



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN SOBRE EL PROCESO DE HIDRÓLISIS Y ACIDIFICACIÓN EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

P R E S E N T A:

ROBERTO CARLOS MIRANDA LEÓN

TUTOR:

DR. SIMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Georgina Fernández Villagómez

Secretario: Dr. Víctor Manuel Luna Pabello

Vocal: Dr. Simón González Martínez

1^{er}. Suplente: M.C. Catalina Maya Rendón

2^{do}. Suplente: Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Lugar de realización de la tesis:

Instituto de Ingeniería y Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Ciudad Universitaria.

TUTOR DE TESIS

Dr. Simón González Martínez

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a su Instituto de Ingeniería por brindarme los recursos tanto humanos como materiales para mi formación. Contar con una universidad pública de calidad es un privilegio que debe ser valorado.

A mi jurado, en especial a mi tutor el Dr. Simón González Martínez por sus valiosas enseñanzas, no solo en el ámbito académico sino en el plano personal. Al Dr. Oscar González, gracias por sus consejos y asistencias que siempre fueron de especial ayuda.

A mis compañeros de cubículo Circe, Lucero, Mariana y Rosa por entrañable apoyo el cual siempre tendré presente.

Al Ing. Hilario y al personal de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

A las técnicas académicas Guadalupe Urquiza y Margarita Cisneros por la ayuda y facilidades proporcionadas en el laboratorio de ambiental.

CONTENIDO

	Página
Lista de figuras y tablas	
Resumen	
Abstract	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS Y ALCANCES	3
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1 Transformaciones en las aguas residuales bajo condiciones anaerobias	5
3.1.1 <i>Material suspendido</i>	6
3.1.1.1 Material orgánico vivo	7
3.1.1.2 Hidrólisis de material suspendido	9
3.1.2 <i>Material disuelto</i>	10
3.1.2.1 Material orgánico biodegradable	11
3.1.2.2 Material inorgánico disponible para microorganismos	11
3.1.2.3 Fermentación acética	12
3.1.2.4 Fermentación propiónica	13
3.2 Factores que influyen en la hidrólisis y acidificación de material suspendido	14
3.2.1 <i>Tiempo de retención hidráulica (TRH)</i>	14
3.2.2 <i>Temperatura</i>	16
3.2.3 <i>Composición del sustrato</i>	17
3.2.4 <i>Efecto del pH</i>	17
3.2.5 <i>Otros factores</i>	19
4. METODOLOGÍA	21
4.1 Equipo de experimentación	21
4.2 Muestreo	24
4.3 Procedimiento general de experimentación	25
4.3.1 <i>Propuesta de tratamiento</i>	25
4.3.2 <i>Operación</i>	26
4.3.3 <i>Carga orgánica</i>	26
4.3.4 <i>Enriquecimiento del agua residual</i>	28
4.4 Técnicas analíticas	28
5. RESULTADOS	30
5.1 Efectos sobre la hidrólisis	30
5.1.1 <i>Demanda química de oxígeno</i>	30
5.1.2 <i>Sólidos suspendidos totales y volátiles</i>	35
5.1.3 <i>Nitrógeno</i>	37
5.1.4 <i>Fósforo</i>	39
5.2 Efecto sobre la acidificación	39
5.3 Perfiles	43
6. CONCLUSIONES	50
7. REFERENCIAS	53
ANEXO A	56
ANEXO B	57

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

<i>Figuras</i>	Página
3.1 Transformaciones de los distintos tipos de sólidos de las aguas residuales en el proceso de acidificación	6
3.2 Flujo de carbono en la formación de ácidos grasos	9
3.3 Hidrólisis de lípidos por medio de lipasas	10
3.4 Relación entre la actividad enzimática y el pH	18
4.1 Esquema del reactor fermentador y sus componentes	22
4.2 Vista de los componentes de operación del reactor fermentador	23
4.3 Vista lateral del reactor fermentador	23
5.1 La DQO en influente a lo largo de la experimentación, excluyendo la etapa de arranque	31
5.2 La DQO en efluente durante la experimentación	31
5.3 DQO disuelta en efluente contra carga orgánica	33
5.4 Tiempo de retención celular en función de la carga orgánica durante la experimentación	34
5.5 DQO total en influente y efluente durante la experimentación	34
5.6 Sólidos suspendidos totales en influente y efluente durante la experimentación	35
5.7 Sólidos suspendidos totales en el licor mezclado durante la experimentación	36
5.8 Relación de SST y SSV en el licor mezclado	37
5.9 Liberación y consumo de nitrógeno amoniacal en influente y efluente.	38
5.10 Concentración de fosfatos en el efluente contra la concentración en el influente	39
5.11 AGV totales en el licor mezclado durante las tres etapas de la experimentación	41
5.12 AGV totales en el efluente	41
5.13 AGV totales contra pH en el licor mezclado	42
5.14 Perfiles para DQO disuelta	45
5.15 Perfiles para SST	46
5.16 Perfiles de nitrógeno amoniacal y fosfatos	48
5.17 Perfiles para AGV totales	49
<i>Tablas</i>	
4.1 Tipo y origen de muestras	25
4.2 Horarios de operación del reactor en las diferentes etapas experimentales	26
4.3 Cargas orgánicas en función de la frecuencia de recambio en el reactor	27
4.4 Contenido de DQO del complemento alimenticio	28
4.5 Técnicas analíticas	28
5.1 Valores de DQO, SST y TRC en cada etapa	37
5.2 Valores promedio de nitrógeno amoniacal en influente y efluente del reactor	38
5.3 Valores promedio de fosfatos en influente y efluente del reactor	39
5.4 Concentraciones de AGV en las etapas de experimentación	40
5.5 Concentraciones de ácido acético y propiónico en el reactor y el efluente	40

RESUMEN

Los procesos hidrolíticos y fermentativos son una alternativa para el tratamiento de residuos sólidos y aguas contaminadas; además pueden ser empleados para la generación de energía a partir de estos desechos. En los procesos anaerobios se ha reconocido a la hidrólisis del material suspendido como un paso limitante para su subsecuente acidificación y posible metanización. El objetivo general de este trabajo fue establecer el efecto del tiempo de reacción sobre los procesos de hidrólisis y acidificación en un reactor anaerobio tratando aguas residuales.

La experimentación se llevó a cabo en un reactor anaerobio discontinuo (SBR) a escala piloto con 1.7 m³ de volumen útil. Se alimentó con aguas residuales de Ciudad Universitaria enriquecida con maltodextrina y proteína vegetal hidrolizada. Se experimentó con tres duraciones del ciclo: 8, 12 y 24 horas manteniendo las fases de llenado, sedimentación y vaciado en una hora y con una variación del tiempo de reacción de 5, 9 y 21 horas, respectivamente. Con una DQO total promedio en el influente de 468 mg/l, la mayor solubilización de las sustancias orgánicas, se logró con 9 horas de tiempo de reacción al obtener una DQO disuelta en el efluente de 235±50 mg/l. Dentro de ciclos de 5 y 21 horas de tiempo de reacción se obtuvieron valores de DQO disuelta de 175±80 y 130±50 mg/l, respectivamente. Mientras que los valores de DQO disuelta (incluidos AGV) en el efluente de los ciclos de 24 horas fueron los más bajos y se considera que los AGV pudieron ser consumidos por bacterias metanogénicas ya que los tiempos de retención celular promedio durante esta etapa fueron de aproximadamente 90 días. Para cuantificar la acidificación del sistema se determinó la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) en el licor mezclado y en el efluente del reactor. Con ciclos de 8, 12 y 24 horas se obtuvieron concentraciones de AGV totales de 120±15, 130±20 y 100 mgDQO/l, respectivamente, siendo la más alta la de 12 horas y la más baja la de 24 horas, lo cual corresponde con los valores de DQO. Se concluye que el tiempo de reacción influye en el grado de hidrólisis y generación de AGV, siendo el ciclo de 12 horas el más adecuado para favorecer la solubilización de sustancias suspendidas del agua residual. También se puede concluir que nutrientes como el nitrógeno y el fósforo tienden a conservarse en los procesos de fermentación, ya que durante toda la experimentación las concentraciones de nitrógeno amoniacal y fosfatos fueron mayores en el efluente que en el influente.

ABSTRACT

Hydrolytic and fermentative processes are an alternative for the treatment of solid waste and polluted water; can also be used for generating energy from these wastes. In anaerobic processes has been recognized to the hydrolysis of suspended material as a limiting step for subsequent hydrolysis and possible methanogenesis. The main objective was to determine the effect of reaction time on hydrolysis and acidification processes in an anaerobic reactor treating wastewater.

The experiment was carried out in an anerobic secuencial batch reactor (SBR) at pilot scale with 1.7 m³ of usable volume. The reactor was fed with wastewater from Ciudad Universitaria enriched with maltodextrin and hydrolyzed vegetable protein. It was experimented with three cycle durations: 8, 12 and 24 hours maintaining the phases of filling, sedimentation and discharge in one hour and with a variation of reaction time of 5, 9 and 21 hours respectively. With an average total COD in the influent of 468 mg/l, greater solubilization of organic substances was achieved with 9 hours of reaction time to obtain a dissolved COD in the effluent of 235 ± 50 mg/l. In cycles 5 and 21 hours of reaction time COD values were 175 ± 80 and 130 ± 50 mg / l, respectively. While values of dissolved COD (including VFA) in the effluent of the cycles of 24 hours were the lowest and is considered that the AGV could be consumed by methanogenic bacteria as the average cell retention time during this period were approximately 90 days. To quantify the acidification of the system determined the concentration of volatile fatty acids (VFA) in the mixed liquor and effluent of the reactor. With cycles of 8, 12 and 24 hours total VFA concentrations were 120 ± 15, 130 ± 20 and 100 mgDQO / l, respectively, the highest being the 12 hours and the lowest the 24 hours, which corresponds to the values of COD. The reaction time influences the degree of hydrolysis and VFA generation, being the 12-hour cycle best suited to promote the solubilization of suspended substances in the wastewater. Also it can be concluded that nutrients like nitrogen and phosphorus tend to be retained in the fermentation processes, as during the whole experiment the concentrations of nitrogen and phosphates in the effluent were higher than in the influent.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos anaerobios para tratar las aguas residuales han sido estudiados desde hace ya varias décadas para el desarrollo de técnicas de tratamiento de las aguas contaminadas. Los procesos de fermentación en la actualidad no solo sirven para depurar aguas residuales o residuos sólidos, sino que además pueden ser empleados para la generación de energía o de materia prima en otros procesos.

Diferentes investigadores han coincidido en señalar que en la fermentación de material contaminante el paso crucial para llegar a la generación de metabolitos, como los ácidos grasos volátiles (AGV), es la degradación de macromoléculas, proceso conocido como hidrólisis del material orgánico (Mirón *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2002). Por ello se han investigado distintas maneras para mejorar la hidrólisis de las sustancias orgánicas incluyendo pretratamientos a base de enzimas, incremento de temperatura y procesos físicos para la ruptura molecular (Bougrier *et al.*, 2004; Bousková *et al.*, 2005).

Cuando se logra hidrolizar las sustancias suspendidas los productos resultantes, entre otros tantos, suelen ser una variedad de ácidos grasos (proceso de acidificación biológica) a los cuales se les han encontrado múltiples usos. Dentro de estas aplicaciones está la remoción de nutrientes, pues los AGV producidos durante la fermentación pueden ser empleados como fuentes de carbono para las bacterias acumuladoras de fósforo (Ruel *et al.*, 2001). Así como en la remoción de nitratos, puesto que la población microbiana desnitrificante consume de manera satisfactoria a los AGV preferentemente de otras formas de carbón solubles más complejas (Elefsiniotis *et al.*, 2004). La hidrólisis y acidificación han sido estudiadas como un tratamiento previo o la primera fase para el tratamiento de aguas residuales por medio de la digestión anaerobia, empleada para la transformación de material orgánico y como una fase de hidrólisis y acidificación parcial antes de pasar a la metanogénesis (Mirón *et al.*, 1999). También se han encontrado aplicaciones dentro de la producción de polímeros biodegradables puesto que los AGV, como el ácido acético propiónico, butírico y valérico, pueden ser empleados por un tipo especial de bacterias, por ejemplo *Alcaligenes eutrophus*, para producir polihidroxialcanoatos (PHA) (Jin *et al.*, 1999).

Estos son algunos ejemplos en los que se trata de cerrar un círculo de aprovechamiento de los materiales y energía en el tratamiento de las aguas residuales y en donde se puede apreciar la importancia de encontrar los alcances de esta tecnología.

De esta forma en el presente trabajo se determinó cómo la hidrólisis y la subsecuente acidificación de las aguas residuales se ven favorecidas, modificando parámetros de operación como el tiempo de reacción en un reactor discontinuo.

2. OBJETIVOS Y ALCANCES

2.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es establecer el efecto del tiempo de reacción sobre los procesos de hidrólisis y acidificación en un reactor anaerobio tratando aguas residuales.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar la concentración de sustancias disueltas generadas en el reactor anaerobio determinando la DQO disuelta en influente y efluente.
- Evaluar las concentraciones de ácidos grasos volátiles generados por el proceso anaerobio en el efluente y en el licor mezclado.
- Evaluar el comportamiento de los nutrientes en el reactor anaerobio mediante la cuantificación de fósforo y nitrógeno en el influente y efluente.

2.3 Alcances

- Se realizará experimentación en un reactor anaerobio a nivel piloto (1,700 L) tipo discontinuo (SBR).
- Se Alimentará el reactor con agua residual cruda proveniente de Ciudad Universitaria y la colonia Copilco el Alto enriquecida con proteína vegetal hidrolizada y maltodextrina.

3. MARCO TEORÍCO

3.1 Transformaciones en las aguas residuales bajo condiciones anaerobias

En las aguas residuales, la clasificación de la materia orgánica puede ser establecida mediante la prueba de la DQO, que se basa en la oxidación química de sustancias que son susceptibles de ser oxidadas. Con la prueba se distingue las sustancias orgánicas de las que no lo son, aunque cabe aclarar que el agente oxidante de la prueba puede reaccionar con sustancias inorgánicas y con sustancias orgánicas biológicamente inertes, las cuales se encuentran dentro del margen de error de la prueba (Sawyer *et al.*, 2001). Al emplear la filtración de un volumen de muestra conocido a través de un filtro con un tamaño nominal de poro de 0.45 μm , se puede dividir material en forma suspendida o disuelta, lo que proporciona información sobre el contenido del material filtrado conocido como sólidos disueltos y el material retenido por el filtro como sólidos en suspensión. En las dos fracciones de sólidos existe material coloidal y disuelto que las bacterias responsables de llevar a cabo el proceso de acidogénesis utilizan como sustrato (González-Barceló, 2004).

