

BIOFILTRACION ANAEROBIA DE EFLUENTES QUIMICO-FARMACEUTICOS

Mijaylova Nacheva Petia*, Morales Guzmán Fernanda, Ramírez Camperos Esperanza

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
Paseo Cuaunahuac No. 8532, Col. Progreso
Jiutepec, Morelos, C.P. 62550, México

RESUMEN

Se han realizado estudios de factibilidad técnica para tratar efluentes químico-farmacéuticos por el método de biofiltración anaerobia utilizando como soporte de la biomasa carbón activado granular (vegetal y mineral) y arena. El agua residual problema es de alta carga orgánica, hasta 30 g/l, y contiene xenobióticos tóxicos y refractarios. El potencial del proceso fue estudiado en una instalación experimental, constituida por tres columnas con sistema de calentamiento, alimentación, recirculación, colección del efluente y del biogás. Los biofiltros se inocularon, se desarrolló la biomasa y se evaluó la eficiencia del proceso a diferentes cargas orgánicas. Los reactores se operaban en condiciones mesófilas. La biofiltración anaerobia con carbón activado granular como medio de soporte, adicionando nutrientes y aplicando una carga orgánica de hasta 1.05 kg DQO/m³/d permite obtener una eficiencia de remoción de DQO de 82-90%. El biofiltro con arena en las mismas condiciones de operación alcanza una eficiencia de remoción de 78%. Sin adición de nutrientes con una carga de 1.24 kg DQO/m³/d se puede alcanzar una eficiencia de remoción de 85% en los biofiltros con CAG. El biofiltro con arena no soporta cargas mayores de 1.05 kg DQO/m³/d

Palabras clave: tratamiento, biofiltración, anaerobia, efluentes, farmacéuticos

INTRODUCCION

La factibilidad de los procesos de biodegradación anaerobia para el tratamiento de efluentes con alta carga orgánica fácilmente biodegradable ha sido ampliamente demostrada. La mayoría de los efluentes de la industria farmacéutica tienen alto contenido de materia orgánica, por lo cual el sistema anaerobio es aplicable para el tratamiento de estas aguas residuales (U.S. Department of Energy, 1990; Shafai, 1981; Seif *et al.*, 1994). Para el tratamiento de efluentes farmacéuticos se recomiendan como muy efectivos los filtros anaerobios. Dennis and Janett (1975) reportan eficiencias mayores de 90% para estos sistemas de tratamiento. Los efluentes del subsector químico-farmacéutico, sin embargo, contienen xenobióticos tóxicos y refractarios que pueden perjudicar el tratamiento por procesos anaerobios. En muchas publicaciones se reporta el uso de carbón activado granular (CAG) en reactores anaerobios de lecho fluidificado para remover catecol (Suidan *et al.*, 1980), compuestos policíclicos (Wang *et al.*, 1984), fenol (Wang *et al.*, 1986), para el tratamiento de efluentes de la gasificación del carbón (Suidan *et al.*, 1983; Fox *et al.*, 1988) y de lixiviados (Suidan *et al.*, 1993; Kupferle *et al.*, 1995). Esto justifica la posibilidad de utilizar CAG en la biofiltración anaerobia para el procesamiento de efluentes de la industria químico-farmacéutica. El objetivo de este trabajo es determinar la factibilidad técnica de utilizar la biofiltración anaerobia con CAG u otro soporte para la biopelícula en el tratamiento de efluentes de los procesos de síntesis orgánica de la industria farmacéutica.

MATERIALES Y METODOS

Instalación Experimental

La instalación experimental consiste de tres columnas hechas de acrílico (fig. 1), las cuales tienen 127 cm de altura y 10.3 cm de diámetro con un volumen total de 9.4 l. Las columnas tienen chaquetas para mantener una temperatura en los reactores a un rango de 33-35°C. Otros elementos del sistema de calentamiento son: tanque con agua, controlador de temperatura, bombas de recirculación y conexiones. El sistema de alimentación de los biofiltros está constituido por un tanque de acondicionamiento del agua residual problema y bombas peristálticas. El influente se introduce en la parte inferior de las columnas (zona de mezclado). El efluente sale de la parte superior de las columnas, pasa por un sedimentador (cono Imhoff de un litro) y el sobrenadante se recolecta en un recipiente para el efluente. Parte del efluente se recircula mediante bombas peristálticas individuales para cada biofiltro y se introduce en la zona de mezclado junto con el influente. El empaque ocupa un espacio de 1.07 m de altura, soportado en el fondo por un cono perforado. En el experimento se utilizaron tres medios: carbón activado vegetal en el biofiltro 1, arena en el biofiltro 2 y carbón activado mineral en el biofiltro 3. La preparación del material filtrante consistió en tamizado a una granulometría uniforme de 1.5 - 2 mm, lavado del material para remover impurezas y secado. El biogás generado en el proceso se conduce desde la parte superior de la columna (zona de acumulación de biogás) hacia colectores de gas, calibrados para su medición.

