



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Adaptación de Consorcio Bacteriano Anaerobio para el
Tratamiento de Efluentes de la Industria Papelera.**

TESIS

que para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta la

Biol. Rubí Guevara Sánchez

Director de Tesis:

**Doctor en Ciencias y Tecnología Ambiental
*José Apolinar Cortés***

Morelia, Michoacán, Abril del 2015

RESUMEN

Las aguas residuales provenientes de la industria papelera son importantes en cuanto a las grandes cantidades generadas y particularmente por la toxicidad que presentan. En el presente trabajo se realizó la adaptación de un consorcio bacteriano de tipo anaerobio para el tratamiento de vertidos de la industria papelera, utilizando inóculo proveniente de un reactor UASB que trata aguas residuales de la industria cárnica y muestras de agua residual de una papelera. La experimentación fue seguida en 4 reactores de 7 L de capacidad, monitoreando variables de control como pH de 7.5 y temperatura de 35°C y analizando variables de respuesta como el aumento o decremento del consorcio microbiano (SSV), la remoción de DQO (demanda química de oxígeno) y la producción de biogás. La adaptación de los microorganismos se llevó a cabo estableciendo cinco etapas, en las cuales la alimentación se llevó a cabo por lotes; es decir, combinando agua residual del rastro y agua residual de papelera en diferentes proporciones para cada etapa, así como la adición de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como fuente de nitrógeno y proporcionando para la degradación, tiempos de retención hidráulico que variaron de 4 a 9 días por periodos de hasta 4 semanas dependiendo de la respuesta de los microorganismos. Los resultados obtenidos indican la adaptación del consorcio microbiano a una alimentación basada en su totalidad por agua residual de papelera, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La eficiencia de remoción de DQO se dio entre 65 y 70% para un tiempo de residencia hidráulico de 4 días y una producción de biogás de 0.076L a 0.1L biogás/g DQO_{removida}.

Palabras clave: *Adaptación, Agua residual de papelera, consorcio microbiano.*

ABSTRACT

The wastewaters from the paper industry are important for the toxicity and the big amount of water that it used. On the present study the adaptation of a bacterial consortium of anaerobic type for the treatment of effluents from the paper mill was performed, using inoculum from a UASB reactor treating wastewater from the meat industry and wastewater samples from a paper industry. Experimentation was performed in 4 reactors 7 L capacity, were monitored control parameters as pH 7.5 and temperature 35 °C, analyzing response variables such as the increase or decrease of microbial consortium (SSV), the removal of COD (chemical oxygen demand) and biogas production. The adaptation of microorganisms took place establishing five stages, in which feeding was carried out batch wise; were mixed slaughterhouse wastewater and wastewater from paper mill in different proportions for each stage, and adding $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ as nitrogen source, and providing for degradation, hydraulic retention times between from 4 to 9 days in periods until 4 weeks depending on the response of the microorganisms. The results indicate microbial consortium adaptation to a diet based completely in wastewater from paper mill, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The COD removal efficiency was between 65 and 70% for a hydraulic residence time of 4 days and a production of biogas 0.076L to 0.1L biogas / g $\text{COD}_{\text{removal}}$.

Key words: adaptation, wastewater from paper mill, bacterial consortium

AGRADECIMIENTOS

A familia, amigos y compañeros, por el apoyo, cariño y ayuda.

A la mesa sinodal por sus aportaciones y consejos durante la realización del
trabajo

Asesor de trabajo: Dr. José Apolinar Cortés

Revisores de trabajo: Dr. Julio Cesar Orantes Ávalos

Dr. J. Jesús Pacheco Ibarra

Dr. Marco Antonio Martínez Cinco

Dra. Maricela Villicaña Méndez

A la UMSNH y Grupo Papelero Scribe S.A. de C.V. por las facilidades otorgadas
en sus instalaciones para el desarrollo de esta tesis.

A CONACYT y a la CIC de la UMSNH por el apoyo económico otorgado.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO
DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

ÍNDICE

RESUMEN	¡Error! Marcador no definido.
ABSTRAT	¡Error! Marcador no definido.
AGRADECIMIENTOS.....	iii
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. GENERALIDADES.....	2
1.2. ANTECEDENTES	2
1.3. ESTADO DEL ARTE DEL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA.....	3
1.4. ESTADO DEL ARTE DE LA ADAPTACIÓN DE MICROORGANISMOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	4
1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	6
1.6. JUSTIFICACIÓN.....	7
1.7. HIPÓTESIS.....	7
1.8. OBJETIVO GENERAL.....	7
1.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.....	9
2.1. AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA PAPELERA	10
2.2. PROCESO PRODUCTIVO DE CELULOSA.....	10
2.2.1 Proceso Kraft.....	11
2.3. METABOLISMO ANAEROBIO	12
2.3.1. Etapas del metabolismo anaerobio.....	13
2.4. MICROBIOLOGIA DEL METABOLISMO ANAEROBIO	14
2.4.1. Bacterias hidrolíticas	15
2.4.2. Bacterias acidogénicas y acetogénicas.....	15
2.4.3. Bacterias metanogénicas	15
2.4.4. Agrupaciones de bacterias anaerobias (Biogránulos).....	16
2.5. INHIBICIÓN DEL METABOLISMO ANAEROBIO.....	16

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

2.6. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL METABOLISMO ANAEROBIO	17
2.6.1. Temperatura.....	17
2.6.2. Potencial Hidrógeno (pH)	18
2.6.3. Relación alfa (α)	18
2.6.4. Alcalinidad	19
2.6.5. Ácidos grasos volátiles (AGV's).....	19
2.6.6. Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	20
2.6.7. Nutrientes	20
2.6.8. Sólidos	20
2.6.9. Relación alimento/microorganismo (F/M).....	21
2.6.10. Biogás	22
CAPÍTULO III METODOLOGÍA	23
3.1. DISEÑO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.....	24
3.1.1. Reactores anaerobios.....	24
3.1.2. Sistema de medición de Biogás.....	25
3.1.3. Temperatura.....	25
3.2. PLAN EXPERIMENTAL	26
3.2.1. Alimentación por lotes de los reactores	26
3.2.2. Inóculo y sustrato	27
3.2.3. Fuente de Nitrógeno	27
3.3. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CONTROL Y RESPUESTA EN LOS REACTORES.....	29
3.3.1. Caracterización del influente y efluente de los reactores.....	29
3.3.2. Caracterización del lodo microbiológico	29
CAPÍTULO IV PRUEBAS PRELIMINARES	31
4.1 CONFIGURACIÓN DE LOS PRIMEROS REACTORES	32
4.2 REDISEÑO DE LOS REACTORES.....	36
CAPÍTULO V ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
5.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS LODOS MICROBIOLÓGICOS EN LOS REACTORES	39
5.2. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL AGUA RESIDUAL	40

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

5.3. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DE LOS REACTORES	41
5.3.1 Temperatura.....	41
5.3.2. pH	42
5.3.3. Alcalinidad	45
5.3.4. Relación α	47
5.3.5. Conductividad.....	48
5.4. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE RESPUESTA EN LOS REACTORES	50
5.4.1. Remoción de la DQO	50
5.4.2 Comportamiento de los sólidos suspendidos en los reactores.....	54
5.4.3. Relación alimento/microorganismo (F/M).....	57
5.4.4. Producción de biogás en los reactores.....	57
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES.....	63
6. Conclusiones.....	64
RECOMENDACIONES	65
BIBLIOGRAFÍA.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso kraft.....	12
Figura 2. Diagrama de metabolismo anaerobio.....	14
Figura 3. Diseño y construcción de los reactores.....	24
Figura 4. Sistema de medición de Biogás.....	25
Figura 5. Sistema de mantenimiento de temperatura.....	26
Figura 6. Primeros reactores.....	32
Figura 7. Primeros reactores inoculados y alimentados	33
Figura 8. pH en los primeros reactores.....	34
Figura 9. Relación α en los primeros reactores.....	35
Figura 10. Producción de Biogás en el primer reactor.....	35
Figura 11. Sistema Colapsado.....	37
Figura 12. Temperatura en el reactor 1.....	42
Figura 13. Temperatura en el reactor 2.....	42
Figura 14. pH en el reactor 1.....	44
Figura 15. pH en el reactor 2.....	45
Figura 16. Alcalinidad en el reactor 1.....	47
Figura 17. Alcalinidad en el reactor 2.....	47
Figura 18. Relación α en los reactores.....	48
Figura 19. Conductividad en reactor 1.....	49
Figura 20. Conductividad en reactor 2.....	49
Figura 21. Remoción de la materia orgánica en la 1era etapa.....	50
Figura 22. Remoción de la materia orgánica en la 2da etapa.....	51
Figura 23. Remoción de la materia orgánica en la 3era etapa.....	52
Figura 24. Remoción de la materia orgánica en la 4ta etapa.....	53
Figura 25. Remoción de la materia orgánica en la 5ta etapa.....	54
Figura 26. SSV durante la experimentación.....	55
Figura 27. Relación SST/SSV durante la experimentación.....	56
Figura 28. Producción de Biogás en la 1era etapa.....	58
Figura 29. Producción de Biogás en la 2da etapa.....	59
Figura 30. Producción de Biogás en la 3era etapa.....	60
Figura 31. Producción de Biogás en la 4ta etapa.....	61
Figura 32. Producción de Biogás en la 5ta etapa.....	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Plan de experimentación para cada etapa de adaptación.....	27
Tabla 2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ adicionado en AR de papelera.....	28
Tabla 3. Normas mexicanas y técnicas de medición correspondientes al tipo de parámetro a analizar.....	30
Tabla 4. Alimentación de los primeros reactores.....	32
Tabla 5. Caracterización de los lodos microbiológicos.....	39
Tabla 6. Caracterización de agua residual inicial y final.....	40
Tabla 7. Sólidos suspendidos en los lodos microbiológicos durante la experimentación.....	54
Tabla 8. Relación F/M durante la experimentación.....	57

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES

El agua es un recurso natural vital para el ser humano, es por ello que la insalubridad de este líquido debida a la generación de grandes volúmenes de aguas residuales, causa efectos adversos sobre la salud y los ecosistemas (Manahan, 2007).

La depuración de las aguas residuales industriales es sin duda alguna, el segmento de la tecnología del agua que ofrece mayor dificultad y riesgo cuando se intenta definir el sistema para su tratamiento y asegurar los objetivos de calidad programados. Esta dificultad se inicia cuando se aspira a establecer las características originales del vertido residual, ya que muchas veces éstas cambian con el tiempo y con las propiedades de la materia prima en proceso (Petruccioli *et al.*, 2004).

Debido a ello, los procesos de tratamiento de las aguas residuales industriales cubren actualmente una amplia gama de operaciones que han de ser adecuadamente combinadas para conseguir el efluente final deseado.

Es por ello, que el objetivo principal de este trabajo es evaluar la viabilidad del uso de procesos biológicos anaerobios, como tecnología aplicable al tratamiento de aguas residuales industriales con presencia de compuestos tóxicos o de difícil biodegradación como los presentes en el proceso industrial papelerero.

1.2. ANTECEDENTES

Las aguas residuales con características para ser tratadas biológicamente han sido sometidas tradicionalmente a procesos de tipo aerobio, en donde se consigue una eficaz degradación de la materia orgánica. Sin embargo, estas unidades tienen un costo de operación considerable debido a la necesidad de aireación y a su elevada producción de lodos, lo que ha tenido un impacto importante que ha

reducido significativamente la aplicabilidad de los procesos aerobios en las aguas residuales industriales.

En este contexto, los procesos anaerobios de tratamiento de aguas residuales son una alternativa cada vez más consolidada. En comparación con las plantas convencionales de tratamiento aerobio, las principales ventajas del tratamiento anaerobio son: a) menores costos de tratamiento; b) alta flexibilidad, ya que puede aplicarse a efluentes de muy diverso tipo; c) operación con altas cargas de materia orgánica, lo que supone menores requerimientos de espacio; d) menor volumen de los lodos en exceso; e) los organismos anaerobios pueden mantenerse sin alimentación durante largos períodos de tiempo (Méndez, 2002).

1.3. ESTADO DEL ARTE DEL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

Los residuos de pulpa y papel y aguas residuales se espera que aumente en un 60% entre 2012 y 2020 (Frost y Sullivan, 2013). Se considera que la digestión anaeróbica de estos residuos orgánicos tiene el potencial para hacer frente a esta presión económica y ambiental en el mismo tiempo.

Los métodos de tratamiento biológicos convencionales en plantas de celulosa incluyen principalmente lagunas aireadas y lodos activados con sistemas de biomasa libre o adherida (Metcalf y Eddy, 2003; Johnson *et al.*, 1997).

Aunque la digestión anaerobia ha sido ampliamente aplicada en tratamiento de aguas residuales de diversas industrias, la agricultura y el sector municipal, sólo a partir de finales de 1980 se ha ganado cada vez más atención también en la industria de celulosa y papel.

Entre los reactores de tipo anaerobio que tratan con efluentes de celulosa y papel se encuentran: Contacto anaerobio, filtro anaerobio, reactor de lecho fluidizado y

reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB), siendo este último el más recomendado (Macarie, 1999; Kleerebezem y Macarie, 2003).

1.4. ESTADO DEL ARTE DE LA ADAPTACIÓN DE MICROORGANISMOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

La emisión de efluentes industriales es un problema ambiental de gran importancia, las técnicas convencionales para su tratamiento implican utilizar procesos y productos costosos que generalmente deterioran el ambiente y dejan remanentes que requieren de tratamientos más complejos (Mudrack y Kunst 1986). En los últimos años, se han desarrollado tecnologías alternativas para el tratamiento de efluentes conocidas como bioremediación.

Según Beeby (1995), la bioremediación es el uso deliberado de las propiedades catalíticas de organismos vivos para eliminar contaminantes de los ecosistemas. Dentro de estas prácticas, una de las más difundidas es la incorporación de bacterias degradadoras que pretende aumentar la velocidad de degradación de los contaminantes. No obstante, las poblaciones exógenas suelen perder su eficiencia al poco tiempo de ser introducidas debido a problemas de adaptación frente a las condiciones del sistema (Middeldorp y Schraa, 1999; Siciliano y Germida, 1999).

Una de las ventajas de las comunidades microbianas es que pueden ser más tolerantes (aclimatadas) a ciertos químicos y factores de estrés físico o incluso adaptarse a metabolizar nuevos sustratos. Rigurosamente hablando, "Aclimatación" relaciona la plasticidad fenotípica (Morgan *et al.*, 2006) donde, organismos modifican su contenido de lípidos de membrana o la tasa metabólica para responder a un estrés. Este tipo de cambios generalmente no son permanentes y puede ser inducidos de forma relativamente rápida. En contraste, la "adaptación" es cuando los individuos dentro de una población adquieren una o más mutaciones genéticas que confieren una ventaja bajo las condiciones

impuestas y estos individuos son seleccionados durante muchas generaciones (Morgan *et al.*, 2006). Esta aclimatación, adaptación y cambios en la estructura de la comunidad, dan lugar a lo que se observa en general como la mejora de la tolerancia a una condición adversa, la respuesta a condiciones adversas resulta en un cambio en la poblaciones dominantes en la comunidad microbiana (Regueiro *et al.*, 2012).

Una de las condiciones favorables antes mencionadas de la tecnología anaerobia es su gran flexibilidad, siendo posible tratar muy diversos tipos de aguas residuales: de alta, media y baja carga; corrientes calientes y frías; efluentes simples y complejos. La capacidad de adaptación mostrada por la biomasa anaerobia se ha citado frecuentemente como un factor clave en el desarrollo de sistemas para tratar nuevos efluentes (Omil *et al.*, 1996).

Varios estudios revisados indican la factibilidad de adaptación de microorganismos a sustratos tóxicos, altas cargas orgánicas o de difícil degradación. Algunos ejemplos de estos se describen a continuación:

Parker *et al.*, en 1993, asegura que los procesos anaerobios pueden dehalogenar con éxito compuestos orgánicos clorados generados en la industria de la pulpa y papel, esto implica un importante potencial de detoxificación, que ya en la actualidad se está mostrando como una razón muy importante para la selección de este tipo de tratamiento.

Compuestos aromáticos como fenoles y cresoles, comúnmente presentes en los vertidos de la industria petroquímica, han sido degradados anaeróbicamente (Charest *et al.*, 1999; Kennes *et al.*, 1997).

Castro y Duran en 2001 y Del real *et al.*, en 2011, adaptando consorcios bacterianos a efluentes de vinazas, reportan eficiencias de remoción de DQO del 60 y 56.77% respectivamente y producciones de metano de 600 y 971.2 ml/Kg DQO removida.

Ríos Vásquez *et al.*, en el 2010, con su estudio de adaptación de un consorcio anaerobio a efluentes de minería, realizaron combinaciones progresivas de agua residual de mina y agua sintética para alimentar un inóculo, logrando eficiencias de remoción de DQO entre 65 y 78%.

Larsson *et al.*, en el 2013, utilizaron efluente de blanqueo alcalino de un molino de pasta kraft como el único sustrato para alimentar un reactor UASB a escala laboratorio, logrando condiciones estables de operación con tasas de eliminación de DQO de entre 43 y 60%.

El tiempo de adaptación en los microorganismos es otro punto complejo. Los estudios revisados mencionan umbrales de tiempo muy variado, dependiendo de las características del sustrato.

Benjamin *et al.*, en 1984, llevaron a cabo experimentos de aclimatación a altas concentraciones de un fenol y reportan una duración de 10 a 15 días para que esta se lleve a cabo, mientras que Wu *et al.*, 1993 y Nilsson y Strand, en 1994, sugieren varios meses de adaptación microbiana en los casos de compuestos organoclorados, típicos de los efluentes de blanqueo. En ambos estudios las concentraciones de estos compuestos en el sustrato fueron lenta y progresivamente aumentado con el tiempo para lograr la estabilización del sistema. En otro extremo, para lograr la adaptación de un consorcio microbiano anaerobio a efluentes de alta carga orgánica como lo son las vinazas, se reportan hasta 500 días para la estabilización del sistema (Castro y Duran, 2001).

1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente la industria papelera consume entre 10 y 100 m³ por tonelada de papel que se produce, lo que representa un enorme volumen de agua residual con características particularmente complejas. Las ventajas de la digestión anaerobia como la flexibilidad de su población microbiana para soportar distintas condiciones

de estrés, pueden constituir una opción de tratamiento que garantice una mejor calidad del agua tratada para esta industria.

