir de la descomposición de un compuesto orgánico [8], [10], [13]. De igual forma la presencia PMS genera complejos hacia los metales pesados propiciando una precipitación y la disminución de SST en el flujo de permeado como ocurrió en presencia de níquel [47].

Como se mencionó anteriormente, se evaluó el desempeño del módulo de membranas con respecto al taponamiento debido a que es el problema principal al utilizar este mecanismo para el tratamiento de aguas residuales.

5.4.3. Taponamiento

El taponamiento de las membranas sigue siendo el problema principal en tratamientos biológicos y para el tratamiento de aguas residuales. Por lo que es un tema que se sigue estudiando.

El taponamiento tiene efectos negativos tanto al proceso en general, pero también tiene efectos sobre la membrana, es decir, el desempeño de la membrana tiende a bajar conforme pasa el tiempo y, posteriormente, es necesario de tratamiento para eliminar la acumulación de materia que obstruye los poros de la membrana [21].

Algunos estudios mencionan que los principales causantes del taponamiento son los productos microbianos solubles y las sustancias poliméricas extracelulares, las cuales se unen y acumulan en la superficie y poros de la membrana obstruyendo el flujo de permeado [40], [53], [55].

Da-Wen et al., (2013) han propuesto un proceso de taponamiento en la membrana: primero la comunidad microbiana que se encuentran suspendida en el medio se establecerá en la superficie de la membrana; posteriormente, comenzarán a reproducirse y secretar los metabolitos sobre la membrana, proporcionando nutrientes para más poblaciones bacterianas. De esta forma, el espacio y los poros de la membrana serán ocupados por los microorganismos. Por último, la acumulación de células microbianas y metabolitos se compactan generando resistencia al flujo de permeado [56].

Por esta razón, se analizó la concentración producida y acumulada de productos microbianos solubles presentes durante el tiempo de operación, para cada etapa, ya que son los principales causantes del taponamiento y baja eficiencia por parte de las membranas [21].

5.4.4. Productos microbianos solubles

Se cuantificó la concentración de productos microbianos solubles, ya que son considerados como compuestos orgánicos liberados por parte de la actividad microbiana (crecimiento de biomasa y su descomposición). Los carbohidratos y proteínas, componentes principales de los productos microbianos solubles, afectan el desempeño de las membranas [56], [57].

Las concentraciones de proteínas y carbohidratos obtenidas durante las etapas de operación se muestran en la Figura 5.9.

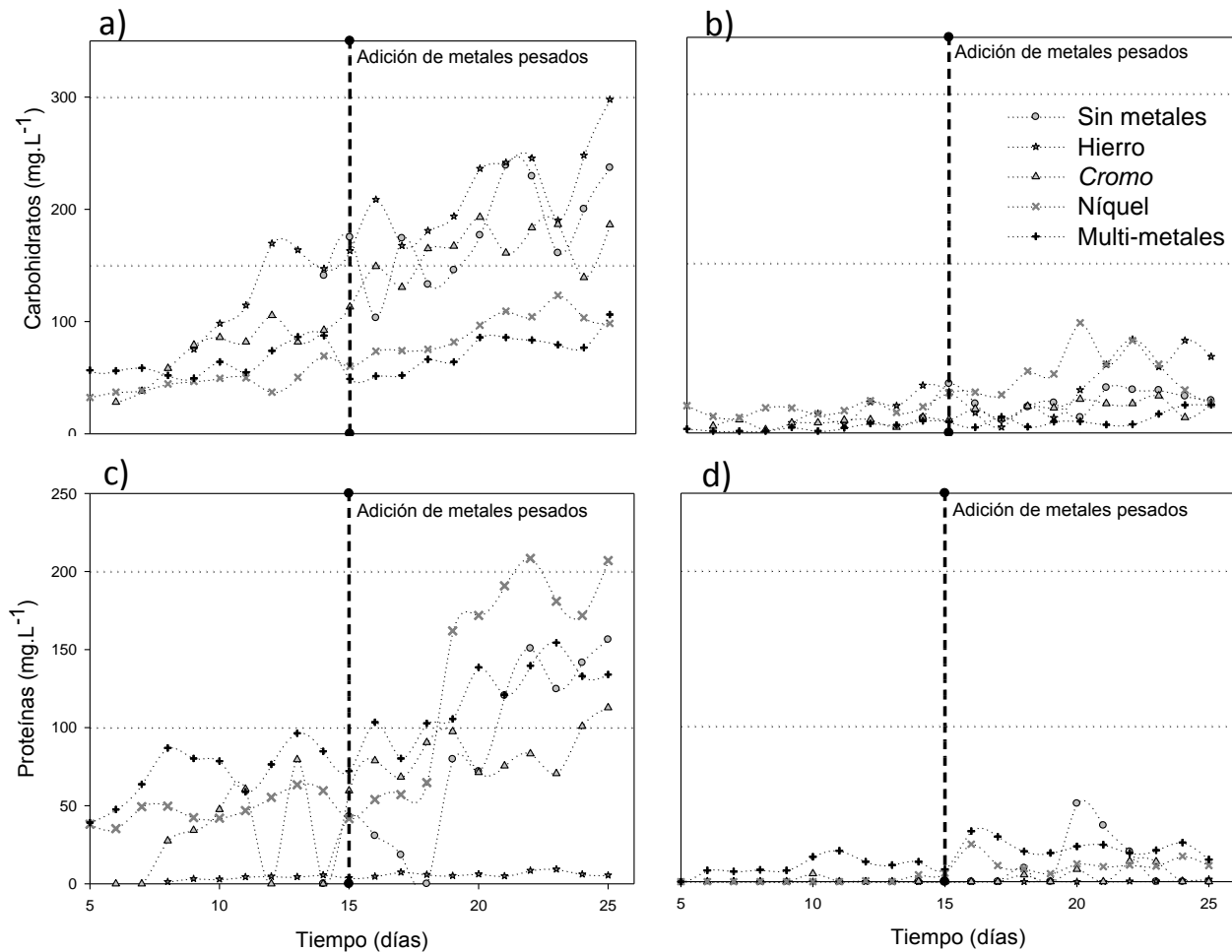


Figura 5.9 Concentración de productos microbianos solubles; a) Concentración de carbohidratos en el medio; b) Concentración de carbohidratos en el permeado; c) Concentración de proteínas en el medio; d) Concentración de proteínas en el permeado.

En la Figura 5.9 se muestra la evolución en la producción y acumulación de carbohidratos y proteínas solubles en el medio y en el flujo de permeado.

Lo más característico de la imagen, con respecto a los carbohidratos y proteínas, es la diferencia que existe entre las concentración del medio del biorreactor y del flujo de permeado, indicando que el uso de membranas de 0.1 μm son suficientes para la separación de partículas no deseadas y manteniendo un flujo permeado de buena calidad, ya sea con y sin presencia de metales pesados, ya que la concentración en el flujo de permeado fue inferior a 100 mg.L⁻¹ para carbohidratos y menos de 50 mg.L⁻¹ para proteínas.

Primeramente, se hablará sobre la acumulación y producción de carbohidratos para cada etapa analizada, posteriormente con la concentración de proteínas.

Cabe mencionar que, en todos los casos, se observa una tendencia de crecimiento en la concentración, ocasionada por el metabolismo de la comunidad microbiana y la acumulación de ésta, el incremento se relaciona con el tiempo de operación.

