

ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE ALTAS CONCENTRACIONES DE FENOL PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES

Buitrón Germán⁽¹⁾

Doctor en Ingeniería del Tratamiento de Aguas del Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Toulouse, Francia. Investigador Titular. Dirige el *Grupo de Investigación y Tratamiento Biológico de Aguas Residuales Industriales*. Actualmente es el coordinador del área de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Moreno Gloria

Maestra en Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Técnica académica en el *Grupo de Investigación en el Tratamiento Biológico de Aguas Residuales Industriales* de la coordinación de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniería, UNAM.

Moreno-Andrade Iván

Doctor en Ciencias del Posgrado de Ciencias Biológicas del Instituto de Ecología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Participa en actividades de investigación en el Instituto de Ingeniería de la UNAM, en el *Grupo de Investigación y Tratamiento Biológico de Aguas Residuales Industriales*.

Dirección (1): Coordinación de Bioprocesos Ambientales, Instituto de Ingeniería, Edificio 5, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ciudad Universitaria, 04510. México D.F. Tel: +52 (55) 5623-3600, ext. 3677; Fax: +52 (55) 5616-2798. ¹E-mail: gbm@pumas.iingen.unam.mx

RESUMEN

En las aguas residuales de industrias químicas, farmacéuticas, papeleras, etc., las concentraciones típicas de fenoles varían entre 35 y 400 mg/L, sin embargo, existen casos extremos como algunas refinerías mexicanas, que producen 14 m³/d de agua residual, donde la concentración de fenoles es de 30,000 mg/L. Este tipo de concentraciones hace poco viable el uso de procesos biológicos para el tratamiento de estas aguas residuales debido a que existe inhibición de los microorganismos. Por lo anterior, en este trabajo se presenta el uso de una estrategia de control para el tratamiento de este tipo de efluentes en reactores discontinuos. La estrategia de control óptimo emplea la medición del oxígeno disuelto en línea y el volumen en el reactor para controlar el caudal del influente de tal manera que la tasa de degradación del sustrato oscile alrededor de su valor máximo durante toda la fase de llenado. Se evaluó el uso de la estrategia óptima en la degradación una mezcla de agua residual municipal y fenol. Adicionalmente se evaluó la degradación de picos de concentración de fenol en el agua residual (700, 1500, 3000 y 7000 mg de fenol/L). La aplicación de la estrategia óptima mostró que es posible degradar una mezcla de agua residual y fenol. La estrategia óptima mostró que es posible degradar en un solo ciclo los distintos picos de concentración de fenol en el agua residual municipal.

PALABRAS CLAVE: control óptimo, respirometría, biodegradación, agua residual tóxica.

INTRODUCCIÓN

A pesar de características tóxicas de los compuestos fenólicos, varias especies de microorganismos han demostrado que pueden utilizar el fenol en condiciones aerobias como única fuente de carbono y de energía. Por ejemplo Fialova *et al.* (2004) y Yang *et al.* (2005) reportaron que algunos microorganismos del género *Candida* tienen un potencial de degradación de fenol de hasta 1700 mg/L.

En el caso de cultivos mixtos como los lodos activados, Tziotzios *et al.* (2005) reportaron que en reactores discontinuos secuenciales (SBR) una concentración mayor a 1200 mg/L de fenol produce un fuerte efecto inhibitorio sobre los microorganismos. En el caso de un pico de concentración de 1850 mg de fenol/L, la biomasa es inhibida y es necesario un ciclo de más de 300 h para degradar el compuesto inhibitorio. Yoong *et al.* (2000) concuerda con estos estudios, puesto que encontraron un comportamiento similar, ellos observaron que concentraciones mayores a 1300 mg/L de fenol en

un tratamiento por lodos activados produce la inhibición total del sistema. En las aguas residuales industriales químicas, farmacéuticas, papeleras, fundición de hierro, etc., las concentraciones típicas de fenoles varían entre 35 y 400 mg/L (Chen *et al.*, 1997). En este caso el tratamiento biológico puede ser una manera económica de tratar estas aguas residuales peligrosas.