1.6. JUSTIFICACIÓN

Es preciso impulsar tecnologías que ayuden a mejorar la calidad de los efluentes industriales, sin embargo dada la complejidad que presentan estos efluentes no solo es importante lograr la remoción de contaminantes, sino también es importante abordar otros aspectos como su toxicidad y difícil degradación de componentes. La tecnología anaerobia puede sumarse como una parte del tratamiento de estos efluentes y constituir una diferencia que asegure aún más los estándares de calidad de las aguas residuales tratadas.

1.7. HIPÓTESIS

La adaptación de un consorcio bacteriano de tipo anaerobio permitirá tratar el agua residual de la industria papelera, aprovechando la habilidad de este tipo de poblaciones para hacer frente a condiciones complejas como las que se presenta en estos efluentes.

1.8. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un consorcio bacteriano anaerobio para el tratamiento de aguas residuales de la industria papelera a partir de lodos provenientes de un reactor anaerobio que trata aguas residuales de la industria cárnica.

1.9. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar las características del agua residual de la papelera
- Construir e Inocular reactores escala laboratorio con lodos provenientes de un reactor UASB de la industria cárnica.
- Analizar la respuesta del consorcio bacteriano ante el agua residual de papelera mediante las correspondientes variables de proceso.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO
DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

- Evaluar la eficiencia del sistema mediante la remoción de DQO y la producción de biogás

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1. AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

La producción de papel es un negocio en crecimiento con aproximadamente 5000 fábricas de pulpa y papel en todo el mundo (Mensink, 2007) que producen casi 400 millones de toneladas de papel al año (Skogsindustrierna, 2010). El uso del agua en las plantas de celulosa y papel es muy variado entre 10 y 100 m³ por tonelada de papel producido (Greenbaum, 2002; FPAC, 2009). Las concentraciones de efluentes de las plantas suelen oscilar entre 1 y 10 g/ L de DQO, (Hall y Cornacchio, 1988; Rintala y Puhakka, 1994). Estos grandes volúmenes de agua a tratar al final del proceso, llevan consigo una composición que varía dependiendo del tipo de madera utilizada y de los compuestos químicos adicionados durante el proceso (Sjöström, 1981 en Diez *et al.*, 2002). La dificultad del tratamiento de este tipo de efluentes incluyen la necesidad inherente de digerir componentes únicos para los flujos de residuos en pulpa y papel, tales como el material lignocelulósico, grandes variaciones en el día a día de la composición del agua residual y la aparición de sustancias que han demostrado causar inestabilidades en el proceso como ácidos de resina y ácidos grasos, compuestos sulfúricos, taninos, terpenos y compuestos organoclorados (Pokhrel y Viraraghavan, 2004).

2.2. PROCESO PRODUCTIVO DE CELULOSA

El pulpeo químico es uno de los principales procesos de transformación química de la madera, cuyo objetivo es la eliminación de la lignina para luego fabricar papel con el material celulósico restante. En México la industria de la celulosa utiliza principalmente madera del género *Pinus* y *Quercus*, además del gabazo de caña de azúcar (CNICP, 2001).

El proceso de producción de celulosa se puede separar en 5 fases claramente definidas: preparación de madera, reducción de madera, separación y lavado de pasta, blanqueo, secado y embalado.

En el proceso de preparación se descortezza y se troza la madera en astillas. Después este insumo pasa a la fase de reducción, donde se separa la fibra de celulosa utilizando procesos mecánicos o químicos. La diferencia en aplicar uno u otro mecanismo está en la calidad del producto que se desea obtener (De la Macorra, 2003).

2.2.1 Proceso Kraft

El proceso Kraft consiste en una cocción de las astillas en un digestor donde se añaden productos químicos constituidos por hidróxido sódico y sulfuro sódico (NaOH/Na₂S) para disolver la lignina (De la Macorra, 2003), un polímero aromático, amorfo y altamente condensado, que representa entre el 20 y 30 % en peso de la madera (Saito *et al.*, 2005 en Salamanca *et al.*, 2009). Luego, la lignina solubilizada es concentrada y quemada para generar energía que se usará en el mismo proceso de pulpéo (figura 1). La pulpa que se obtiene en este proceso puede ser retirada utilizando compuestos químicos reactivos, como oxígeno, compuestos clorados o peróxido de hidrógeno. A esta fase se le conoce como de blanqueo (Santos *et al.*, 1997 en Pérez *et al.*, 2000).

Durante el proceso de blanqueo que utiliza una mezcla de cloro y dióxido de cloro, se forman fenoles clorados por reacción de la lignina residual que está químicamente unida a la celulosa. Aunque el volumen de efluente generado en la secuencia de blanqueo es mucho menor (alrededor de 10 m³/ ton pulpa), en esta etapa se forman los compuestos de mayor peligrosidad (Vidal *et al.*, 1997 en Pérez *et al.*, 2000). Estos compuestos han sido descritos en la literatura como bioacumulables, tóxicos y con alto potencial carcinogénico (Juvekar, 1995 en Pérez *et al.*, 2000).

Este proceso de fabricación de pasta es el más empleado en el mundo. Alrededor del 95% de las pastas químicas se fabrican mediante este proceso. La posibilidad de trabajar con cualquier especie forestal y la capacidad para recuperar los

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

reactivos y de obtener de la materia orgánica disuelta en las lejías negras, la energía que abastece el proceso, son las claves de su éxito (De la Macorra, 2003).

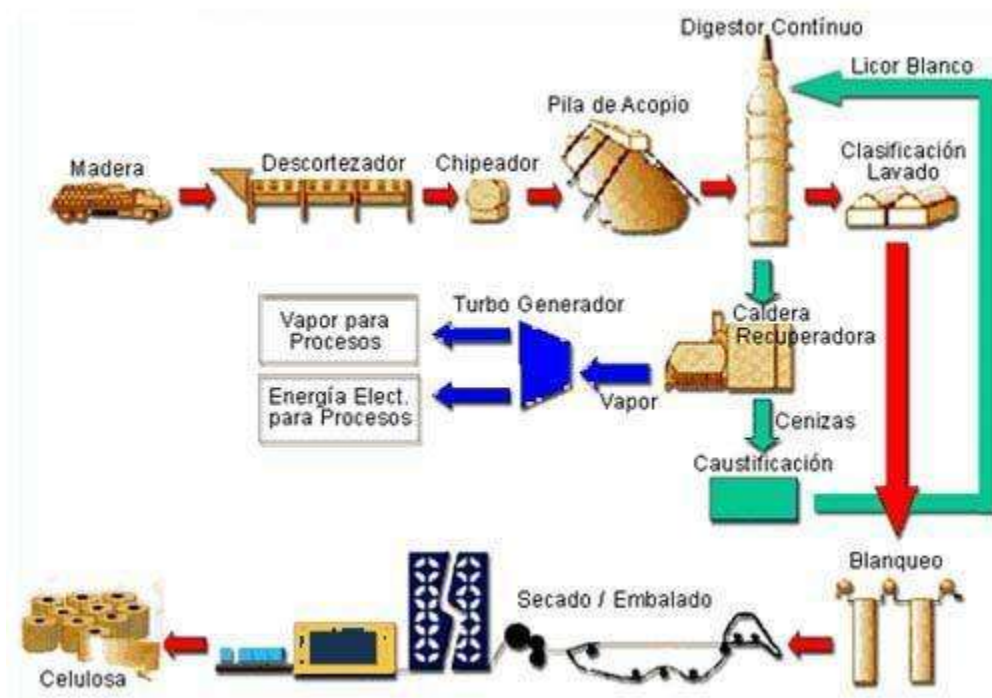


Figura 1. Proceso kraft

2.3. METABOLISMO ANAEROBIO

La digestión anaerobia es un proceso de degradación de materia orgánica que se realiza en ausencia de oxígeno, empleando como aceptor de electrones en su metabolismo nitrato, sulfato o algún compuesto orgánico (Gray, 2010). Durante la anaerobiosis la materia orgánica es transformada en biomasa y compuestos orgánicos en su mayoría volátiles.

Presenta ventajas y desventajas, dentro de las primeras se encuentran; que el proceso no se ve limitado por la cantidad de oxígeno a abastecer ya que éste no es requerido, lo que lleva al ahorro de energía utilizada para el suministro de oxígeno, la generación de lodos es lenta (0.08-0.12 Kg de biomasa/Kg de DBO

eliminada) provocando que los tiempos de purga sean mayores, así mismo permiten la recuperación de energía en forma de metano por lo tanto los costos de operación y mantenimiento son bajos y en el caso de tener un sistema de calentamiento algunos patógenos son eliminados. Las desventajas que se presentan son; la producción ácido sulfhídrico, el requerimiento de equipos grandes y tiempos de retención altos, así como un sistema completamente hermético lo que implica una inversión inicial alta (Terreros *et al.*, 2009).

2.3.1. Etapas del metabolismo anaerobio

El proceso de la digestión anaerobia está compuesto de cuatro etapas las cuales se explican a continuación:

Durante la primera etapa llamada hidrólisis se realiza una ruptura de compuestos complejos; como proteínas, lípidos y carbohidratos, mediante enzimas (hidrolasas), obteniendo moléculas más simples (aminoácidos, azúcares y alcoholes). Posteriormente los compuestos obtenidos son oxidados en la acidogénesis, resultando ácidos orgánicos de cadena corta (ácido acético, propiónico, butírico), para posteriormente llevarse a cabo la acetogénesis, en donde los productos de la fase anterior son convertidos a acetato, CO₂ y H₂. Finalmente en la metanogénesis mediante dos tipos de bacterias, se lleva a cabo la conversión a metano a partir de compuestos como el acetato (bacterias acetoclásticas) o bien el hidrógeno y bióxido de carbono (bacterias hidrogenotróficas) (Ramalho, 2003; Gray, 2010). La figura 2 muestra las cuatro etapas de la anaerobiosis, así como los productos que se forman en cada una de ellas.

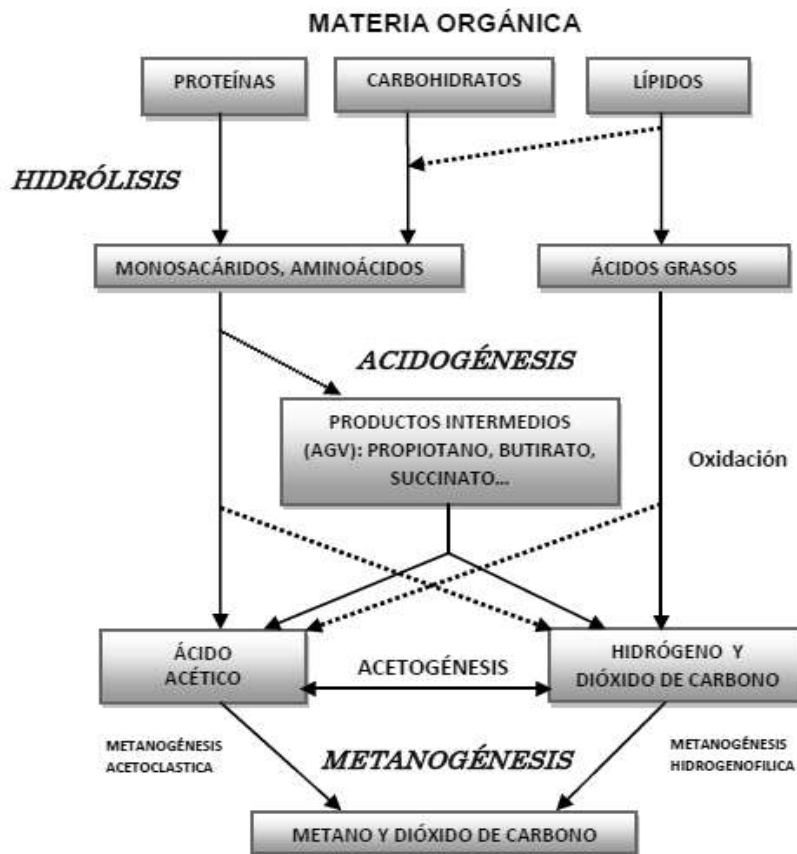


Figura 2. Metabolismo anaerobio

2.4. MICROBIOLOGIA DEL METABOLISMO ANAEROBIO

La conversión anaerobia de complejos orgánicos en dióxido de carbono y metano requiere de la actividad coordinada de diferentes grupos tróficos de poblaciones bacterianas. Tradicionalmente la degradación anaerobia ha sido considerada como un proceso que acepta la existencia de tres grandes grupos bacterianos: Las bacterias formadoras de ácidos (acidogénicas), las formadoras de acetatos (acetogénicas) y las formadoras de metano (metanogénicas) (Rittman y McCarty, 2001).

2.4.1. Bacterias hidrolíticas

Las principales bacterias involucradas en este proceso son anaerobias estrictas o facultativas y pertenecen a una variedad de géneros como son: *Clostridium*, *Bacteroides*, *Bacillus*, *Enterobacter*, *Pelobacter*, *Acetobacterium*, *Micrococcus* y *Staphylococcus* (Bermúdez y col., 1998; Pérez, 1994).

2.4.2. Bacterias acidogénicas y acetogénicas

En la acidogénesis predominan las bacterias Gram+ del ácido láctico y relacionadas: *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*; y Gram-: *Escherichia*, *Salmonella*, *Veillonella* reductoras de sulfato (Bermúdez y col., 1998; Pérez, 1994). Representantes de los microorganismos acetogénicos son *Syntrophomonas wolfei*, *Syntrophobacter wolinii*, *Syntrophomonas sapovorans*, *Syntrophosparabryantii* y *Syntrophus buswelli*, *Acetobacterium wodii*, *Acetobacterium wieringae*, *Clostridium aceticum*, *Clostridium formicoaceticum* (Pérez, 1994).

2.4.3. Bacterias metanogénicas

Las bacterias metanogénicas pertenecen al grupo actualmente conocido como Archaea (Pérez, 1994). Son anaerobias estrictas y producen metano como principal producto del metabolismo energético. La producción de metano a partir de acetato se lleva a cabo por bacterias metanogénicas acetoclásticas, las especies más frecuentes son: *Methanosarcina thermophila*, *Methanobrevibacter ruminantium*, *Methanospirillum hungatei* y *Methanobacterium formicicum*. La conversión de CO₂ e H₂ a metano por bacterias metanogénicas hidrogenofílicas, las especies más representativas son: *Methanosarcina mazei*, *Methanosarcina barker*, *Methanosaeta osheagenii* y *Methanosaeta concillii* (Gerardi, 2003; Pérez, 1994).

Los microorganismos anaerobios se desarrollan en ausencia de oxígeno y principalmente bajo condiciones mesofílicas (20°C a 35 °C), y termofílicas (36°C a 70°C) (Castillo, 2005).

2.4.4. Agrupaciones de bacterias anaerobias (Biogránulos)

Con el fin de protegerse contra tóxicos, las bacterias anaerobias poseen la habilidad de agruparse en forma de gránulos, dando así una estructura compacta que constituye un microambiente para las distintas especies de bacterias (Sponza, 2001). Su tamaño es de 1 a 3 mm (Metcalf y Eddy, 2003), además se consideran como biopelículas de forma semiesférica constituida por tres capas, en el centro se encuentran las bacterias metanogénicas, ayudando a crear un ambiente estrictamente anaerobio, en la capa intermedia las acetogénicas y en la superficial las acidogénicas (las cuales son bacterias facultativas), entre capa y capa se generan espacios que son ocupados por sustancias poliméricas extracelulares (EPS), cuyo origen es biológico y ayudan a mantener la cohesión entre las bacterias. En su conjunto estos gránulos deben de poseer las características de tener alta actividad biológica y buena velocidad de sedimentación (Osorio *et al.*, 2007; Nieto *et al.*, 2005).

2.5. INHIBICIÓN DEL METABOLISMO ANAEROBIO

Particularmente los procesos anaerobios son complejos y existen muchos factores que pueden ocasionar su inhibición, las causas y condiciones que provocan ésta, pueden ser distintas en cada caso y se logran dar por una sola de ellas o por una serie de factores acumulados fenómeno denominado sinergismo; normalmente este proceso de inhibición se presenta primordialmente en la etapa de arranque de un reactor, por lo que es necesario tener un cuidado especial en el control de las variables importantes (Chen *et al.*, 2007). Los inhibidores de la anaerobiosis afectan directamente a los microorganismos que llevan a cabo la reacción, ya que

estos trabajan en condiciones específicas según sea la etapa donde realicen su aportación.

En particular, las aguas residuales de la industria papelera presentan características inhibitorias de especial cuidado. El pH puede verse afectado e inhibir el proceso debido al aumento en la concentración de ácidos grasos de cadena larga que acidifica el medio, afectando principalmente la metanogénesis (Wang *et al.*, 2009).

La presencia de sulfatos dentro del agua residual también puede ser un factor importante en el desequilibrio del sistema, ya que se puede dar una inhibición competitiva entre las bacterias metanogénicas y las sulforeductoras (Chen *et al.*, 2007).

Otro factor inhibitorio lo constituye la presencia de compuestos organoclorados que le confieren un choque tóxico al sistema (Pokhrel y Viraraghavan, 2004).

2.6. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL METABOLISMO ANAEROBIO

La digestión anaerobia está influenciada por una serie de factores que determinan su eficiencia, como son: temperatura, requerimientos de pH, alcalinidad y composición del sustrato, principalmente (Chávez *et al.*, 2005).

2.6.1. Temperatura

La temperatura es un factor importante dentro del sistema ya que determina las especies existentes así como la remoción de carga orgánica y por lo tanto la producción de biogás (Caicedo, 2006; Dohanyos *et al.*, 1985; Osorio *et al.*, 2007).

Tradicionalmente los microorganismos se han clasificado en tres grandes grupos, dependiendo de su temperatura óptima de crecimiento: Psicrófilas (menor a 20 °C), Mesófilas (20 - 40 °C) y Termófilas (mayor a 45 °C) (Tchobanoglous, 1994).

Dentro de cada rango la velocidad de crecimiento aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a partir del cual empieza a disminuir. Por lo tanto, ésta es una de las variables ambientales más importantes, ya que dicta los límites de viabilidad del proceso, pues afecta a todos los microorganismos de manera diferente llegando incluso a perjudicar la integridad celular de la población microbiana.