- Carbohidratos

La presencia de hierro tuvo un comportamiento similar que la etapa en ausencia de metales pesados; no obstante, se observa un pequeño incremento en la concentración de carbohidratos llegando a 300 mg.L⁻¹, esto pudo haber sido causado por el acoplamiento de desnitrificación heterotrófica y autotrófica aumentando la producción de biomasa; como consecuencia, en el flujo de permeado también fue la etapa con mayor concentración de carbohidratos [44].

Por otro lado, en presencia de cromo, se observó una concentración final de carbohidratos de 186 mg.L⁻¹, la cual fue superior a la concentración que se observó en presencia de níquel y en el sistema de multi-metales, las cuales fueron de 98 y 106 mg.L⁻¹, respectivamente. Esta alta concentración de carbohidratos puede deberse a la lisis celular por parte de un porcentaje de la comunidad microbiana liberando una concentración considerable de carbohidratos. *Aquino y Stuckey (2003)* describen que la presencia de compuestos tóxicos, especialmente el cromo, puede conducir a la liberación de PMS generando una acumulación de carbohidratos y proteínas principalmente [58].

Lucas et al., (2014) estudiaron el efecto que tiene el Cr (III) sobre una comunidad microbiana heterotrófica, observando un aumento en la concentración de carbohidratos y un aumento menos importante en la concentración de proteínas. Este efecto fue causado por la lisis celular de la biomasa; como consecuencia, hubo una liberación importante de PMS, indicando una escasa resistencia por parte de los microorganismos hacia este metal pesado [59].

- Proteínas

La baja concentración de proteínas solubles, en presencia de hierro, puede deberse a la acumulación de proteínas sobre la superficie de la membrana causada por la precipitación en presencia del hierro. *Fei Han et al., (2018)*

observaron que el contenido de proteínas, en proceso un proceso desnitrificante, era el principal componente en la formación de doble capa, desempeñando un papel importante para el taponamiento [57].

Por lo que se puede inferir que la alta concentración de carbohidratos y proteínas, para todas las etapas, excepto para la etapa con presencia de hierro, se debe a que la fluidización generada por la hidrodinámica del biorreactor y el flujo de entrada evita la acumulación de materia orgánica sobre la superficie de la membrana, mientras que con hierro la poca concentración de proteínas en el medio pudo ser causado por la precipitación de éstas sobre la membrana, generando así un taponamiento por parte de los productos microbianos solubles.

Es notorio observar que, en la etapa en presencia de níquel, se incrementó la concentración de proteínas, lo cual pudo haber sido causado por la misma razón que en presencia de cromo, para los carbohidratos como un mecanismo de defensa. Esto concuerda con los estudios realizados por *Li K. et al., (2016)*; *Han JC. et al., (2013)*, quienes describen que aumentó la concentración de proteínas en presencia de compuestos tóxicos, y que este aumento en la concentración de proteínas jugó un papel importante en la tolerancia en presencia de compuestos tóxicos [60], [61].

En general, la concentración de productos microbianos solubles tiende a aumentar por la adición constante de la fuente de carbono y nutrientes. Esto concuerda con lo que menciona *Xie et al., (2010)*, quienes mencionan que la concentración de PMS incrementó constantemente a medida que se alimentaba el reactor con sustratos externos [62].

Por lo que la acumulación de PMS puede deberse a dos razones. La primera, por una buena asimilación por parte de la comunidad microbiana hacia el aceptor y donador de electrones y, la segunda, por la lisis celular, aumentando así la concentración de PMS presentes en el medio.

Dicho lo anterior, la producción de PMS es inevitable debido a que son generados por el metabolismo bacteriano; no obstante, como se ha mencionado con anterioridad, son los principales componentes en el taponamiento en un sistema de membranas. Tomando esto en cuenta, se evaluó su efecto sobre el módulo de

membranas sumergidas que se utilizaron en este proyecto. Se evaluó tomando como parámetro la presión de succión.

5.4.5. Presión de succión

La presión de succión se tomó como una variable directa para indicar el taponamiento por parte de la materia orgánica sobre el módulo de membranas. En la Figura 5.10 se muestra la evolución de la presión de succión para cada etapa.

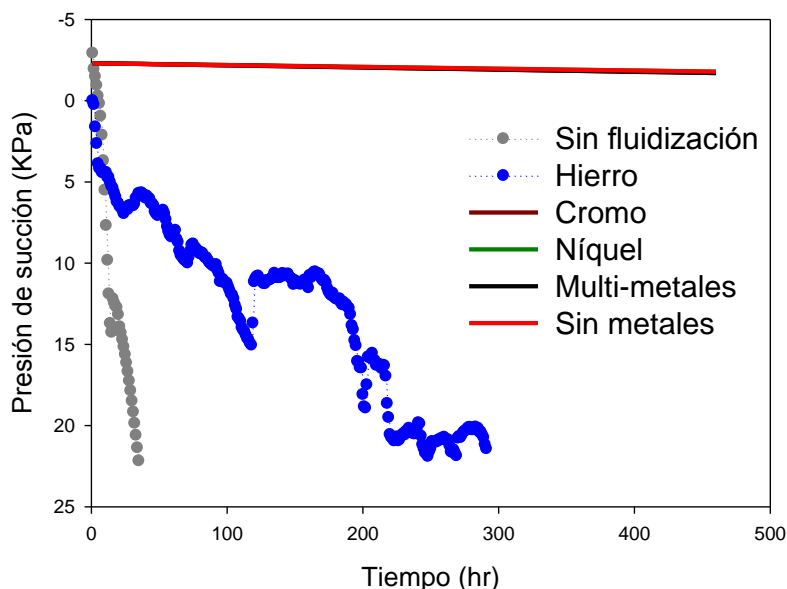


Figura 5.10 Comportamiento de la presión de succión en cada etapa de operación.

Como se observa en la Figura 5.10, la prueba en el sistema sin fluidización, la presión de succión llegó a los 20 KPa en menos de 50 horas, después de operar el biorreactor. Esto prueba que el taponamiento en un módulo de membranas es eminente si no se cuenta con algún mecanismo que evite el taponamiento [21].

Por otro lado, en la prueba en presencia de hierro, se observó un aumento de presión de succión llegando a los 20 KPa en menos de 300 horas operación. Estos resultados concuerdan con lo que se describió anteriormente. Se observó una mayor cantidad de partículas suspendidas, mayor concentración de sólidos suspendidos totales y carbohidratos, indicando un posible taponamiento por la gran cantidad de partículas; además, la poca concentración de proteínas disueltas indica una posible precipitación sobre el módulo de membranas generando el taponamiento de las mismas [57].

El taponamiento ocurrido en presencia de hierro corresponde a lo descrito por *Da-Wen et al., (2013)*, quienes realizaron un estudio para determinar el taponamiento bajo tres diferentes temperaturas. Mencionan que las proteínas fueron las principales causantes del taponamiento [56]. Lo que concuerda con la poca presencia de proteínas solubles, por lo que éstas pudieron ser las causantes del taponamiento en presencia de hierro.

Desde otro punto de vista, el repentino taponamiento en presencia de hierro pudo deberse a la bioincrustación, causado por materia inorgánica; es decir, por precipitación química de especies inorgánicas. Como ya se ha mencionado, el hierro reacciona con los productos derivados del proceso de desnitrificación, produciendo partículas con mayor tamaño, las cuales se acumularon sobre la membrana ocasionando un taponamiento en 300 horas de operación. *Meng et al., (2009)* mencionan que es posible el taponamiento por precipitación química a partir de compuestos inorgánicos [63].

En el caso de la prueba sin metales pesados, en presencia de cromo, níquel y en el sistema de multi-metales, no se observó el taponamiento en todo el tiempo de operación. Esto pudo deberse al sistema de fluidización y al esfuerzo cortante producido por el mismo flujo por la presencia de carbón granular.