Sin embargo, existen casos extremos como en algunas aguas residuales de petroquímicas, donde residuos como las sosas gastadas contienen concentraciones totales de fenoles muy altas, las cuales pueden alcanzar valores de 30,000 a 50,000 mg/L (Olguin-Lora *et al.*, 2003). Como ejemplo, en el caso de una refinería mexicana, que produce 14 m³/d de sosas gastadas en el agua residual, la concentración de fenoles es de 30,000 mg/L (Olguin-Lora *et al.*, 2004). Este tipo de concentraciones hace ineficiente el uso de procesos biológicos para el tratamiento de este tipo de aguas residuales debido a que existe inhibición de los microorganismos (Buitrón *et al.*, 2003).

Para superar estos problemas Moreno y Buitrón (1998) presentaron una metodología y simulaciones matemáticas para el control de tiempo óptimo de un reactor discontinuo para la degradación de aguas residuales tóxicas. La ley de control de tiempo óptimo, descrita por Moreno (1999), controla el caudal de entrada en el llenado, de manera que el tiempo de reacción total sea tan corto como sea posible sin que exista inhibición de los microorganismos. Esto requiere que la concentración del sustrato dentro del SBR sea mantenida en el valor donde los microorganismos alcanzan máxima velocidad de degradación durante toda la fase de llenado. La implementación de esta ley de control óptimo requiere medir la concentración del sustrato en línea, y el conocimiento de varios parámetros de la planta, pero esto es difícil en la práctica.

Para resolver el problema, Vargas *et al.* (2000) propusieron estimar la concentración del sustrato por medio de la medición de la concentración del oxígeno disuelto en línea usando un observador (filtro extendido de Kalman). Vargas *et al.* (2000) presentaron la calibración del observador y la validación experimental de la estrategia de control, esta estrategia se llama Control de Tiempo Óptimo Basado en Observadores o OB-TOC por sus siglas en inglés (Observer-Based Time Optimal Control). La desventaja de esta estrategia es la necesidad de saber exactamente la concentración del sustrato en el influente y el valor de las constantes cinéticas del modelo de Haldane, así mismo se necesitan otros parámetros del modelo matemático (Buitrón *et al.*, 2005). Esto hace a la estrategia OB-TOC difícil de aplicarse en la práctica.

Para evitar las limitaciones de OB-TOC, Betancur *et al.* (2004a) describieron una nueva estrategia llamada Control de Tiempo Óptimo Dirigido por Eventos o ED-TOC por sus siglas en inglés (Event-Driven Time Optimal Control). La estrategia de ED-TOC solamente requiere la medida de la concentración de oxígeno disuelto en línea y el volumen, para controlar el caudal del influente de modo que la tasa de degradación del sustrato oscile alrededor de su valor máximo durante la toda la fase de llenado. La estrategia ED-TOC no requiere un observador, ni un modelo matemático del reactor, ni el conocimiento de todos los parámetros cinéticos para poder implementarla, lo que la hace fácilmente aplicable en una planta de tratamiento. Por otra parte, la estrategia ED-TOC es estable y robusta contra perturbaciones en la concentración de compuestos tóxicos en el influente y de errores o incertidumbres de los parámetros cinéticos y en el modelo. Estas características han sido probadas matemáticamente por Betancur *et al.* (2004b, 2006) y experimentalmente por Moreno-Andrade *et al.* (2006). El objetivo de este trabajo es evaluar el uso de la estrategia ED-TOC en la degradación de aguas residuales municipales contaminadas con altas concentraciones de fenol.

METODOLOGÍA

Se empleó un SBR aerobio instrumentado y automatizado, con un volumen útil de 7L y un volumen de intercambio de 57%. El agua residual alimentada consistió en una mezcla de agua residual municipal (270 ± 52 mgDQO/L) y 350 mg/L de fenol. El SBR fue operado con los siguientes tiempos en cada etapa: preaeración (15 min) llenado (5 min), reacción (variable, dependiendo del tiempo necesario para conseguir una eficiencia de remoción $\geq 99\%$), sedimentación (30 min). El biorreactor fue inoculado con microorganismos provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales (2 gSSV/L). Las determinaciones analíticas se realizaron de acuerdo con Standard Methods (1992).