En la figura 3.1 se esquematiza los tipos de material encontrados en las aguas residuales y que se dividen primeramente en suspendidos y disueltos.

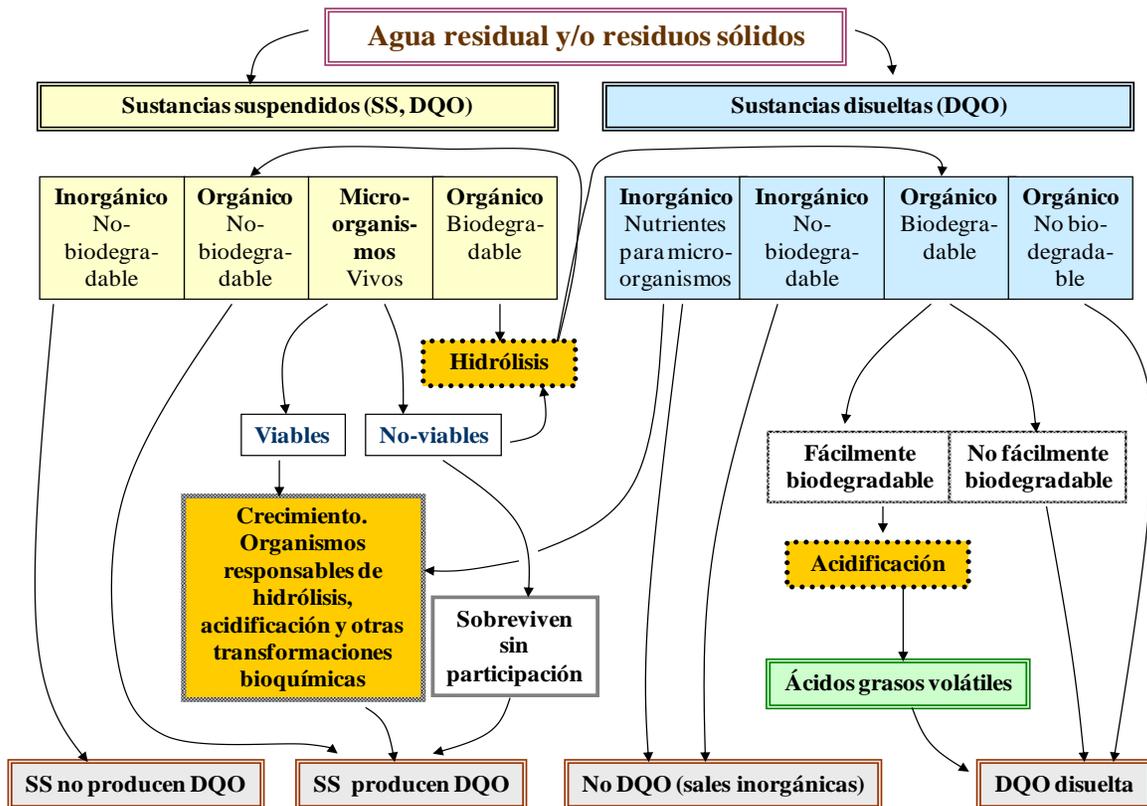


Figura 3.1 Transformación de los distintos tipos de sustancias de las aguas residuales en el proceso de hidrólisis y acidificación. Tomado de González-Martínez, 2009.

3.1.1 Material suspendido

La fracción suspendida puede ser dividida en diferentes tipos de material de acuerdo con su participación en el proceso: material suspendido inorgánico, orgánico no biodegradable, orgánico vivo y orgánico biodegradable.

Material inorgánico.- Comprende a las arcillas, arenas que por lo regular es removido en unidades previas a un tratamiento biológico y que no tiene participación en el proceso.

Material orgánico no biodegradable.- Contiene fibras de papel y cartón principalmente y restos del material celular, estos materiales representan una DQO

en el efluente y es poco probable que la biomasa activa dentro del sistema pueda aprovechar este tipo de sustancias, ya que son difíciles de aprovechar en los tiempos destinados al proceso.

3.1.1.1 Material orgánico vivo

Es el consorcio microbiano contenido en las aguas residuales que puede ser dividido en dos grupos: los viables y los no viables. Los primeros son aquellos microorganismos que, al adaptarse a las condiciones presentes, crecen y se desarrollan siendo los responsables de llevar a cabo los procesos metabólicos de hidrólisis y acidogénesis que aprovechan el material disuelto (Salle, 1990; Schlegel, 1997). Y los segundos son aquellos que no prosperan en las condiciones imperantes del sistema y que pueden sobrevivir gracias a mecanismos de supervivencia sin participación significativa en los procesos de acidificación, o bien, mueren y su material celular sirve de sustrato para aquellos microorganismos que están activos. Algunas partes del material de estas células que es de difícil degradación, como por ejemplo, la cápsula que cubre a la bacteria puede formar parte del material orgánico no biodegradable bajo las condiciones establecidas en el proceso.

En el proceso de fermentación anaerobia, la actividad microbiana involucra a diferentes grupos de bacterias que forman una compleja cadena alimenticia interdependiente y en la que pueden distinguirse etapas que están marcadas por la generación de distintos productos a partir de macromoléculas (Gavala *et al.*, 2003). La primera etapa es la hidrólisis de macromoléculas, como proteínas, carbohidratos y lípidos, que resulta en la generación de monómeros como aminoácidos, monosacáridos y ácidos grasos de cadena larga. Estos monómeros son aprovechados por bacterias acidogénicas que los transforman en ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno. Esta sería la segunda etapa conocida como acidogénesis (Wang *et al.*, 1999; Han *et al.*, 2005). Como se aprecia en la figura 3.2, las sustancias intermediarias como los azúcares, los ácidos de cadena larga y el glicerol pueden ser oxidados hasta ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno, o bien, ser parcialmente oxidados en ácidos de cadena corta y alcoholes. Esto depende de las rutas metabólicas involucradas, que a su vez, dependen de las especies de

bacterias y del tipo de sustrato utilizado por estas (Salle, 1990; Schlegel, 1997). Algunos autores, como Sanders (2001), mencionan que el paso de las sustancias parcialmente oxidadas, como los ácidos de cadena corta, hacia ácido acético, CO₂ y H₂ puede contarse como una tercera etapa en el proceso de acidificación y que es llamado acetogénesis. Pero lo importante es resaltar el hecho de que, a partir de moléculas de gran tamaño, se generan ácidos grasos volátiles y que son estos los responsables de la acidificación del medio donde se generan.

Los microorganismos que realizan las transformaciones antes descritas son llamados bacterias formadoras de ácidos y están divididas en dos grupos: las bacterias acidogénicas y las bacterias acetogénicas (Anderson *et al.*, 2003, Salle, 1990). De los primeros se pueden resaltar algunos generos como: *Lactobacillus*, *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Sarcina*, *Micrococcus* y *Streptococcus* quienes utilizan como sustrato los aminoácidos y monosacáridos principalmente. Un segundo grupo de bacterias acidogénicas son *Clostridium*, y *Syntrophomona* que emplean como sustrato a los ácidos grasos de cadena larga y algunos alcoholes. De las bacterias acetogénicas se distinguen *Syntrophomonas wolfei*, *Syntrophomonas wolinni* y *Clostridium aceticum* (Anderson *et al.*, 2003).

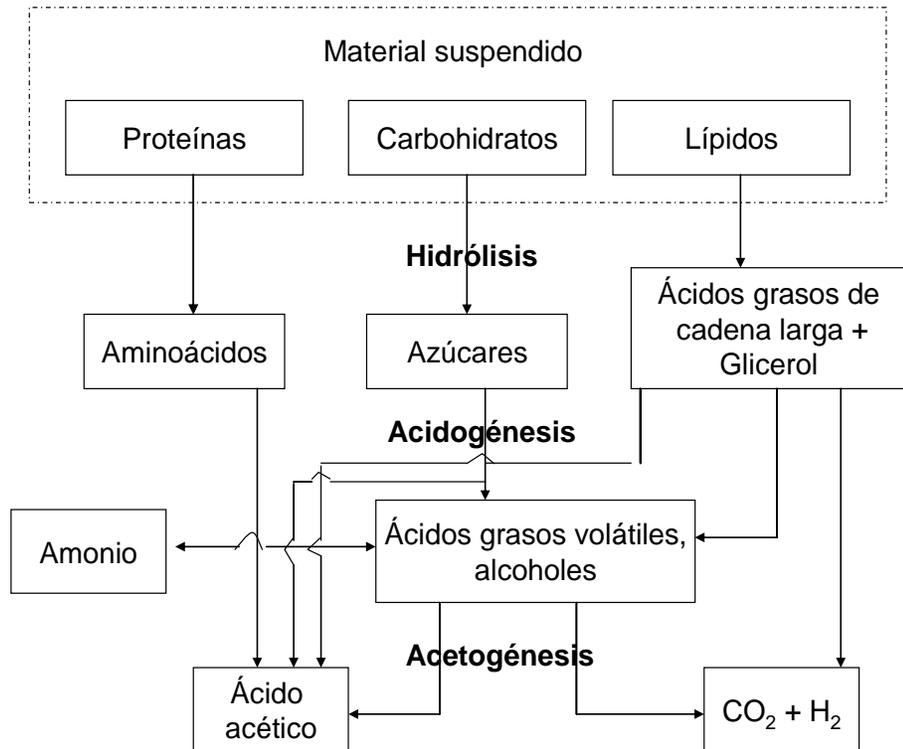
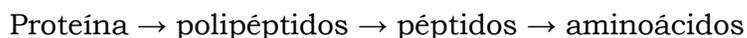


Figura 3.2 Flujo de carbono en la formación de ácidos grasos bajo condiciones anaerobias. Diagrama tomado de Sanders 2001. Modificado.

3.1.1.2 Hidrólisis del material suspendido

Como se ha mencionado antes, la biomasa activa o viable es la encargada de la hidrólisis de macromoléculas en el sistema. Y es precisamente la hidrólisis de sustancias de mayor peso molecular, el paso limitante en el proceso de fermentación (Mirón *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2002; Gavala *et al.*, 2003; Bougrier *et al.*, 2004).

Las proteínas son hidrolizadas durante la acidificación anaerobia por dos grupos de enzimas: proteasas y peptidasas. El esquema general de la descomposición de las proteínas es el siguiente:



La hidrólisis de carbohidratos como la celulosa es llevada a cabo por una mezcla de enzimas como las exo-gluconasas, endo-gluconasas y celobiasas. La mezcla de estas enzimas se denomina usualmente celulasas. Por último la hidrólisis de lípidos es llevada a cabo por enzimas llamadas lipasas. Los lípidos están presentes en el agua residual como triacilglicéridos, un glicerol éster con tres cadenas largas de ácidos grasos. Durante la hidrólisis estos compuestos son liberados como glicerol y las tres cadenas de ácidos grasos (figura 3.3).

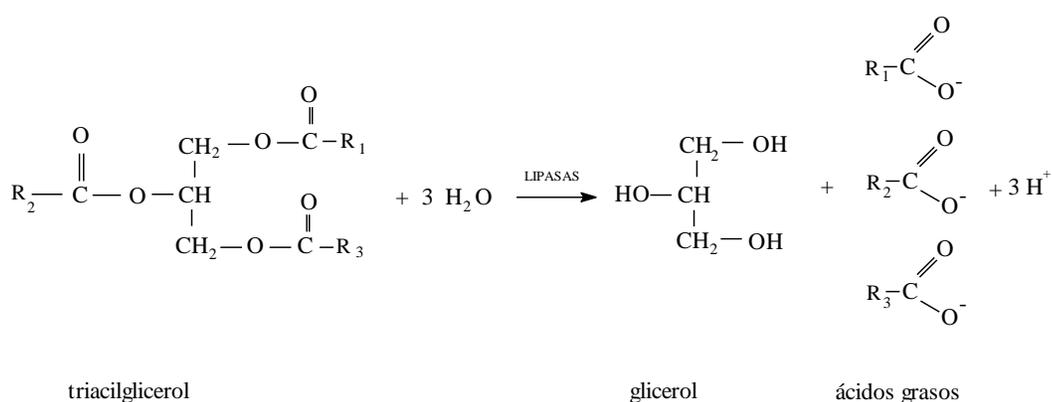


Figura 3.3. Hidrólisis de lípidos por medio de lipasas (tomado de Sanders, 2001)

3.1.2. Material disuelto

Las sustancias que son producto de la hidrólisis de macromoléculas y que ingresan a la célula como sustrato para llevar a cabo el metabolismo y la subsecuente obtención de energía, pueden ser clasificadas como sustancias disueltas. Estas pueden tratarse de ácidos grasos volátiles o bien de otros compuestos precursores de estos últimos. En la figura 3.1 los sólidos disueltos son divididos como inorgánicos disponibles para los microorganismos y en orgánicos biodegradables.

3.1.2.1 Material orgánico biodegradable

Este puede ser dividido en dos subdivisiones: fácilmente biodegradables y no fácilmente biodegradables. Esta diferenciación obedece a que, si se toma en cuenta la variedad de sustancias que están presentes en las aguas residuales, existen aquellas que pueden ser asimiladas rápidamente por los microorganismos en tanto que hay otras que, si bien tienen el potencial de servir como sustrato, no son tan rápidamente absorbidas por las bacterias debido a que se requiere de la acción de distintas enzimas para hidrolizarlas o la intervención de diferentes especies de microorganismos. Esto hace que la conversión de éstas últimas hasta ácidos grasos sea lenta en comparación con las sustancias fácilmente biodegradables que son asimiladas rápidamente. Así la clasificación de una sustancia en fácilmente y no fácilmente biodegradable dependerá básicamente de los tiempos de reacción.

3.1.2.2 Material inorgánico disponible para los microorganismos

Estos son compuestos que pueden ser útiles para los microorganismos activos en el sistema, los cuales pueden comprender las formas inorgánicas de nutrientes como nitrógeno y fósforo, algunas sales y elementos traza.

a) Transformaciones de nitrógeno.- En las aguas residuales está presente una cantidad significativa de nitrógeno en casi todas sus formas (Henry y Heinke, 1996). El amonio (NH_4^+) es la forma del nitrógeno que se incorpora a los aminoácidos y otros metabolitos nitrogenados, el cual es producido principalmente cuando las proteínas son hidrolizadas. La mayoría de las bacterias, en ausencia de amonio, pueden utilizar nitratos (NO_3^-) para, por medio de enzimas, reducirlo hasta amonio. La presencia de amonio reprime la producción de estas enzimas.