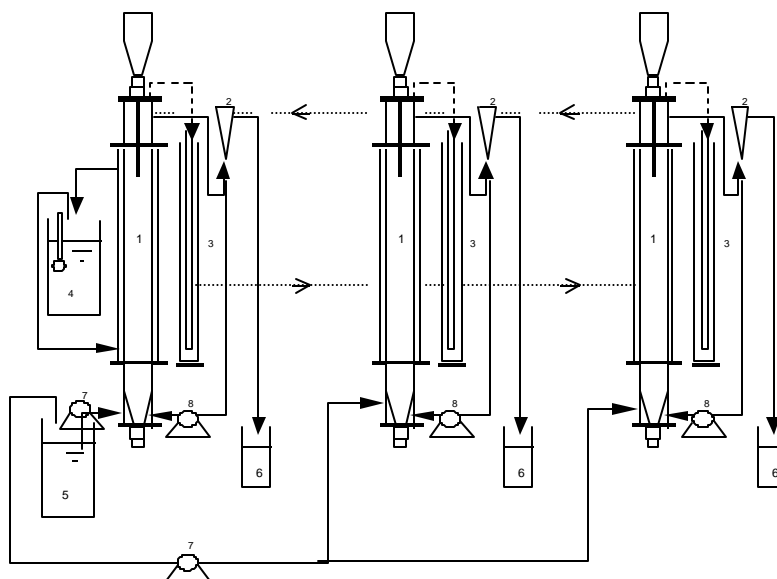


Fig.1 Esquema de la instalación experimental para el estudio de la biofiltración anaerobia con CAG y arena: 1- biofiltro anaerobio, 2- sedimentador, 3- colector de gas, 4- sistema de calentamiento, 5- tanque de influente, 6- colector de efluente, 7- bomba de alimentación y 8- bomba de recirculación.

Métodos analíticos

En la operación de la instalación diariamente se controlaba la temperatura, pH y la acumulación del biogás. Dos veces en la semana se tomaban muestras del influente y efluente y se determinaba la DQO. Se realizaron también análisis de Ácidos Grasos Volátiles, Nitrógeno Total Kjeldahl, Nitrógeno Amónico, Nitrógeno Orgánico, Nitratos y Fósforo. Todos los análisis se realizaron de acuerdo al Standard Methods, 17 edición (APHA, 1989). Los análisis para el contenido de orgánicos volátiles se hicieron por GC/HS/MS de acuerdo al método WW EPA 624.2. Los compuestos extractables fueron analizados con el método GC/MS EPA 625.2.

Procedimiento experimental

El experimento tuvo una duración de 222 días y consistió en las siguientes etapas y fases operacionales: inoculación, desarrollo y adaptación de la biopelícula en régimen de alimentación semicontinua con adición de nutrientes, evaluación en continuo sin nutrientes y experimentación de carga choque. Durante todo el experimento se mantuvo una carga hidráulica constante de 1 l/d, un tiempo de retención con base en reactor vacío de 7.5 días, una recirculación de 100% y una temperatura alrededor de 35°C. La duración de las fases y los parámetros operacionales se presentan en la tabla 1.

TABLA 1. PARAMETROS OPERACIONALES DE LOS BIOFILTROS

	ALIMENTACIÓN SEMICONTINUA CON LEVADURA Y NUTRIENTES (desarrollo y adaptación de la biopelícula)				ALIMENTACIÓN CONTINUA SIN NUTRIENTES		
	0-18	18-64	64-95	95-100	100-141	141-166	166-222
Período, días	0-18	18-64	64-95	95-100	100-141	141-166	166-222
Duración, días	18	46	31	5	41	25	56
Adición de levadura y nutrientes, l/día	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0
Carga orgánica aplicada, g DQO/día	4.049	4.312	5.496	7.864	9.311	10.100	16.459
Carga volumétrica, kg DQO/m ³ /día	0.54	0.57	0.73	1.05	1.24	1.35	2.19
Proporción de la carga orgánica proveniente del agua residual, %	43	47	58	71	≅ 100	≅ 100	≅ 100
Dilución del agua residual modelo, %	10	20	30	60	40	50	50

Preparación del agua. El agua residual utilizada en el experimento es agua de procesos de síntesis orgánica de una planta de laboratorios químico-farmacéuticos. Las descargas de los diferentes procesos de producción se colectan y se mezclan en cisternas, donde se neutralizan hasta un pH \approx 7, después se mezcla con el agua de servicios y sanitaria, y se evacúa de la planta descargando al alcantarillado. El agua modelo se tomaba en el punto de descarga de las cisternas (en el momento después de la neutralización) y se transportaba en tambos al laboratorio del IMTA. En la etapa de arranque o formación de la biopelícula, los ajustes del agua para alimentar el proceso incluyen: dilución con agua residual doméstica, adición de nutrientes y de levadura. Los dos últimos son necesarios para proveer un sustrato fácilmente aprovechable y estimular el crecimiento de la biomasa anaerobia.

Inoculación. En la preparación del inóculo se utilizó lodo generado en un reactor de mezcla completa con un volumen de 25 l, al cual durante seis meses se alimentó agua residual farmacéutica del mismo origen del que se utilizó en el experimento y agua residual doméstica en proporción 1:10. Se hizo una mezcla de 3 l de lodo de dicho reactor con 30 l de agua residual doméstica. En tres cubetas se pusieron los diferentes medios filtrantes y se adicionó el inóculo homogenizado en las siguientes cantidades: para el carbón activado vegetal 6.2 l, para la arena 4 l y para el carbón activado mineral 6 l. Se taparon las cubetas y el contacto del material con el inóculo se mantuvo durante dos días a temperatura de 24-28°C. Posteriormente se empacaron los biofiltros por el cono de introducción de material-soporte en la parte superior de la columna y se inició la recirculación del agua de calentamiento para ajustar la temperatura a 35°C. El empaque se dejó en reposo durante dos días y posteriormente se inició la recirculación del inóculo.