Se realizó la evaluación de una estrategia óptima de control descrita por Moreno-Andrade *et al.* (2006), la estrategia óptima (ED-TOC) emplea la medición del oxígeno disuelto en línea y el volumen en el reactor para controlar el caudal del influente de modo que la tasa de degradación del sustrato oscile alrededor de su valor máximo durante toda la fase de llenado. Adicionalmente se evaluó el uso de la estrategia óptima en la degradación de picos de concentración de fenol en el agua residual (700, 1500, 3000 y 7000 mg/L). La aclimatación de la biomasa se realizó por medio de la estrategia de tiempos variables descrita por Moreno-Andrade y Buitrón (2004). Durante el periodo de aclimatación, el reactor fue operado en la forma usual (sin control óptimo).

RESULTADOS

La caracterización del agua residual municipal proporcionó los siguientes valores: los SST en el agua residual fue 141.5 ± 25.3 mg/L, la DQO en el agua residual (sin fenol) fue 270 ± 52 mgDQO/L y 1227 ± 86 mgDQO/L en la mezcla con 350 mg/L. La aplicación de la ED-TOC mostró que es posible degradar la mezcla de agua residual y fenol. La mezcla presentó una DQO total de 1227, 2087, 4350, 6380 y 14470 para las cinco concentraciones iniciales de fenol (350, 700, 1500, 3000 y 7000 mg/L), respectivamente. Cabe recordar que el aumento en la DQO es debido al fenol mezclado con el agua residual.

El SBR operó durante 745 ciclos (285 días). Se observó una remoción de materia orgánica estable, ya que las eficiencias de remoción fueron $>99\%$ como fenol y $>95\%$ como DQO. El efluente presentó excelentes características, los SST en el efluente fueron en promedio 38 ± 13 mgSST/L y la DQO fue 19.5 ± 15.0 mg/L. La concentración de fenol en el efluente fue <1 mg/L en toda la operación del reactor. En general, la biomasa presentó una sedimentabilidad aceptable, ya que el índice volumétrico de lodos fue 114 ± 36 mL/g. La tasa específica de degradación del fenol (q) fue 238 ± 51 mg fenol/gSSV/h, durante la operación del reactor con la estrategia ED-TOC.

La figura 1 presenta que durante la operación del SBR, al principio la biomasa fue aclimatada a la degradación de la mezcla de agua residual municipal y 350 mg/L de fenol. Esta aclimatación se llevó a cabo en un mes usando la estrategia de tiempos variables, posteriormente se continuó operando el reactor con la estrategia usual hasta el día 63. Después el reactor fue operado con la estrategia ED-TOC. El día 145 se realizó la degradación de un pico de concentración de fenol de 7000 mg/L. En el día 149 existieron problemas de pérdida de biomasa en el reactor, por lo cual se realizó una reinoculación y una reaclimatación que se prolongó hasta el día 175, el reactor operó bajo la estrategia usual por otros 48 días. A partir del día 223 el reactor fue operado con la estrategia ED-TOC. Se realizaron experimentos para la degradación de picos de concentración de fenol de 700, 1500 y 3000 mg/L (los días 225, 255 y 270 respectivamente).