Algunas bacterias anaerobias pueden usar nitratos como aceptor de electrones y producir nitritos, el cual a su vez, es reducido para formar amonio por la vía de la reducción asimilatoria de nitritos, para luego ser excretados. En este caso el amonio no es empleado para la formación de compuestos nitrogenados, sino simplemente es

un producto de la reducción del nitrato que es usado como aceptor de electrones (Schlegel, 1997).

b) Transformaciones de fósforo.- La mayor parte de las transformaciones del fósforo realizadas por microorganismos pueden considerarse como una transferencia de fosfato inorgánico a orgánico y viceversa. Organismos como *Escherichia coli* han desarrollado sistemas de transporte para regular la adquisición de fosfato presente en el ambiente. Aunque el fosfato normalmente no se reduce por acción microbiana parece ser que, algunos microorganismos del suelo y de los sedimentos pueden usarlo como aceptor de electrones en ausencia de sulfatos y nitratos (Atlas y Bartha, 2001).

c) Otras sustancias disueltas inorgánicas.- Los metales pesados pueden ser útiles para los microorganismos en bajas condiciones. Lin (1992) menciona que metales pesados como el cobre, zinc, plomo, cromo, cadmio y níquel en concentraciones elevadas pueden inhibir la producción de AGV.

3.1.2.3 Fermentación acética

La formación de ácido acético es común en distintas reacciones de fermentación que son llevadas a cabo por varias especies de microorganismos. Se puede mencionar el genero *Clostridium*, que es uno de los productores principales de ácido acético y capaz de llevar a cabo reacciones de hidrólisis y fermentación por lo que son microorganismos que por regular están presentes en medios anaerobios.

Algunas especies como *Clostridium tetanomorphum* fermentan el glutamato y produce butirato, acetato, amonio, dióxido de carbono e hidrógeno molecular empleando la vía bioquímica del mesaconato. Esta vía consiste en la degradación del glutamato en distintos aminoácidos hasta la formación de piruvato y acetato, luego el piruvato es transformado en butirato y CO₂ (Salle, 1990; Anderson *et al.*, 2003).

Existen también bacterias no esporuladas (aquellas que no producen esporas) como *Ruminococcus albus*, un coco anaerobio, que es capaz de fermentar celulosa, xilano

y distintos tipos de azúcares produciendo ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno molecular (Schlegel, 1997).

3.1.2.4 Fermentación propiónica

La fermentación de ciertos carbohidratos, polialcoholes, y ácido láctico, con formación de ácido propiónico, ácido acético y dióxido de carbono, es resultado de la acción de varias especies de microorganismos clasificados dentro del género *Propionibacterium* (Salle, 1990). Las propionibacterias son bacterias de la panza e intestinos de los rumiantes. No se encuentran ni en la leche ni pueden aislarse del suelo o de las aguas. Se distinguen varias especies de las cuales *Propionibacterium freudenreichii* y sus subespecie *shermanii*, así como *P. acidipropionici*, son las más conocidas (Schlegel, 1997).

El principal producto de estos organismos es, además del ácido propiónico, el dióxido de carbono con pequeñas cantidades de ácido acético y ácido succínico. Los ácidos, principalmente propiónico, son los responsables del sabor distintivo del queso suizo (Salle, 1990).

La vía de fermentación en la que se produce ácido propiónico, que permite un exceso de capacidad para la reoxidación de NADH_2 , permitiendo al acetyl-CoA ser transformado desde piruvato por descarboxilación oxidativa. El acetyl-CoA es entonces convertido a acetyl-fosfato y usado para la síntesis de ATP. El ácido propiónico es también un producto de la fermentación de una especie de *Clostridium* usando diferentes vías que no han sido estudiadas completamente.

El ácido propiónico es un componente significativo de los ácidos grasos en un digestor anaerobio. Es formado a partir de carbohidratos por los microorganismos; también es formado en los digestores anaerobios como producto final del metabolismo de ácidos grasos que contienen un número impar de carbonos (Gaudy y Gaudy, 1980).

3.2 Factores que influyen en la hidrólisis y acidificación de material suspendido

La degradación del material suspendido está influenciado por diversos factores que básicamente ayudan a que los enlaces que mantienen unidos a macromoléculas se debiliten y sea más fácil su conversión en monómeros, o bien, facilitan la acción enzimática. Por ejemplo, la temperatura propicia que las enzimas sean más eficientes, lo que se traduce en una mayor producción de material disuelto. Es así que estos factores son estudiados para obtener un panorama amplio y objetivo de cómo la hidrólisis y la acidificación biológica pueden ser afectadas (González-Barceló, 2004).

3.2.1 Tiempo de retención hidráulica (TRH)

El tiempo de contacto del sustrato con los microorganismos es un parámetro que determina el tipo de bacterias que se desarrolla en el reactor y por lo tanto los productos del metabolismo de éstas. Para obtener un sistema en el que se favorezca la acidificación del medio es conveniente determinar un tiempo de contacto en el que se obtenga un máximo de sustancias disueltas, incluyendo a los AGV.

En algunos trabajos se ha experimentado para determinar los efectos del tiempo de retención hidráulica sobre la capacidad de hidrólisis y acidificación (generación de ácidos grasos volátiles) en combinación con otros factores. Por lo general, el incremento del TRH favorece la generación de compuestos solubles a partir de los sólidos suspendidos (González-Barceló, 2004).

Banerjee *et al.* (1999) determinó la producción de AGV a partir de lodos primarios y residuos del procesado de papas usando reactores a escala laboratorio con TRH de 18 h y 30 h. Encontró que tanto la calidad del sustrato como el incremento del TRH favorecían la hidrólisis de los sólidos en suspensión y la acidificación, pues las mayores concentraciones de AGV se encontraron en la corrida con un TRH de 30 h alimentada con desechos del procesado de papas.

No solo la concentración de AGV se ve afectada por el incremento del TRH; tal parece que la distribución de los ácidos grasos también se modifica. Bengtsson *et al.* (2008) experimentaron con aguas residuales con alto contenido de suero de leche y pulpa de papel en reactores de a escala laboratorio, en donde observó que al ir aumentando el TRH de 0 a 100 horas para el suero de leche y de 0 a 25 horas para la pulpa de papel, la concentración de AGV totales aumentaba y la distribución de estos variaba, pues los ácidos grasos con más carbonos (ácidos butírico y valérico) alcanzaban un máximo y luego disminuían, mientras que los ácidos acético y propiónico mantenían un incremento sostenido durante el experimento. Ante esto los autores comentan que es posible que existiera una competencia entre las fermentadoras de butirato (formadoras de acetato y butirato) y las fermentadoras de propionato (con formación de acetato y propionato principalmente) en la que estas últimas se favorecen por el incremento del TRH.

El tiempo de retención hidráulica puede tener efectos magnificados en combinación con otros factores como el pH y la temperatura ya que bajo las condiciones adecuadas de estos factores se puede favorecer la hidrólisis del material suspendido o la distribución de los ácidos grasos (Maharaj y Elefsiniotis, 2000; Bengtsson *et al.*, 2008). Cha y Noike (1997) mencionan que temperaturas, de 15° C, combinadas con TRH cortos, pueden afectar negativamente la degradación de sustrato durante la acidogénesis.

Por otro lado, la calidad del sustrato con un TRH alto puede influir positivamente en la generación de material disuelto y la acidificación. Maharaj y Elefsiniotis (2000) encontraron que, dependiendo de la concentración y calidad del sustrato, la producción de AGV puede variar. Experimentaron con dos reactores a escala laboratorio, uno alimentado con lodo primario y enriquecido con almidón y el otro alimentado solo con lodo primario. Los TRH experimentados fueron de 30, 48 y 60 horas, todos con una temperatura de 25° C. El mayor grado de acidificación se encontró con 30 h y después comenzó a decrecer; sin embargo el decremento fue mayor en el reactor que solo se alimentó con lodos primarios, demostrando así que la adición del almidón tiene un efecto positivo en la producción de AGV.

Oktem *et al.* (2006) establecieron el grado de acidificación del efluente de un reactor a escala laboratorio (5 litros) que fue alimentado con el agua residual de una industria farmacéutica. Observaron que el mayor grado de acidificación se presentó con un TRH de 12 h con pH de 5.5 ± 0.1 y temperatura de $35 \pm 1^\circ \text{C}$. Al experimentar con TRH de 8, 10, 12, 18 y 24 h y no se observó que la distribución de los AGV se viera afectada, siendo el ácido acético el más abundante seguido del ácido propiónico y butírico.

Algo similar encontraron Guerrero *et al.* (1999) al estudiar la hidrólisis y acidificación de aguas residuales de industrias alimenticias (pescadería). Los experimentos se llevaron a cabo en dos reactores de nivel laboratorio (0.54 litros) con TRH iguales, los cuales fueron de 6, 12, 24, 36 y 48 horas pero con distintas temperaturas de 37 y 55°C . Se determinó que la tasa de solubilización resultó ser mayor en 12 y 24 horas para ambas temperaturas pero considerablemente mayor a 55°C . El grado mayor de acidificación se presentó a las 12 horas con 55°C . Los autores también hacen notar que, al determinar la remoción de los sólidos suspendidos volátiles en ambos reactores, el principal factor fue el TRH puesto que la eficiencia decreció de 58 a 28 % a 55°C con 24 h y de 46 a 32 % a 37°C con 12 h, indicando que un TRH de 24 horas es más adecuado para la remoción de SSV.

3.2.2. Temperatura

La temperatura tiene un efecto directo sobre la actividad enzimática, el crecimiento bacteriano y la solubilidad del sustrato. Las enzimas se ven favorecidas presumiblemente por el cambio de cargas en los centros activos de la molécula, lo que hace cambiar su estructura y mejora la eficiencia catalizadora. La cantidad de enzimas activas y, por otro lado, el incremento de temperatura ayuda a debitar los enlaces de la molécula de sustrato, además de que aumenta la movilidad de las moléculas y la posibilidad de que interactúen entre ellas (Sanders, 2001; Nelson y Cox, 2001).

En muchos de los trabajos consultados se menciona que los procesos de hidrólisis y acidificación pueden llevarse a cabo a distintas temperaturas pero que existe un

intervalo en el que el proceso se desempeña mejor, el cual puede ser definido entre 15 y 55° C y muchos de los trabajos consultados señalan que la fermentación puede llevarse en condiciones mesofílicas (35° C) o termofílicas (55° C) (Cha y Noike, 1997; Guerrero *et al.*, 1999; Yu y Fang, 2002).

Ruel *et al.* (2001) determinaron que el potencial de fermentación se incrementa con la temperatura, teniendo como máximo a una temperatura de 30° C y un mínimo a 14 ° C.

Las altas temperaturas favorecen que haya una mayor hidrólisis y un mejor aprovechamiento de los monómeros resultantes por parte de las bacterias acidificantes. Guerrero *et al.* (1999) establecieron el porcentaje de hidrólisis y acidificación de macromoléculas empleando 37 y 55° C. Encontraron que, si bien a mayor temperatura mayor hidrólisis, no necesariamente había una mayor producción de AGV.

3.2.3. Composición del sustrato

Este es un importante factor para la hidrólisis, ya que la estructura molecular del sustrato determina la accesibilidad de las enzimas hidrolíticas. Estas diferencias estructurales hacen que, por ejemplo, las proteínas globulares sean más susceptibles a la hidrólisis que las proteínas fibrosas. La accesibilidad al sustrato puede ser alterado por la formación de complejos con otros compuestos. Por ejemplo, la molécula de la celulosa por si sola es fácilmente biodegradable, pero una vez incorporada al complejo lignocelulosa, la biodegradabilidad de la celulosa es considerablemente más baja (Sanders, 2001).

3.2.4. Efecto del pH

El efecto del pH sobre la hidrólisis durante la fermentación está relacionado con la eficiencia de las enzimas a distintos valores de pH. Al parecer las variaciones de este parámetro provocan cambios en el metabolismo hidrolítico y/o modificaciones en la estructura molecular del sustrato (Penaud *et al.*, 1996; Sanders, 2001).

Sin embargo, parece ser que existe un pH óptimo en donde se registra la mayor actividad enzimática (ver figura 3.4) y que activa a un número mayor de enzimas con distintos pH óptimos.

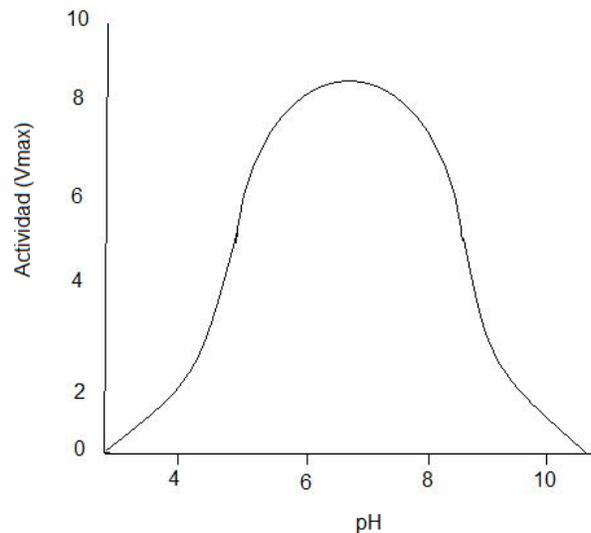


Figura 3.4 Relación entre la actividad enzimática y el pH (tomado de Sanders, 2001).

Penaud *et al.* (1996) trabajaron con aguas residuales de industrias farmacéuticas (desechos biológicos en reactor de 1.5 litros) para determinar las condiciones óptimas para la hidrólisis y acidogénesis de estos desechos. Encontraron que la mayor solubilización del sustrato se presenta a un pH de entre 5 y 8, pudiendo distinguir que la hidrólisis del sustrato dependía también del tipo de molécula, pues para proteínas la máxima solubilización se presenta a un pH de 8 y para carbohidratos a un valor de 7. También reportaron que la mayor producción de AGV totales se encontró a un pH de 8 y que, dependiendo de éste último, la distribución de los AGV variaba, pues aunque el ácido acético siempre fue predominante, a medida que se incrementaba el pH la concentración de ácido propiónico fue mayor. De acuerdo con los autores, estos cambios pueden deberse a cambios ocurridos durante el metabolismo hidrolítico relacionados con el pH, o bien, a modificaciones en los componentes particulares del sustrato. Esto mismo mencionan Yu y Fang (2002), en donde, además de los cambios al sustrato, el pH puede afectar la morfología y estructura de la célula influyendo en los fenómenos de floculación y adhesión.