Para mantener un proceso estable así como para velocidades de reacción óptimas, la temperatura de los reactores anaerobios debe estar entre 25 y 35 °C (Metcalf y Eddy, 2003).

2.6.2. Potencial Hidrógeno (pH)

La actividad biológica disminuye cuando las condiciones se alejan de un rango óptimo; así, mientras más alejado está el proceso de dicho rango, menor es la actividad microbiana. En el caso del proceso anaerobio, su efecto es particularmente importante debido a que la población metanogénica es el grupo más sensible dentro de la comunidad microbiana.

En el metabolismo anaerobio, el pH está directamente relacionado con la concentración de AGV's en el medio y con la capacidad de producción de metano, si éste aumenta o disminuye demasiado (por encima de 8 o por debajo de 7) afecta fuertemente la actividad microbiana metanogénica e incluso elimina la existencia de algunas bacterias que son clave en el funcionamiento adecuado del sistema (Caicedo, 2006).

2.6.3. Relación alfa (α)

La relación α indica la existencia de un equilibrio entre la capacidad amortiguadora, debida a los carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos para con los ácidos grasos generados en el proceso. El valor de esta relación debe ser cercano a la unidad y se obtiene con la ecuación siguiente:

$$\alpha = \frac{\text{Alcalinidad a pH de 5.75}}{\text{Alcalinidad a pH de 4.3}}$$

Se realiza determinando la alcalinidad por titulación a diferentes valores de pH, el primero de 5.75 y el otro de 4.3, debido a que en estos valores se mide la capacidad amortiguadora de los bicarbonatos dentro del sistema respecto a la disociación de los ácidos débiles (AGV's) presentes (López *et al.*, 2002). La relación α es importante en los lodos microbiológicos, los cuales se encuentran dentro del reactor.

2.6.4. Alcalinidad

La alcalinidad es la presencia de iones bicarbonatos, carbonatos y en menor medida hidróxidos que le confieren al agua la capacidad para amortiguar cambios de pH. Ésta se puede encontrar en rangos de 12000 a 18000 mg CaCO₃/L y su importancia radica en que generalmente los reactores tienden a acidificarse (principalmente en la etapa de arranque) y una alcalinidad elevada ayudará a evitar esto (Tchobanoglou *et al.*, 1994), por lo que una relación AGV's/alcalinidad menor a 0.3 indica que el reactor está operando correctamente (Caicedo, 2006).

2.6.5. Ácidos grasos volátiles (AGV's)

Los AGV's son productos intermedios formados en la digestión anaerobia durante la etapa de acidogénesis, pueden ser: ácido acético, butírico, propiónico y valérico, éstos deben mantenerse en una concentración adecuada (entre 2000 y 3000 mg/L de ac. acético), ya que si ésta es baja no se dará un rendimiento óptimo de metano, por no existir una cantidad suficiente de AGV's para ser transformados a acetato, por el contrario si la concentración de ácidos grasos volátiles es alta conllevará al decaimiento del reactor por acidificación del medio y muerte de las bacterias metanogénicas (Caicedo, 2006; Osorio *et al.*, 2007).

2.6.6. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

En la mayoría de los casos que llevan a cabo procesos biológicos, la materia orgánica es el contaminante de mayor abundancia a degradar, pero debido a que su determinación no es viable de forma directa, la DQO es una estimación indirecta del contenido de materia orgánica que posee el agua residual y se determina a través del consumo de oxígeno, debido a la oxidación de la materia orgánica por medio de un agente oxidante fuerte (dicromato de potasio en un ambiente ácido teniendo como catalizador sulfato de plata). En el caso del metabolismo anaerobio, la remoción de DQO puede ser relacionada con la cantidad de biogás producido, es decir, a mayor disminución de DQO se dará una mayor generación de biogás (Caicedo, 2006; Metcalf y Eddy 2003).

2.6.7. Nutrientes

Los nutrientes pueden ser el material limitante para la síntesis y el crecimiento celular microbiano, para que estos microorganismos operen de manera eficiente se requiere una relación DQO/Nitrógeno/fosforo (DQO/N/P) cuyos valores son: 100:5:1 (Gray, 2010; Pacheco *et al.*, 2003; Ammary, 2004). En el caso de que ésta relación se encuentre limitada por alguna de las partes, se debe realizar una adición externa del nutriente limitante para que el sistema funcione adecuadamente (Lolmede *et al.*, 2000).

2.6.8. Sólidos

La materia flotante, sedimentable, coloidal y en suspensión que se encuentra en un agua residual recibe el nombre de sólidos totales y éstos se dividen a su vez, en volátiles totales y fijos totales dentro de los cuales existe una fracción de suspendidos y disueltos. Los sólidos fijos, son los que comprenden los residuos remanentes después de la calcinación de la muestra y son volátiles los que se obtienen a partir de la pérdida de peso de la muestra a 500°C \pm 50°C y en su mayoría son materia orgánica, los sólidos suspendidos son una prueba arbitraria, ya que dependen del tamaño de poro del filtro de fibra de vidrio empleado (0.45-

2 μ m), dentro de éstos se encuentran los sólidos sedimentables los cuales son expresados en mililitros por litro y sedimentan en un periodo específico de tiempo (1h), del mismo modo los sólidos disueltos comprenden la porción de agua residual que pasa por el papel filtro y poseen un alto contenido coloidal (Metcalf y Eddy, 2003).

La determinación de los sólidos es una prueba indispensable para la operación de reactores, ya que junto con otros parámetros, proporciona información de la eficiencia de remoción del proceso, e indirectamente en el caso del lecho y manto de lodos, a través de los sólidos suspendidos volátiles (SSV) se puede estimar la cantidad de microorganismos presentes en el reactor (Pérez *et al.*, 2009).

Por otro lado, la relación de sólidos suspendidos volátiles (SSV) y sólidos suspendidos totales (SST) presentes en el inóculo, indica la proporción entre la presencia de microorganismos y material sólido inerte que permiten que los microorganismos se adhieran a éstos, formándose aglomeraciones de bacterias que van a actuar sobre la materia orgánica presente en el agua residual, y que además permitirán el atrapamiento de parte del material orgánico por biodegradar, exponiéndolos más a la acción de los microorganismos presentes. La proporción SSV/SST entre 0.4-0.6 favorece la granulación del lodo, lo que hace más eficiente el proceso anaerobio (Ghangrekar *et al.*, 2005).

2.6.9. Relación alimento/microorganismo (F/M)

La relación alimento/microorganismo (F/M) es la masa de sustrato medida como Demanda Química de Oxígeno (kg DQO) que se alimenta por unidad de biomasa (kg SSV) y por unidad de tiempo (d). La carga orgánica máxima de diseño y operación para reactores anaerobios es de 1 kg DQO/kg SSV-d a 35°C, trabajar con cargas mayores provocaría la acidificación del reactor (IMTA, 2002). Por lo general los reactores anaerobios se operan con cargas orgánicas del orden de 0.5 kg DQO/kg SSV-d, lo que proporciona un factor de seguridad.

2.6.10. Biogás

El biogás es una mezcla gaseosa resultado de la digestión anaerobia de materia orgánica (Tippayawong *et al.*, 2010). Los gases que lo conforman son; metano (CH_4) en un 70%, bióxido de carbono (CO_2) en un 29%, sulfuro de hidrógeno (H_2S) en un 0.01%, vapor de agua (H_2O) en 0.49%. Cabe mencionar que el porcentaje de metano presente depende del tipo de influente que se tenga, ya que varía según la composición del sustrato, de aquí la importancia que presenta el tipo de agua residual que se desea emplear, debido a que permite evaluar la posibilidad de que el biogás sea utilizado como sustituto de combustibles fósiles (Rasi *et al.*, 2006; Bermúdez *et al.*, 2010).

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

3.1. DISEÑO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

3.1.1. Reactores anaerobios

Para llevar a cabo la presente investigación se utilizaron cuatro reactores anaerobios tipo batch a escala laboratorio, con un volumen de trabajo de 6 litros y una altura de 50 cm.

Los reactores fueron contruidos a partir de recipientes de plástico de uso comercial (figura 3), a los cuales les fueron adaptados dos puntos de muestro, el primero ubicado en la parte media de los reactores a 25 cm de la base para hacer la función de salida del agua residual tratada y otro punto ubicado en la base de los reactores para la función de descarga de sólidos (purga), ambos puntos provistos de válvulas con sistema de autocierre de 3/4" de diámetro, los cuatro reactores fueron perforados en la parte superior para instalarles los sistemas de alimentación de agua residual (1/2" de diámetro) y medición de biogás.

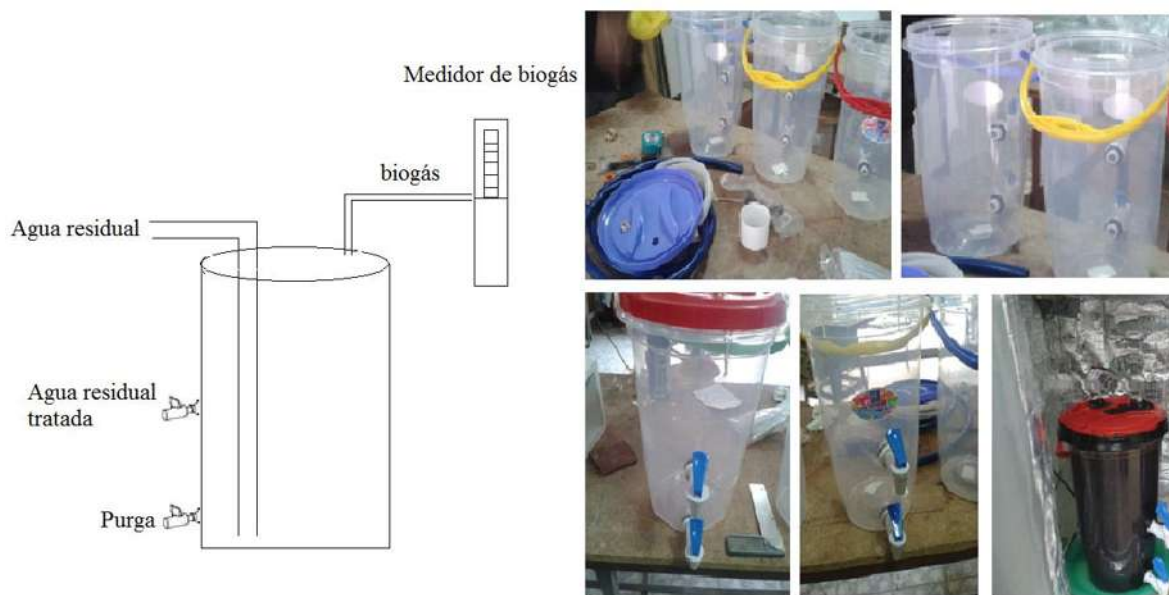


Figura 3. Diseño y construcción de los reactores

3.1.2. Sistema de medición de Biogás

La cuantificación del biogás generado por los reactores anaerobios se determinó mediante el principio de desplazamiento de líquido; es decir, la fuerza ejercida por la presión del gas provoca el desplazamiento del líquido contenido en medidores (figura 4), para ello se utilizaron 4 dispositivos de 400 ml, cada uno conectados mediante mangueras de plástico a los reactores para coleccionar la totalidad del biogás producido diariamente.

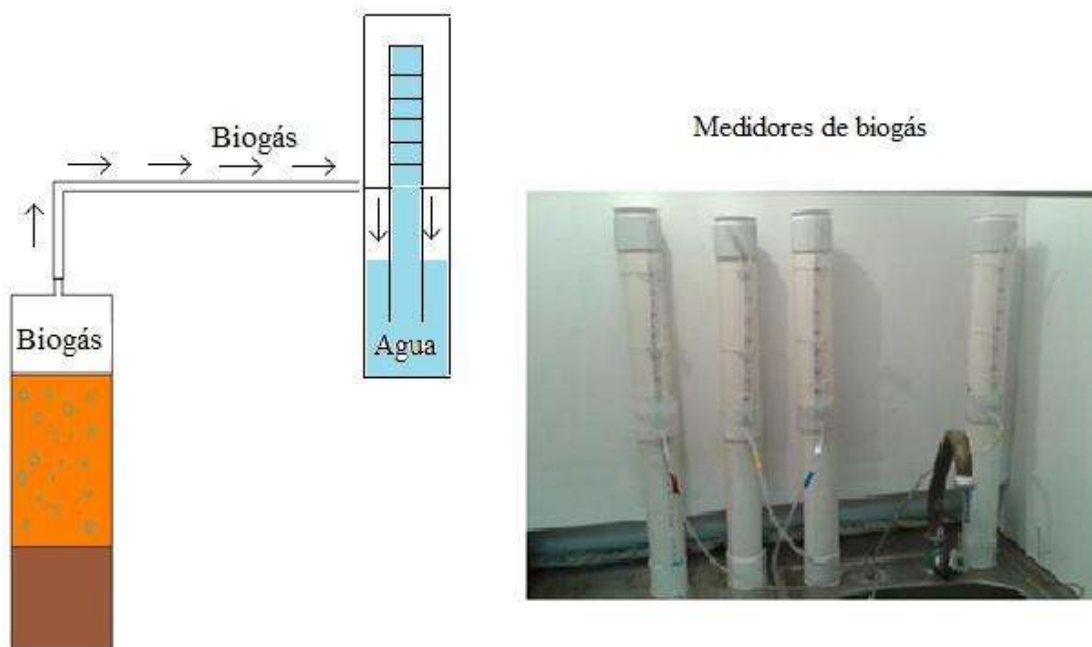


Figura 4. Sistema de medición de Biogás

3.1.3. Temperatura

Se trabajó la adaptación del consorcio microbiano bajo un esquema mesófilo, a una temperatura que se mantuvo en 35°C con una variación de $\pm 2^\circ\text{C}$ durante toda la experimentación. Para lograr esto se diseñó un sistema de control de temperatura, el cual operó a través de lógica difusa y permitió que se diera el calentamiento necesario a través de resistencia eléctrica. Una parte importante para la eficiencia en el uso de la energía, fue el aislamiento del espacio de

almacenamiento de los reactores (figura 5), a partir del recubrimiento a base de fibra de vidrio.



Figura 5. Sistema de mantenimiento de temperatura

3.2. PLAN EXPERIMENTAL

3.2.1. Alimentación por lotes de los reactores

Para lograr la adaptación del consorcio microbiano a un nuevo sustrato es necesario hacerlo de forma gradual, por ello la alimentación de los reactores se llevó a cabo por lotes; es decir, combinando agua residual (AR) de rastro y papelera en distintos porcentajes en volumen hasta lograr el objetivo de alimentación total de AR de papelera, de tal modo que la experimentación se estableció en cinco etapas, como se muestra en la tabla 1. Los porcentajes de AR de la papelera con los que se trabajaron fueron de 20, 40, 60, 80 y 100%.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

Tabla 1. Plan de experimentación para cada etapa de adaptación

Etapas	% AR rastro	% AR Papelera	TRH (d)	Periodos (semanas)
1	80	20	9	3
2	60	40	5 y 6	3
3	40	60	5	2
4	20	80	4	3
5	0	100	4	4

3.2.2. Inóculo y sustrato

Los reactores se inocularon con 1.5 litros de lodo con una concentración de 21 g/L de SSV, procedente de un reactor anaerobio con dos años de operación tratando agua residual de rastro y se completó su volumen de trabajo de 6 litros con 4.5 L de agua residual en diferentes combinaciones como fue explicado anteriormente.

Las muestras de agua residual utilizadas para esta experimentación fueron tomadas de las instalaciones del rastro de la ciudad de Morelia y del grupo paplero Scribe de Morelia. El agua fue llevada al laboratorio donde se mantuvo en refrigeración a 4 °C durante su almacenamiento.

3.2.3. Fuente de Nitrógeno

La composición de la madera varía dependiendo del tipo de madera con el que se trabajó, sin embargo a manera general el contenido mayoritario lo constituye el carbono con un 50%, en cuanto al nitrógeno, este elemento se presenta en menos del 2% de la composición de la madera (CNICP, 2001), razón por la cual el agua residual proveniente de la industria de celulosa y papel tiene un bajo contenido de nitrógeno y la relación C/N necesaria para los microorganismos anaerobios no resulta la idónea, de tal manera que fue necesario la adición de una fuente de

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

nitrógeno externa para contrarrestar la carencia del nutriente. La fuente de nitrógeno seleccionada para esta experimentación fue $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

A lo largo del trabajo experimental se trabajó con dos relaciones DQO/N en los reactores, así, el reactor 1 se manejó con una relación DQO/N de 20/1 y el reactor 2 con una relación DQO/N de 20/2, ambos reactores con sus respectivas replicas, lo que hace el total de 4 reactores mencionados anteriormente.

Para establecer la cantidad de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ necesaria para el agua residual de papelería, se realizó el balance estequimétrico en función de la DQO presente en las muestras de AR de papelería con las que se trabajó y los volúmenes alimentados en cada etapa de adaptación (tabla 2).

Tabla 2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ adicionado en AR de papelería

Etapas	DQO (mg/L)	Volumen de AR papelería alimentada en los reactores (L)	Ca(NO ₃) ₂ adicionado (g)	
			Reactor 1	Reactor 2
1	5000	0.1	–	–
	3000			
2	2075	0.36	0.628	1.256
	2320		0.58	1.16
3	2065	0.54	0.93	1.86
4	1400	0.9	1.064	2.128
5	1307	1.125	1.24	2.48

En una primera etapa se trabajó con dos cargas orgánicas diferentes, la razón de ello fue no propiciarles a los microorganismos un déficit de nutrientes de manera inmediata, por otra parte debido a que el porcentaje mayor del AR a los reactores

lo constituía el AR de rastro, la fuente de nitrógeno fue proporcionada hasta la segunda etapa.

La DQO con la que se trabajó a partir de la segunda etapa de la experimentación fue la presente en las muestras de AR de papelera, por lo que la DQO del AR de rastro utilizada fue igualada por medio de diluciones a la de AR de papelera.

3.3. EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CONTROL Y RESPUESTA EN LOS REACTORES

3.3.1. Caracterización del influente y efluente de los reactores

La caracterización del agua residual del rastro contiene los siguientes parámetros: NTK (nitrógeno total Kjeldahl), PT (fósforo total), pH, alcalinidad, temperatura, conductividad, grasas y aceites, materia flotante, color, turbiedad, AGV's (ácidos grasos volátiles) y DQO (demanda química de oxígeno) (Palomares, 2013).