Desarrollo y adaptación de la biopelícula. Después de dos semanas de recirculación del inóculo se inició la alimentación. Para esta etapa la alimentación fué semicontinua adicionando levadura y nutrientes, aumentando paulatinamente la carga orgánica desde 4.05 hasta 7.86 g DQO/día y también incrementando la proporción de la carga proveniente del agua residual desde 43% hasta 71%. En el período del arranque, los primeros 18 días, a cada biofiltro se le adicionaba un litro de agua residual con nutrientes, preparada de la siguiente manera: 500 ml de agua residual modelo diluida al 10% (50 ml de agua residual modelo y 450 ml de agua residual doméstica) con una DQO de 3,523 mg/l; 250 ml de una solución de levadura (1 g de levadura en 250 ml de agua potable), la cual presentó una DQO de 5,365 mg/l; 250 ml de una solución de nutrientes (1 gragea de vitaminas cuyo contenido se presenta en la tabla 2, en 250 ml de agua) con una DQO de 3,786 mg/l. La mezcla alimentada a cada uno de los biofiltros fue de 4,049 mg/l.

TABLA 2. CONTENIDO DE LOS NUTRIENTES

COMPONENTES	CANTIDAD EN UNA GRAGEA	COMPONENTES	CANTIDAD EN UNA GRAGEA
Retinol (acetato de vitamina A),	5,000 u.1.	Acetato de di-alfa Tocoferol al 50% (vitamina E)	10 mg.
Colecalciferol (vitamina B ₃)	400 u.1.	Carbonato de calcio (eq. 125 mg de calcio)	312 mg.
Mononitrato de tiamina (eq. a 3,400 u.1. de B ₁)	10 mg.	Sulfato ferroso (eq. 15 mg de hierro)	50.9 mg.
Riboflavina (vitamina B ₂)	10 mg.	Yoduro de potasio (eq. 0.15 mg de yodo)	0.2 mg.
Clorhidrato de piridoxina (vitamina B ₆)	5 mg.	Sulfato cúprico Pentahidratado (eq. a 1 mg de cobre)	2.5 mg.
Cianocobalamina (vitamina B ₁₂)	5 mg.	Sulfato de manganeso (eq. a 1 mg de manganeso)	3.1 mg.
nicotinamida (niacinamida)	100 mg	Sulfato de zinc monohidratado (eq. 1.5 mg de zinc)	4.1 mg.
d-pantotenato de calcio	20 mg.	Oxido de magnesio (eq. 6 mg de magnesio)	10 mg.
Ascorbato de sodio (eq. a 4,000 u.1 de vitamina C)	25 mg		

Durante el siguiente período de 46 días, la concentración del influente a las tres columnas fue aumentada a 4,312 mg DQO/l, preparando la mezcla de la siguiente manera: 500 ml de agua residual diluida al 20% (100 ml de agua residual modelo y 400 ml de agua residual doméstica) con una DQO de 4,049 mg/l; la misma concentración y cantidad de nutrientes y levadura como en el período anterior. El criterio para aumentar la carga orgánica fue el de alcanzar una eficiencia mayor de 70% y una estabilidad en la formación del biogás.

En el siguiente período el criterio de aumento de cargas orgánicas fue alcanzar una eficiencia estable mayor de 80% y tener una producción constante de biogás. El primer aumento fué a una concentración de la DQO de 5,496 mg/l. Los componentes del influente fueron: 500 ml de agua residual diluida al 30% (150 ml de agua residual modelo y 350 ml de agua residual doméstica) con una DQO de 6,417 mg/l y la misma concentración y cantidad de nutrientes y levadura como en los períodos anteriores. Después del día 95 nuevamente se aumentó la concentración del influente a 7,864 mg DQO/l con los siguientes componentes: 500 ml de agua residual diluida al 60% (300 ml de agua residual modelo y 200 ml de agua residual doméstica) con una DQO de 11,152 mg/l y la misma concentración y cantidad de nutrientes y levadura