Yu y Fang (2002), experimentaron con agua residual rica en proteína animal (gelatina en reactor ascendente de 2.8 l). En dicho trabajo determinaron que la degradación protéica se incrementa con el pH, siendo 7.0 el valor óptimo. También mencionan que la distribución de AGV se ve afectada por el pH. El ácido acético, butírico e iso-butírico predominan en un pH de 6.0, mientras que el ácido propiónico predomina por abajo de 5.0, siendo la región de entre 5.0 y 6.0 una zona de transición.

Bengtsson *et al.* (2008) determinaron el efecto del pH sobre la acidogénesis en efluentes industriales (suero de leche y pulpa de papel) encontrando que los valores de pH óptimos se encuentran entre 5.3 y 5.5 para el suero de leche y 5.5 y 6 para la pulpa de papel. Del total de AGV, el más abundante fue el ácido acético; sin embargo, conforme el pH aumenta, la composición de los AGV cambia, pues el ácido propiónico aumenta su concentración sin ser predominante. En este trabajo el reactor experimental tenía un volumen útil de 1 litro.

Es importante resaltar también que cuando se busca obtener el mayor grado de acidificación en un medio específico, las bacterias que consumen AGV deben ser controladas, es decir, las bacterias metanogénicas, las cuales se inhiben en valores de pH menores de 6.3 y mayores de 7.8 siendo el pH óptimo para estas bacterias el rango entre 6.7 y 7.4 (Lay *et al.*, 1997).

3.2.5 Otros factores

Además de los factores ya mencionados anteriormente, algunos investigadores señalan que se deben tomar en cuenta factores como el tiempo de retención celular (TRC), la carga orgánica (CO), la configuración del reactor, la presencia-ausencia de micronutrientes y el potencial de oxido-reducción.

El tiempo de retención celular afecta a la biomasa que eventualmente predominará en el sistema, debido a que tiende a seleccionar a los microorganismos de acuerdo con sus tiempos de reproducción. Por ejemplo, la fisiología, los requerimientos

ambientales y la cinética de crecimiento difieren entre las bacterias acidogénicas y metanogénicas (Elefsiniotis y Oldham, 1994).

De acuerdo con el trabajo de Mirón *et al.* (1999), en un reactor completamente mezclado a nivel laboratorio, TRC menores de 8 días mantienen condiciones acidogénicas; sobre ese valor (TRC \geq 10 d) las condiciones metanogénicas prevalecen. También determinaron que la hidrólisis de macromoléculas varía con el TRC. El mayor porcentaje de hidrólisis de lípidos, establecido como producción de ácidos grasos de cadena larga, se presentó con un TRC de entre 3 y 8 días, la mayor hidrólisis de proteínas se presentó con un TRC de entre 8 y 10 días y, finalmente, el porcentaje mayor de hidrólisis de los carbohidratos complejos se observó con un TRC de 3 días.

Ruel *et al.* (2001) determinaron el potencial de acidificación de aguas residuales municipales experimentando con diferentes condiciones de operación (reactores de 4 litros): propusieron a la alcalinidad del agua residual y la velocidad de mezclado como factores a estudiar. Con base en los resultados obtenidos concluyeron que una baja alcalinidad (170 mg/l CaCO₃) no afecta la cinética y la magnitud de acidogénesis. Mientras que un mezclado por debajo de las 300 rpm muestra una disminución en la producción de AGV. Para este parámetro se experimentó con 150, 300 y 450 rpm, no encontrándose diferencias significativas entre 300 y 450 rpm pero si en 150 rpm, en la generación de AGV. El autor comenta que una velocidad de mezclado mínima es requerida para separar el sustrato particulado, el cual de otra forma no estaría disponible para las bacterias acidogénicas.

Las estrategias de tratamiento pueden influir en la eficiencia de la hidrólisis. Chanona *et al.* (2006) trabajaron con dos reactores a nivel piloto en donde encontraron que recircular el efluente mejora significativamente la producción de AGV, ya que se aprovecha mejor el sustrato que no fue hidrolizado en el primer tratamiento.

4. METODOLOGÍA

4.1 Equipo de experimentación

A fin de establecer la influencia del incremento del tiempo de reacción sobre los procesos de degradación biológica (hidrólisis-acidificación), se estableció la siguiente propuesta de experimentación. El experimento se llevó a cabo en un reactor piloto de operación discontinua con biomasa en suspensión, que se encuentra ubicado en la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria de la UNAM. Fue alimentado con agua residual de CU junto con un complemento alimenticio. La unidad experimental es de sección cuadrada con 0.95 m de lado y tiene una altura de 2.10 m. El volumen del reactor es de 1.7 m³.

La agitación dentro del reactor se logró mediante un agitador mecánico con hélice de plástico y flecha de acero, la cual es impulsada por un moto-reductor BALDOR de ½ HP. El control de las fases de llenado, tiempo de agitación (reacción), sedimentación y vaciado se realizó mediante el empleo de un reloj programable, el cual controla el suministro de corriente eléctrica de 110 V a tres canales. El proceso de llenado se realizó por medio de una bomba centrífuga de ¾ HP que hace fluir el agua a través

de una tubería de PVC de $\frac{3}{4}$ de pulgada. Esta línea a su vez descargaba en otra tubería de PVC de 2 pulgadas que vertía el influente hasta 30 cm sobre el fondo del reactor.

Para el vaciado del agua tratada, se utilizó una bomba de tipo sumergible con una potencia de 1/6 HP, la cual está sujeta a una charola y tres flotadores que mantienen la bomba en la superficie, para que el sobrenadante del reactor sea vaciado sin perturbar la cama de lodos sedimentados al final de cada ciclo (ver figura 4.1).

Los niveles de llenado se controlaron con dos interruptores de flotador: uno de llenado normal y otro para emergencia. Estos controladores al momento en que el nivel de llenado es alcanzado, envían una señal al sistema de alimentación eléctrica que controla la bomba de llenado para que ésta se apague (figura 4.2). En la figura 4.3 se muestra una vista lateral del reactor en donde se aprecia la caja de controles en color azul y la bomba de influente en color naranja.

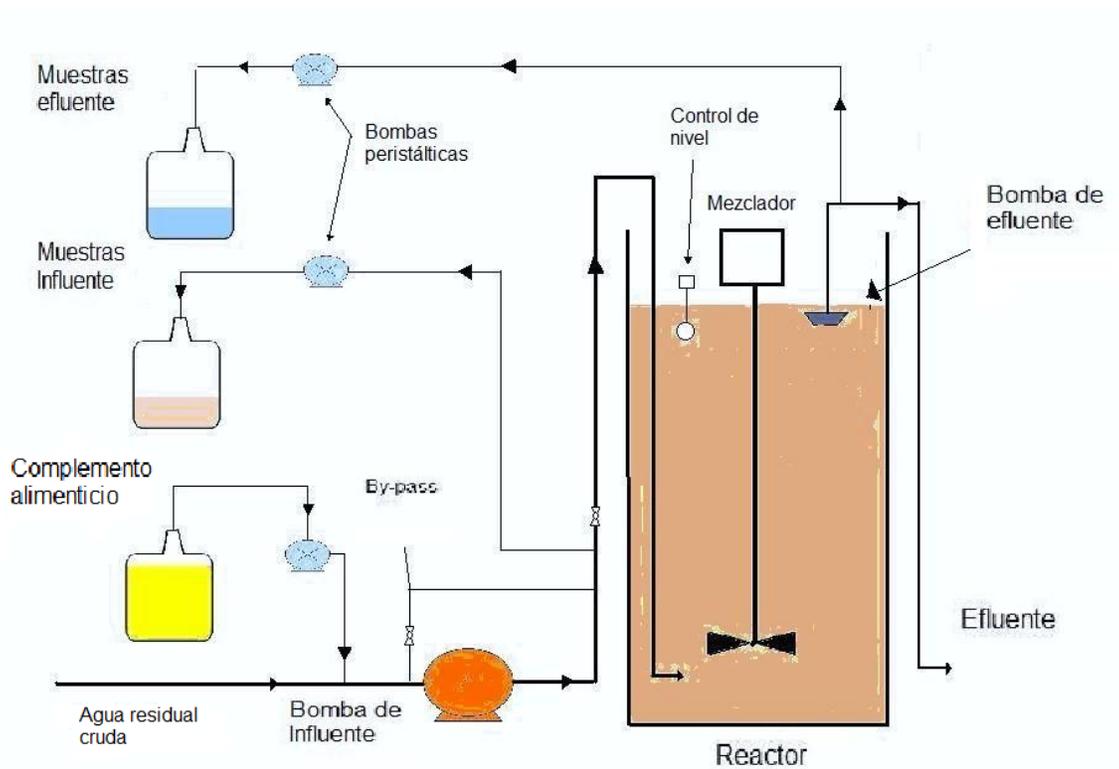


Figura 4.1. Esquema del reactor fermentador y sus componentes.



Figura 4.2. Vista de los componentes de operación del reactor fermentador.



Figura 4.3. Vista lateral del reactor fermentador.

4.2 Muestreo

En el reactor se usaron tres bombas peristálticas las cuales estaban acopladas, cada una, por separado, a un motor de 12 V de corriente directa. Dos bombas estaban conectadas a la línea de agua residual que llena el reactor: una de ellas suministraba complemento alimenticio (sección 4.3.4) y la otra tomaba muestras continuas del influente durante el tiempo que dura el llenado del reactor (ya con el complemento incorporado al agua residual). La tercera bomba tomaba muestras de la línea de efluente durante el tiempo que duraba el vaciado. Las muestras de influente, efluente y complemento se resguardaban en bidones que estaban dentro de un refrigerador que mantenía la temperatura a 4° C y que se ubicaba en un cuarto a lado del reactor. La tabla 4.1 indica el tipo y origen de muestras que se tomaron en el reactor piloto, así como los parámetros determinados. De estas pruebas la DQO disuelta en el influente comparada con la DQO disuelta en efluente indicó la efectividad del proceso hidrólisis dentro del reactor, ya que se asume que las sustancias orgánicas suspendidas al ser hidrolizadas por las bacterias activas son transformadas en sustancias disueltas. A partir de las sustancias disueltas que ingresan o se generan en el sistema, las bacterias acidogénicas generan ácidos grasos volátiles los cuales son determinados mediante cromatografía de gases.

Dado que las características fisico-químicas del agua residual que ingresa y sale del reactor, no son estables, se tomaron muestras compuestas para establecer un promedio de dichas condiciones. Dependiendo de la fase de experimentación, las bombas de muestreo tomaron muestras a distintas frecuencias al día, tres para la primera fase, dos para la segunda fase y una en la tercera fase. Las muestras que se tomaron directamente del reactor (licor mezclado) fueron muestras puntuales y se tomaron entre 9:30 h y 10:30 h.

Tabla 4.1 Tipo y origen de las muestras.

Análisis	Tipo de muestra y origen
REACTOR	
DQO total	Puntual(Licor Mezclado), Compuesta (Influyente e Efluente)
DQO disuelta	Compuesta (Influyente y Efluente)
SST	Puntual(Licor Mezclado), Compuesta (Influyente e Efluente)
SSV	Puntual(Licor Mezclado), Compuesta (Influyente e Efluente)
NH ₄ ⁺	Compuesta (Influyente y Efluente)
PO ₄ ²⁻	Compuesta (Influyente y Efluente)
pH	Puntual(Licor Mezclado), Compuesta (Influyente e Efluente)
Temperatura	Puntual(Licor Mezclado)
AGV	Puntual (Licor Mezclado), Compuesta (Efluente)

4.3 Procedimiento general de experimentación

4.3.1 Propuesta de tratamiento

La etapa de experimentación de este proyecto comprende tres etapas, dependiendo de la duración del ciclo de operación en el reactor. La primera etapa consiste en la marcha del reactor fermentador con 3 ciclos de operación al día, con un tiempo de reacción para cada ciclo de 5 horas. En la segunda etapa se trabajó con dos ciclos al día, con 9 horas de reacción. Y finalmente, ciclos de operación de 24 horas con tiempos de reacción de 21. Cabe resaltar que los tiempos de llenado, sedimentación y vaciado, se mantuvieron constantes en las tres etapas, por lo que lo único que cambio fue el tiempo reacción. Como se explica en la sección 4.3.3, los tiempos de operación están directamente relacionados con la frecuencia de recambio por día, pues al disminuir esta última, se incrementa el tiempo de operación. El primer ciclo de operación del día de cada etapa, se programó para iniciar a las 08:00 horas. Los horarios de los ciclos se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Horarios de operación del reactor en las diferentes etapas experimentales.

Las unidades se presentan en las horas del día.

Etapa	Ciclos por día	Llenado	Reacción	Sedimentación	Vaciado
1	1ro.	08:00 - 09:00	09:00 - 14:00	14:00 - 15:00	15:00 - 16:00
	2do.	16:00 - 17:00	17:00 - 22:00	22:00 - 23:00	23:00 - 24:00
	3ro.	24:00 - 01:00	01:00 - 06:00	06:00 - 07:00	07:00 - 08:00
2	1ro.	08:00 - 09:00	09:00 - 18:00	18:00 - 19:00	19:00 - 20:00
	2do.	20:00 - 21:00	21:00 - 06:00	06:00 - 07:00	07:00 - 08:00
3	Unico	08:00 - 09:00	09:00 - 06:00	06:00 - 07:00	07:00 - 08:00

4.3.2. Operación

El reactor fermentador es de tipo discontinuo con cuatro fases de operación: llenado, tiempo de reacción, sedimentación y vaciado. El volumen de recambio del reactor fermentador es de 66% es decir, 970 litros. El reactor tiene un volumen útil de 1.7 m³.

El sistema de fermentación fue estudiado en trabajos anteriores (González-Barceló, 2004; Pérez, 2004) en los que se definió la duración de los ciclos de operación de 8 horas por ciclo, 6 horas de reacción y una hora para el llenado, la sedimentación y el vaciado respectivamente. Por tal motivo se decidió iniciar la experimentación con esas condiciones y después incrementar el tiempo de reacción en las siguientes etapas.