El carbón granular tuvo un efecto sobre la mitigación en la acumulación de materia orgánica, tal y como lo menciona *Oliver et al., (2017)*, quienes describen que la abrasión producida por el material de soporte granular, reduce la acumulación de la materia orgánica, aumentando el tiempo de filtración por parte de la membrana antes de utilizar un tratamiento químico [53].

Siembeda et al., (2010) describieron el efecto de material granular abrasivo sobre membranas sumergidas y observaron que estos materiales reducen el taponamiento significativamente, donde la acción de limpieza fue totalmente exitosa operando las membranas por más de 600 días a un flujo de permeado constante [64].

Se han realizado estudios donde conjuntan, el material de Polifluoruro de vinilideno (PVDF) y partículas granulares, obteniendo baja acumulación de

materia orgánica tanto de PMS y SPE, aumentando la vida media del módulo de membranas [65], [66].

Así que el carbono granular, junto con el flujo ascendente, mitigaron exitosamente el taponamiento de la membrana causado por la acumulación de materia orgánica.

Sin embargo, el uso de sistemas innovadores, como el de este proyecto, donde el mecanismo controla el taponamiento de la membrana, se observaron altas eficiencias en el aumento de la vida media de la membrana.

Cabe destacar que este mecanismo se llevó a cabo en condiciones económicas, ya que no fue necesario el empleo de generadores de burbujas o elementos mecánicos, sino que sólo se utilizó el flujo de alimentación y de recirculación. Los resultados obtenidos, al evitar el taponamiento, se mencionan a continuación.

5.5. Hidrociclón

El objetivo del diseño del biorreactor fluidizado consistió en hacer pasar el agua residual en forma ascendente con una velocidad suficiente para mantener en suspensión las partículas. En cuanto el medio sube a través del lecho fluidizado, los microorganismos adheridos al material de soporte consumen el contaminante de desecho [41].

En general, la eficiencia de reducción de nitrato y evitar el taponamiento sobre la superficie de las membranas fueron logradas a partir del diseño hidrodinámico del biorreactor anaerobio de membranas con fluidización. En cuanto a la eficiencia de reducción del nitrato (aún en presencia de iones metálicos) fue originado por el sistema de fluidización y sus ventajas que antes se han mencionado en el apartado 1.6.1.1.

Cabe mencionar que la fluidización provocada por la hidrodinámica del biorreactor y el flujo de alimentación tienen que ser mayores a la velocidad mínima necesaria para fluidización, de acuerdo a lo que menciona *Rittman y McCarty (2012)* [15]. Este comportamiento se observó en el sistema; como resultado, se obtuvo una buena homogeneidad en la fluidización de las partículas en los

tres tamaños diferentes; además que la velocidad de fluidización no fue tan alta que no se observó un lavado de las partículas suspendidas.

Por otra parte, la distribución de las partículas de soporte en el biorreactor fue la siguiente: en la parte inferior se encontraban las partículas de mayor tamaño, mientras que las partículas más pequeñas se encontraban en la parte superior del biorreactor.

Otra ventaja que otorgó el diseño del biorreactor fue evitar el taponamiento de las membranas debido al sistema de fluidización. La acumulación de materia orgánica sobre la membrana fue notablemente reducida, aumentando la vida media de operación, debido a una fuerza cortante como se mencionó en los apartados 1.6.1.6 y en el 5.4.1.

Cabe mencionar que se observó una diferencia en la acumulación de biomasa entre la parte superior e inferior del módulo de membranas. En la parte superior (parte cilíndrica) se observó una mayor cantidad de biomasa acumulada sobre la superficie de la membrana, mientras que en la parte inferior (parte cónica) no se observó acumulación tal y como se muestra en la Figura 5.11.

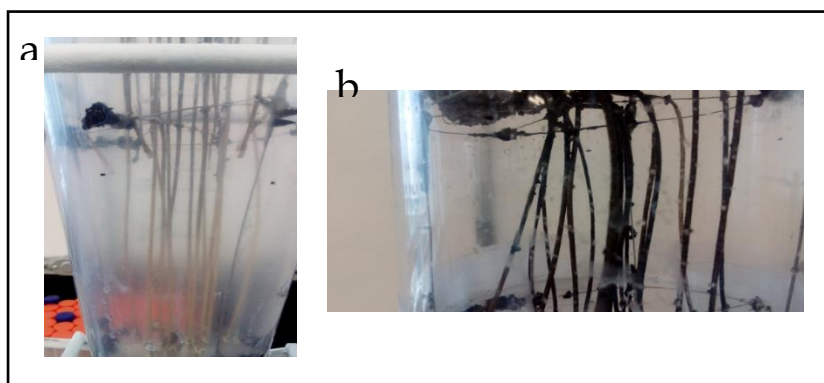


Figura 5.11 Acumulación de biomasa sobre la superficie de la membrana, a) parte inferior cónica; b) parte superior cilíndrica.

Esta diferencia es causada porque, en la parte inferior, donde se origina el movimiento rotacional, se genera un mayor esfuerzo cortante entre las partículas y el módulo de membranas. Mientras tanto, en la parte superior, el esfuerzo cortante disminuye por la disminución de la velocidad del flujo, causando la acumulación de biomasa en la membrana.

Por lo que se puede mencionar que gracias a la hidrodinámica del biorreactor es posible obtener una buena reducción de nitrato y, además, minimizar la acumulación de biomasa aumentando la vida media del módulo de membranas.

El otro objetivo del proyecto fue determinar el destino final de los metales pesados en un sistema de lecho fluidizado con membranas. Los posibles destinos de los metales pesados son en forma de precipitados o permaneciendo solubles en el medio.

5.6. Metales pesados

Se analizó el efecto que tiene la presencia de metales pesados en un proceso biológico anaerobio de fluidización con membranas, esto con la finalidad de comprender su efecto sobre el proceso y el destino final dentro del reactor.

En el siguiente apartado se analizará la concentración de los metales pesados tanto en solución como precipitados y en qué especies son las que se encuentran presentes.

La presencia de citrato y iones de metales pesados forman complejos estables, manteniendo en solución la concentración de metales; no obstante, la producción de compuestos alcalinos también reaccionan con estos iones provocando su precipitación [8].

El destino final de cada metal pesado se analizará por separado, comparándolo con el sistema multi-metal, con la finalidad de comprender cómo interactúan por separado y en conjunto.

Se realizó un balance de masa para determinar cuál es la concentración de cada metal acumulado o retenido, ya sea en la columna de precipitación o en el biorreactor.

Cabe mencionar que se observó un fenómeno en particular, en la parte de la columna de precipitación, en la cual se alimentaba con el flujo proveniente del efluente ácido y una línea de recirculación del biorreactor. Ambas líneas alimentaban la columna por la parte inferior formando un flujo ascendente. De esta forma, la salida de la columna era por la parte superior, causando que la

concentración de los metales pesados se mantuviera en la columna; es decir, que la concentración de alimentación, junto a la de recirculación, fuera retenida, generando un aumento en la concentración de salida de la columna por día de operación, tal y como se observa en las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14.

5.6.1. Hierro

Se alimentó 130 mg.L^{-1} de hierro con un flujo de 1 mL.min^{-1} por un periodo de 13 días y durante 15 días para el sistema de multi-metales obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 12.