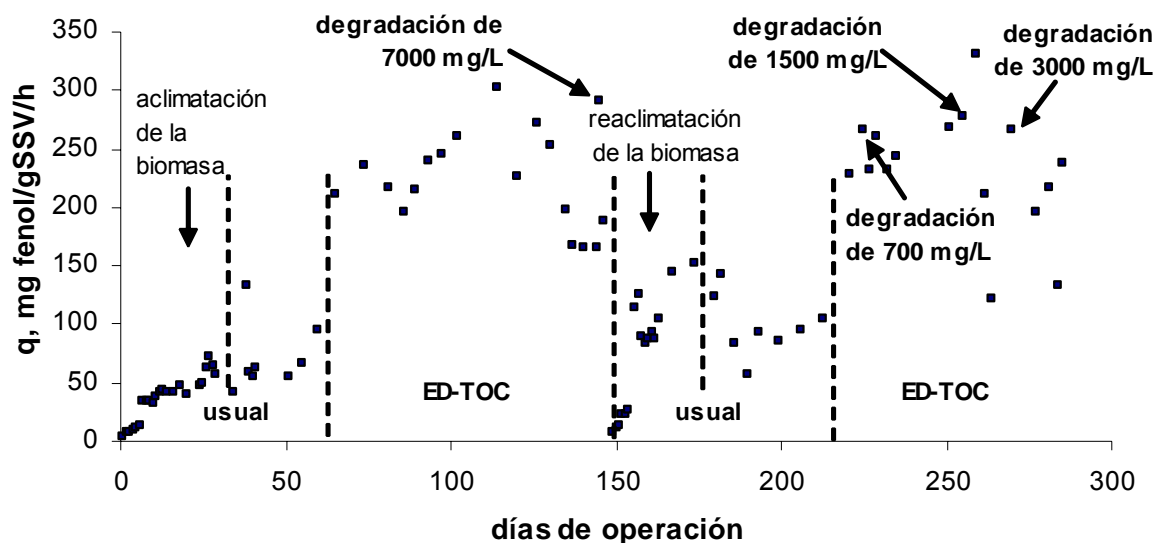


Figura 1: Tasa específica de degradación (q), durante la operación del SBR

El reactor operado bajo la estrategia ED-TOC degradó eficientemente 350 mg fenol/L en el influente, el tiempo de reacción fue alrededor de 2 h (4h de tiempo total de ciclo). Esta condición fue empleada durante toda la experimentación excepto cuando se evaluó la degradación de altas concentraciones de fenol en la mezcla. La figura 2 muestra la degradación de la mezcla de agua residual municipal y 350 mg fenol/L (1227 mgDQO/L en la mezcla). El control funcionó de la misma manera que al degradar aguas residuales conteniendo 4CF, es decir, alimento en mini ciclos de manera que la concentración de sustrato se mantuviera cercana a S^* y por lo tanto a la máxima tasa de degradación.

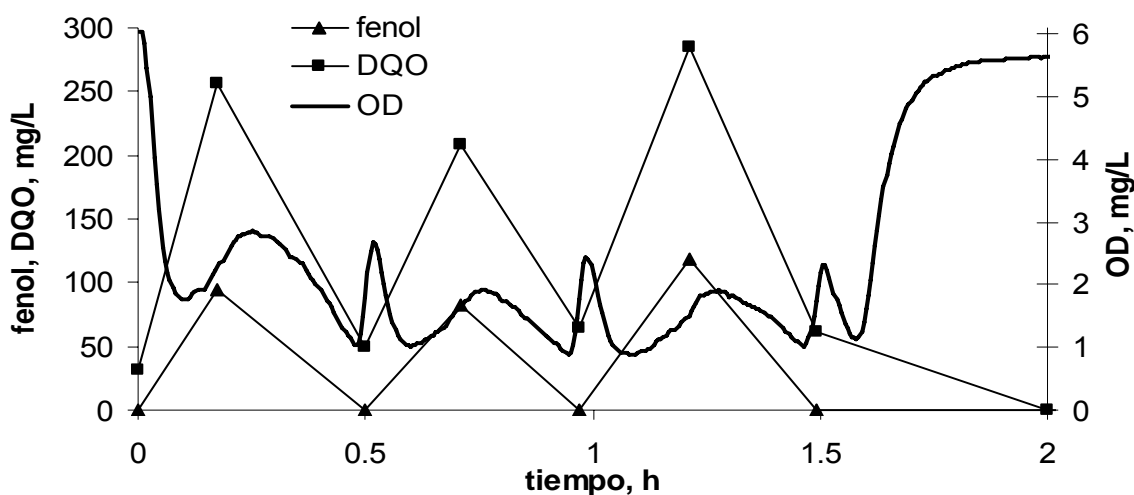


Figura 2: Cinética de degradación de la mezcla de agua residual municipal y 350 mg/L de fenol empleando la estrategia ED-TOC.