Evaluación del sistema en continuo sin adición de levadura ni de nutrientes. Una vez alcanzada la eficiencia de remoción de la DQO entre 77-90% el sistema se puso en alimentación continua. En esta etapa se dejó de alimentar nutrientes y levadura. Se inició con agua residual diluida al 40% (200 ml de agua residual modelo y 300 ml de agua residual doméstica) con una DQO de 9,311 mg/l para cada biofiltro, durante 41 días. Posteriormente se aumentó la concentración del influente a 10,100 mg DQO/l, diluyendo el agua residual químico-farmacéutica al 50% (250 ml de agua residual modelo y 250 de agua residual doméstica). En la última etapa el influente tenía una concentración de 16,459 mg DQO/l obtenida diluyendo también al 50% el agua residual, la cual en este período tenía una concentración mayor que en los períodos anteriores.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las características físico-químicas del agua residual durante el período de la experimentación se presentan en la tabla 3 y en la tabla 4 los resultados de los análisis de orgánicos volátiles y compuestos extractables. Como se puede apreciar, el agua es de alta carga orgánica, hasta 30 g/l de DQO, y contiene xenobióticos tóxicos difícilmente biodegradables o refractarios que determinan efectos bioestáticos, de bioinhibición y/o tóxicos en sistemas de tratamiento biológicos. La concentración de los sólidos suspendidos totales durante la mayor parte del tiempo es baja, entre 100 y 300 mg/l, pero en ocasiones, como se reporta en la tabla 3, puede alcanzar valores hasta 1,500 mg/l. La salinidad del agua es alta, entre 8.0 y 22.1 g/l, lo cual también puede ser un factor inhibitorio para la biodegradación de la materia orgánica. Otro problema de las aguas residuales estudiadas es el alto contenido de Nitrógeno. El Nitrógeno Amoniacal está en un rango, en el cual puede causar la inhibición de las bacterias metanogénicas. La proporción del Nitrógeno Amoniacal y el Nitrógeno Orgánico es variable en el tiempo. La concentración de los sulfatos en el efluente industrial está en rangos aceptables para el funcionamiento normal de los procesos anaerobios. El contenido de P es relativamente bajo y puede ser una restricción para el desarrollo de la biopelícula.

TABLA 3. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DEL AGUA RESIDUAL DE UNA INDUSTRIA QUIMICO-FARMACEUTICA

PARAMETROS	CONCENTRACION PROMEDIO (SEP-1995 / ABRIL-1996)	PARAMETROS	CONCENTRACION PROMEDIO (SEP-1995 / ABRIL-1996)
pH , unidades de pH	≅ 7.0	Nitrógeno Total, mg/l	1,600 - 4,500
Sólidos Suspendidos Totales, mg/l	40 - 1,500	Nitrógeno Amoniacal, mg/l	1,000 - 2,400
Sólidos Suspendidos Volátiles, mg/l	30 - 300	Nitrógeno Orgánico, mg/l	600 - 2,000
Sólidos Disueltos Totales, mg/l	12,000 - 28,600	Fosfatos (como P), mg/l	4.0 - 9.0
Sólidos Disueltos Volátiles, mg/l	4,000 - 6,500	Nitratos, mg/l	0.1 - 0.5
Demanda Química de Oxígeno, mg/l	18,000 - 30,000	Sulfuros, mg/l	1.0 - 5.0
Sulfatos, mg/l	60 - 650		

TABLA 4. RESULTADOS DE ANALISIS A COMPUESTOS ORGANICOS

ORGANICOS VOLATILES		COMPUESTOS EXTRACTABLES	
PARAMETRO	CONCENTRACION mg/l	PARAMETRO	CONCENTRACION mg/l
2,4-dimetil-3-pentanona	106.480	4-metil-2-ona-3-penteno	170.781
4-metil-3-pente-2-ona	478.775	4-metil-4-hidroxi-2-pentanona	130.054
Decano	26.020	4-metil-4-metoxi-2-pentanona	52.869
Tolueno	50.250	3-nitrobencenamina	15.861
Cloruro de metilo	4.595	acetato de 2,3 dimetoxifenol	11.334
2-propano	265.240	hidrazinacarbotoamida	49.440
Cloroformo	11.950	4-hexiloxi-bencenamina	21.887
2,2,5-trimetil-hexano	685.484	4,4,5,5-tetrametil-2,7-octanediona	27.547
P-xileno	93.850		
Oxileno	6.780		

Los resultados obtenidos en las diferentes etapas del experimento se presentan en las figuras 2 a, b y c. La fig. 2a ilustra el cambio en las concentraciones de DQO en el influente y la DQO removida (DQO_{rem}) en los tres biofiltros, las eficiencias de remoción alcanzadas se reflejan en la fig. 2b y la producción de biogás se refleja en la fig. 2c. El desarrollo de la biopelícula fue el más rápido en la columna empacada con CAG mineral, en 11 días se alcanzó una eficiencia de remoción de 78% y una producción de biogás de 0.16 ml/g DQO_{rem} . La remoción de materia orgánica durante la siguiente semana, hasta el día 18, subió lentamente hasta 84% y la producción de biogás creció a 0.175 ml/g DQO_{rem} . En el biofiltro con CAG vegetal la formación de biopelícula fue más lenta, la cantidad de materia orgánica removida al día 11 fue 2 veces menor y no se acumuló biogás, a pesar de que en el cuerpo de la columna se observaban burbujas. El aumento de la cantidad de DQO removida durante la semana hasta el día 18 fue igual en ambas columnas. La acumulación de biogás en la columna con CAG vegetal empezó el día 18 y fue de 0.11 ml/g DQO_{rem} . En todo este período en el biofiltro con arena no se logró más de 20% de remoción de DQO y no se registró formación de biogás.