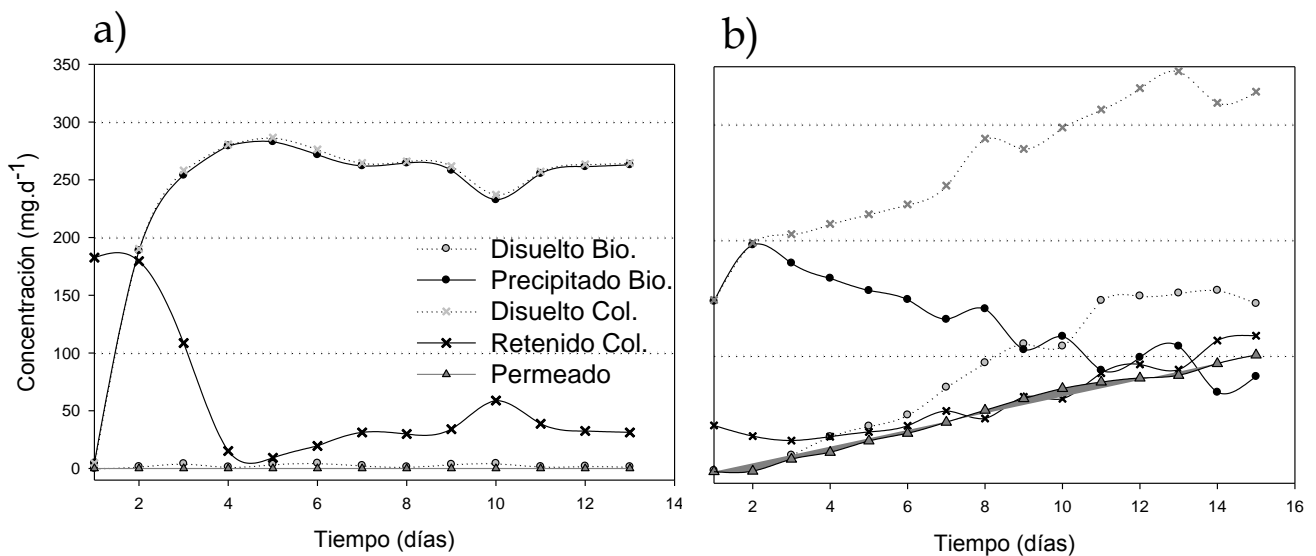


Figura 5.12 Balance de hierro; a) solo con presencia de hierro; y b) en el sistema multi-metal. Donde Bio. Corresponde al biorreactor y Col. a la columna de precipitación

El comportamiento del hierro solo y en el sistema de multi-metales cambio bastante. Una de las principales diferencias fue que en la etapa con la presencia de hierro, la concentración en el flujo de permeado fue nula, mientras que en el sistema de multi-metales se observó una salida de hierro. No sólo en el flujo de permeado se observó este comportamiento; sino también, en la concentración de hierro suspendido en el biorreactor. En ambas comparaciones, la diferencia de hierro suspendido es bastante amplia y, además, en el sistema multi-metales tiende a incrementar durante el periodo de operación. Esto fue causado por la presencia de citrato como se observó en el apartado 5.3.3. En el sistema multi-metales no se consumió el total del citrato, ocasionando que el hierro se mantuviera suspendido al formar complejos con el citrato presente.

Por otra parte, en la etapa donde sólo se alimentó hierro se observó su precipitación total en el biorreactor, causado por la síntesis de productos alcalinos propiciando su precipitación [60]. Dicho lo anterior y como se muestra en la Figura 5.12, la concentración de hierro precipitado en la parte del biorreactor es alta, esto corresponde al taponamiento del módulo de membranas en presencia de hierro, indicando una posible incrustación de materia inorgánica sobre la superficie de la membrana, obstruyendo el flujo de permeado.

Por otra parte, durante los experimentos con hierro, se observó una acumulación baja de hierro en la columna de precipitación; no obstante, en la etapa de multi-metales se observó una acumulación superior. La diferencia fue causada por la diferencia en el pH, mientras que en la etapa con sólo hierro se tenía un pH en promedio de 5.4 y en el sistema de multi-metales, 6.7; sin embargo, para ambos casos se sugiere que la cantidad de carbonatos alimentados a la columna no fueron suficientes para generar sólidos y que precipitaran en la columna de precipitación; como consecuencia, se alimentaban concentraciones de hierro hacia el biorreactor.

Así que se puede deducir que el destino final del hierro, en el caso donde se alimentó solo, es en forma de precipitado en la parte del biorreactor, ya sea en el módulo de membranas, en forma de incrustaciones, en la parte inferior o en las paredes del biorreactor y en las trampas de lodos.

Por otro lado, al contener concentraciones de citrato, el hierro permanece suspendido en el sistema y en el flujo de permeado y una pequeña cantidad de hierro precipita.

5.6.2. Cromo

Se alimentaron 85 mg.L^{-1} de hierro con un flujo de 1 mL.min^{-1} por un periodo de 12 días, en la etapa de hierro y durante 15 días para el sistema de multi-metales obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 13.

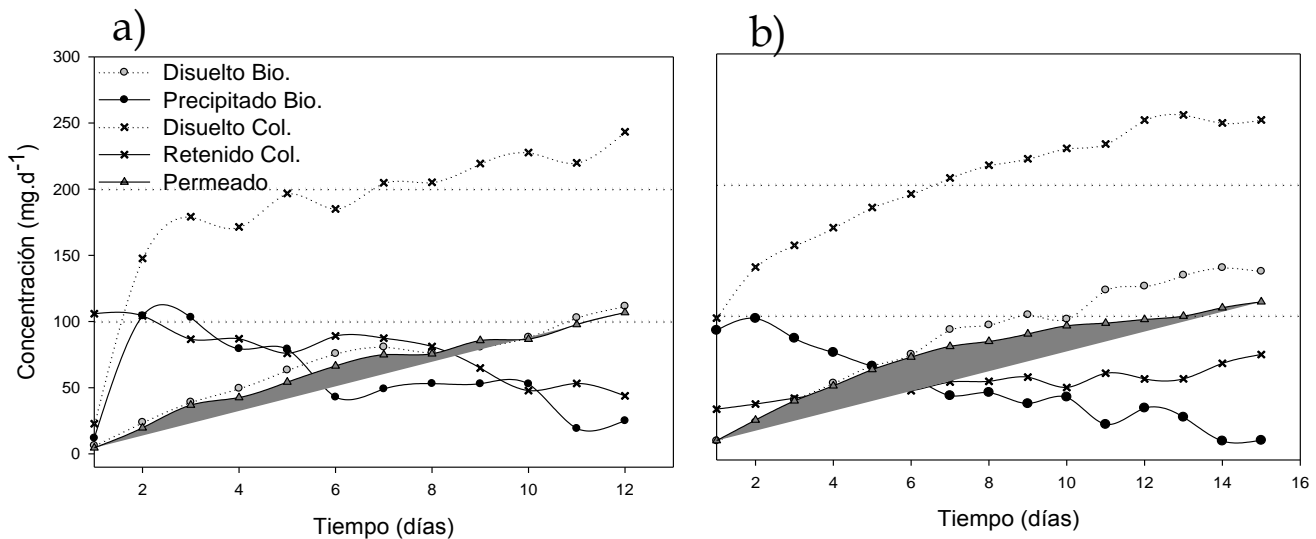


Figura 5.13 Balance de cromo, a) solo con presencia de cromo; y b) en el sistema multi-metal. Donde Bio. Corresponde al biorreactor y Col. a la columna de precipitación

Al comparar el comportamiento del cromo en ambos sistemas, se puede observar que su comportamiento es similar, tanto en la columna de precipitación como en el biorreactor. Las concentraciones del cromo suspendido son similares, al igual que el precipitado, tanto para el biorreactor como la columna de precipitación.