4.3.3 Carga orgánica

La operación y análisis de los datos obtenidos se realizó con base a las ecuaciones que relacionan el caudal de entrada, la concentración de material orgánico entrante, el volumen del reactor y la concentración de biomasa en el sistema. Estas variables se resumen en término de carga orgánica.

$$CO = \frac{Q_{entrada} \times DQO_{entrada}}{V_{reactor} \times SST_{reactor}} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Donde:

CO = Carga orgánica, kgDQO/kgSST·día

Q_{entrada} = Caudal de entrada, m³/día

DQO_{entrada} = Demanda química de oxígeno de entrada, kgDQO/m³

V_{reactor} = Volumen del reactor, m³

SST_{reactor} = Sólidos suspendidos totales en el reactor, kgSST/m³.

Para el caso de los sistemas discontinuos el caudal depende del producto del volumen de recambio de agua en el reactor y la frecuencia de recambio.

$$Q_{\text{entrada}} = \text{Vol. recambio} \times \text{frecuencia de recambio} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

Manteniendo constantes la DQO de influente, la biomasa del reactor y el volumen de recambio (el volumen del reactor es constante), la variable de la que se analiza su efecto en la carga orgánica es de la frecuencia de recambio. En la tabla 4.3 se muestra la variación de la carga orgánica con respecto a la frecuencia de recambio.

Los promedios de carga orgánica que se presentan en la sección de los resultados, ciertamente no son iguales a los presentados en la tabla 4.3, ya que corresponden a valores esperados que resultan de aplicar las ecuaciones para calcular los parámetros de operación.

Tabla 4.3. Cargas orgánicas en función de la frecuencia de recambio en el reactor.

Variable	Unidades	Ciclo de operación de 8 horas	Ciclo de operación de 12 horas	Ciclo de operación de 24 horas
Caudal	m ³ /día	2.91	1.94	0.97
Volumen de recambio	m ³	0.97	0.97	0.97
Frecuencia de recambio	día	3	2	1
Concentración de biomasa	kgSST/m ³	2.2	2.2	2.2
DQO de entrada	kgDQO/m ³	0.5	0.5	0.5
Volumen del reactor	m ³	1.7	1.7	1.7
Carga orgánica	kgDQO/kgSST-día	0.39	0.26	0.13

4.3.4 Enriquecimiento del agua residual

Las aguas residuales de Ciudad Universitaria tienen características fisicoquímicas que no permiten clasificarlas como aguas residuales municipales debido a las descargas de los laboratorios de la Universidad que confieren características semi-industriales. A esto se puede agregar que la actividad escolar disminuye los fines de semana y en épocas de vacaciones y periodos intersemestrales. Por lo que la concentración de contaminantes en el agua que llega a la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria es menor.

Por estas razones se adicionó un complemento alimenticio en el influente del reactor fermentador con el fin de incrementar la DQO entrante y mantener una concentración cercana a 500 mgDQO/l (0.5 kgDQO/m³). Adecuando así las cantidades del preparado para mantener siempre dicha concentración. El complemento alimenticio consistía en una mezcla de proteína vegetal hidrolizada y maltodextrina como fuente carbohidratos. Las características de estas sustancias se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Contenido de DQO del complemento alimenticio

Sustancia	Equivalencia en DQO
60 mg Maltodextrina	100 mg de DQO
120 mg de Proteína vegetal hidrolizada	100 mg de DQO

4.4 Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas que se emplearon en este trabajo se resumen en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Técnicas analíticas.

Parámetro	Preparación de muestra	Nombre la técnica
Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles	Uso de filtro de 0.45 µm.	APHA 2540-D. Por gravimetría secados a 103 - 105 ° C.

(SSV).		
DQO total DQO sobrenadante DQO soluble	Sin filtrar Sin filtrar Uso de filtro de 0.45 μm .	APHA 5220 – C. Digestión con reflujo cerrado. Empleo de kit de MERCK, soluciones A y B y determinación por fotometría.
IVL		Índice volumétrico de lodos en probeta de 1000 ml y reposo de 30 minutos.
Ácidos grasos volátiles (AGV's)	Filtrada 0.45 μm .	APHA 6010-C. Por cromatografía de gases, columna Nukol marca Supelco de Polietilglicol de 30 cm x 0.25 mm.
Nitrógeno amoniacal	Uso de filtro 0.45 μm .	APHA 4500-NH ₄ D. Fotometría del Indofenol a 645 nm.
Fósforo como ortofosfatos	Filtrado 0.45 μm .	APHA 4500- P C. Fotometría con azul de molibdeno
pH		APHA 4500 H-B. Medición directa con potenciómetro.
Temperatura		Medición directa con termómetro digital.

Las pruebas de AGV se realizaron con un cromatógrafo SRI modelo 8610C, con helio como gas transportador (flujo de 40 ml/min) a una temperatura de 112 ± 2 °C. La columna marca Zebron tiene 15 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interno con espesor de película de 1.0 μm , teniendo como límite de detección 1 mg/l. La solución estándar usada tenía una concentración de 499 mg/l de ácido acético, 198 mg/l de ácido propiónico y 198 mg/l de ácido butírico.

5. RESULTADOS

5.1 Efectos sobre la hidrólisis

5.1.1 Demanda química de oxígeno

Durante la etapa de experimentación se observó que el tiempo de reacción en el sistema tuvo un efecto sobre el balance del material suspendido y disuelto que ingresaba y salía del reactor. El tiempo de reacción fue la variable de operación en el reactor fermentador y los cambios de esta variable se pueden apreciar en la carga orgánica que ingresaba al sistema que comprendió de 0.35 ± 01 , 0.19 ± 0.04 y 0.11 ± 0.03 kgDQO/kgSST·d en la primera, segunda y tercera etapa, respectivamente.

En las figuras 5.1 y 5.2 se muestran las formas de DQO en función del tiempo, tanto en influente como en efluente. En el influente, como ya se mencionó en el capítulo de metodología, se pretendió mantener la DQO total de entrada en valores cercanos a 500mg/l. En promedio, desde la etapa 1, se obtuvo un valor de DQO total en el influente de 465 mg/l con una predominancia de la fracción suspendida

sobre la disuelta para las tres etapas de experimentación. En tanto que para la DQO total del efluente, el comportamiento de las fracciones suspendida y disuelta varió dependiendo de la etapa de experimentación, aunque en general, la DQO del efluente estuvo compuesta principalmente por la fracción disuelta, resultado de la acción hidrolítica bacteriana.

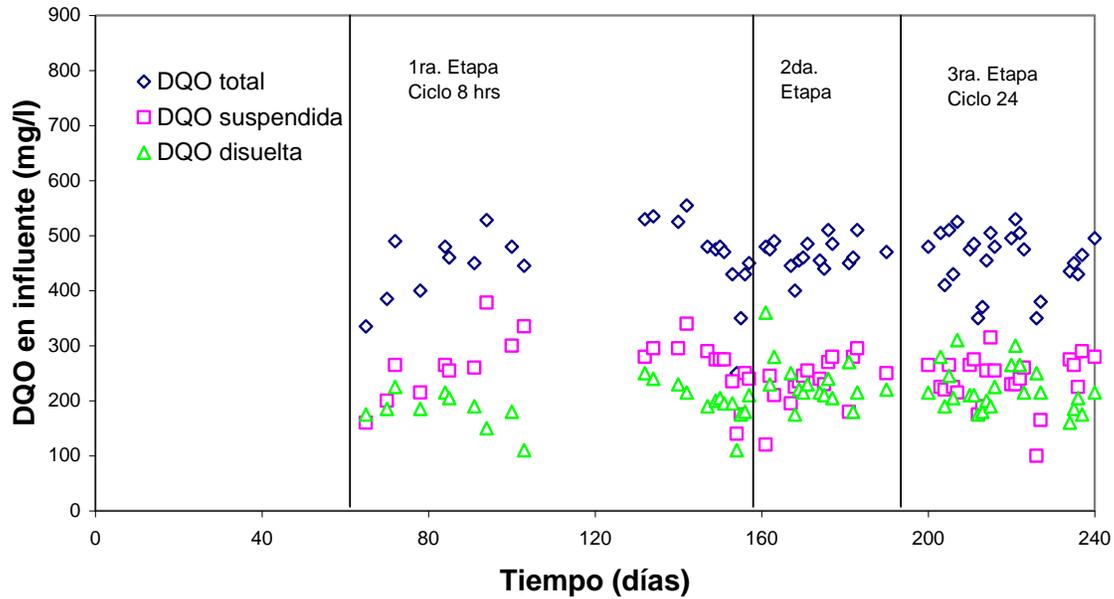


Figura 5.1 La DQO en influente a lo largo del tiempo de experimentación, excluyendo la etapa de arranque.

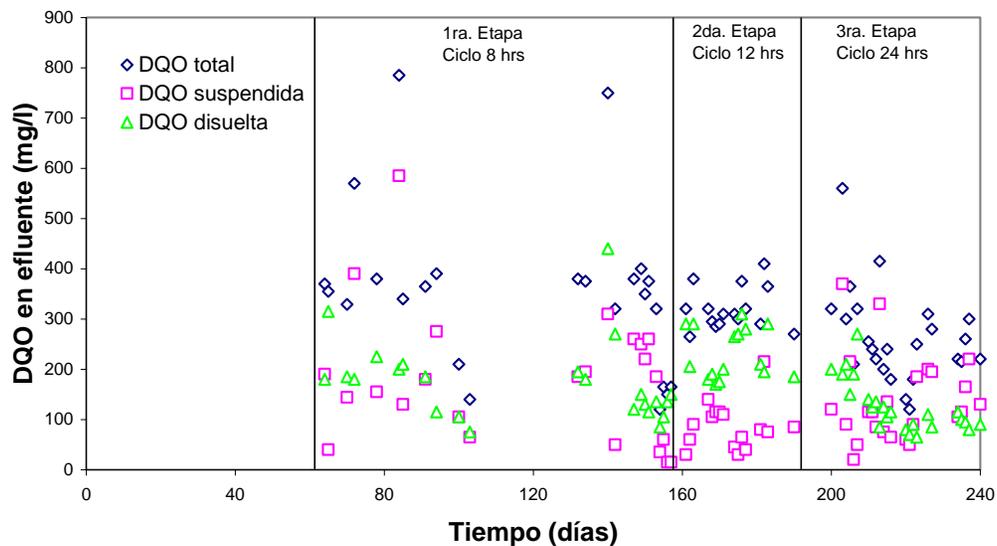


Figura 5.2 La DQO del efluente durante la experimentación.

Durante la primera etapa, que comprendió ciclos de operación de 8 horas con tiempos de reacción de 5 horas, la fracción disuelta de la DQO del efluente correspondió al 47% (175 ± 80 mg/l) y la fracción suspendida al 48% restante (180 ± 125 mg/l). Para la segunda etapa, se tuvieron ciclos de 12 horas con 9 horas de reacción en donde la DQO disuelta del efluente incrementó al 73% (275 ± 50 mg/l) de la DQO total. Se asume que al incrementarse el tiempo en que los microorganismos reciben sustrato nuevo, estos se ven obligados a consumir material de difícil biodegradabilidad y que se refleja en una mayor concentración de sustancias disueltas. Esto mismo puede reforzarse al observar que las concentraciones de AGV de esta etapa, tanto en el licor mezclado como en el efluente del reactor (ver tabla 5.3 página 36), fueron mayores que en la primera etapa.

Durante la tercera etapa el ciclo de operación se incrementó a 24 horas con 19 horas de tiempo de reacción. Se esperaba que la fracción disuelta de la DQO en el efluente se incrementara atendiendo a los mismos argumentos anteriores, pero el incremento no fue del todo significativo, pues el material disuelto representó 52% del total de la DQO con una concentración de 130 ± 50 mg/l. Este fenómeno puede deberse al incremento del tiempo de retención celular, disminución del pH y al subsecuente aumento de bacterias metanogénicas que consumen los AGV, los cuales representan parte de la DQO disuelta en el efluente (Steinbush *et al.*, 2008; González-Barceló, 2004).

La producción de material disuelto en el efluente se puede apreciar en función de la variación de la carga orgánica. Como se muestra en la figura 5.3, las mayores concentraciones de material disuelto aparecen con cargas orgánicas cercanas a 0.20 kgDQO/kgSST·d.

González-Barceló (2004) al trabajar con el mismo reactor en condiciones anaerobias y con una carga orgánica promedio de 0.27 kgDQO/kgSST·d, obtuvo valores de DQO disuelta entre 125 y 210 mg/l, teniendo este el valor la carga orgánica más baja con la que trabajó.

En general, para las tres etapas experimentales, se observó una remoción de la DQO total. Los valores de la remoción son de 29 ± 17 , 31 ± 8 y $45 \pm 15\%$ para la primera, segunda y tercera etapa, respectivamente. En la figura 5.5 se observan los valores de DQO total para el influente y efluente. Cabe mencionar que la temperatura promedio del licor mezclado durante toda la experimentación se mantuvo en $20 \pm 2^\circ$ C.

El tiempo de retención celular está relacionado con la carga orgánica y la concentración de SST presentes en el licor mezclado y el efluente. Como se puede apreciar en la figura 5.4 al disminuir la carga orgánica, el TRC aumenta.

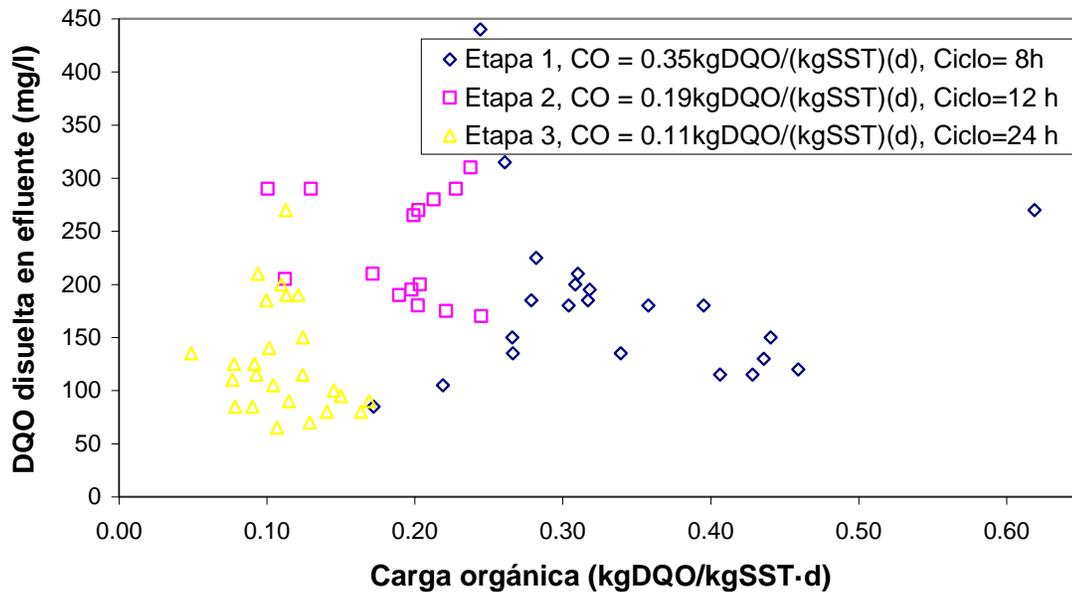


Figura 5.3. DQO disuelta en efluente contra carga orgánica.