El reactor operado con la estrategia ED-TOC mostró que es posible degradar picos de concentración de 700, 1500, 3000 y 7000 mg/L de fenol mezclados con agua residual municipal. En la figura 3 se pueden observar las cinéticas de degradación de los diferentes picos de concentración evaluados. En general el comportamiento del control fue similar a lo observado en la degradación del 4CF. Las eficiencias de remoción fueron mayores al 99% como DQO y fenol.

Se ha reportado en otros estudios usando SBR, que la degradación de picos de concentración de fenol en aguas residuales municipales mayores a 1300 mg/L causan problemas de inhibición e incluso la pérdida total de la actividad de los microorganismos (Yoong *et al.*, 2000). Sin embargo, la estrategia ED-TOC puede manejar estas concentraciones y en teoría cualquier cantidad de tóxicos en el agua residual podría ser tratada eficientemente.

La figura 4 muestra un detalle de la cinética de degradación del pico de concentración de 7000 mg/L de fenol en la mezcla. Es posible ver que el control operó de manera similar a la degradación de la mezcla con 350 mg fenol/L, solo que la alimentación fue dividida en más mini-ciclos, los cuales fueron aumentado en número cuando fue aumentando la concentración de fenol en la mezcla. En la gráfica se puede observar que en cada uno de los mini-ciclos, la biomasa nunca estuvo expuesta a una concentración inhibitoria de fenol. Estos resultados confirman que es posible la implementación práctica de la estrategia ED-TOC, y abren la posibilidad para que la estrategia sea probada en la degradación de efluentes reales de una industria.