En ambos casos, la concentración de cromo en el flujo de permeado tiende a incrementar constantemente, lo cual pudo haber sido debido a que el ion de cromo es más pequeño que el tamaño del poro en la membrana; además, es un indicador de que la presencia de citrato mantiene suspendido al cromo en forma de complejos estables.

Dicho lo anterior, corresponde discutir sobre las eficiencias en la reducción de nitrato en presencia de cromo. Esta eficiencia disminuyó, generando residuos de citrato por todo el sistema del biorreactor y, como consecuencia, se observó una concentración suspendida de cromo. Lo mismo pasó en el sistema multi-metales, donde se presentaron residuos de citrato.

Otra característica importante, al administrar el cromo al sistema de desnitrificación, es que se observó poca precipitación del cromo en ambos sistemas, lo que indica que es necesario una mayor producción de productos alcalinos para poder contrarrestar la presencia de citrato [8].

Se observa una mayor cantidad de cromo en la columna; sin embargo, la poca precipitación del cromo se debe a la baja concentración de productos de alcalinidad y a un bajo pH en la columna (5.86), mientras que en el biorreactor es causado por la presencia de citrato [8]. En general, en un sistema como éste, el cromo causa inhibición hacia las comunidades bacterianas, ocasionando la presencia de citrato no consumido y formando complejos estables con el cromo evitando su precipitación.

Por otro lado la baja precipitación es por la formación de complejos, los cuales son difíciles de disociar, tal como lo menciona Wang et al., (2016), describe que aún en medios alcalinos principalmente el complejo cromo (III)-carboxilo no precipita [67].

5.6.3. Níquel

Por último, el níquel fue el último metal pesado que se analizó en este proyecto, el cual no tuvo ningún efecto en la eficiencia en la reducción de nitrato.

Se alimentaron 30 mg.L^{-1} de hierro con un flujo de 1 mL.min^{-1} por un periodo de 12 días en la etapa en la que sólo se alimentó níquel y durante 15 días para el sistema multi-metales, obteniendo los resultados que se muestran en la Figura

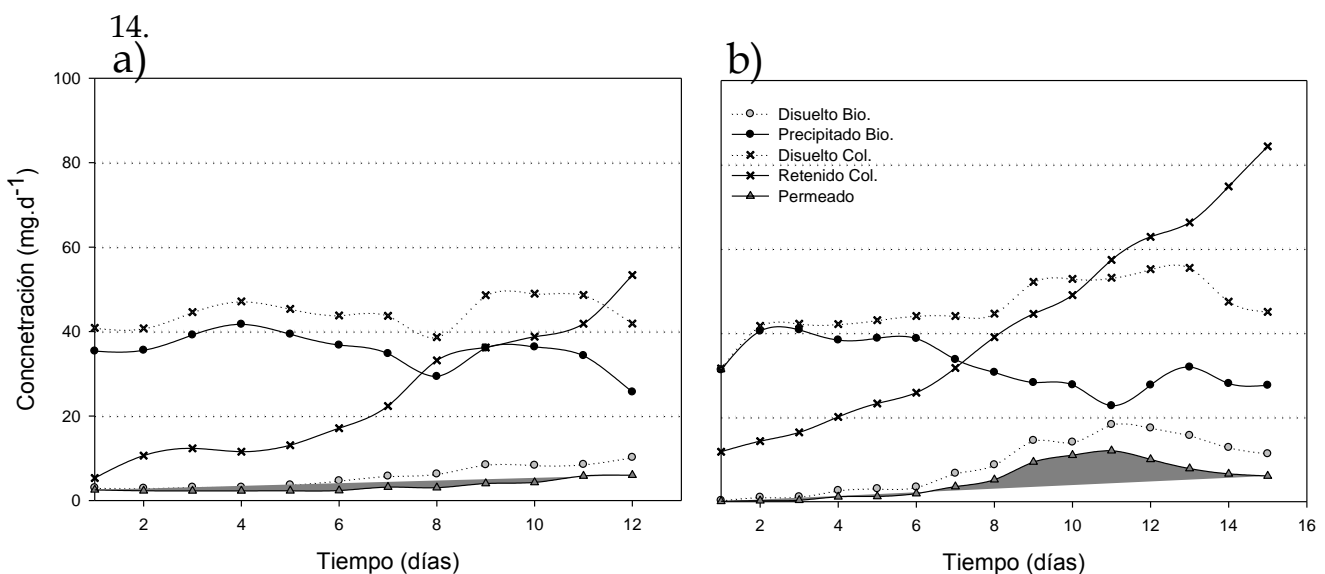


Figura 5.14 Balance de níquel, a) solo con presencia de níquel; y b) en el sistema multi-metal. Donde Bio. Corresponde al biorreactor y Col. a la columna de precipitación

La concentración de níquel en el flujo de permeado es similar a la concentración suspendida que tiene el biorreactor en ambos casos, lo cual indica que los iones de níquel no son retenidos y son capaces de pasar a través del poro de la membrana por su menor tamaño.

Por otro lado, se observó una pequeña concentración de níquel suspendido en el biorreactor, lo cual se debe a dos cosas: la primera es por la precipitación de níquel por parte de la producción de PMS, ya que se ha mencionado que el níquel precipita en presencia de estos compuestos; este comportamiento es similar en ambas etapas.

Y la segunda razón es que la cantidad de níquel que ingresó al biorreactor fue recirculada hacia la columna de precipitación, donde se observó la mayor acumulación de este elemento.

Esta acumulación en la columna de precipitación tiende a aumentar en ambos casos. A diferencia del hierro y cromo, la adición de níquel es menor por lo que se necesita una menor concentración de carbonatos presentes en la columna para lograr precipitarlo. Esto concuerda con el pH que tenía la columna, el cual era de 7.6, indicando una alcalinidad más alta ocasionado por los productos alcalinos.

Por otro lado, la concentración de níquel suspendido se mantiene constante en ambos casos; sin embargo, en el sistema multi-metales, la concentración es más alta causada por la presencia de citrato.

Por lo que el destino final de los iones de níquel probablemente fue su precipitación en presencia de productos alcalinos, como carbonatos, oxihidróxidos y productos de metabolismo como PMS. Se espera que otra porción del níquel se mantenga suspendida por la presencia del citrato.

Cabe mencionar que en presencia de metales pesados, como hierro, cromo y níquel por separados, solamente el cromo logra mantenerse en el flujo de permeado, mientras que en un sistema multi-metales, el hierro y cromo logran pasar el módulo de membranas. En ambos casos el responsable de que estén presentes es por la concentración de citrato.

Existe una diferencia en la estabilidad de complejos. Esta diferencia es causada por diferentes factores como estructura, propiedades y reactividad del ion metálico [30]. En este caso la diferencia fue causada por las propiedades de cada ion metálico, el cromo en particular presenta una descomplejación extremadamente lenta con complejos orgánicos debido a la inercia cinética, es decir tiene poca tendencia a reaccionar químicamente con otras moléculas (estabilidad molecular) [32].

Por otro lado, es necesario mencionar la concentración de metales pesados que se acumuló en el material de soporte; se tomaron muestras del material de soporte en la parte cónica y cilíndrica del biorreactor, los resultados se muestran en la Figura 5.15.