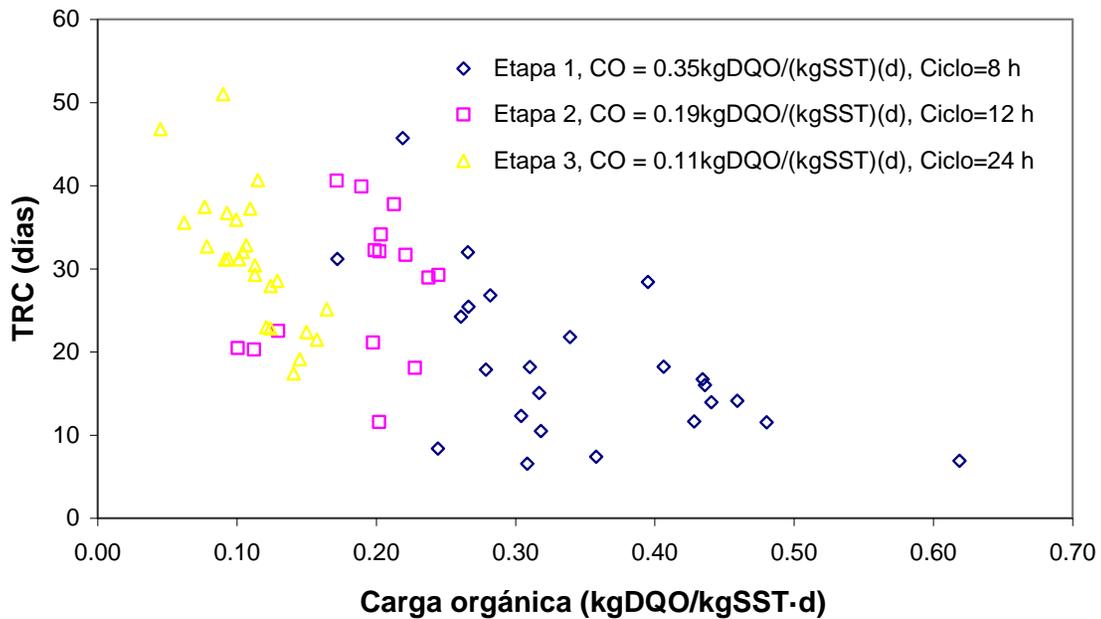


Figura 5.4 Tiempo de retención celular en función de la carga orgánica durante la experimentación.

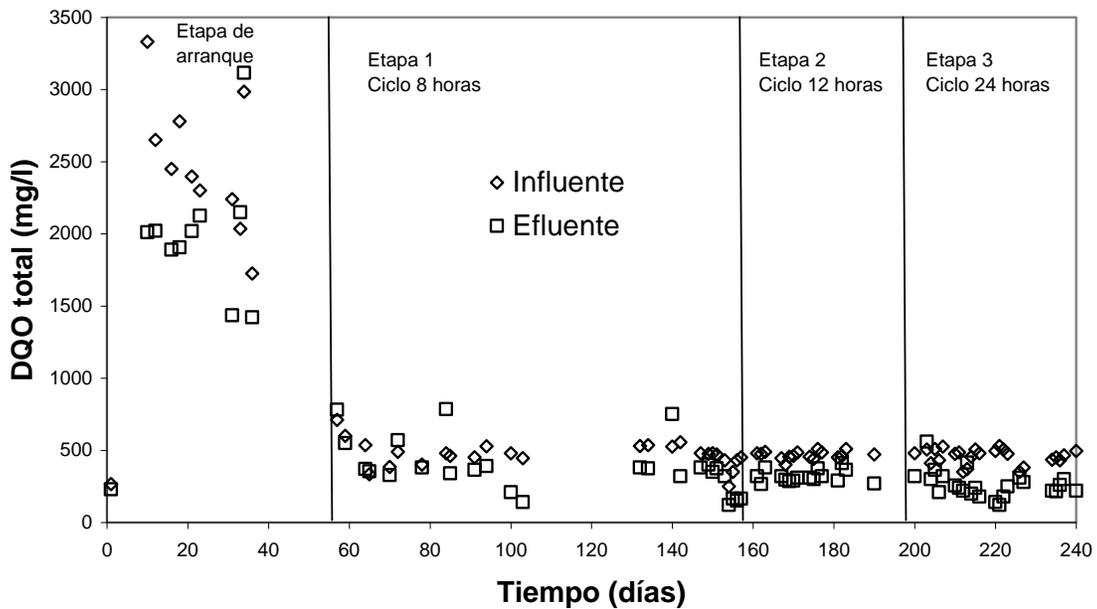


Figura 5.5. DQO total en el influente y efluente durante la experimentación.

Se aprecia en la figura 5.5 que en los días 85 y 143, durante la primera etapa y en los días 203 y 213 durante la tercera etapa no se obtuvieron remociones en DQO

total, lo anterior debido a problemas de taponamiento en la bomba de efluente, los cuales fueron solucionados lo más pronto posible.

González-Barceló (2004) menciona que parte de la DQO total, específicamente algunas sustancias disueltas, son reincorporadas a la biomasa activa del sistema para la regeneración del material celular, por lo que se trata de una transformación de sustancias disueltas a suspendidas. Estas sustancias solo son contabilizadas como parte de una remoción cuando el sistema es purgado.

5.1.2 Sólidos suspendidos totales y volátiles

Durante las tres etapas experimentales se obtuvieron remociones de sólidos suspendidos totales (SST) de 33 ± 24 , 28 ± 15 y $32 \pm 20\%$, para la primera, segunda y tercera etapa, respectivamente. En la figura 5.6 se aprecian los valores de SST en el influente y efluente durante el tiempo de experimentación. Se distinguen días en los que prácticamente no hubo remoción debido a problemas con la bomba de efluente y en algunos casos a la flotación de lodos, lo que se traduce en una mala eficiencia de remoción.

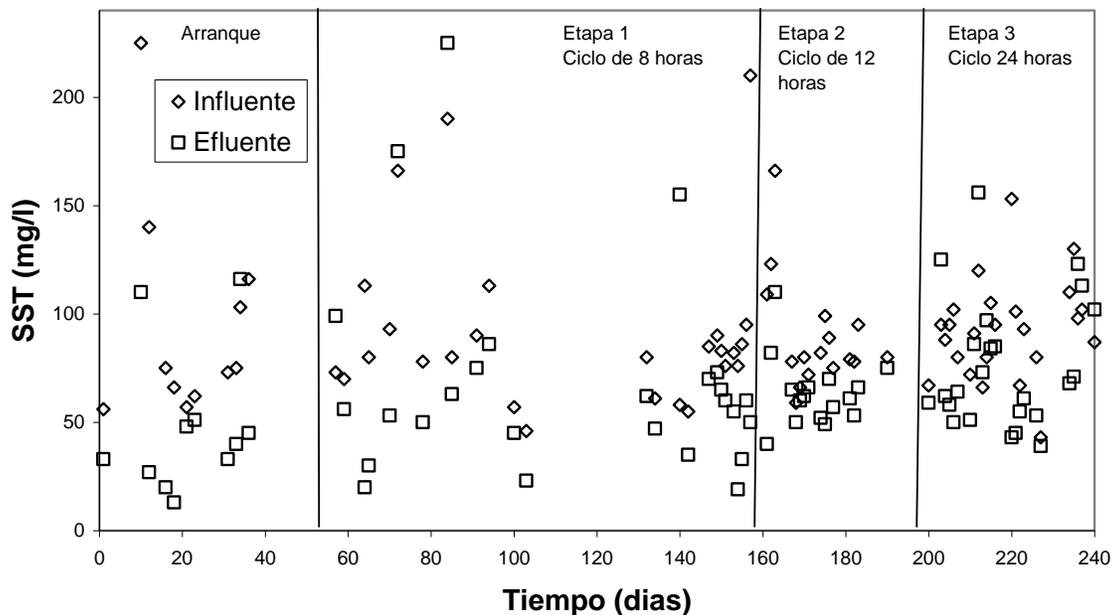


Figura 5.6 Sólidos suspendidos totales en el influente y efluente durante la experimentación.

La concentración de biomasa dentro del sistema se mantuvo en valores similares para las tres etapas (figura 5.7). La primera etapa tuvo una concentración promedio de SST en el licor mezclado de 2261 ± 427 mg/l; de este total el 93 % correspondió a los SSV. Este valor es importante por que representa la cantidad de material orgánico de los SST (figura 5.8). Durante la segunda etapa los SST promediaron 2839 ± 958 mg/l y los SSV promediaron 2702 ± 892 mg/l representando el 93% de los sólidos totales. Finalmente, en la tercera etapa los SST estuvieron en 2432 ± 792 mg/l. Cabe mencionar que para los últimos días de la experimentación, los SST en el reactor se mantuvieron por debajo de los 2000 mg/l, ya que comenzaron a salir más sólidos con el efluente.

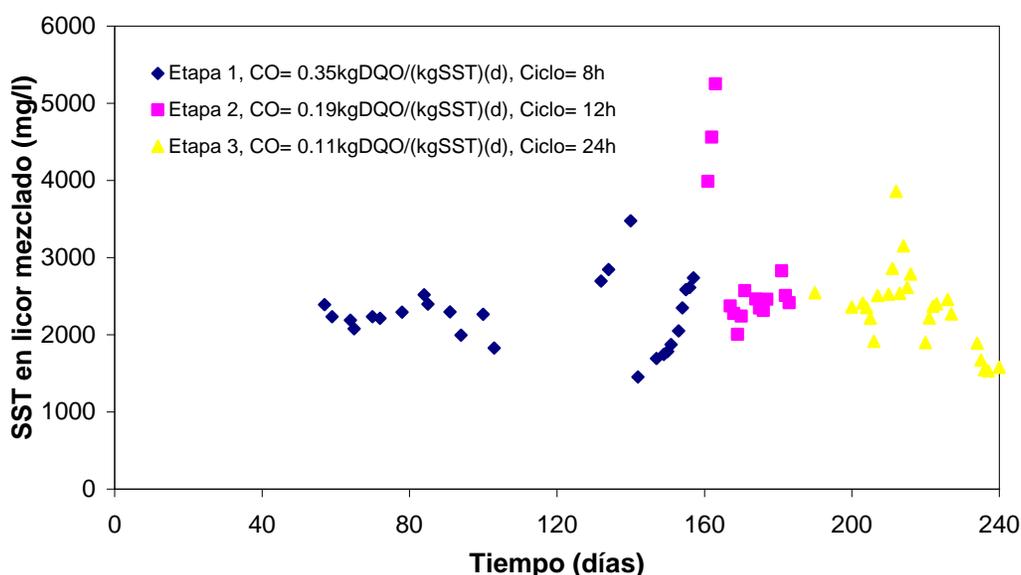


Figura 5.7. Sólidos suspendidos totales en el licor mezclado durante la experimentación.

De acuerdo con estos resultados, la remoción de material suspendido orgánico fue mayor con un TRH de 8 horas y con una carga orgánica de 0.35 kgDQO/kgSST·d, comparando con lo obtenido por Guerrero *et al.* (1999) quienes afirman que la mayor remoción de material suspendido se obtiene con 24 h de TRH. Esta diferencia puede deberse a que la calidad del sustrato no es la misma, puesto que ellos experimentaron con aguas provenientes de una pescadería con mayor contenido

protéico y también a la diferencia de escalas en los reactores empleados que principalmente se tratan de reactores a nivel laboratorio. Los valores de DQO, SST en influente y efluente y TRC se resumen en la tabla 5.1.

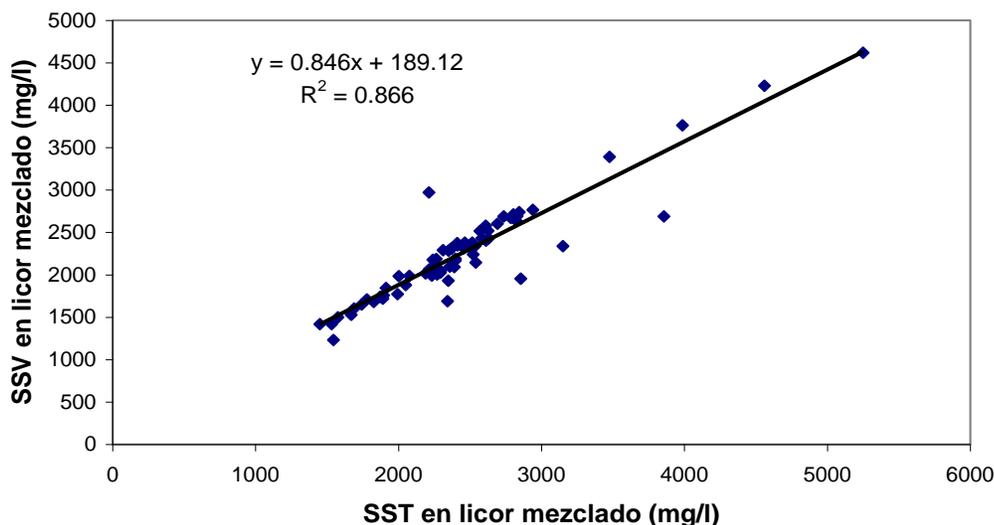


Figura 5.8. Relación de SST y SSV en el licor mezclado.

Tabla 5.1. Valores de DQO, SST y TRC en cada etapa.