En el caso del agua residual de la industria papelera, su caracterización contiene los siguientes parámetros: NTK (nitrógeno total Kjeldahl), PT (fósforo total), pH, alcalinidad, temperatura, conductividad, AGV's (ácidos grasos volátiles) y DQO (demanda química de oxígeno).

Para la caracterización del agua residual tratada, se llevó a cabo la medición de los siguientes parámetros: NTK (nitrógeno total Kjeldahl), PT (fósforo total), pH, alcalinidad, temperatura, conductividad, AGV's (ácidos grasos volátiles), SST (sólidos suspendidos totales), SSV (sólidos suspendidos volátiles) y DQO (demanda química de oxígeno).

3.3.2. Caracterización del lodo microbiológico

Se llevaron a cabo mediciones de los siguientes parámetros: pH, alcalinidad, relación α y concentración de SSV.

Los métodos y técnicas empleados para la determinación de los parámetros medidos se resumen en la Tabla 3.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO
DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

Tabla 3. Normas mexicanas y técnicas de medición correspondientes al tipo de parámetro a analizar

Parámetro	Método/o norma
Ph	NMX-AA-008-SCFI-2000
Alcalinidad	NMX-AA-036-SCFI-2001
Conductividad	NMX-AA-007-SCFI-2000
Temperatura	NMX-AA-093-SCFI-2000
Sólidos y sales	NMX-AA-034-SCF1-2001
Ácidos grasos volátiles	MÉTODO 8196 HACH
Nitrógeno Total KjedahI	MÉTODO 8075 HACH
Fósforo Total	MÉTODO 10127 HACH
DQO	MÉTODO 8000 HACH

CAPÍTULO IV

PRUEBAS

PRELIMINARES

4.1 CONFIGURACIÓN DE LOS PRIMEROS REACTORES

En un inicio para trabajar la adaptación de los microorganismos a las AR de la papelera, se diseñaron dos reactores con capacidad de 20 L configurados a partir de garrafones de agua, como se muestra en la figura 6.



Figura 6. Primeros reactores

Estos reactores se inocularon cada uno con 4L de lodos provenientes del reactor UASB que trata AR de rastro y se alimentaron con 12L de AR combinada con las características que se describen en la tabla 4, para un total de 18L de volumen en cada reactor (figura 7).

Tabla 4. Alimentación de los primeros reactores

Reactores	AR combinada			
	AR papelera		AR rastro	
	%	DQO (mg/L)	%	DQO (mg/L)
1	5	3000	95	5000
2	10		90	



Figura 7. Primeros reactores inoculados y alimentados

Como se explica en la tabla 4, un reactor trabajó con un 5% de AR de papelera en volumen, mientras que el segundo reactor trabajó con un 10%. El tiempo de retención hidráulico con que se trabajó fue de 7 días.

4.1.1 RESULTADOS

Una vez alimentados los reactores, los parámetros que se monitorearon fueron:

- pH
- Relación α
- Remoción de DQO
- Producción de biogás

pH

El pH en el AR de rastro utilizada presento un valor de 7.3, mientras que el AR de papelera fue de 6.3 y al ser estas combinadas se fijó el pH en 6.8, por lo que se adicionó hidróxido de calcio para ayudar a subir los valores de pH en ambos reactores. Durante la primera semana el pH se mantuvo ligeramente por encima de la neutralidad en ambos reactores, sin embargo al finalizar la segunda semana de experimentación el reactor 1 presento problemas de fugas y debido a que se utilizó peróxido al 5% para lavar el biogás generado y evitar olores, este fue

succionado por el reactor por lo que el consorcio microbiano colapso al ser intoxicado, motivo por el cual se concluyó la experimentación en este reactor. Por el contrario, el reactor 2 presentó un aumento en los valores de pH a partir de la segunda semana de experimentación los cuales fueron de hasta 7.4, como se observa en la figura 8.

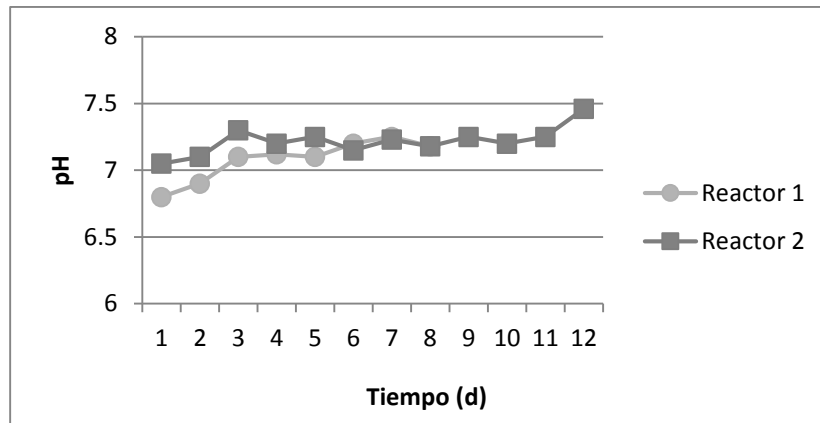


Figura 8. pH en los primeros reactores

Relación α

En cuanto a la relación alfa, esta se mantuvo por encima de 0.7 para el reactor 2 (figura 9), mientras que el valor para el reactor 1 (antes del colapso) fue ligeramente por debajo de 0.6. Estos valores se encuentran dentro del rango establecido según la literatura que es de 0.5 a 1.

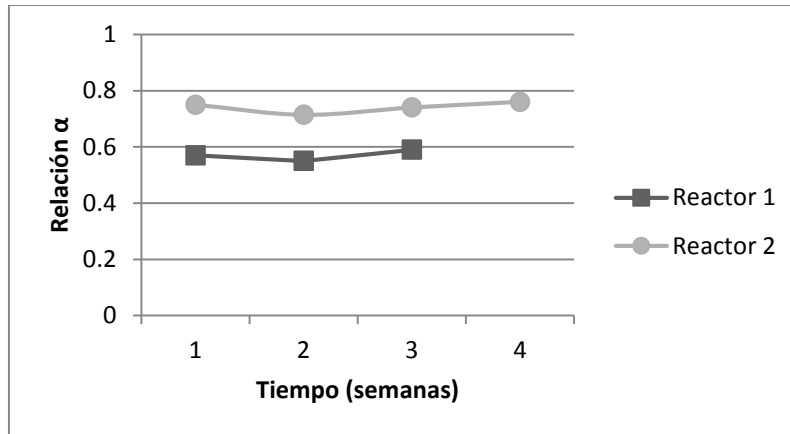


Figura 9. Relación α en los primeros reactores

Remoción de DQO

La DQO del efluente en esta etapa fue en promedio de 1750 mg/L, lo que representó un 65% de eficiencia de remoción de la DQO en un TRH de 7 días.

Producción de biogás

La producción de biogás se midió de manera cuantitativa por desplazamiento de líquido.

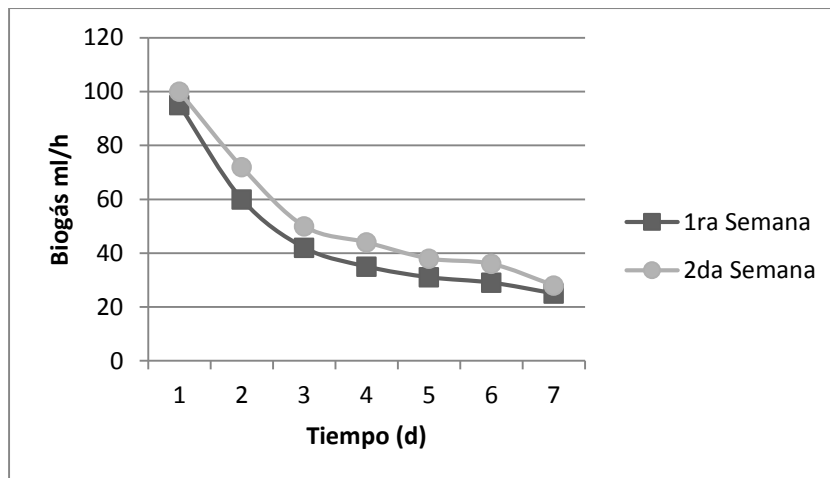


Figura 10. Producción de Biogás en el primer reactor

Debido a problemas de fugas en el reactor 1, no se consideró su producción de biogás, mientras que en el caso del reactor 2, ésta medición se realizó por espacio de una hora, todos los días durante 2 semanas a la misma hora. Para el primer día después de la alimentación, la producción de biogás es la más alta con valores de hasta 100 ml (figura 10) para las dos semanas que se midió. A partir del cuarto día después de la alimentación, la producción de biogás bajó a valores de 30 ml y se mantuvo así en los siguientes días, lo que indica que la máxima producción de biogás se dio en los primeros 3 a 4 días.

4.2 REDISEÑO DE LOS REACTORES

La complejidad en el manejo de los reactores al interior del laboratorio y la necesidad de proporcionar temperatura para acelerar el proceso de reacción del sistema, hizo que se tomara la decisión de trabajar con un nuevo diseño de reactores que pudieran manejarse más fácilmente y a los cuales pudiera adaptarse un sistema de calentamiento.

Por ello se diseñaron los reactores de 7L descritos en el capítulo anterior, en ellos se llevó a cabo la inoculación y alimentación descritas también en el capítulo anterior y se implementó un sistema de calentamiento a base de resistencias eléctricas a cada reactor para llevarlos a condiciones mesófilas, sin embargo a una semana y media, el sistema colapsó debido a una falla en las resistencias, por lo que 3 de los reactores llegaron al punto de ebullición y se perdieron los lodos microbiológicos (figura 11). Por ello, hubo un nuevo rediseño en el sistema de calentamiento a implementar y nuevos tiempos de experimentación a aplicar.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO
DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA



Figura 11. Sistema Colapsado

CAPÍTULO V ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS LODOS MICROBIOLÓGICOS EN LOS REACTORES

Tabla 5. Caracterización de los lodos microbiológicos

PARÁMETRO	LODO INICIAL	LODO FINAL REACTOR 1	LODO FINAL REACTOR 2
T (°C)	22.32	34.6	35
C (mS/cm)	6.67	5	4.9
pH	7.78	7.4	7.2
NTK (mg/L)	439	184	275
Alcalinidad (CaCO ₃ mg/L)	12824.3	14980	16300
Fósforo (mg/L)	-	-	-
SSV (g/L)	20.5	20.9	20.02
SSF (g/L)	15	16.6	27.48
SST (g/L)	35.5	37.5	47.5
Relación α	0.77	0.6	0.66

En la tabla 5, se muestra los valores obtenidos en la caracterización de los lodos microbiológicos al inicio (con los que se inocularon los reactores) y final de la experimentación para cada reactor. Como puede observarse la biomasa medida como sólidos suspendidos volátiles (SSV) prácticamente se mantienen constante durante el proceso de adaptación en ambos reactores, la relación alfa se encuentra dentro del rango esperado para la digestión anaerobia y valores como la alcalinidad se ven aumentados como producto de la adición de elementos como el hidróxido de calcio.

5.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL AGUA RESIDUAL

Tabla 6. Caracterización de agua residual inicial y final

PARÁMETRO	AR RASTRO	AR PAPELERA	AR TRATADA EN REACTOR 1	AR TRATADA EN REACTOR 2
T (°C)	21	53	38	38
C (mS/cm)	1.03	2.2	4.6	4.3
pH	7.465	6.3	7.6	7.5
NTK (mg/L)	1750	15	60	106
Alcalinidad (CaCO ₃ mg/L)	6840.22	5084.5	6600	6679
DQO (mg/L)	15420.86	1400	492.75	442.75
Grasas y Aceites (mg/L)	189.8	-	-	-
AGV's (mg CH ₃ COOH /L)	103.3	-	37	34
Fósforo (mg/L)	169	7.3	6.93	7.1
Color (U-Pt-Co)	10550	2280	1885	1879

En tabla 6 se presentan los valores fisicoquímicos de las muestras de agua residual con las que se trabajó y la caracterización del agua resultado del tratamiento anaerobio dado. Como puede apreciarse los valores de DQO del AR de rastro son muy elevados en comparación con los del AR de papelera, razón por la cual en las primeras etapas de la experimentación, la mayor parte de los nutrientes necesarios para el metabolismo de las bacterias fueron proporcionados por esta agua, en cuanto a las muestras de AR de papelera presentan características muy particulares como son la alta temperatura y valores de pH bajos como producto del proceso industrial de cocción de astillas y la utilización de agentes químicos para la deslignificación y blanqueamiento de la celulosa.

En el AR tratada al final de la adaptación de los microorganismos, se puede apreciar la remoción en más del 70% de la DQO en ambos reactores, el aumento de pH a valores de 7.4 gracias a la adicción del hidróxido de calcio y el control de la temperatura en un rango mesófilo, así como el aumento en la concentración de nitrógeno como producto de la fuente nitrogenada en la experimentación.

5.3. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DE LOS REACTORES

La experimentación inició en el mes de diciembre del 2013 bajo las condiciones metodológicas que se describieron en el capítulo 3.

5.3.1 Temperatura

El rango mesófilo de temperatura es determinante en la existencia y variedad de especies de microorganismos, la velocidad de reacción del sistema y representa un rango de temperatura más fácilmente controlable (Caicedo, 2006; Osorio *et al.*, 2007).

La experimentación se llevó a cabo al interior del laboratorio, por lo que no hubo contacto con la temperatura ambiente, por otra parte, el diseño de la incubadora al interior de la campana de extracción así como su sistema de control permitió mantener los reactores dentro del rango mesófilo de temperatura para el funcionamiento del sistema, aun así fueron monitoreadas las temperaturas tanto del efluente como de la purga en los reactores junto con las demás variables de control, estas temperaturas se mantuvieron entre los 34 y 38 °C en los efluentes y 33 a 36°C en la cama de lodos para ambos reactores como se muestra en las figuras 12 y 13.

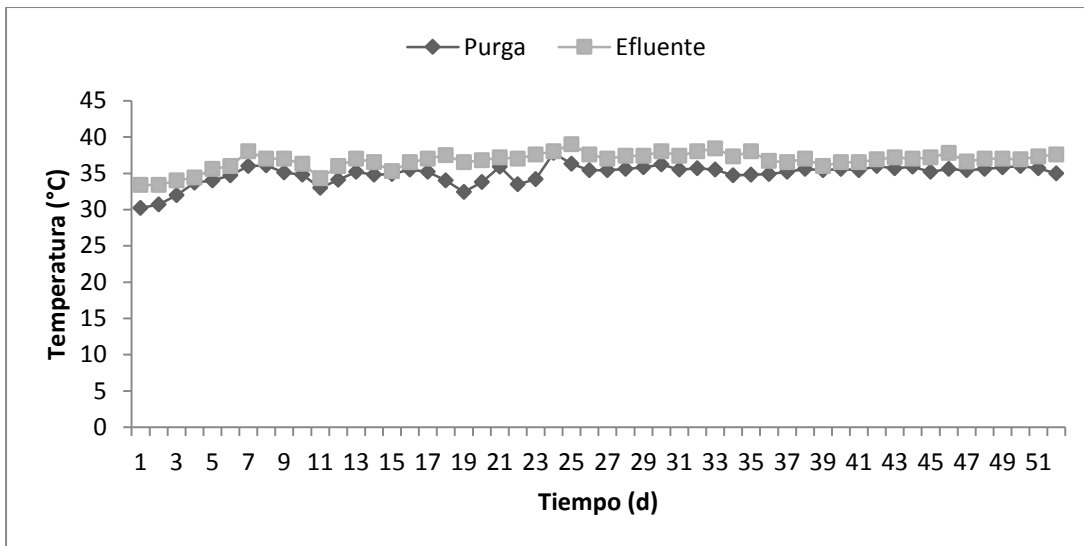


Figura 12. Temperatura en el reactor 1

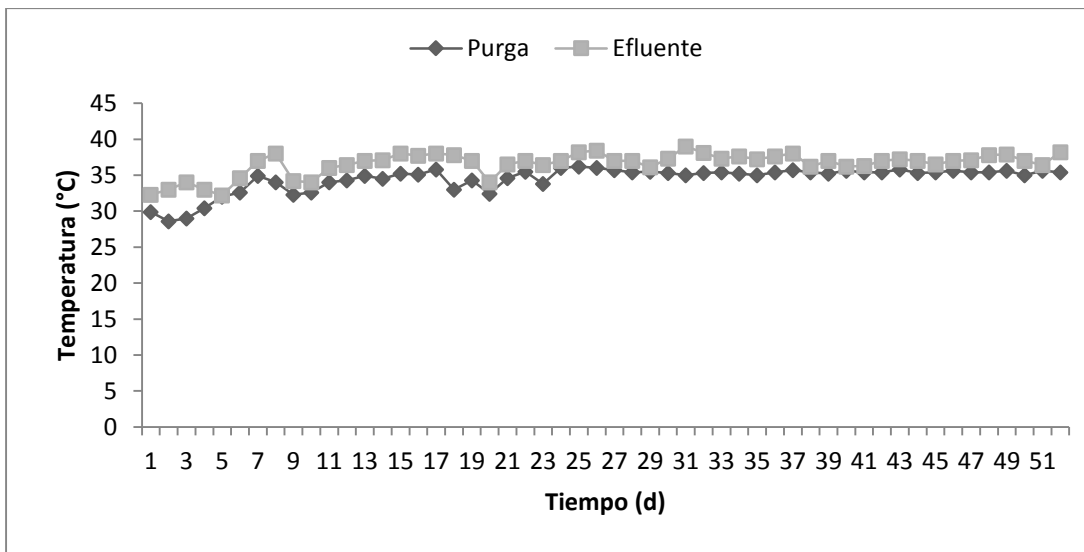


Figura 13. Temperatura en el reactor 2

5.3.2. pH

Este parámetro permitió conocer de forma rápida el estado del proceso anaerobio, en relación a los problemas de acidificación.

La primera etapa inició con la mayor concentración de AR del rastro, constituyendo un 80% de la DQO, razón por la cual el pH se mantiene para el

reactor 1 entre 7.2 y 7.5 tanto para el punto de salida del efluente como para el punto de purga en donde se encuentran los lodos microbiológicos, mientras que para el reactor 2, el pH se muestra ligeramente mayor entre 7.3 y 7.8 tanto para el punto de salida del efluente como para el de purga respectivamente (figura 14 y 15). Para los dos reactores el comportamiento del pH se encuentra dentro del rango óptimo para la digestión anaerobia y debido a los nutrientes proporcionados por el AR del rastro y un TRH de 9 días, no fue necesario la adición de Ca(OH)_2 para ayudar a mantener el pH en esta primera etapa.