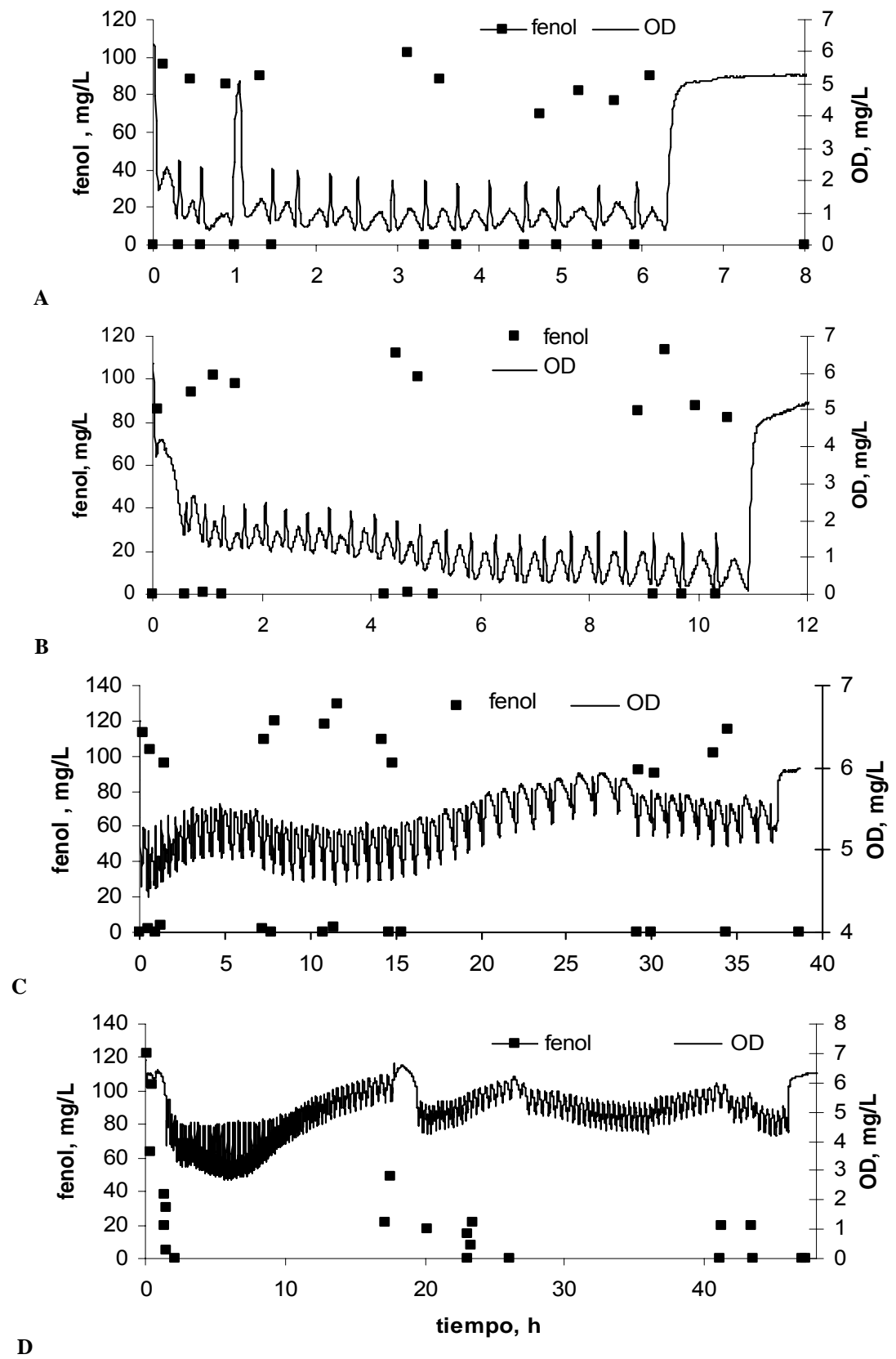


Figura 3: Cinéticas de degradación de la mezcla de agua residual municipal y A) 700, B) 1500, C) 3000 y D) 7000 mg/L de fenol usando la estrategia ED-TOC.

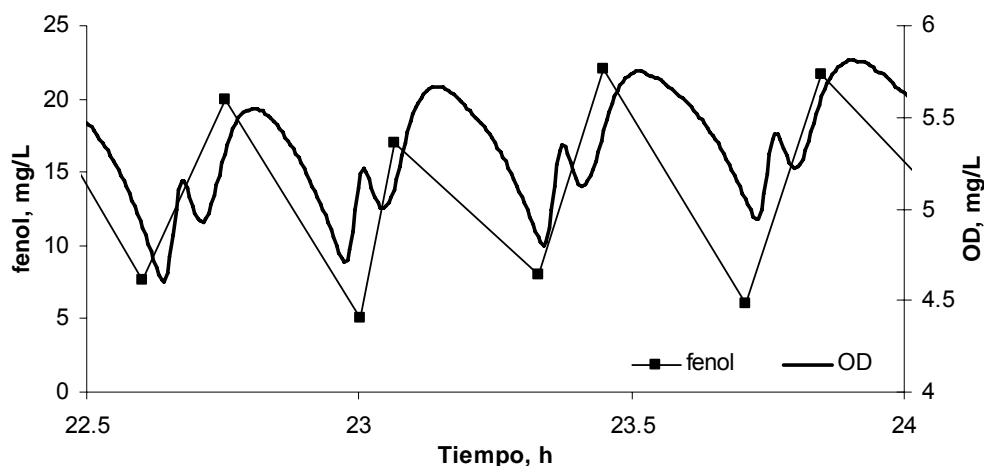


Figura 4: Detalle de la cinética de degradación de la mezcla de agua residual municipal y 7000 mg/L de fenol.