El aumento de la carga en el día 18, a pesar de ser solamente de 6.5%, provocó decrementos sustanciales de la remoción en ambas columnas con CAG. El decremento fue menor en el reactor con CAG mineral, en éste la eficiencia disminuyó en un 28% mientras que en el reactor con CAG vegetal en un 33%. Fueron necesarios 26-28 días para que se recupere el proceso alcanzando su anterior capacidad de reducción de DQO. Después de la recuperación, en los siguientes 5 días, el biofiltro con CAG mineral permitió obtener una remoción de 95%, siendo constante la carga orgánica volumétrica de 0.57 kgDQO/m³/d. Eficiencias de 95-96%, con una producción de gas de 0.24-0.26 ml/g DQO_{rem} , se mantuvieron permanentes durante 13 días hasta el siguiente aumento realizado en el día 64. El biofiltro con CAG vegetal también aumentó su eficiencia después de la recuperación alcanzando 67% en el día 64, sin embargo, la formación de biogás siguió siendo relativamente baja, de unos 0.13 ml/DQO_{rem}. Durante todo este tiempo, desde la manifestación de la actividad biológica (el día 18), la productividad en la formación de biogás aumentó solamente en un 18%, mientras que en el biofiltro con CAG mineral el aumento de la productividad fue de 48%, 2.6 veces mayor. Cabe mencionar que al día 46 ya se registró actividad biológica en el biofiltro con arena, presentándose una eficiencia de remoción de 34%, la cual subió lentamente y alcanzó 45% en el día 64.

En estas condiciones, siendo el proceso en las columnas con CAG ya estable, se experimentó un aumento de la carga de 25.5%. La carga volumétrica de 0.73 kg DQO/m³/d se aplicó durante el período desde el día 64 hasta el día 95 y un 58% de ésta fue de origen industrial. Otra vez se observaron decrementos en la eficiencia de remoción de la DQO en ambas columnas con CAG, pero en este caso el decremento en el reactor con CAG mineral fue mayor, en un 42% y en el reactor con CAG vegetal en un 19%, llegando a una eficiencia no menos de 54 y 48% respectivamente. El biofiltro con CAG vegetal se recuperó más rápidamente, en 18 días. Fueron necesarios otros 7 días más para que en el biofiltro con CAG mineral se pueda remover la misma cantidad de DQO que se removía antes de este último aumento de la carga. En el día 86 desde el inicio del experimento la capacidad de remoción en las dos columnas con CAG se igualó, registrándose una remoción de 71% en ambas. Durante la siguiente semana, la eficiencia empezó a subir, observando otra vez la predominancia del biofiltro con CAG mineral cuya capacidad de remoción de DQO, comparada con la del biofiltro con CAG vegetal fue mayor en un 3%. En el día 95, antes de efectuar el siguiente aumento de las cargas, en las columnas con CAG mineral y con CAG vegetal se registraron 89 y 86% de remoción respectivamente. El aumento de la carga no provocó deterioros en la producción de biogás. Como se puede ver en la fig.2 b, la cantidad diaria del biogás acumulado estaba aumentando durante todo el período en el cual se aplicó la carga de 0.73 kg DQO/m³/d en las dos columnas con CAG. La tasa de este aumento fue 3.5 veces mayor en el biofiltro con CAG vegetal. Como resultado, en el período desde el día 78 hasta el 95, creció al doble la productividad metanogénica de la biopelícula en este último reactor y al día 95 se presentó un valor de 0.27 ml/g DQO_{rem}. El crecimiento fue acompañado por el respectivo aumento en la cantidad de materia orgánica removida y como ya se mencionó, por el aumento de la eficiencia. En el reactor con CAG mineral, donde el crecimiento en la producción de biogás fue con una tasa relativamente baja, no se observó mejora en la metanogénesis de la biopelícula. Su productividad en los días 93-95 fué de 0.25 ml/DQO_{rem}, casi igual a la que se tenía al final del período con la carga orgánica anterior. A pesar de esto no fue afectado el aumento de las cantidades de DQO removida, el cual otra vez fue similar al obtenido en el biofiltro con CAG vegetal. El pH registrado en este período en ambos reactores con CAG fue alrededor de 7.0, no se presentaban problemas de acidificación. El biofiltro con arena durante los primeros 25 días del período de aplicación de carga 0.73 kg DQO/m³/d no presentaba eficiencias mayores de 54% y la cantidad de DQO_{rem} no aumentaba, pero en la siguiente semana la eficiencia subió, aumentándose también la cantidad de DQO_{rem}. Así, en los días 93-95, la eficiencia alcanzada en la columna con arena fué de 83%.

El siguiente aumento de la carga fué de 43% a un valor de carga volumétrica de 1.05 kg DQO/m³/d con un 60% de participación de materia orgánica de origen industrial. Esta carga fue mantenida desde el día 95 hasta el día 100 del experimento. El decaimiento de la eficiencia de remoción de DQO esta vez fué de un 13% en el biofiltro con CAG mineral y de sólo un 6% en el biofiltro con CAG vegetal. Se ve que después de 3 meses de aclimatación, la biomasa soporta más fácilmente los aumentos en la carga. Los reactores se recuperaron en 3-5 días, presentándose eficiencias de remoción de 82% en el biofiltro con CAG mineral y de 90% en el con CAG vegetal. La tasa de aumento de DQO_{rem} en esta fase fue mayor en comparación con los períodos anteriores, siendo 17 veces mayor la tasa en el reactor con CAG vegetal comparada con la del reactor con CAG mineral. La productividad de biogás registrada en ambos biofiltros con CAG disminuyó en un 11-24% en comparación con el período anterior, siendo esta de 0.24 ml/g DQO_{rem} en la columna con CAG mineral y de 0.20 ml/g DQO_{rem} en el reactor con CAG vegetal. En el biofiltro con arena el aumento de la carga también provocó decaimiento en la eficiencia de remoción de DQO, éste fué de un 17%. La eficiencia obtenida al día 100 fué de 78%.