En la segunda etapa, con una concentración de AR de la papelera del 40% y TRH de 5 y 6 días, se comenzó con la adición de cal al influente de los reactores para ayudar al sistema a elevar el pH a valores de 7.5 en la cama de lodos y así favorecer la fase metanogénica de la digestión, ya que de inmediato se observó un decremento en la producción de biogás (como se muestra más adelante). La adición de Ca(OH)_2 se realizó a razón de 0.83 g/L para cada reactor, con ello se logró un ligero incremento en el pH en los dos reactores, tanto en el punto de salida del efluente como en el de purga y los valores de pH se mantuvieron para esta etapa entre 7.3 y 7.5 en los lodos microbiológicos y ligeramente más elevados hasta valores de 7.7 en el efluente para ambos reactores.

Para la etapa tres, la alimentación de AR de los reactores consistió de un 60% de AR de papelera y se trabajó con un TRH de 5 días, los reactores presentaron mayores fluctuaciones en su pH tanto para el punto de muestreo del efluente como para los lodos, presentando caídas en el pH hasta por debajo de 7 como es el caso del reactor 2, por lo tanto, la reacción del sistema al aumento de AR de papelera fue evidente y se hizo necesario la adición de Ca(OH)_2 de manera diaria a los reactores, ya que ésta se realizaba en la etapa anterior cada tercer día.

Para la cuarta etapa (80% de AR de la papelera), el sistema mostró mayor estabilidad en cuanto a su pH, trabajando en rangos de 7.1 a 7.3 en los lodos. Sin

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

embargo aun con la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de manera regular en la alimentación, el pH estuvo por debajo de 7.5 que es el idóneo para la fase metanogénica.

Para la quinta y última etapa de la adaptación, la alimentación de los reactores fue de 100% de AR de la papelera, la fuente de nitrógeno necesaria para mantener su relación DQO/N y la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Es en esta etapa fue donde se presentaron las mayores fluctuaciones de pH en el sistema, ya que aun con la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ el pH llegó a descender hasta 6.7, lo que demuestra la toxicidad del sustrato para las bacterias y sobre todo para la etapa metanogénica de la digestión, además es evidente la necesidad de mayores TRH para lograr una mayor estabilidad en el sistema.

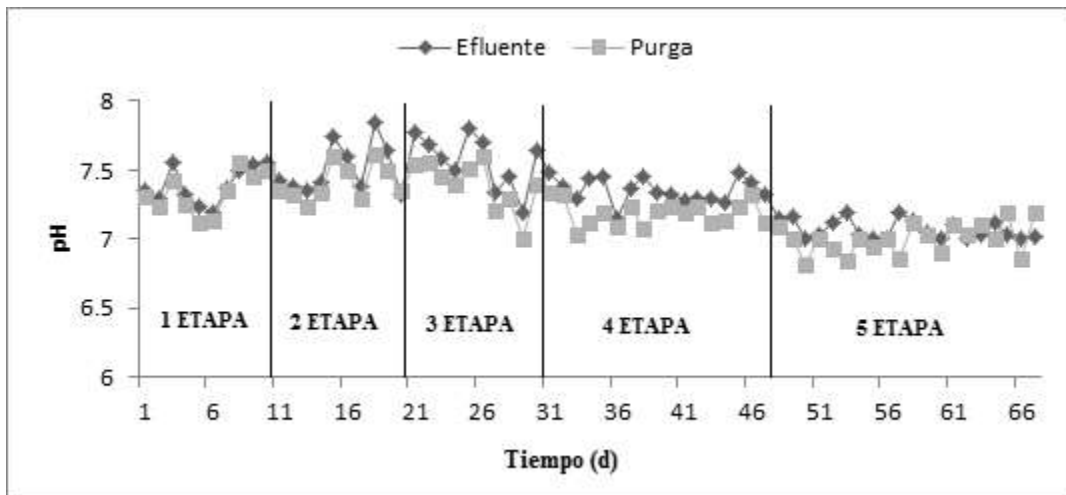


Figura 14. pH en el reactor 1

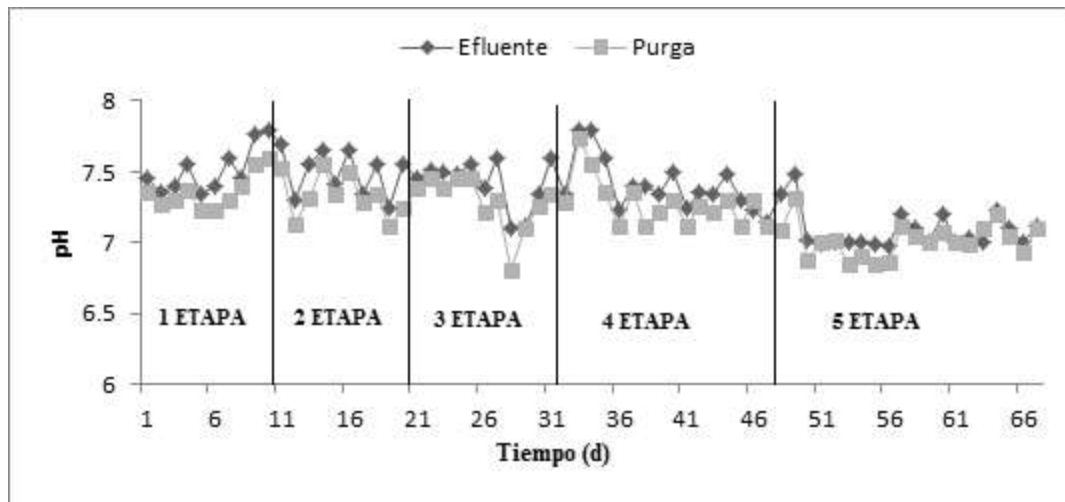


Figura 15. pH en el reactor 2

5.3.3. Alcalinidad

Se describe a la concentración de la alcalinidad como una medición indispensable del control del proceso, debido a que representa una medida de la capacidad de neutralizar la acidez del medio, sin embargo según la bibliografía, la alcalinidad tiende a encontrarse en rangos muy amplios, desde los 5000 hasta 18000 mg CaCO_3/L (Tchobanoglou *et al.*, 1994).

El comportamiento de este parámetro en los reactores en la primera etapa fue en el rango de los 8000 hasta los 18000 mg CaCO_3/L de alcalinidad en la cama de lodos, la mayor alcalinidad la presenta el reactor 2, mientras que para el punto de salida del efluente se presentan alcalinidades entre los 3000 y 7000 mg CaCO_3/L y por el contrario en este punto de muestreo el reactor 2 presenta las menores alcalinidades y aunque estas se encuentran por debajo del rango establecido según la literatura, el sistema no presentó problemas de acidificación en esta primera etapa, manteniendo su pH sin la necesidad de la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En la segunda etapa, al igual que en la primera los valores más altos de alcalinidad se dan en la cama de lodos en los dos reactores, encontrándose por encima de los 10000 mg CaCO_3/L , mientras que para el punto de salida del

efluente, la alcalinidad estuvo por debajo de los 5000 en el reactor 1 y ligeramente superior en el reactor 2. Lo anterior coincide con el inicio de adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a los reactores para elevar su pH a 7.5, ya que aunque no se presentaban aun valores de pH por debajo de la neutralidad, si era evidente el incremento del porcentaje de AR de papelera como choque toxico inhibiendo la producción de biogás, lo cual podía repercutir en la fase metanogénica de la digestión y producirse una acidificación por acción de las primeras etapas de la anaerobiosis en donde se producen los AGVs.

Para la tercera y cuarta etapa la alcalinidad en el punto de salida del efluente es de 4000 a 7000 mgCaCO_3/L en los dos reactores, mientras que para el punto de purga donde se encuentra el consorcio bacteriano, la alcalinidad se presenta en un rango de los 10000 y 18000 mgCaCO_3/L (figuras 16 y 17), estos valores se deben a la acumulación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la cama de lodos de los reactores.

Para la quinta y última etapa de la experimentación los valores de alcalinidad en el punto de salida del efluente se mantuvieron dentro del rango establecido en la literatura por encima de los 5000 mgCaCO_3/L , sin embargo para el punto de purga de los reactores se presenta una alcalinidad de hasta de 20000 mgCaCO_3/L en los primeros días de la etapa, ya que por ser la alimentación únicamente con AR de papelera, se hicieron evidentes los problemas de acidificación, mostrando un pH bajo en los reactores por lo que la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se llegó a realizar dos veces en algunos días para ayudar a estabilizar los reactores.

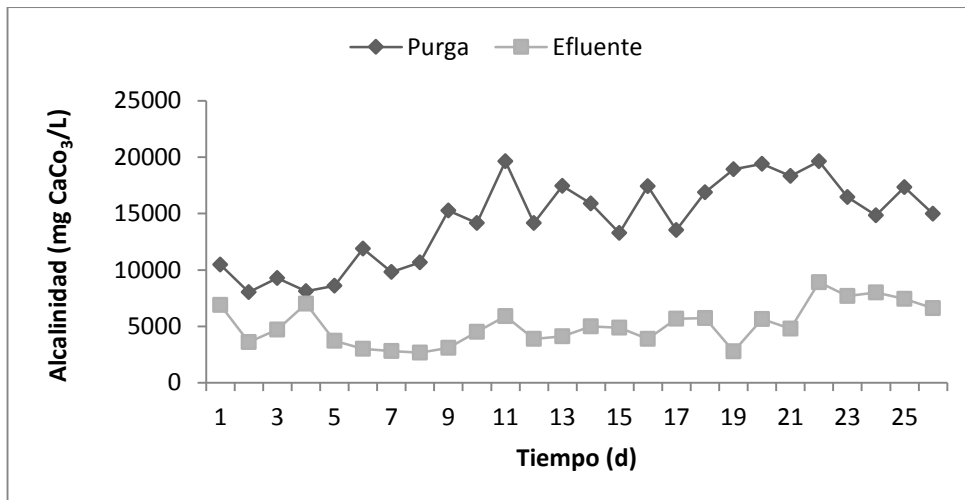


Figura 16. Alcalinidad en el reactor 1

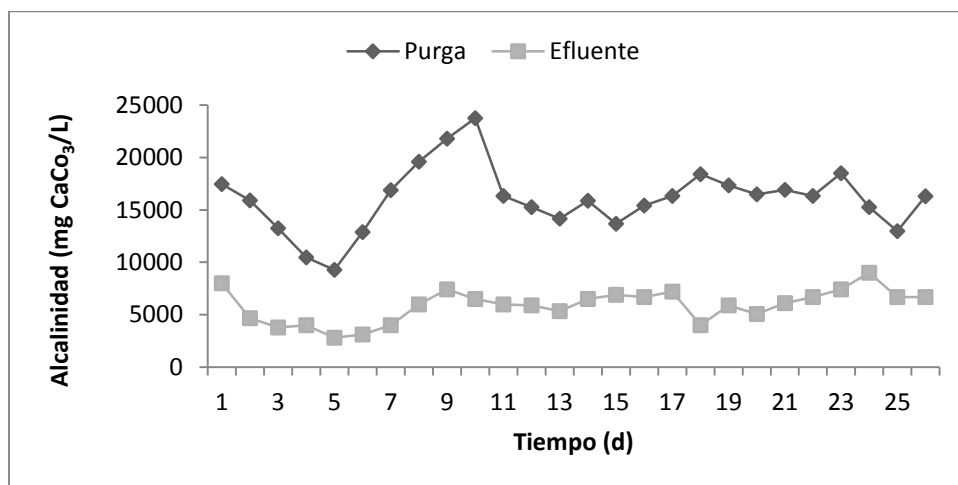


Figura 17. Alcalinidad en el reactor 2

5.3.4. Relación α

Como se mencionó anteriormente, este parámetro proporciona el seguimiento de la capacidad amortiguadora del sistema; cuanto más cercano es a 1, significa que el sistema es más estable.

La relación alfa en los dos reactores se mantiene dentro del rango de 5.5 como mínimo y 7.4 como máximo durante toda la experimentación, lo que es indicativo de una buena capacidad por parte de los lodos para amortiguar cambios bruscos

de pH (figura 18). Los valores más abruptos se hacen evidentes en los últimos datos de la gráfica que corresponden a las últimas etapas, en donde se presentan los valores más bajos de hasta 5.2, esto puede deberse a que es en estas etapas es en donde se trabaja con la mayor concentración de AR de la papelera, además de que también se presentan los valores más bajos de pH y por lo tanto una actividad metanogénica menor por parte de las bacterias para la producción del biogás.

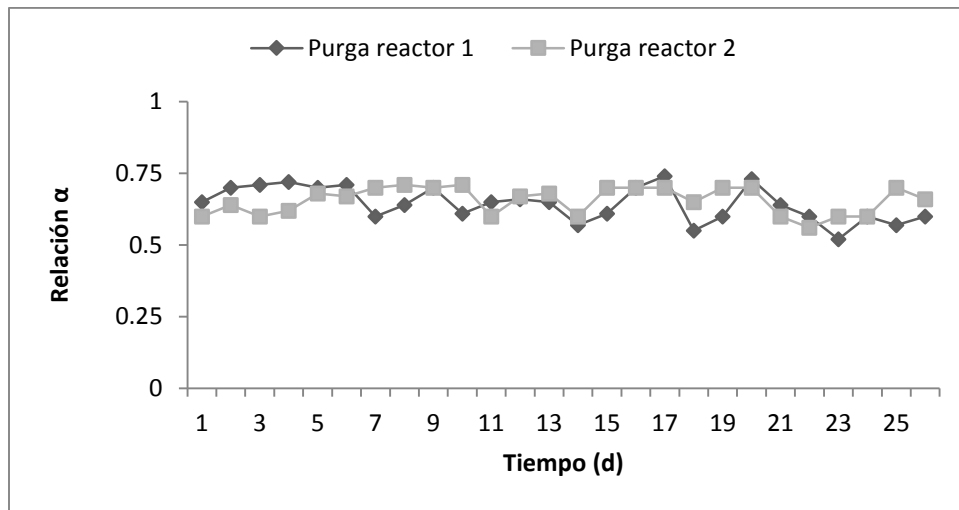


Figura 18. Relación α en los reactores

5.3.5. Conductividad

En promedio las muestras de agua residual de la papelera presentaron valores de conductividad de 2.2 mS/cm, esta conductividad se presenta gracias a la disociación iónica y contenido de partículas con carga eléctrica como producto del uso de reactivos en el proceso de extracción y blanqueo de la celulosa (Martínez, 2004). Al interior de los reactores la conductividad se presenta ligeramente mayor en los puntos de purga de los dos reactores con valores de 4 a 5.5 mS/cm y de 3.8 a 5 mS/cm para los puntos de salida del efluente como se observa en las figuras 19 y 20.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

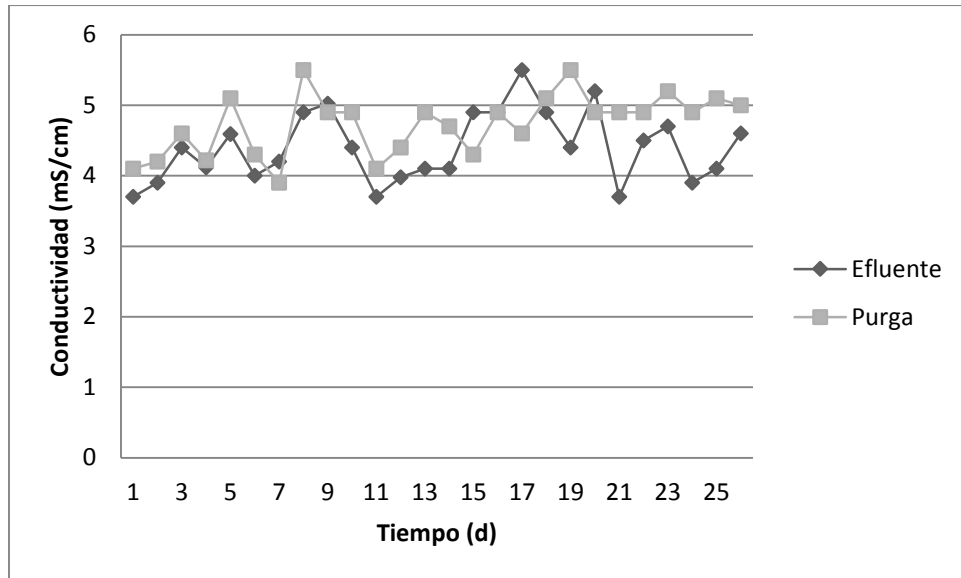


Figura 19. Conductividad en reactor 1

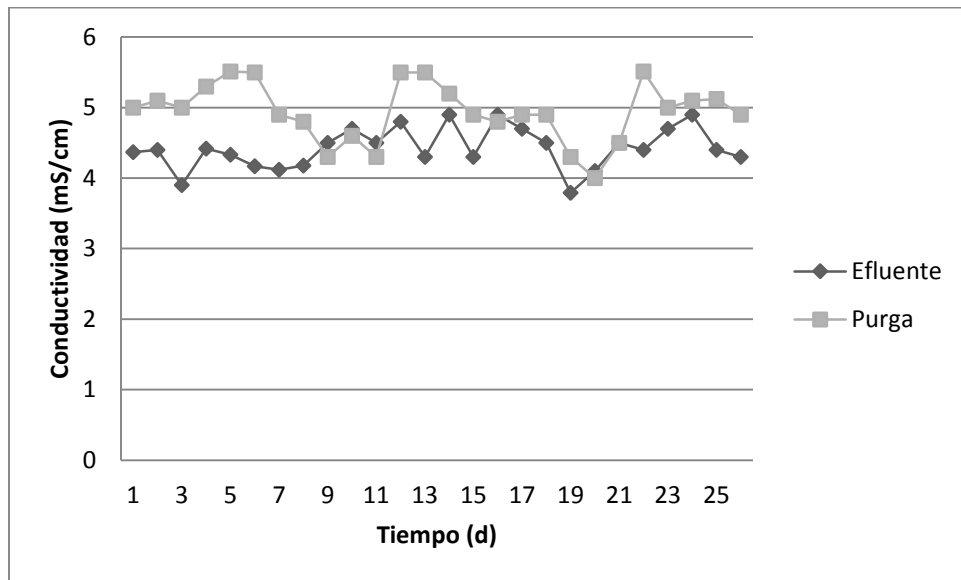


Figura 20. Conductividad en reactor 2

5.4. ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE RESPUESTA EN LOS REACTORES

5.4.1. Remoción de la DQO

El seguimiento de la remoción de la carga orgánica medida como DQO permitió conocer la eficiencia del sistema para la eliminación de contaminantes a medida que avanzó la adaptación de los microorganismos.