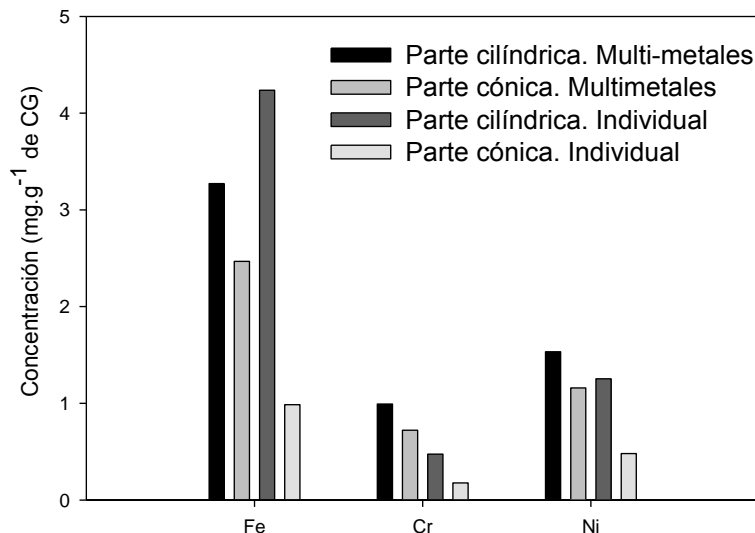


Figura 5.15 Concentración de metales pesados en el material de soporte

Se observa que las partículas que se encuentran en la parte cilíndrica del biorreactor contienen una mayor concentración de metales pesados esto es causado porque en la parte cilíndrica del biorreactor no reciben el mismo esfuerzo cortante como las partículas ubicadas en la parte cónica.

Como se puede observar en la Figura 5.15 el hierro fue el metal que más se acumuló en el material de soporte en comparación del cromo y níquel tanto individualmente como en el sistema multi-metal. Esto se debe por que la concentración de hierro que se alimentó al biorreactor fue superior en comparación al cromo y níquel.

La precipitación de los metales pesados en el material de soporte es causado por la reacción química con hidróxidos, formando compuestos con los metales pesados (hidróxidos metálicos), esta precipitación superficial es dependiente de un pH alto[68].

5.6.4. Precipitados

Se estudió qué especies son la que se precipitan en presencia de productos alcalinos derivados del proceso desnitrificante. Estos precipitados se estudiaron en el columna de precipitación y en el biorreactor, los resultados se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla. 5.5 Especies formadas al reaccionar metales pesados (hierro, cromo, níquel) con carbonatos y oxo (hidróxidos) en un biorreactor de fluidización.

	Especies	
	Columna	Biorreactor
Hierro	Fe ₂ O ₃ ; FeCO ₃	Fe ₂ O ₃ ; FeCO ₃
Cromo	CrO ₃ ; CrO ₂	CrO ₃ ; CrO ₂
Níquel	NiCO ₃	NiCO ₃
Multi-metales	Fe ₂ O ₃ ; FeCO ₃ ; Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ ; FeCO ₃ ; Fe ₃ O ₄
	CrO ₃ ; CrO ₂ ; NiCO ₃	CrO ₃ ; CrO ₂ ; NiCO ₃

Las especies que se mencionan en la Tabla 5.5 son la que se encontraron al final de la operación para cada etapa. En los cuatro casos, se observaron las mismas especies, tanto en la columna como en el biorreactor, indicando una reacción entre los productos generados por la desnitrificación y los iones de metales pesados. Sin embargo, como se mencionó en el apartado 5.3.3, la concentración de éstos fue menor en la parte de la columna de precipitación que en el biorreactor, causado por la poca presencia de productos de alcalinidad.

Estas especies corresponden a la que menciona *Ramírez et al., (2018)*, quienes observaron que el hierro precipitó completamente en forma de hematita (Fe₂O₃) a un pH de 6. Por otro lado, en presencia de níquel, se observó la precipitación de bicarbonato de níquel (NiHCO₃⁺). Conforme aumentaba más el pH, la

concentración de otras especies aumentaba, como el carbonato de níquel (NiCO_3). En la adición de cromo, se presentó algo similar, se encontraron precipitados de óxido de cromo (Cr_2O_3). Cabe mencionar que estos precipitados se presentaron con etanol como donar de electrones. Mientras tanto, en el sistema multi-metales se observaron los siguientes precipitados: cromita (FeCr_2O_4) que contiene Cr (III) y Fe (II); Cromo (Cr) y óxido de cromo (Cr_2O_3) [8].

Las especies de cromo encontradas corresponden a lo que describe *Eleni y Petros (2012)*; mencionan que estas especies se encuentran a un pH superior de 6, lo que corresponde a las características del medio y a los precipitados encontrados en este estudio [46].

6. Conclusiones

Se concluye que el AFMBR es capaz de llevar a cabo la desnitrificación con altas eficiencias, con alta reducción de nitrato y sin acumulación de intermediarios en la etapa operado sin metales pesados.

El hierro estimuló la comunidad microbiana por el acoplamiento de desnitrificación heterotrófica y autotrófica, observándose este comportamiento en la etapa por separado y en el sistema multi-metales.

Mientras que el cromo inhibió el proceso global, en ambos casos, debido a su alta toxicidad, ocasionando la acumulación de citrato por una caída en la eficiencia de consumo de éste por parte de la comunidad microbiana.

La presencia de níquel no tuvo algún efecto sobre la eficiencia en la reducción de nitrato, es decir no causó un efecto negativo en la comunidad microbiana.

En presencia de hierro, se observó un taponamiento en 300 horas, esto pudo deberse por la incrustación de materia inorgánica sobre la superficie y poros de la membrana, obstruyendo el paso del flujo de permeado.

El cromo y el níquel no tuvieron efecto significativo en el taponamiento, ya que se observó que la presión de succión se mantuvo constante durante el tiempo de operación del biorreactor.

Por otro lado, se puede concluir que la hidrodinámica del biorreactor evitó el taponamiento, cabe mencionar que fue más efectivo en la parte inferior del biorreactor en (forma cónica) que en la parte superior (forma cilíndrica). Se observó una mayor concentración de materia orgánica acumulada sobre la membrana a causa en la diferencia del esfuerzo cortante.

El destino final de los metales pesados fue el siguiente: los tres metales por separado precipitaron en la columna de precipitación, en el material de empaque y en biorreactor. Particularmente, el cromo presentó menor precipitación.

Cabe mencionar que el hierro se incrustó en el módulo de membranas originando un taponamiento. Por otro lado, se observó mayor precipitación en el biorreactor

que en la columna a causa de la poca concentración de compuestos alcalinos. Finalmente, en el sistema multi-metales, el hierro y cromo se mantuvieron suspendidos por la presencia de citrato, mientras que el níquel precipitó.

Se logró una neutralización por medio de la síntesis de productos alcalinos hacia el efluente ácido que fue alimentado al proceso de desnitrificación, por lo cual se puede concluir que sin la adición de compuestos externos, como NaOH, es posible tener un pH óptimo para el proceso de desnitrificación.

7. Perspectivas

Se pueden realizar diversos estudios para mejorar el desempeño del AFMBR:

- Rediseñar la ubicación del módulo de membranas dentro del biorreactor para optimizar el permeado obtenido.
- Ajustar los flujos hidrodinámicos de la columna de precipitación con el objetivo de originar una reacción entre los subproductos derivados del proceso de desnitrificación y los metales pesados ocasionando su precipitación total y, al mismo tiempo, la neutralización del efluente tratado.
- Desarrollar un estudio enfocado principalmente al comportamiento del material de soporte, para comprender la interacción que existe entre los metales pesados y los grupos funcionales en la superficie del carbono granular.
- Estudiar el comportamiento del biorreactor en otros procesos anaerobios en presencia de compuestos inhibitorios, con la finalidad de evaluar la eficiencia del biorreactor en diversas condiciones de operación.
- Finalmente, rediseñar el flujo de recirculación para que utilice una menor fuerza de flujo ascendente y sea fácil de implantar a nivel industrial.