Después de detectado un funcionamiento relativamente estable en los tres biofiltros, el sistema fué puesto en continuo y se paró el suministro de nutrientes y levadura. La carga orgánica aplicada de esta forma fué de 1.24 kg DQO/m³/d, siendo el aumento de 18%, pero ya 100% de la carga era de origen industrial. Como en los casos anteriores, se registraron los efectos de deterioro en la remoción de DQO en los tres biofiltros. Los decrementos ahora fueron mayores a pesar de que el aumento de carga fue mucho menor. Esto es una manifestación del efecto inhibitorio de los componentes del agua residual de la industria químico-farmacéutica el cual, como se ve de la fig.2, a este nivel de carga fue superado. El decremento fue mayor en el biofiltro con CAG vegetal, de un 24%, comparado con el decremento en el con CAG mineral, de un 19%. El choque fué más fuerte para la biomasa en el biofiltro con arena, la eficiencia disminuyó en un 63% y prácticamente se paró su actividad. En las columnas con CAG una eficiencia de 71-73% se alcanzó en 10 días, una de 83% en 23-29 días y una de 85% en 32 días. Más rápido se recuperaba el biofiltro con CAG mineral. En 10 días ya se removía la misma cantidad de DQO que antes del cambio a las nuevas condiciones. Esto el biofiltro con CAG

vegetal lo logró en 20 días. Después las cantidades de DQO en ambos filtros se igualaron, presentándose un valor de 7.9 kg DQO_{rem}/d. No fue posible alcanzar eficiencias mayores a 59% en el reactor con arena durante todo este período de 41 días. La cantidad de materia orgánica removida en los primeros 20 días aumentaba pero después la tasa disminuyó drásticamente y no se logró más de 3.8 kg DQO_{rem}/d.

La eficiencia de remoción de 83-85% se mantuvo estable durante dos semanas en los biofiltros con CAG, por lo que se aumentó en un 8% la carga, aplicando ahora 1.35 kg/m³/d y sin adicionar ningún nutriente. A pesar que el aumento fue tan pequeño, otra vez hubo un decremento en la eficiencia igual al observado con el cambio anterior. El decremento fue de un 19% en la columna con CAG mineral y de un 23% en la con CAG vegetal. El biofiltro con CAG mineral alcanzó una eficiencia de 72% en 9 días y el con CAG vegetal pudo alcanzar 69% en 21 días. En 25 días, al día 166 desde el inicio del experimento en el biofiltro con CAG mineral se alcanzó una eficiencia de remoción de 77% y la eficiencia en el CAG vegetal no subió más de 69%. La cantidad de la materia orgánica removida antes del siguiente aumento fue de 7.7 kg DQO/d en el biofiltro con CAG mineral y de 6.9 kgDQO/d y en el CAG vegetal. Se ve que la recuperación del segundo al igual que durante el aumento anterior es más lenta y que, en general, a este nivel de carga orgánica, el efecto inhibitorio es mucho más fuerte. En igual período de tiempo de alrededor de 25 días las eficiencias logradas con la carga volumétrica de 1.35 kg/m³/d fueron en un 10% más bajas que las obtenidas con la carga de 1.24 kg/m³/d. La productividad de biogás en ambas columnas con CAG no fue afectada, como se ve en la fig. 2b. Los análisis de AGV realizados en este período señalaban valores de 0.7 g/l en el reactor con CAG mineral, y 2.2 g/l en el de CAG vegetal, lo que puede ser una de las razones por las cuales los resultados fueron ligeramente peores en este período del día 140 al día 162. La evaluación de la remoción de nitrógeno realizada en este período señala que en el biofiltro con CAG mineral se obtiene una eficiencia de 45% para el N-NH₃ y una de 52% para el N-orgánico, y en el de CAG vegetal la remoción es de 42 y 45% respectivamente. El biofiltro con arena no soportó el aumento de carga del día 100, la eficiencia bajó al 11% y en 25 días logró subir solamente hasta el 21%. Se removía menos del 50% de la DQO alcanzada en el período anterior.

El último aumento de la carga experimentado fue de 63%, con una carga orgánica volumétrica de 2.19 kg/m³/d. Como se aprecia en la fig. 2c, el decaimiento de la eficiencia fue en un 29% en la columna con CAG mineral y en un 25% con la de CAG vegetal, llegando en ambas a un nivel de remoción de DQO de 48 y 44% respectivamente. La eficiencia permaneció así en el biofiltro con CAG vegetal a lo largo de todo el período de observación de casi dos meses y subió ligeramente, alcanzando 50%, en el biofiltro con CAG mineral. Se observa que la cantidad de DQO removida en los biofiltros con CAG no bajó con el aumento de la carga, sino que permaneció en los mismos niveles que cuando se aplicaba la carga volumétrica de 1.35 kg/m³/d, subiendo ligeramente en el biofiltro con CAG mineral, donde al día 189 se presentó el valor 7.9 g/DQO_{rem}, igual que el obtenido al final del período con carga 1.24 kg/m³/d. Este valor no se pudo lograr hasta el día 222 en el biofiltro con CAG vegetal. La productividad de biogás en el biofiltro con CAG mineral también fue mayor que en el con CAG vegetal, de 0.65 ml/g DQO_{rem} y de 0.47 ml/g DQO_{rem} respectivamente. Los resultados además de la inhibición indican que la biopelícula ha dejado de desarrollarse en los últimos 2.7 meses del experimento, desde que se aplicó la carga volumétrica de 1.35 kg/m³/d. En el biofiltro con arena en las condiciones del último aumento la cantidad de DQO subió ligeramente, pero la eficiencia permaneció a un nivel de 20%.