CONCLUSIONES

La estrategia óptima mostró que es posible degradar en un solo ciclo los distintos picos de concentración de fenol en el agua residual municipal. Las concentraciones de DQO removidas en los 4 picos fueron 2087, 4350, 6380 y 14470 mg/L, respectivamente. Las principales ventajas de la estrategia es que no es necesario saber la concentración de compuestos tóxicos existentes en el influente, no se requiere hacer una dilución del influente para poder ser tratado, no existe inhibición de los microorganismos, concentraciones más altas de tóxico pueden ser tratadas (por ejemplo 7000 mg/L de fenol), además se obtuvo una reducción en el tiempo de degradación. La estrategia es una excelente candidata para ser empleada en el tratamiento de efluentes industriales y municipales que contengan altas cantidades de compuestos tóxicos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con el financiamiento de CONACYT, proyecto 46093Y.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BETANCUR, M.J., MORENO, J.A., BUITRÓN, G. Event-driven control for treating toxicants in aerobic sequencing batch bioreactors. Proceedings of the 9th International Symposium on Computer Applications in Biotechnology (CAB9). CD ROM file 1074. Nancy, France. mar. 28-3. 2004a.
- BETANCUR, M.J., MORENO, J.A., BUITRÓN, G. Practical optimal control of fed-batch bioreactors. 6th. IFAC-Symposium on Nonlinear Control Systems (NOLCOS). Stuttgart, Germany. sept. 1-3. 2004b.
- BETANCUR, M.J., MORENO, J.A., MORENO-ANDRADE, I., BUITRÓN, G. Practical optimal control of fed-batch bioreactors for the wastewater treatment. International Journal of Robust and Nonlinear Control, Special Issue on "Control of (Bio) Chemical Reacting Systems, v.16, p.173–190. 2006.
- BUITRÓN, G., SCHOEB, M.-E., MORENO, J.A. Automated Sequencing Batch Bioreactor under Extreme Peaks of 4-Chlorophenol. Water Science and Technology, v. 47, n.10. 175–181. 2003.
- BUITRÓN, G., SCHOEB, M.-E., MORENO-ANDRADE, I., MORENO, J.A. Evaluation of two control strategies for a sequencing batch reactor degrading high concentration peaks of 4-chlorophenol. Water Research, v.39, p.1015–1024. 2005.
- CHEN, J., RULKENS, W.H., BRUNING, H. Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters. Water Science and Technology, v.35, n.4, p. 231–238. 1997.

- FIALOVA, A., BOSCHKE, E., BLEY, T. Rapid monitoring of the biodegradation of phenol-like compounds by the yeast *Candida maltosa* using BOD measurements. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.54, n.1, p. 69–76. 2004.
- MORENO, J. Optimal time control of bioreactors for the wastewater treatment. *Optimum Control Applied Methods*, v.20, p.145-164. 1999.
- MORENO, J., BUITRÓN, G. Respirometry based optimal control of an aerobic bioreactor for the industrial waste water treatment, *Water Science and Technology*. v.38, n.3, p. 219-226. 1998.
- MORENO-ANDRADE, I., BUITRÓN, G. Variation of the microbial activity during the acclimation phase of a SBR system degrading 4-chlorophenol. *Water Science and Technology*, v.50, n.10, p. 251-258. 2004.
- MORENO-ANDRADE, I., BUITRÓN, G., BETANCUR, M.J., MORENO, J.A. Optimal degradation of inhibitory wastewaters in a fed-batch bioreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.81, p. 713-720. 2006.
- OLGUÍN-LORA, P., PUIG-GRAJALES, I., RAZO-FLORES, E. Inhibition of the acetoclastic methanogenic activity by phenol and alkyl phenols. *Environmental Technology*, v.24, p. 999-1006. 2003.
- OLGUÍN-LORA, P., RAZO-FLORES, E. Anaerobic biodegradation of phenol in sulfide-rich media. *Journal of Chemical technology and Biotechnology*, v.79, p. 554–56. 2004.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER*. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/ Water Environment Federation., Washington DC, USA. 1992.
- TZIOTZIOS, G., TELIOU, M., KALTSOUNI, V., LYBERATOS, G., VAYENAS, D.V. Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors. *Biochemical Engineering Journal*, v.26, p. 65–71. 2005.
- VARGAS, A., SOTO, G., MORENO, J.A., BUITRÓN, G. Observer based time-optimal control of an aerobic SBR for chemical and petrochemical wastewater treatment. *Water Science and Technology*, v.42, n.5-6, p.163-170. 2000.
- YANG, J., JIANPING, W., HONGMEI, L., SULIANG, Y., ZONGDING, H. The biodegradation of phenol at high initial concentration by the yeast *Candida tropicalis*. *Biochemical Engineering Journal*, v.24, p.243–247. 2005.
- YOONG, E.T., LANT, P.A., GREENFIELD, P.F. In situ respirometry in a SBR treating wastewater with high phenol concentrations. *Water Research*, v.34, n.1, p. 239–245. 2000.