Etapa	SST (mg/l)			DQO total (mg/l)		DQO disuelta (mg/l)		TRC
	Influente	Licor mezclado	Efluente	Influente	Efluente	Influente	Efluente	
1	90 ± 39	2261 ± 427	69 ± 48	470 ± 90	375 ± 185	190 ± 35	175 ± 80	26 ± 16
2	92 ± 26	2839 ± 958	63 ± 16	465 ± 30	320 ± 40	230 ± 45	275 ± 50	42 ± 14
3	90 ± 22	2337 ± 529	76 ± 29	460 ± 50	265 ± 90	220 ± 40	130 ± 50	64 ± 21

5.1.3 Nitrógeno

El nitrógeno, como parte del material disuelto, se detectó en forma de nitrógeno amoniacal. Se espera que la hidrólisis de macromoléculas, como las proteínas, liberara nitrógeno y que parte de este fuera reincorporado a la biomasa activa para la síntesis de tejido celular. En las tres etapas se observó un balance positivo, ya que por lo regular la concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente fue mayor que en influente. Como se aprecia en la figura 5.9, en la mayoría de los datos obtenidos, la relación de la concentración de efluente con influente es positiva.

La tabla 5.1 muestra los valores promedios de las concentraciones de nitrógeno amoniacal en influente y efluente, así como los valores de la relación influente efluente.

Tabla 5.2 Valores promedios de nitrógeno amoniacal en influente y efluente del reactor

Etapa	CO (kgDQO/kgSST·d)	influyente	efluente	efluente/influyente
1	0.35	49±14	56±17	0.88
2	0.19	49±11	57±10	0.86
3	0.11	28±12	36±12	0.78

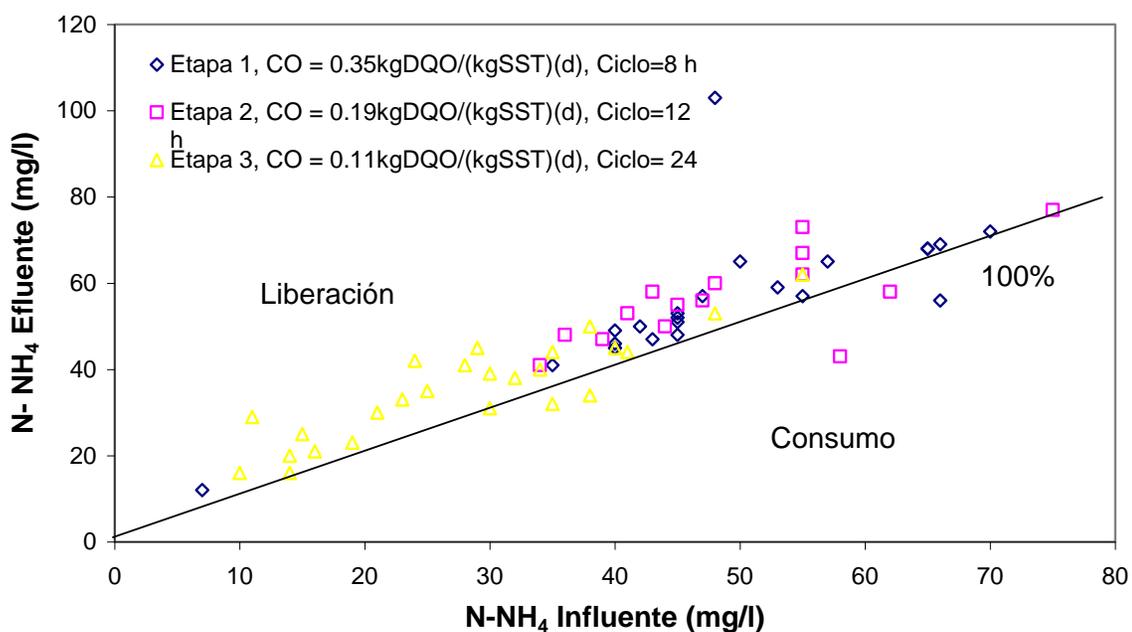


Figura 5.9. Liberación y consumo de nitrógeno amoniacal en influente y efluente. La línea sólida representa una relación influente/efluente igual a 1.0.

La figura 5.9 muestra que la mayor parte de los valores caen sobre la línea del 100%, lo cual indica una liberación de nitrógeno amoniacal a partir de las sustancias contenidas en el agua residual.

Durante la segunda etapa se presentaron dos días de la experimentación donde la cantidad de egreso al sistema fue menor que la encontrada en el influente, los días fueron 169 y 182, mientras que en la tercera etapa, en los días 204 y 205 de la

experimentación no se encontraron cantidades mayores en el efluente que en influente.

5.1.4 Fósforo

Al igual que el nitrógeno amoniacal, el fósforo en forma de fosfatos, constituye parte del material disuelto que ingresa y sale del sistema. También se tuvo una liberación neta de fósforo, en las tres etapas de experimentación. En la tabla 5.2 se muestra las concentraciones de fosfatos en influente y efluente.

Tabla 5.3 Valores promedio de fosfatos en influente y efluente del reactor.

Etapa	CO (kgDQO/kgSST·d)	influyente	efluente	efluente/influente
1	0.35	20±5	27±7	0.74
2	0.19	21±4	28±4	0.75
3	0.11	16±4	21±5	0.76

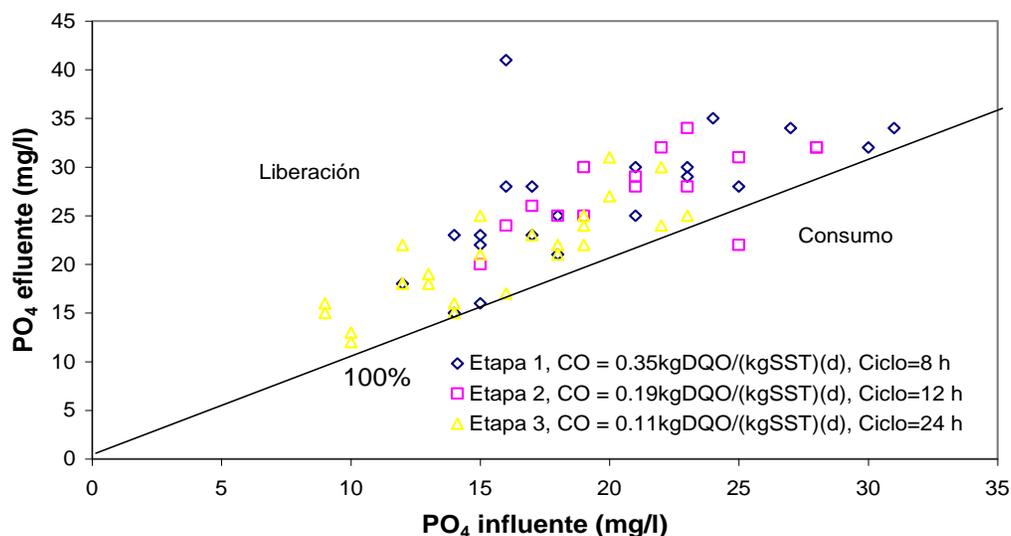


Figura 5.10. Concentración de fosfatos en el efluente contra la concentración en influente.

5.2 Efecto sobre la acidificación

Los ácidos grasos volátiles (AGV) son consecuencia del metabolismo de las bacterias acidogénicas y constituyen un alto porcentaje del material disuelto presente en el

licor mezclado y en el efluente del sistema. En la tabla 5.3 se muestra la DQO disuelta y la concentración de AGV totales (ácidos acético más ácido propiónico) determinada como DQO en cada etapa de la experimentación.

Tabla 5.4. Concentraciones de AGV en las etapas de experimentación

	AGV como DQO (mg/l)		DQO disuelta en efluente (mg/l)	Porcentaje de AGV en la DQO disuelta del efluente
	Licor mezclado	Efluente		
Etapa 1	145±20	120±15	174±80	69
Etapa 2	150±20	130±20	234±50	56
Etapa 3	120±15	95±10	128±50	74

Los resultados que se reportan de este parámetro son en el licor mezclado y efluente. En las muestras de influente se realizó las pruebas de laboratorio pero no se encontraron concentraciones detectables, por lo que no se reporta ningún dato.

En general siempre se detectó mayor concentración de ácido acético que de propiónico y el ácido butírico se detectó en muy raras ocasiones por lo que no se reporta en estas tablas. En la tabla 5.4 se resumen las concentraciones de AGV de acuerdo a cada tipo de ácido graso.

Tabla 5.5 Concentraciones de ácido acético y propiónico en el reactor y el efluente.

Etapa	CO (kgDQO/kgSST·d)	AGV (mgDQO/l)			
		Ac. Acético		Ac. Propiónico	
		Reactor	Efluente	Reactor	Efluente
1	0.35	125±15	105±15	20±5	15±5
2	0.19	135±20	115±15	20±5	10±5
3	0.11	110±10	90±10	10±5	5±5

Como se aprecia en la tabla anterior, en la etapa dos se lograron las mayores concentraciones de AGV tanto en el licor mezclado como en el efluente. Mientras que en la etapa tres se obtuvieron las concentraciones más bajas de toda la experimentación.

Los concentraciones de los AGV durante la experimentación, puede apreciarse en las figuras 5.11 y 5.12. tanto en efluente como en el licor mezclado del reactor en función de la carga orgánica.

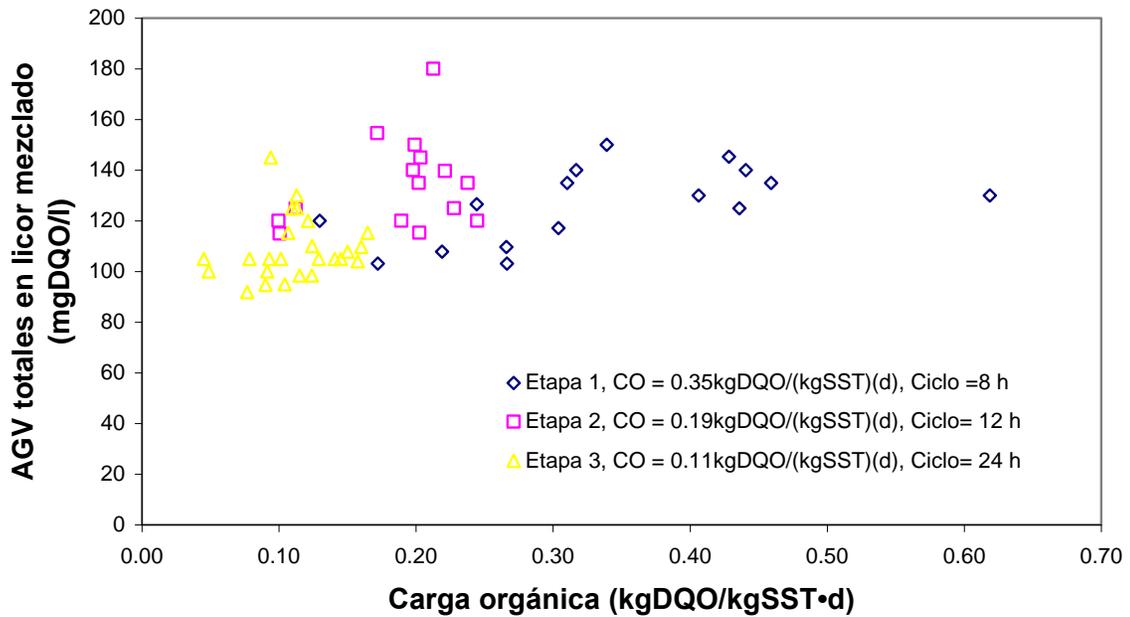


Figura 5.11. AGV totales en el licor mezclado durante las tres etapas de la experimentación.

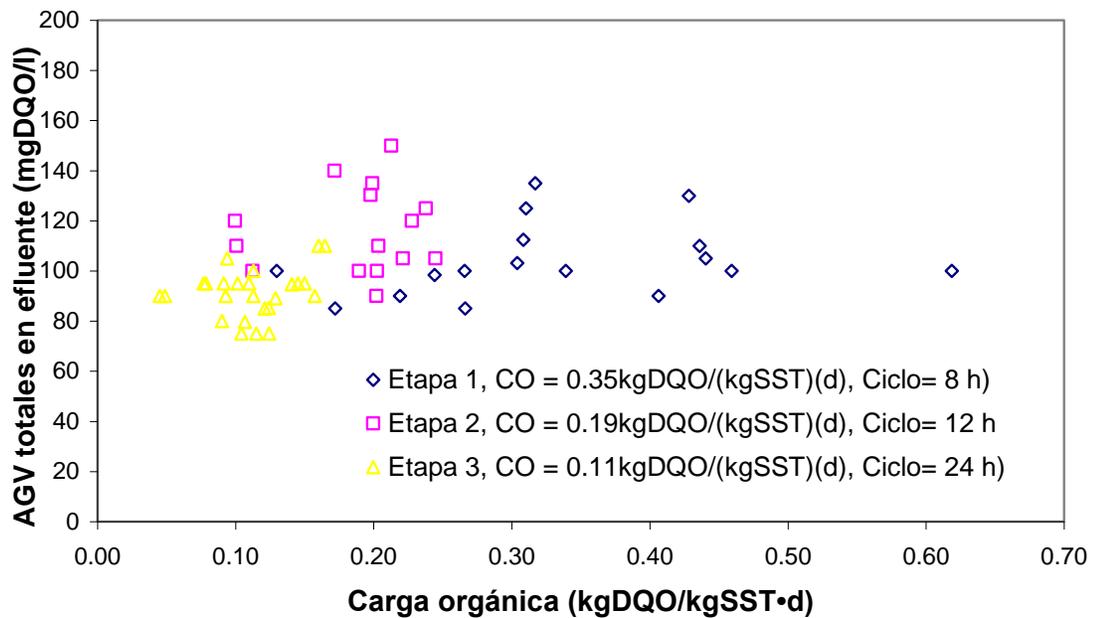


Figura 5.12. AGV totales en el efluente.

La concentración de AGV está ligada al pH ya que estos son los causantes del incremento de protones en el medio. Esto puede apreciarse en la figura 5.13, donde

a mayores concentraciones de AGV totales en el licor mezclado el pH disminuye. Se puede distinguir que en la etapa 3, donde las concentraciones de AGV totales fueron en general menores (ver tabla 5.1), también el pH disminuyó. Fue precisamente en la última etapa donde se encontraron los valores más altos del pH; en el día 212 de la experimentación se obtuvo un pH en el licor mezclado de 7.4 y una concentración de AGV de 110 mgDQO/l.