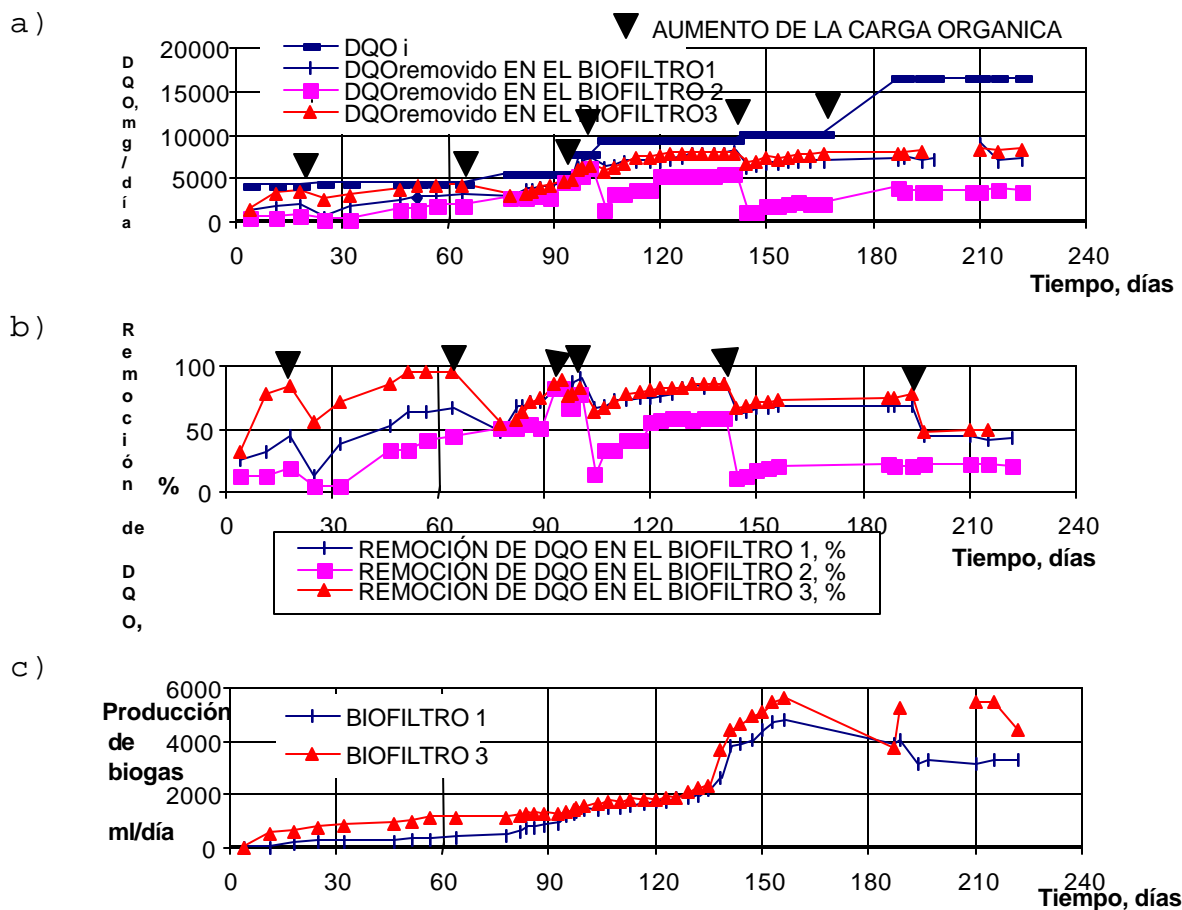


Fig.2 Remoción de DQO obtenida en los biofiltros anaerobios con CAG y arena.
CONCLUSIONES

Utilizando CAG mineral como soporte, con la aplicación de una carga orgánica volumétrica de 0.54 kg DQO/m³/d, 43% de la cual de origen químico-farmacéutico, en condiciones mesofílicas y con adición de levadura y nutrientes, en 11-18 días es posible desarrollar la biopelícula y obtener una eficiencia de remoción de DQO de 78-84%. Manteniendo en el biofiltro con CAG mineral la carga de 0.54-0.57 kg DQO/m³/d, 43-47% de la cual de origen industrial, en 51-57 días se puede alcanzar una eficiencia de remoción de DQO de 95-96% con producción de biogás alrededor de 0.25 ml/g DQO_{rem}. Sobre el CAG vegetal la biopelícula se desarrolla más lentamente, son necesarios más de dos meses para alcanzar un 70% de eficiencia en la remoción de DQO y la producción de biogás es hasta 0.13 ml/g DQO_{rem}. El desarrollo de biopelícula sobre arena lleva alrededor de 3 meses. Con el aumento de la carga orgánica a 0.73 kg DQO/m³/d, 58% de la cual de origen industrial, la eficiencia en los biofiltros con CAG alcanza 86-89%. La cantidad de la DQO_{rem} aumenta lentamente con el incremento de la carga. En 95 días los resultados con respecto a la remoción de la materia orgánica en los dos biofiltros con CAG mineral y vegetal empiezan a ser similares, de 86-89% y la producción de biogás alrededor de 0.26 ml/g DQO_{rem}. En el biofiltro de arena se puede alcanzar hasta 83% de remoción de DQO.