Como se puede observar en la figura 21, para la primera etapa puede notarse que con un a DQO inicial de 4820 mg/L se obtienen DQO finales de 1000 en el reactor 2 y 1500 mg/L en el reactor 1, representando un 80 y 70% respectivamente de remoción de la DQO. Para una DQO inicial de 3000 mg/L, los reactores mostraron una DQO final de 800 en reactor 2 y 1000 mg/L en reactor 1, representando una remoción del 70 y 60%. Es importante destacar que en esta etapa aun no es adicionada la fuente de nitrógeno en los reactores, por lo que puede observarse que el comportamiento en cuanto a la remoción de DQO es muy similar para ambos reactores, estableciéndose al final de la etapa en un 70% de remoción de la DQO en ambos reactores.

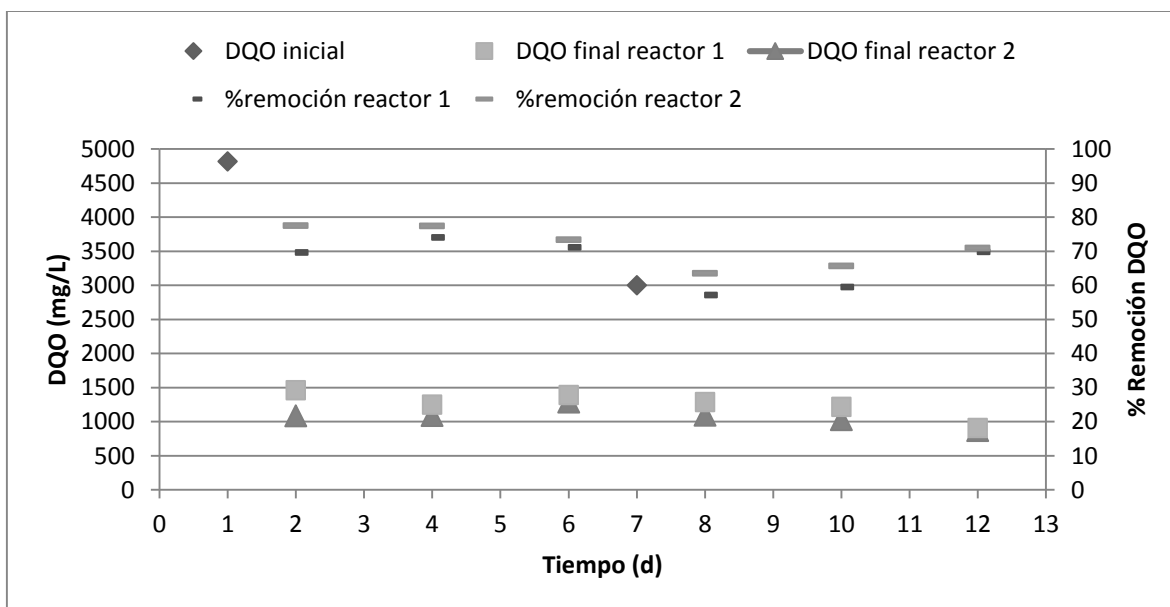


Figura 21. Remoción de la materia orgánica en la 1era etapa

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

Para la segunda etapa, se trabajó con una DQO en el influente de 2065 y 2320 mg/L que fueron las presentes en las muestras de AR de papelera y se procedió a aumentar su porcentaje a un 40% en volumen a los reactores, además de suministrar también la fuente de nitrógeno para proporcionar la relación DQO/N de 20/1 para el reactor 1 y la relación DQO/N de 20/2 para el reactor 2.

La figura 22 muestra que al inicio de la etapa, los reactores presentan una inestabilidad teniendo DQO finales de entre 900 y 1000 mg/L representando estos valores del 50 al 60% de remoción de la DQO, a medida que avanza la etapa la remoción en los reactores se incrementa, teniendo DQO finales entre 300 y 600 mg/L que representan un 60 a un 85% de remoción de DQO. También puede notarse que el reactor 2 presenta valores de remoción de DQO ligeramente mayores al reactor 1, esto puede deberse a la relación DQO/N de 20/2.

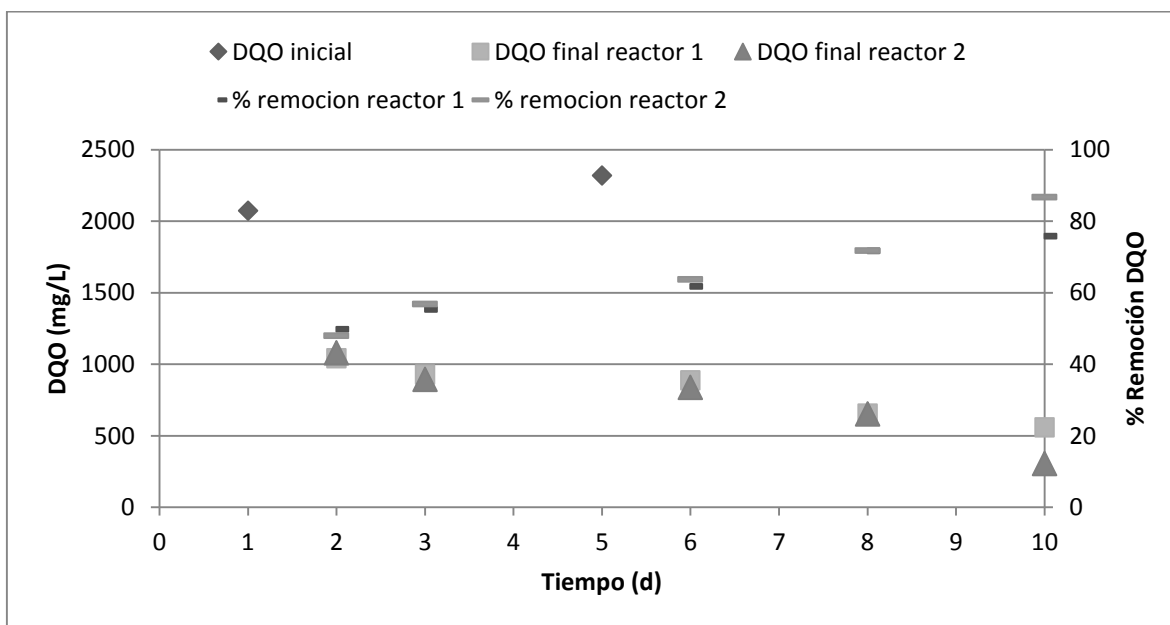


Figura 22. Remoción de la materia orgánica en la 2da etapa

En la etapa 3 de la adaptación, se trabajó con DQO semejante a la de la etapa anterior, por lo que en cuanto a su remoción puede notarse una mayor estabilización de la etapa. Como puede observarse en la figura 23, los reactores

presentan DQO finales de 400 y 600 mg/L con respecto a la DQO inicial con la que se trabajó, estos valores representan remociones del 70 al 80%, también puede notarse que al igual que en la etapa anterior, el reactor 2 muestra valores de remoción de su DQO ligeramente mayores que los presentes en el reactor 1. Al final de la etapa, los porcentajes de remoción son de 73% en el reactor 1 y 77 % en el reactor 2 en un TRH de 5 días.

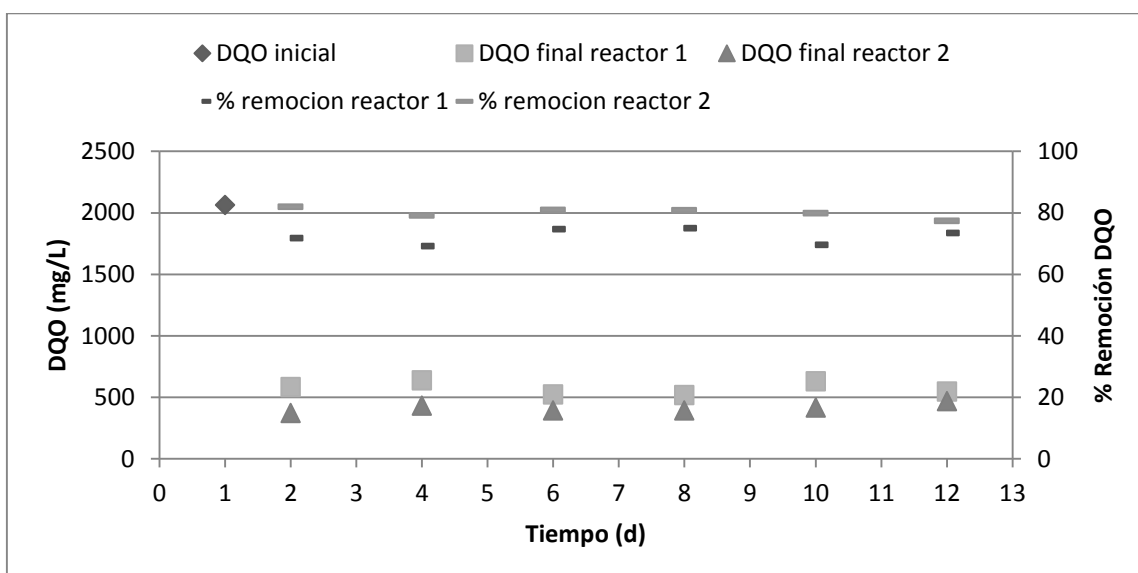


Figura 23. Remoción de la materia orgánica en la 3era etapa

En la etapa 4, la DQO de las muestras de AR de papelera fueron de 1400 mg/L y el porcentaje de esta agua residual al influente de trabajo fue de 80%.

Como se muestra en la figura 24, las DQO finales de los reactores fueron de 400 mg/L en las primeras mediciones de la etapa para establecerse al final en 500 para el reactor 1 y 300 mg/L para el reactor 2, por lo que el porcentaje de remoción de la DQO es de cerca del 70% para el reactor 1 y un 80% para el reactor 2, mostrando entonces un ligero aumento en la eficiencia del reactor 2, obtenido probablemente por la relación DQO/N.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

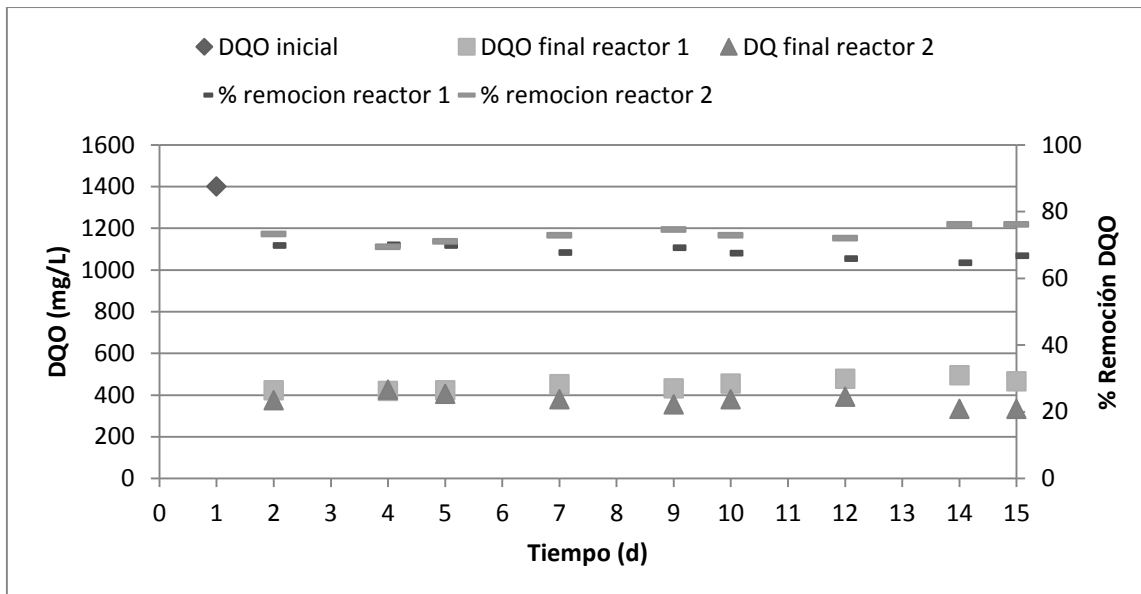


Figura 24. Remoción de la materia orgánica en la 4ta etapa

En la última etapa, la alimentación de los reactores es del 100% de AR de papelera, adicionando la fuente de nitrógeno y cal para mantener el pH.

Como puede observarse en la figura 25, a lo largo de la etapa se muestran fluctuaciones importantes para ambos reactores, ya que al inicio de la etapa se dan remociones del 70 y 80%, similares a las que se habían estado presentando en la anteriores etapas, conforme avanza la etapa la eficiencia disminuye y se presentan remociones de 50 y 60% y al finalizar la etapa la remoción aumenta y se establece en 60 y 70 por la necesidad de dar mayor tiempo de estabilización al sistema. El reactor 2 presenta de nuevo una remoción ligeramente mayor a la del reactor 1.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

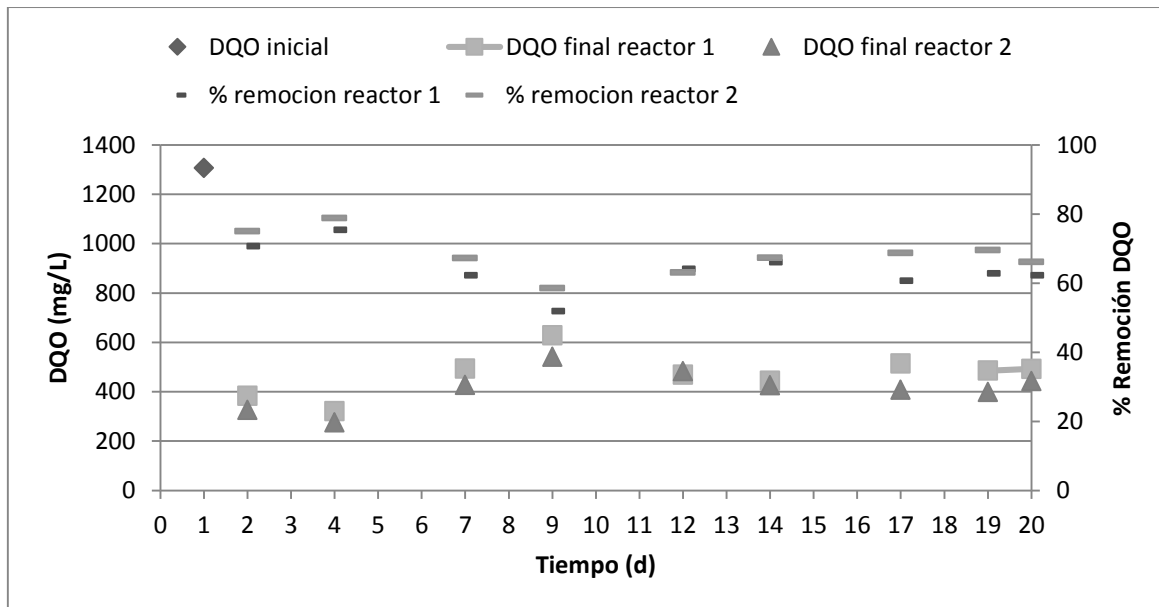


Figura 25. Remoción de la materia orgánica en la 5ta etapa

5.4.2 Comportamiento de los sólidos suspendidos en los reactores

La determinación de los sólidos suspendidos en la cama de lodos de los reactores proporciona de manera indirecta a través de los sólidos suspendidos totales y volátiles (SST y SSV), los cambios en la concentración de biomasa bacteriana y su consolidación como lodo microbiológico en el sistema y por tanto la respuesta de los microorganismos al sustrato adicionado durante la experimentación.

Tabla 7. Sólidos suspendidos en los lodos microbiológicos durante la experimentación

Etapas	REACTOR 1			REACTOR 2		
	SSV g/L	SST g/L	SSV/SST	SSV g/L	SST g/L	SSV/SST
1	20.9	30	0.70	19.3	41	0.47
2	11.8	17.2	0.69	13.4	21.4	0.63
3	23.2	39.2	0.59	22.5	43.2	0.52
4	20.9	42.5	0.49	22.6	42.5	0.53
5	20.9	37.5	0.56	20.02	47.5	0.42

En la tabla 7 se presentan las concentraciones de sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV), así como la relación SSV/SST para

los dos reactores durante las cinco etapas de experimentación. Como puede observarse los SSV que representan a la biomasa bacteriana, se presentan en concentraciones de entre 11 y 23 g/L en ambos reactores a lo largo de las cinco etapas experimentales (figura 26), las concentraciones más bajas se encuentran en la segunda etapa para los dos reactores y aunque pudiera suponerse que la masa bacteriana decrece por el aumento de AR de la papelera y la baja concentración de DQO en comparación con la primera etapa, la razón de este decremento en la biomasa parece concordar más con un cambio en las condiciones al momento de la medición de los sólidos como producto del poco tiempo dado a los reactores para la sedimentación de estos después de su alimentación, lo que provocó un cambio en la concentración de sólidos en la cama de lodos.

En general a lo largo de la experimentación, los SSV se mantienen por encima de los 20 g/L en ambos reactores, lo cual se encuentran en el rango idóneo necesario para el metabolismo anaerobio según la literatura.