8. Referencias

- [1] M. Shrimali y K. P. Singh, "New methods of nitrate removal from water", *Environ. Pollut.*, vol. 112, núm. 3, pp. 351-359, 2001.
- [2] Cervantes, Francisco, Pérez, Jaime, y Gómez, Jorge, "Avances en la eliminación biológica del nitrógeno de las aguas residuales", *Rev. Latinoam. Microbiología*, vol. 42, pp. 73-82, 2000.
- [3] Y. Fernández-Nava, E. Marañón, J. Soons, y L. Castrillón, "Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations", *Bioresour. Technol.*, vol. 99, núm. 17, pp. 7976-7981, nov. 2008.
- [4] C. Frías y O. Pérez, "Recuperación de ácidos y metales en baños agotados del decapado de aceros inoxidable", *Rev. Metal.*, vol. 34, núm. Extra, pp. 427-431, 1998.
- [5] H. O. Tugaoen, S. Garcia-Segura, K. Hristovski, y P. Westerhoff, "Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology", *Sci. Total Environ.*, vol. 599-600, pp. 1524-1551, dic. 2017.
- [6] Y. García-Martínez *et al.*, "Nitrate removal in an innovative up-flow stirred packed-bed bioreactor", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 121, pp. 57-64, nov. 2017.
- [7] Francisco J. Cervantes, *Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution*. United Kingdom: IWA Publishing, 2009.
- [8] J. E. Ramírez, J. R. Rangel-Mendez, C. Limberger Lopes, S. D. Gomes, G. Buitrón, y F. J. Cervantes, "Denitrification of metallurgic wastewater: mechanisms of inhibition by Fe, Cr and Ni", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 93, núm. 2, pp. 440-449, 2018.
- [9] K. Kiskira, S. Papirio, C. Fourdrin, E. D. van Hullebusch, y G. Esposito, "Effect of Cu, Ni and Zn on Fe(II)-driven autotrophic denitrification", *J. Environ. Manage.*, vol. 218, pp. 209-219, jul. 2018.
- [10] Y. Liu, R. Jin, G. Liu, T. Tian, y J. Zhou, "Effects of hexavalent chromium on performance, extracellular polymeric substances and microbial community structure of anaerobic activated sludge in a sequencing batch reactor", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 92, núm. 10, pp. 2719-2730, 2017.
- [11] X. Zheng, D. Lu, M. Wang, W. Chen, G. Zhou, y Y. Zhang, "Effect of Chromium (VI) on the Multiple Nitrogen Removal pathways and Microbial Community of Aerobic Granular Sludge", *Environ. Technol.*, núm. just-accepted, pp. 1-49, 2017.
- [12] A. Spain, "Reviews in Undergraduate Research-Issue 2".

- [13] S. Papirio, A. Ylinen, G. Zou, M. Peltola, G. Esposito, y J. A. Puhakka, "Fluidized-bed denitrification for mine waters. Part I: low pH and temperature operation", *Biodegradation*, vol. 25, núm. 3, pp. 425–435, 2014.
- [14] G. Zou, S. Papirio, E. D. van Hullebusch, y J. A. Puhakka, "Fluidized-bed denitrification of mining water tolerates high nickel concentrations", *Bioresour. Technol.*, vol. 179, pp. 284–290, mar. 2015.
- [15] B. E. Rittmann y P. L. McCarty, *Environmental biotechnology: principles and applications*. Tata McGraw-Hill Education, 2012.
- [16] A. Eldyasti, G. Nakhla, y J. Zhu, "Influence of biofilm thickness on nitrous oxide (N₂O) emissions from denitrifying fluidized bed bioreactors (DFBBRs)", *J. Biotechnol.*, vol. 192, pp. 281–290, dic. 2014.
- [17] Manahan, Stanley E., *Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, 2000.
- [18] Y. Shi, G. Wells, y E. Morgenroth, "Microbial activity balance in size fractionated suspended growth biomass from full-scale sidestream combined nitrification-anammox reactors", *Bioresour. Technol.*, vol. 218, pp. 38–45, oct. 2016.
- [19] F. Fan, H. Zhou, y H. Husain, "Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes", *Water Res.*, vol. 40, núm. 2, pp. 205–212, ene. 2006.
- [20] J. Wang, B. Wu, Y. Liu, A. G. Fane, y J. W. Chew, "Monitoring local membrane fouling mitigation by fluidized GAC in lab-scale and pilot-scale AnFMBRs", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 199, pp. 331–345, jun. 2018.
- [21] J. C. Crittenden y Montgomery Watson Harza (Firm), Eds., *MWH's water treatment: principles and design*, 3rd ed. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, 2012.
- [22] A. I. Zouboulis, P. K. Gkotsis, D. X. Zamboulis, y M. G. Mitrakas, "Application of powdered activated carbon (PAC) for membrane fouling control in a pilot-scale MBR system", *Water Sci. Technol.*, vol. 75, núm. 10, pp. 2350–2357, may 2017.
- [23] A. Sweity *et al.*, "Relation between EPS adherence, viscoelastic properties, and MBR operation: Biofouling study with QCM-D", *Water Res.*, vol. 45, núm. 19, pp. 6430–6440, dic. 2011.
- [24] A. Cahyadi, A. G. Fane, y J. W. Chew, "Correlating the hydrodynamics of fluidized media with the extent of membrane fouling mitigation: Effect of bidisperse GAC mixtures", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 192, pp. 309–321, feb. 2018.
- [25] J. Wang, B. Wu, S. Yang, Y. Liu, A. G. Fane, y J. W. Chew, "Characterizing the scouring efficiency of Granular Activated Carbon (GAC) particles in membrane

- fouling mitigation via wavelet decomposition of accelerometer signals”, *J. Membr. Sci.*, vol. 498, pp. 105–115, ene. 2016.
- [26] A. Cahyadi, S. Yang, y J. W. Chew, “CFD study on the hydrodynamics of fluidized granular activated carbon in AnFMBR applications”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 178, pp. 75–89, may 2017.
- [27] A. Mielcarek *et al.*, “Citric acid application for denitrification process support in biofilm reactor”, *Chemosphere*, vol. 171, pp. 512–519, mar. 2017.
- [28] I. Kłodowska, J. Rodziejewicz, y W. Janczukowicz, “Effect of Electrical Current Density and Type and Dose of the External Source of Carbon on the Quantitative and Qualitative Characteristics of Sludge Formed During Wastewater Treatment in the Sequencing Batch Biofilm Reactors”, *J. Ecol. Eng.*, vol. 19, núm. 4, pp. 143–152, jul. 2018.
- [29] K. W. Szewczyk, *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2005.
- [30] P. L. Brezonik y W. A. Arnold, *Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems*. New York: Oxford University Press, 2011.
- [31] Y. S. Won, S. S. Park, J. Lee, J.-Y. Kim, y S.-J. Lee, “The pH effect on black spots in surface finish: Electroless nickel immersion gold”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, núm. 1, pp. 56–61, oct. 2010.
- [32] Y. Ye *et al.*, “Efficient removal of Cr(III)-organic complexes from water using UV/Fe(III) system: Negligible Cr(VI) accumulation and mechanism”, *Water Res.*, vol. 126, pp. 172–178, dic. 2017.
- [33] APHA, AWWA, y WEF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th edn. Washington, DC, USA: American Public Health Association, 1998.
- [34] David M. Himmelblau, *Balances de Materia y Energía*, Cuarta edición. Texas: Prentice-Hall Hispanoamericana, 1988.
- [35] Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P.A., y Smith, Fred, “Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances.”, *Anal Chem*, vol. 28, p. 350–356., 1956.
- [36] D. Hira, N. Aiko, Y. Yabuki, y T. Fujii, “Impact of aerobic acclimation on the nitrification performance and microbial community of landfill leachate sludge”, *J. Environ. Manage.*, vol. 209, pp. 188–194, mar. 2018.