En los biofiltros con CAG se puede obtener remoción de DQO de 82-90% y aplicando carga orgánica de 1.05 kg/m³/d con un 60% de participación de materia orgánica de origen químico-farmacéutico y el resto nutrientes. En las mismas condiciones en el biofiltro con arena se alcanza una remoción de 78%. Durante el período de desarrollo y adaptación de la biopelícula en los reactores con CAG, los aumentos de 6.5-25.5% de la carga orgánica volumétrica siendo esta, en el rango de 0.54-0.73 kg DQO/m³/d, provocan decrementos en la eficiencia de un 19-42% y la recuperación del proceso dura 18-29 días. Después de tres meses de funcionamiento se soportan más fácilmente incrementos mayores, pero en presencia de nutrientes. El

aumento de la carga de 0.7 a 1 kg DQO/m³/d en estas condiciones provoca un deterioro en la remoción tres veces menor y la recuperación es en 3-5 días. Aumentos de la carga de 8-18% sin adición de nutrientes, a niveles de 1.05-1.35 kg DQO/m³/d, siendo 100% de ésta de origen industrial, provoca decrementos en la eficiencia de un 19-24%. La recuperación dura de 10 a 20 días y es más rápida en el biofiltro con CAG mineral. Con una carga de 1.24 kg DQO/m³/d en los biofiltros con CAG se puede alcanzar una eficiencia de 85%. El biofiltro con arena no soporta cargas mayores de 1.05 kg DQO/m³/d sin adición de nutrientes. La carga de 1.34 kg DQO/m³/d permite obtener 77% de remoción en el biofiltro con CAG mineral y 69% en el con CAG vegetal. En estas condiciones la remoción del N-NH₃ y del N_{org} con CAG mineral es de 45% y 52% respectivamente y con CAG vegetal es de 42% y 45%. El aumento a cargas de 2.19 kg DQO/m³/d puede provocar decaimientos en la eficiencia de un 25-29%. La respuesta al choque con carga orgánica es mejor en el biofiltro con CAG mineral. A pesar de que no disminuye las cantidades de DQO removida y la producción de biogás, en ambos biofiltros con CAG se inhibe el desarrollo de la biopelícula y la remoción permanece a niveles no mayores de 50%

REFERENCIAS

- APHA, AWWA and WPCF (1989). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 17th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution control Federation, Washington, D.C.
- Dennis, N.D. and Jannett, J.C. (1975). Anaerobic filter treatment of pharmaceutical waste, Water Pollution Control Federation, vol. 47, No.1.
- Fox, P., Suidan M.T., and Pfeffer J.T. (1988), Anaerobic Treatment of a Biologically Inhibitory Wastewater, J. Water Pollution Control, Fed. 60 (1), 86-92.
- Kupferle, M.J. Tsaichu Chen, V.J.Gallardo, D.E. Lindberg et all. (1995) Anaerobic pretreatment of hazardous waste leachates in publicly owned treatment works. *Water Environment Research*, 67 (6).
- Seif, H.A.A., et al (1994) Effect of Temperature and Cobalt addition on the Performance of anaerobic thermophilic fixed film reactor in the Treatment of pharmaceutical Wasterwater. *Envir Technol*, V14, 2, 143.
- Shafai, S., and Oleszkiewicz, J.A.(1987) Anaerobic pretreatment of concentrated Pharmaceutical Wastes. *Environ. Tech. Lett.*, V8, 327.
- Suidan, M.T., W.U. Cross and M. Fong (1980) Continuous Bioregeneration of Granular Activated Carbon during the Anaerobic Degradation of Catechol. *Prog. Water Technology*, 12, 203-214.
- Suidan, M.T., C.B. Strubler, S.W. Kao and J.T. Pfeffer (1983) Treatment of Coal Gasification Wastewater with Anaerobic Filter Technology. *J. Water Pollution Control Federation*, 55 (10), 1263-1270.
- Suidan, M.T., Schoeder, A.T., Nath R., Krishnan E.R. and Brenner R.C (1993) Treatment of CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) leachates by carbon-assisted anaerobic fluidized beds, *Water Sci. Technol.*, 27 (2), 273-282.
- U.S. Department of Energy, Aragona, Illinois (1990) Investigation and Field Testing of an Aerobic Biological Treatment of Pharmaceutical Wastewaters, Technical Report DOE/CH/10239-1.
- Wang Y.T., Suidan, M.T. and Pfeffer, J.T. (1984) Anaerobic Activated Carbon Filter for the degradation of Polycyclic N-Aromatic Compounds. *J. Water Pollution Control Federation*, 56 (12), 1247-1253.
- Wang Y. T. Suidan, M.T. and Rittman, B. (1986) Anaerobic Treatment of Phenol by an Expanded Bed Reactor. *J. Water Pollution Control Federation*, 58 (3), 227-233.