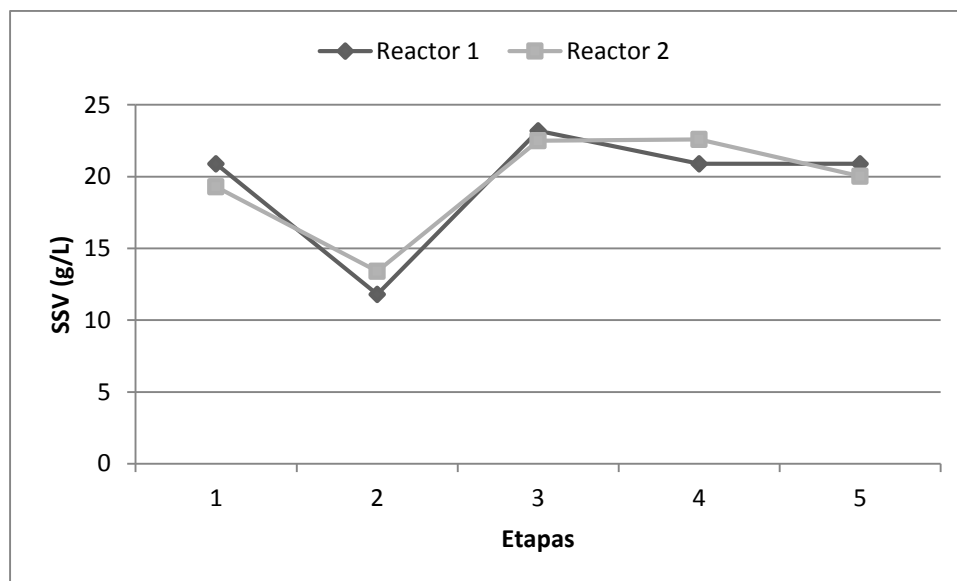


Figura 26. SSV en los lodos microbiológicos durante la experimentación

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

En cuanto a la relación SSV/SST, esta destaca la proporción de microorganismos en relación a la materia inerte que existe en el inóculo y como consecuencia de esta proporción se hace evidente el grado de consolidación del lodo microbiológico para un correcto metabolismo anaerobio.

Como puede observarse en la tabla 7 y figura 28, en las primeras dos etapas la relación SSV/SST se encuentra por encima de la idónea según la literatura que es de 0.4-0.6, a medida que avanza la experimentación el proceso de granulación se hace presente y la proporción entre los SSV y SST se establece en la marcada por la literatura en ambos reactores, lo que indica una mayor consolidación del lodo microbiológico.

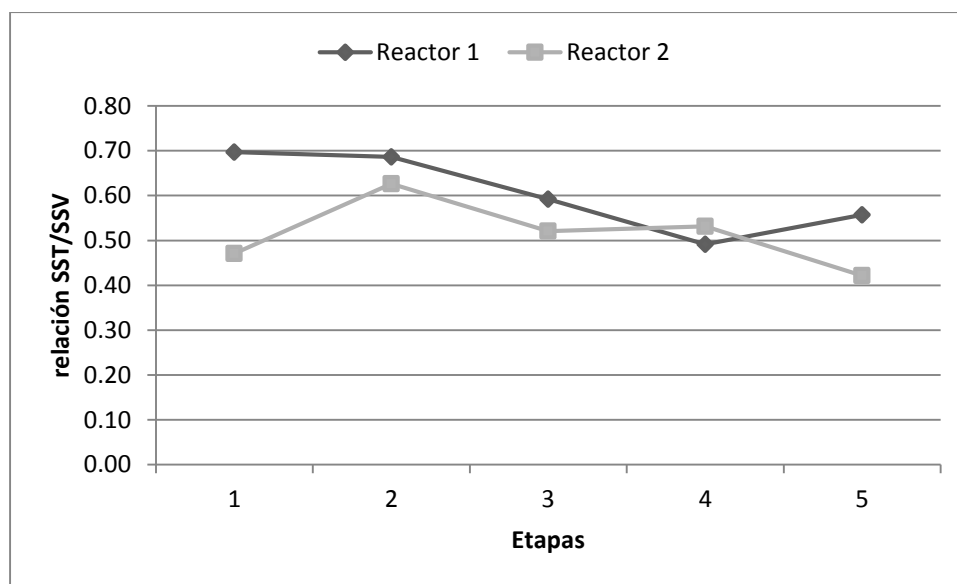


Figura 27. Relación SST/SSV durante la experimentación

5.4.3. Relación alimento/microorganismo (F/M)

Tabla 8. Relación F/M durante la experimentación

Etapas	DQO (g/L)	Volumen de AR alimentada (L)	Volumen de lodos microbiológicos (L)	SSV (g/L)		Relación F/M DQO/SSV-d	
				Reactor 1	Reactor 2	Reactor 1	Reactor 2
1	5	0.5	2	20.9	19.3	0.079	0.086
	3					0.048	0.052
2	2.075	0.75 y 0.9		11.8	13.4	0.10	0.092
	2.320					0.098	0.086
3	2.065	0.9	1.5	23.2	22.5	0.053	0.055
4	1.4	1.125		20.9	22.6	0.05	0.046
5	1.307	1.125		20.9	20.02	0.046	0.049

Como se puede apreciar en la tabla 8, la relación F/M en ambos reactores está muy por debajo de la mencionada en la literatura que habla de cargas orgánicas del orden de 0.5 Kg DQO/Kg SSV-d para los reactores anaerobios, mientras que en esta experimentación la máxima carga orgánica manejada fue de 0.1 en la etapa 2 en ambos reactores. Estos valores resultan bajos principalmente porque la DQO presente en el AR de la papelera es muy baja en comparación con el tratamiento anaerobio de otro tipo de agua residual como la de rastro, por otro lado los TRH que se manejaron durante la experimentación fueron largos., sin embargo, dado que el objetivo es adaptar al consorcio bacteriano a un sustrato toxico para las bacterias anaerobias, resulto conveniente manejar bajas cargas orgánicas para lograr el objetivo.

5.4.4. Producción de biogás en los reactores

La cantidad de biogás producida es un indicativo de buen funcionamiento de la digestión anaerobia, es por ello que la medición del biogás generado en los reactores representó un parámetro de respuesta importante ya que cuando

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

parámetros de control en el sistema como el pH cae por debajo de 6.2, cesa la producción de metano debido a la sensibilidad de las bacterias metanogénicas (Winkler, 2008).

La producción de biogás en promedio fue de 0.076L biogás/g DQO_{removida} en el reactor 1 y de 0.1L biogás/g DQO_{removida} en el reactor 2.

Al inicio de la primera etapa la producción de biogás en los reactores llego hasta 1 L/d en el reactor 2 y 700 ml/d en el reactor 1, trabajando con una DQO de 4820 mg/L y un TRH de 9 días, en esta primera etapa la fuente de nitrógeno aun no era adicionada y la proporción de AR de papelera fue del 20%, por lo que los reactores no presentan problemas para producir biogás ya que los nutrientes necesarios para el buen funcionamiento del sistema se obtienen principalmente del AR del rastro (figura 28).

En esta misma etapa, con una DQO de 3000 mg/l, la producción de biogás disminuye a valores de entre 350 a 500 ml para el reactor 1 y 500 a 700 ml para el reactor 2, esto es debido al ajuste de la carga orgánica del influente, ya que mientras menor sea la DQO a remover, menor es la cantidad de biogás producido.

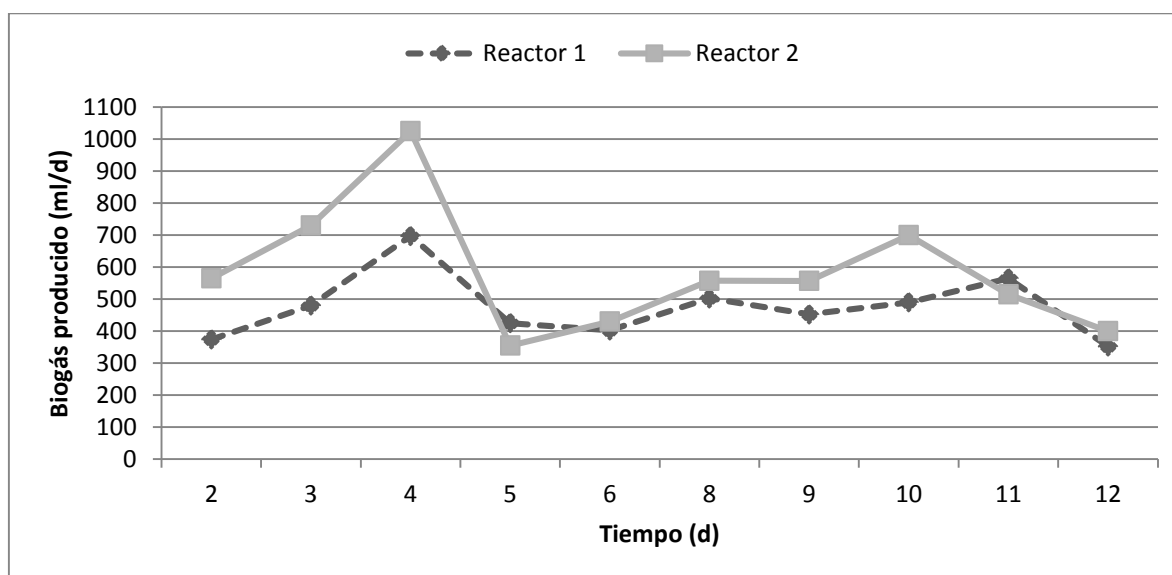


Figura 28. Producción de Biogás en la 1era etapa

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

Para el inicio de la segunda etapa se observa una disminución considerable de biogás a valores de 100 ml en ambos reactores

La DQO inicial fue de 2075 mg/L, la proporción de AR de papelera se incrementó al 40% y el TRH con el que se trabajo fue de 5 días, todos estos cambios afectaron el sistema, por lo que se nota una baja producción de biogás (figura 29)

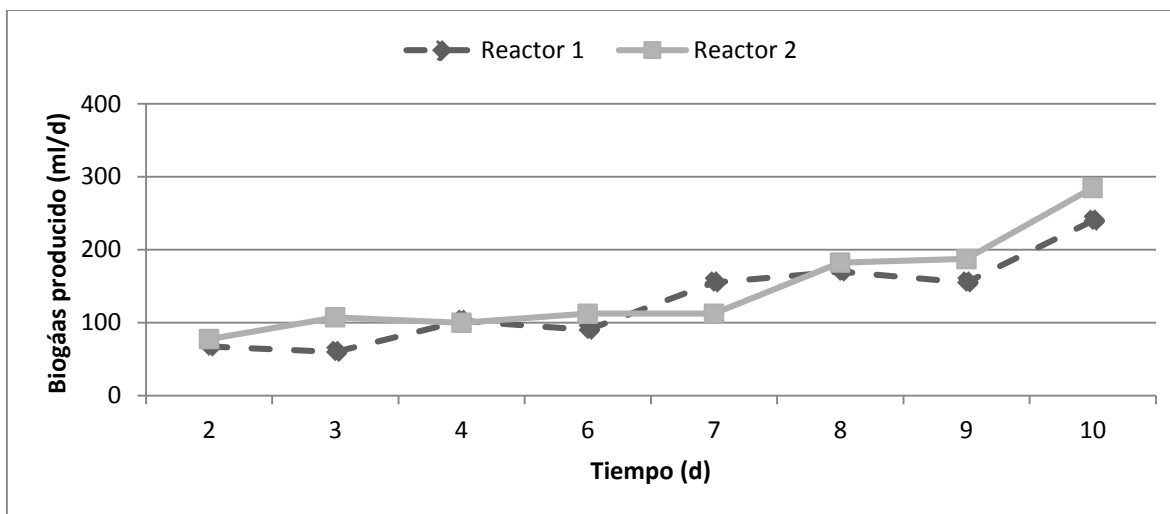


Figura 29. Producción de Biogás en la 2da etapa

A medida que la etapa avanza se trabajó con una nueva DQO inicial de 2320 mg/L pero con un TRH de 6 días, se observan producciones de biogás de 150 a 200 ml para el reactor 1 que es el que mantiene una relación DQO/N de 20/1, mientras que la producción para el reactor 2 es mayor con valores de 200 a 300 ml, que es el reactor con una relación DQO/N de 20/2.

Para la tercera etapa de la adaptación, la DQO inicial del influente es similar a la de la etapa anterior, por lo que es esta la etapa más corta trabajándose con un TRH de 5 días. Esta etapa por ser semejante a la anterior funciona como medio de estabilización de la producción de biogás en los reactores, obteniéndose así valores entre los 110 ml y 200 ml para el reactor 1 y de 210 hasta 290 ml para el

reactor 2, como se observa en la figura 30. Razón por la cual se decide pasar a la siguiente etapa.

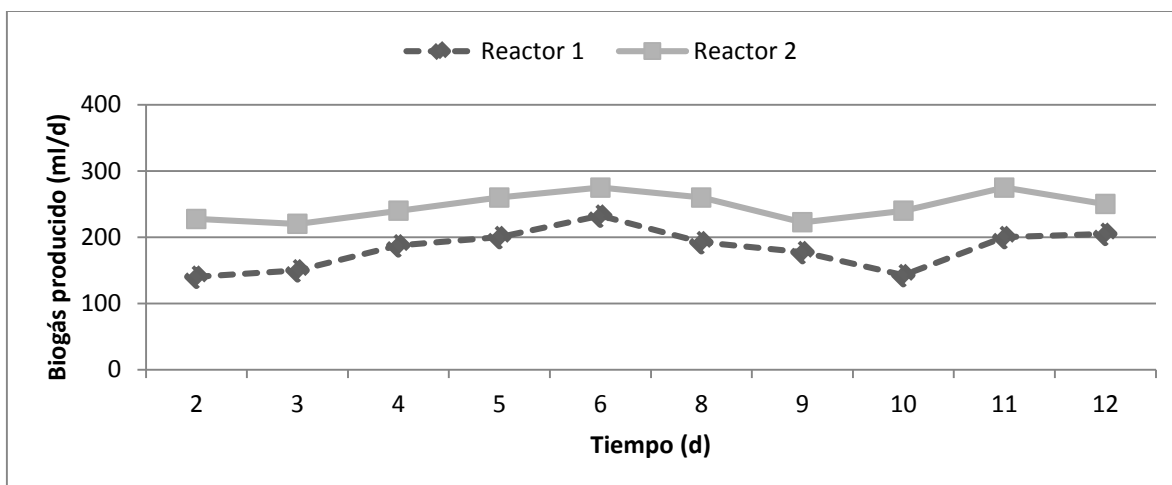


Figura 30. Producción de Biogás en la 3era etapa

En una cuarta etapa, la DQO del AR de la papelera es de 1400 mg/L, se disminuye el TRH a 4 días y la proporción de AR de papelera se suministra en un 80% con respecto al AR de rastro.

La producción de biogás se ve afectada y disminuye al inicio de la etapa con valores de 60 a 80 ml en el reactor 1 y 110 a 160 ml en el reactor 2, como producto de una baja carga orgánica y el incremento en la proporción de AR de papelera. Al avanzar la etapa de adaptación, esta producción de biogás se ve favorecida e incrementa para estabilizarse en valores de producción de 100 ml en el reactor 1 y alrededor de 175 ml en el reactor 2. Como puede observarse en la figura 31, aunque el reactor 2 muestra una mayor producción de biogás, es el reactor 1 el que se nota con mayor estabilidad en sus valores.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

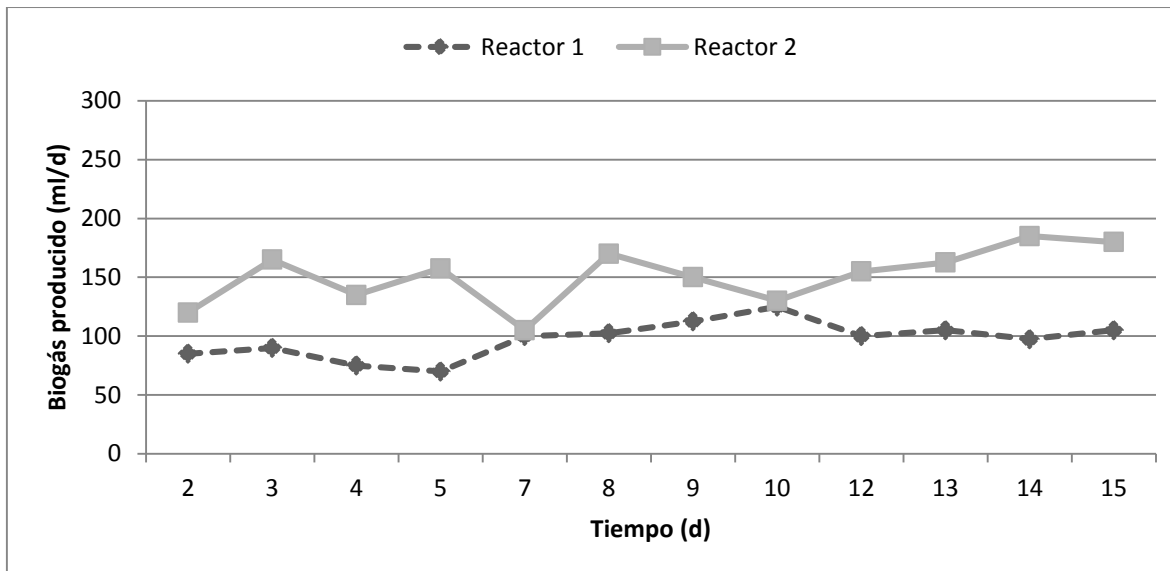


Figura 31. Producción de Biogás en la 4ta etapa

En la quinta y última etapa de la adaptación, la figura 32 muestra que al inicio de la etapa ambos reactores producen 200 ml de biogás para después dar paso a una disminución notable sobre todo para el reactor 2 que presenta valores de 100 ml de biogás producido mientras que el reactor 1 produce un promedio de 150 ml de biogás, esto se explica por las fugas que persistieron en uno de los reactores desde la etapa anterior. Conforme la etapa avanza se observa que el reactor 1 continua produciendo mayor cantidad de biogás (hasta 225 ml) con respecto al reactor 2 que mantiene su producción en promedio de 100 ml. Después de la primera mitad de la etapa, ambos reactores producen entre 125 y 150 ml de biogás, al final de la etapa el reactor 2 produce mayor cantidad de biogás (hasta 300 ml) con respecto al reactor 1 que produce hasta 200 ml.