- [37] P. González-García, "Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 1393–1414, feb. 2018.
- [38] X. Li, X. Liu, C. Qi, y C. Lin, "Activation of periodate by granular activated carbon for acid orange 7 decolorization", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 68, pp. 211–217, nov. 2016.
- [39] Y. García-Martínez *et al.*, "Nitrate removal in an innovative up-flow stirred packed-bed bioreactor", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 121, pp. 57–64, nov. 2017.
- [40] S. Ishizaki, R. Sugiyama, y S. Okabe, "Membrane fouling induced by AHL-mediated soluble microbial product (SMP) formation by fouling-causing bacteria co-cultured with fouling-enhancing bacteria", *Sci. Rep.*, vol. 7, núm. 1, dic. 2017.
- [41] S. Burghate y N. Ingole, "Bio-removal of nitrate from wastewater by FBBR", *Int. J. Environ. Waste Manag.*, vol. 19, núm. 4, p. 281, 2017.
- [42] P. Rungkitwatananukul, C. Puprasert, S. Nomai, T. Chintateerachai, y W. Pungrasmi, "A Novel Configuration Fluidized Bed Reactor for Nitrate Reduction and Low Strength Anaerobic Wastewater Treatment", *Eng. J.*, vol. 22, núm. 2, pp. 1–12, mar. 2018.
- [43] G. Zou, S. Papirio, A.-M. Lakaniemi, S. H. Ahoranta, y J. A. Puhakka, "High rate autotrophic denitrification in fluidized-bed biofilm reactors", *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 1287–1294, ene. 2016.
- [44] J. L. Nielsen y P. H. Nielsen, "Microbial Nitrate-Dependent Oxidation of Ferrous Iron in Activated Sludge", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, núm. 22, pp. 3556–3561, nov. 1998.
- [45] F. Cervantes, O. Monroy, y J. Gomez, "Accumulation of intermediates in a denitrifying process at different copper and high nitrate concentrations", *Biotechnol. Lett.*, vol. 20, núm. 10, pp. 959–961, 1998.
- [46] E. Vaiopoulou y P. Gikas, "Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review", *Water Res.*, vol. 46, núm. 3, pp. 549–570, mar. 2012.
- [47] M. H. Zandvoort, E. D. van Hullebusch, F. G. Feroso, y P. N. L. Lens, "Trace Metals in Anaerobic Granular Sludge Reactors: Bioavailability and Dosing Strategies", *Eng. Life Sci.*, vol. 6, núm. 3, pp. 293–301, jun. 2006.
- [48] F. Di Capua, I. Milone, A.-M. Lakaniemi, E. D. van Hullebusch, P. N. L. Lens, y G. Esposito, "Effects of different nickel species on autotrophic denitrification driven by

- thiosulfate in batch tests and a fluidized-bed reactor”, *Bioresour. Technol.*, vol. 238, pp. 534–541, ago. 2017.
- [49]Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M.-L., y Puhakka, J.A., “Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater”, *Water Res.*, vol. 37, pp. 255–261, 2003.
- [50]Wang, Xinya, Xiao, Changfa, Liu, Hailiang, Huang, Qinglin, y Fu, Hao, “Fabrication and properties of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, may 2018.
- [51]K.-H. Choo y C.-H. Lee, “Effect of anaerobic digestion broth composition on membrane permeability”, *Water Sci. Technol.*, vol. 34, núm. 9, pp. 173–179, 1996.
- [52]L. Chen, Y. Tian, C. Cao, J. Zhang, y Z. Li, “Interaction energy evaluation of soluble microbial products (SMP) on different membrane surfaces: Role of the reconstructed membrane topology”, *Water Res.*, vol. 46, núm. 8, pp. 2693–2704, may 2012.
- [53]O. T. Iorhemen, R. A. Hamza, y J. H. Tay, “Membrane fouling control in membrane bioreactors (MBRs) using granular materials”, *Bioresour. Technol.*, vol. 240, pp. 9–24, sep. 2017.
- [54]C. Pertile, M. Zanini, C. Baldasso, M. Z. Andrade, y I. C. Tessaro, “Evaluation of membrane microfiltration fouling in landfill leachate treatment”, *Matér. Rio Jan.*, vol. 23, núm. 1, mar. 2018.
- [55]S. Tang, Z. Zhang, y X. Zhang, “New insight into the effect of mixed liquor properties changed by pre-ozonation on ceramic UF membrane fouling in wastewater treatment”, *Chem. Eng. J.*, vol. 314, pp. 670–680, abr. 2017.
- [56]D.-W. Gao, Z.-D. Wen, B. Li, y H. Liang, “Membrane fouling related to microbial community and extracellular polymeric substances at different temperatures”, *Bioresour. Technol.*, vol. 143, pp. 172–177, sep. 2013.
- [57]F. Han *et al.*, “Performance, microbial community and fluorescent characteristic of microbial products in a solid-phase denitrification biofilm reactor for WWTP effluent treatment”, *J. Environ. Manage.*, vol. 227, pp. 375–385, dic. 2018.
- [58]S. F. Aquino y D. C. Stuckey, “Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds”, *Water Res.*, vol. 38, núm. 2, pp. 255–266, ene. 2004.
- [59]I. M. Young, “Throwing like a girl and other essays in feminist philosophy and social theory”, 1990.

- [60] K. Li, D. Wei, T. Yan, B. Du, y Q. Wei, "Responses of soluble microbial products and extracellular polymeric substances to the presence of toxic 2,6-dichlorophenol in aerobic granular sludge system", *J. Environ. Manage.*, vol. 183, pp. 594–600, dic. 2016.
- [61] J. Han *et al.*, "The effect of continuous Zn (II) exposure on the organic degradation capability and soluble microbial products (SMP) of activated sludge", *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 489–494, ene. 2013.
- [62] W.-M. Xie *et al.*, "Formation of soluble microbial products by activated sludge under anoxic conditions", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 87, núm. 1, pp. 373–382, jun. 2010.
- [63] F. Meng, S.-R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.-S. Shin, y F. Yang, "Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material", *Water Res.*, vol. 43, núm. 6, pp. 1489–1512, abr. 2009.
- [64] B. Siembida, P. Cornel, S. Krause, y B. Zimmermann, "Effect of mechanical cleaning with granular material on the permeability of submerged membranes in the MBR process", *Water Res.*, vol. 44, núm. 14, pp. 4037–4046, jul. 2010.
- [65] Z. Ying y G. Ping, "Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 52, núm. 1, pp. 154–160, nov. 2006.
- [66] M. Remy, P. van der Marel, A. Zwijnenburg, W. Rulkens, y H. Temmink, "Low dose powdered activated carbon addition at high sludge retention times to reduce fouling in membrane bioreactors", *Water Res.*, vol. 43, núm. 2, pp. 345–350, feb. 2009.
- [67] D. Wang *et al.*, "Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization", *J. Hazard. Mater.*, vol. 316, pp. 169–177, oct. 2016.
- [68] D. S. Malik, C. K. Jain, y A. K. Yadav, "Heavy Metal Removal by Fixed-Bed Column - A Review", *ChemBioEng Rev.*, vol. 5, núm. 3, pp. 173–179, jun. 2018.