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

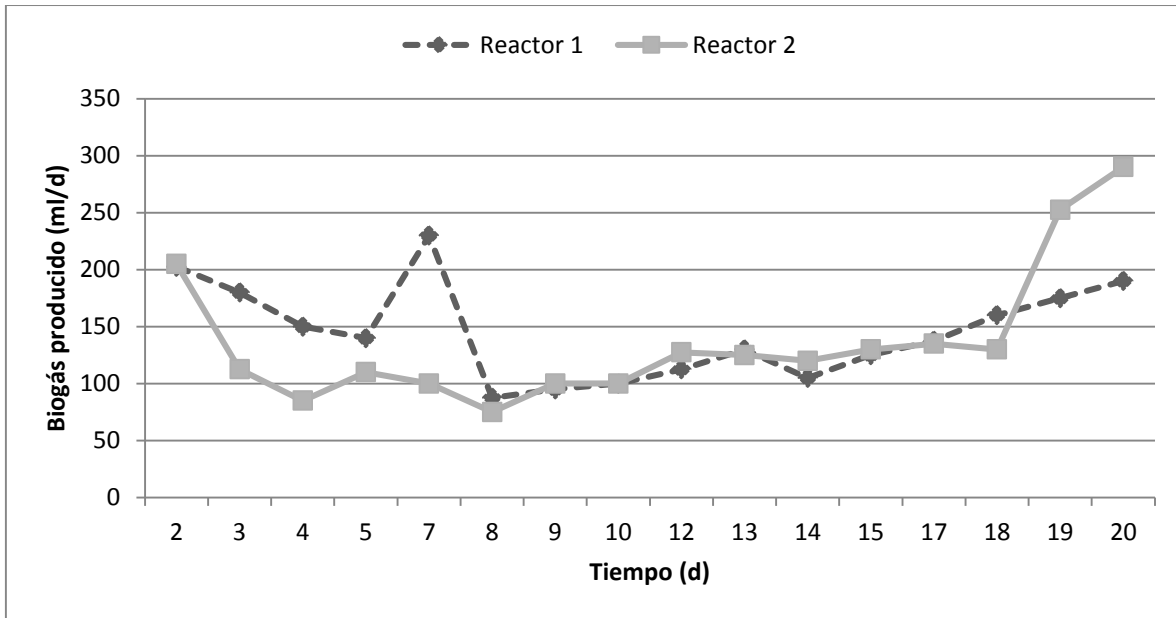


Figura 32. Producción de Biogás en la 5ta etapa

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

6. Conclusiones

Se alcanzó el objetivo de esta experimentación, lográndose alimentar al consorcio microbiano anaerobio a base exclusivamente de AR de papelera.

Alimentando únicamente con AR de papelera se alcanzó una degradación máxima de materia contaminante medida como DQO del 65% en el reactor 1 y 70% en el reactor 2 en un TRH de 4 días.

La producción de biogás fue en promedio de 0.076L biogás/g DQO_{removida} en el reactor 1 y de 0.1L biogás/g DQO_{removida} en el reactor 2.

La fuente de nitrógeno proporcionada al reactor 2, incrementó la producción de biogás en un 25%, sin embargo en la remoción de DQO, la diferencia es baja con respecto al reactor 1, lo que parece indicar que la fuente nitrogenada pudiera estar más relacionada con la etapa metanogénica de la anaerobiosis al incrementar la producción de biogás.

La población bacteriana medida a través de los SSV, se mantiene en lo recomendado a lo largo de la experimentación con un valor promedio de 20 g/L en ambos reactores. El proceso de granulación medido a través de la relación SSV/SST se hace presente a medida que la experimentación avanza, lo cual favorece el metabolismo anaerobio y por tanto la adaptación de los microorganismos al AR de la papelera.

Se cumplió el objetivo principal del presente trabajo, que fue adaptar un consorcio anaerobio a un sustrato toxico para los microorganismos, sin embargo hubo puntos específicos no realizados por falta de tiempo como una mayor estabilización de los reactores en la última etapa de la adaptación y el análisis de la producción de metano en el biogás

RECOMENDACIONES

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

- Realizar experimentaciones en donde se varié la relación C/N/P, con el fin de encontrar una condición óptima de nutrientes para los microorganismos.
- Buscar elementos que puedan ayudar como estimulantes principalmente para la etapa metanogénica.
- Analizar la toxicidad del AR de la papelera al inicio y final del proceso anaerobio.
- La determinación de las poblaciones microbianas presentes en el actual lodo microbiológico así como el análisis de su actividad metanogénica
- La determinación del porcentaje de metano en el biogás.
- La puesta en marcha de un reactor anaerobio piloto para tratar AR de papelera.
- Trabajar la digestión anaerobia bajo un esquema termófilo con el fin de aprovechar la alta temperatura del AR de papelera.

BIBLIOGRAFÍA

ADAPTACIÓN DE CONSORCIO MICROBIANO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO
DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA PAPELERA

1. Ammary Y. B. 2004. *Nutrients requirements in biological industrial wastewater treatment*. African Journal of Biotechnology. 3(4), pp. 236-238.
2. BEEBY, A. 1995. *Applying ecology*. Chapman & Hall. London.
3. Benjamin, M.M., Woods, S.L., Ferguson, J.F., 1984. Anaerobic toxicity and biodegradability of pulp mill waste constituents. Water Res. 18 (5), 601e607.
4. Bermúdez, J., Canovas M., Manjon A., Iborra J., Howell J. 1998. *Microbiología de la digestión anaerobia*. En: La digestión anaerobia. Ed. Secretariado de Publicaciones. Murcia. Cap. 3, 17-26.
5. Caicedo, M. F. y Marín A. J. 2006. *Diseño, construcción y arranque de un reactor UASB piloto para el tratamiento de lixiviados*. Tesis de especialidad (Especialización en Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional de Colombia. Manizales, Colombia. 49 pp.
6. Castillo R. F., 2005. *Biotecnología Ambiental*. Editorial Tébar, S. L., Madrid, España.
7. Castro, A. y Duran. C., 2001. Adaptación de biomasa anaerobia un nuevo sustrato en un reactor anaerobio de lecho de lodos. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIC) 16(1): 49-55.
8. Chapra, S. (1997). *Surface Water-Quality Modeling*. McGraw-Hill
9. Charest A., Bisailon J.G., Lepine F. And Beaudet R. (1999). Removal of phenolic compounds from a petrochemical effluent with a methanogenic consortium. *Canadian Journal of Microbiology*,45(3), 235-241.
10. Chávez, M., Tajada, R., Mejías, D., Chacín, E., Fernández, N. 2005. *Actividad enzimática del lodo granular en reactor UASB tratando efluente lácteo*. Boletín del centro de investigaciones biológicas. 39 (3):293-299.
11. Chen Y., Cheng J.J., Creamer S. K., 2007., *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*, Bioresource Technology, 99, pp. 4044-4064
12. Chernicharo, C. A. L. Anaerobic reactors. Biological Wastewater Treatment Series. Vol. 4. London: IWA, 2007. 175 p.

13. CNICP (2001) Cámara Nacional de las Industrias de Celulosa y Papel. Memoria estadística. México.
14. De la Macorra, G. C. (2003). Tratamientos de Impregnación con álcali y peróxido de hidrógeno para reducir el consumo energético en la producción de pastas mecánicas. Modificaciones estructurales de la molécula de lignina. Tesis Doctoral. Madrid, España, pp. 298.
15. Del real, O. J. Prieto, F., Gordillo, A. (2011). Factibilidad del empleo de un consorcio microbiano en el tratamiento de vinazas. Revista TECNOLOGÍA QUÍMICA 30 (2): 70-80.
16. Diez, J. M. C; Villouta, V. F; Montoya, J. M. T y Bornhardt, B. C. (2002). Tratamiento Combinado de Lodos Activados y Lecho Fijo Sumergido para Tratar Efluente de Celulosa kraft Blanqueada. XXVIII Congreso Internacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 27 a 31 de octubre. Cancún, México.
17. Dohanyos M., Kosova B., Zabranska J., Grau P., 1985. *Production and utilization of VFA'S on various types of anaerobic reactors*. Water Sci. Technol, 17, pp. 191-205.
18. Frost & Sullivan, 2013. CEO 360 Degree Perspective on the Global Pulp and Paper Water and Wastewater Treatment Market. Frost & Sullivan's Environmental Research and Consulting. Report e Paulina Szyplinska, 15 Feb 2013.
19. García, C.C. (2012). Evaluación de la capacidad de remoción de materia orgánica de las aguas residuales de los rastros en un reactor UASB. Tesis de Maestría (Ingeniería Ambiental). UMSNH. México. 93 pp.
20. Gerardi M. 2003. *The microbiology of anaerobic digesters*. Ed. Wiley-Interscience. Wastewater Microbiology Series. Hoboken, New Jersey. 188 pp.
21. Ghangrekar, M.; Asolekar, S.; Joshi, S., "Characteristics of Sludge Developed Under Different Loading Conditions During UASB Reactor Start-up and Granulation", *Water Research* 39, 2005, págs. 1123–1133.

22. Gray N. F., 2010. *Water Techonology. An Introduction for Environmental Scientists and Engineers*, Tercera edición, McGraw Hill, Dublin.
23. Greenbaum, P.J., 2002. Conservation: making progress in water reduction. In: Pulp and Paper Canada e News, Released: Feb 01, 2002.
24. Gutiérrez A., Seghezze L., Trupiano A., Cuevas C., 2001. *Efecto de la descarga de lodo y el tiempo de retención hidráulico en la remoción de sólidos suspendidos en un reactor UASB*. Avances en Energías renovables y Medio Ambiente., Vol. 5
25. Gutiérrez G. G de J., I. Moncada F., Meza M. M. M., Félix F. A., Balderas C. J. de J., Gortáres M. P., 2012., *Biogás: una alternativa ecológica para la producción de energía*, IdeQasCONCYTEG, 7(85), PP. 881-894.
26. Hall, E.R., Cornacchio, L.A., 1988. Anaerobic treatability of Canadian pulp and paper mill wastewaters. Pulp Pap. Can. 89 (6), 100e104
27. IMTA. (2002). *Tratamiento anaerobio de aguas residuales*. Centro de capacitación Jiuntepec.
28. Johnson, C., Schelegel, M., Vanderberg, C. 1997. Treatment of recyclepaper mill wastewater in moving bedbiofilm reactors. In Eviromental Conference and exhibit: 999- 1002.
29. Kennes C., Méndez-Pampín R. and Lema J.M. (1997). Methanogenic degradation of p-cresol in batch and in continuous UASB reactor. *Water Research*, 31 ç(7), 1549-1554.
30. Kleerebezem, R.; Macarie, H., 2003 "Treatment Industrial Wastewater: Anaerobic Digestion Comes of Age", en Chemical engineering www.che.com, vol. cx, núm. 4.
31. Larsson, M., Truong, X.-B., Bastviken, D., Björn, A., Ejlertsson, J., Svensson, B.H., Karlsson, A., 2013. Anaerobic digestion of alkaline bleaching wastewater from a Kraft pulp and paper mill. In: Proceedings e World Congress on Anaerobic Digestion, June 25e28, 2013, Santiago de Compostela, Spain.

32. Lolmede Ph., Jacome A., Vidart T., Tejero I. 2000. *Tratamiento de agua residual con elevado contenido de nitratos utilizando reactores biomembrana aireados*. Ingeniería del Agua. 7:3. pp. 243-254.
33. López, J, Morgan, J. M., Noyola, A. 2002. *Arranque de reactores anaerobios industriales: dos casos de estudio*. Reporte técnico. Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. 10 pp.
34. Macarie H. (1999). Overview on the application of anaerobic digestion to the treatment of chemical and petrochemical wastewaters. *Proceedings of IAWQ Symposium on Waste minimisation and end of pipe treatment in chemical and petrochemical industries*. 14-18 November , Merida, Yucatan (Mexico). 405-412.
35. Manahan E. S. 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. Primera edición. Editorial Reverté UNAM.
36. Méndez, D., 2002. Biodegradación anaerobia de compuestos tóxicos en aguas industriales. Tesis de Doctorado, Universidad de Santiago de Compostela, España.
37. Metcalf y Eddy (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Cuarta Edición. McGraw-Hill. USA
38. MIDDELDORP, PJM & G SCHRAA. 1999. Bioremediation of contaminated soils: factors influencing the biological process. Pp. 239-254 in: NS Subba Rao & YR Dommergues (eds). *Microbial interactions in agriculture and forestry*. Oxford & IBH Publishing Co. PVT. LTD. New Delhi.
39. Morgan-Kiss, R.M., Priscu, J.C., Pocock, T., Gudynaite-Savitch, L., Huner, H.P.A., 2006. Adaptation and acclimation of photosynthetic microorganisms to permanently cold environments. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 70 (1), 222e252.
40. MUDRACK, K & S KUNST. 1986. *Biology and sewage treatment and water pollution control*. Ellis Horwood. Chichester, England.

41. Nieto G., Gónzales T. D., Bello R., 2005., *Morfología y estructura microbiana de biogránulos de reactores anaerobios UASB*, Colegio de la frontera Sur, Tapachul, Chiapas.
42. Nilsson, B., Strand, O., 1994. Evaporator condensate and caustic extraction liquor from a pulp factory treated with an anaerobic process. *Water Sci. Technol.* 29 (5e6), 399e407.
43. NMX-AA-004-SCFI. (2013). Análisis de agua - Medición de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Secretaría de economía*.
44. NMX-AA-007-SCFI. (2000). Análisis de agua - Determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Secretaría de comercio y fomento industrial*.
45. NMX-AA-008-SCFI. (2011). Análisis de agua - Determinación del pH - Método de prueba. *Secretaría de economía*.
46. NMX-AA-026-SCFI. (2010). Análisis de agua - Medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Secretaría de economía*.
47. NMX-AA-036-SCFI. (2001). Análisis de agua - Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Secretaría de economía*.
48. NMX-AA-093-SCFI. (2000). Análisis de agua - Determinación de la conductividad electrolítica - Método de prueba. *Secretaría de comercio y fomento industrial*.
49. Osorio S. J., Ciro V.H., González S. H. 2007. *Evaluación de un sistema de biodigestión en serie para clima frío*. *Fac. Nal. Agr. Medellín.* 60:2, pp. 4145-4162.
50. Pacheco J., Magaña A. 2003. *Arranque de un reactor anaerobio*. *Ingeniería Revista Académica.* 7 (1): 21-25.

51. Palomares, C. (2013). Evaluación de la producción de biogás bajo condiciones controladas de temperatura en un reactor UASB con alimentación intermitente de agua residual de rastro. *Tesis de maestría*.
52. Parker, W.J.; Hall, E.R.; Farquhar, G.J., 1993. Assessment of design and operating parameters for high rate anaerobic dechlorination of segregated kraft mill bleach plant effluents. *Water Environ. Res* 65 (3), 264-270
53. Pérez A. 1994. *Degradación Anaerobia de Surfactantes*. Tesis de Maestría. Depto. De Biotecnología. Universidad Autónoma Metropolitana. México, D.F. 94 pp.
54. Pérez V. A., Torres L. P. y Silva L. J. 2009. *Tratamiento anaerobio de las aguas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca. Optimización de variables ambientales y operacionales*. *Dyna* (160): 139-148.
55. Perez, J. M; Guillarraz, M.A; Rodriguez, F; Oliet, M; Garcia, J. (2000). Estudio sobre la Cinética de la Deslignificación en la Fase Residual de las Cocciones Kraft. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. Universidad Autónoma de Madrid, España.
56. Petruccioli E., Eusébio A., Lageiro M., Federico F. y Cardoso J. 2004. *Microbial characterization of activated sludge in jet-loop bioreactors treating winery wastewaters*, *J. Ind. Micr. Biotech.* 31. 2004. Págs. 29–34.
57. Pokhrel, D. and T. Viraraghavan, 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review. *Science of The Total Environment* 333, 37-58.
58. Ramalho, R. 2003. *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté, pp. 503-521.
59. Rasi S., Veijanen A., Rintala J., 2006. *Trace compounds of biogas from different biogas plants*. *Energy*. 32:8, pp. 1375-1380.
60. Regueiro, L.; Carballa, M.; Alvarez, J.; Lerma, J.M. 2012. Enhanced methane production from pig manure anaerobic digestion using fish and biodiesel wastes as co-substrates. *Bioresource Technology* 123, 507-513.
61. Rintala, J. A. and J. A. Puhakka, 1994. Anaerobic treatment in pulp and papermill waste management: a review. *Bioresource Technology* 47, 1-18.

62. Ríos-Vázquez, J.L. (2010). Adaptación de consorcios anaerobios a efluentes de una industria. VII Simposio internacional de producción de alcoholes y levaduras. Congreso nacional de biotecnología y Bioingeniería. UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.
63. Rittmann, B., & McCarty, P. (2001). Biotecnología del medio ambiente: principios y aplicaciones. España: Mc GrawHill Interamericana.
64. SICILIANO SD & JJ GERMIDA. 1999. Enhanced phytoremediation of chlorobenzoates in rhizosphere soil. *Soil Biol. Biochem.* 31: 299-305.
65. Skiadas I.V. Gavala, H. N. Schmidt, J.E. y Ahring B. K (2003) *Anaerobic Granular Sludge and Biofilm Reactors*. Adv Biochem. Engin. and Biotechnol. 82, 35-67.
66. Skogsindustrierna, 2010. The Swedish Forest Industries 2009, Facts and Figures e Report. Swedish Forest Industries Federation. <http://forestindustries.se> (accesada 29.08.13.).
67. Sponza D. T., 2001. *Anaerobic granule formation and tetrachloroethylene (TCE) removal in a upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor*. Enzyme and Microbial Technology. 29:6-7, pp.417-427
68. Tchobanoglous, G., Theisen, H. y Vigil, S. 1994. *Gestión integral de residuos sólidos*. Ed. McGrawHill, México. 1087 pp.
69. Terreros, J., Olmos, A., Noyola, A., Ramírez, F., Monroy, O. 2009. *Digestión anaerobia de lodo primario y secundario en dos reactores UASB en serie*. Revista mexicana de ingeniería química. (8) 2: 153-161.
70. Tippayawong N., Thanompongchart P., 2010. *Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor*. Energy. 35. pp. 4531-4535.
71. Wang Y., Zhang Y., Wang J., Meng L. 2009. *Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria*. Biomass and Bioenergy. 33. Pp. 848-853.
72. Winkler, M. 2008. *Tratamiento biológico de aguas de desecho*. Ed. Limusa. México. 311-323.

73. Wu, W.-M., Bhatnagar, L., Zeikus, J.G., 1993. Performance of anaerobic granules for degradation of pentachlorophenol. *Appl. Environ. Microbiol.* 59 (2), 389-397.