El decremento de los AGV con la disminución del pH coincide con el trabajo de Penaud (1996) en donde menciona que pH cercanos a 7 favorecen la metanogénesis y eso explicaría la disminución de los AGV.

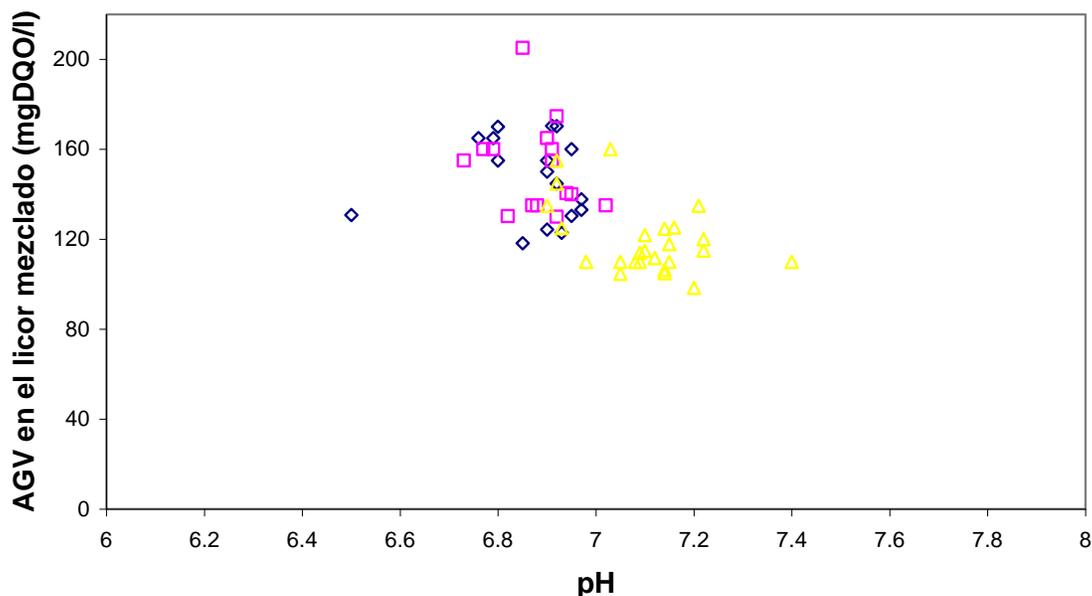


Figura 5.13. AGV totales contra pH en el licor mezclado

Hay que considerar también que el agua residual que ingresaba al sistema tiene una capacidad amortiguadora. A pesar de que no se realizaron pruebas de laboratorio para determinar la capacidad amortiguadora, es de suponer que influyó en la acidificación del sistema.

5.3 Perfiles

Durante los ciclos de operación de cada una de las etapas de experimentación se realizaron perfiles del comportamiento de distintos parámetros. Para la etapa 1 y 2 se efectuaron dos perfiles y para la etapa 3 se realizó uno solo.

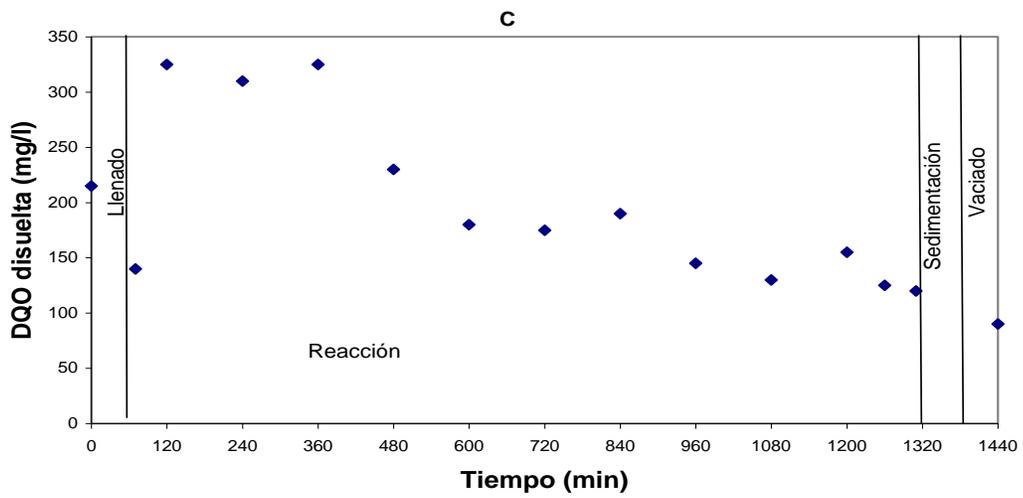
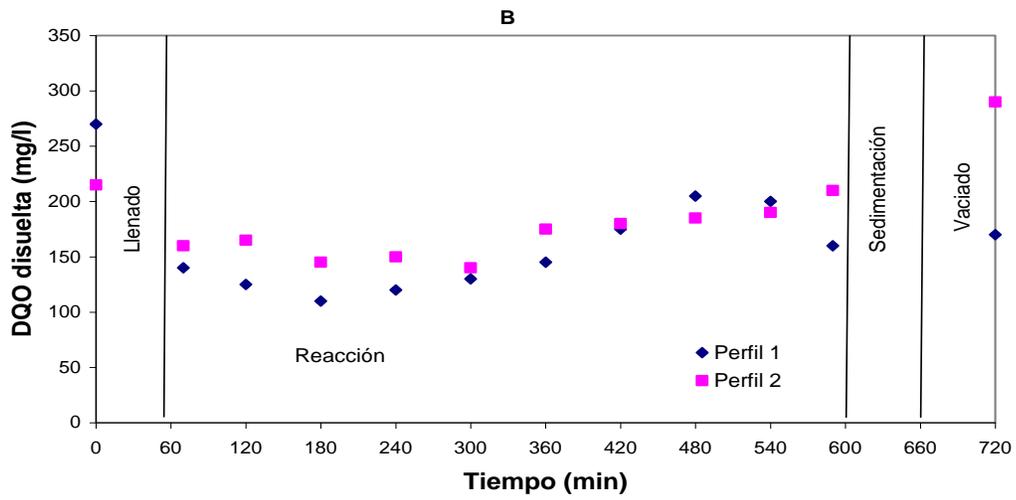
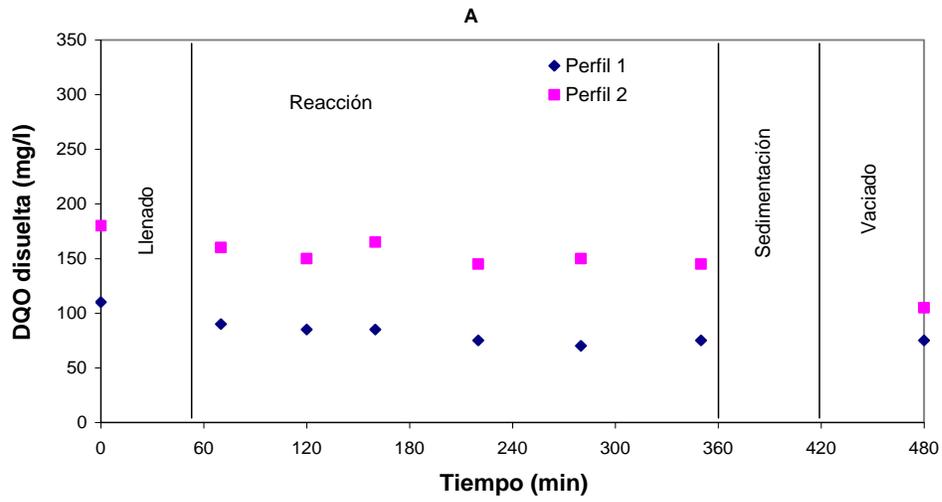
Los perfiles de DQO disuelta muestran que, en general, en las tres etapas de operación el material disuelto fue menor en el efluente con respecto al influente (figura 5.14). Los valores disminuyen desde la primera medición en el influente a la primera medición durante la reacción, por lo que es de suponer que el consumo de sustrato por parte de la biomasa activa inicia desde que éste se encuentra en contacto con los microorganismos.

En los perfiles de 8 horas (figura 5.14 A) no se aprecian cambios significativos de la DQO disuelta a lo largo del tiempo de operación en ambos perfiles. En cambio, en los perfiles de 12 horas (figura 5.14 B), correspondiente a la etapa 2, se nota un incremento desde el minuto 300, el cual corresponde a las últimas 4 horas de la fase de reacción. Este incremento puede deberse a que una parte de la biomasa no sobrevive durante de fase endógena y el material celular de éstas sirve de sustrato para aquellas que sí sobreviven.

El perfil del ciclo de 24 horas (figura 5.14 C) refleja en cierta manera la disminución en la generación de AGV que ya se había mencionado antes. Pero hay que hacer notar que, en general, durante los días de operación con 24 horas de duración del ciclo se observó un mal funcionamiento del reactor. Prueba de ello es que la DQO disuelta disminuye cerca del minuto 300, tiempo en donde antes comenzaba un aumento en el ciclo de 12 horas.

Los perfiles que se realizaron de SST en el licor mezclado en cada una de las etapas (figura 5.15) muestran que la biomasa se mantenía constante durante los ciclos de operación, aunque era necesario efectuar purgados del sistema periódicamente para mantener la carga orgánica deseada.

Durante la etapa 3, probablemente debido a los tiempos en los que los microorganismos se mantenían sin alimento nuevo, se observó una menor concentración de biomasa en el reactor que a últimas fechas de la experimentación se mantuvo por debajo de los 2000 mgSST/l.



Figuras 5.14 Perfiles para DQO disuelta A) Ciclo 8 h, B) Ciclo 12 h, C) Ciclo 24 h.

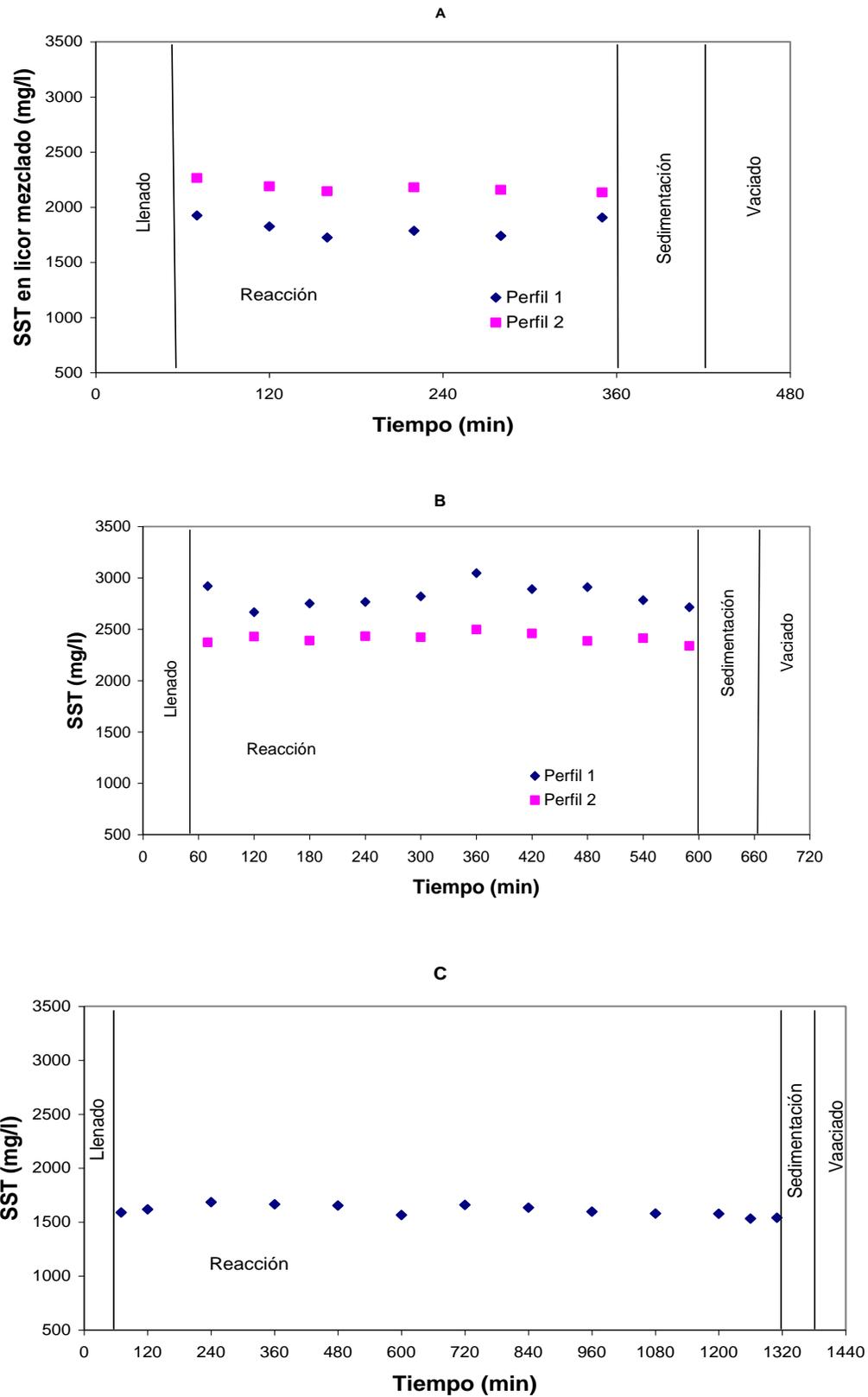


Figura 5.15. Perfiles para SST A) Ciclo 8 h, B) Ciclo 12 h, C) Ciclo 24 h.

Las concentraciones de nutrientes a lo largo de los ciclos de operación en las tres etapas, muestran que hay un incremento desde los primeros puntos de medición y que ésta, se mantiene durante la duración de los ciclos con ligeras variaciones (figuras 5.16). Tanto el nitrógeno amoniacal como los fosfatos, son en buena parte productos de la hidrólisis de moléculas mayores como las proteínas por ejemplo y, como se observa en las figuras, los perfiles de 12 horas de operación fueron en donde se encontró mayor concentración de estas sustancias, reflejando que en toda la etapa 2 de la experimentación, se obtuvieron las mayores concentraciones de nutrientes en el efluente.

En tanto que los perfiles de AGV, mostraron diferencias en la concentración de estas sustancias en los distintos ciclos. Por ejemplo, la concentración de AGV totales (ácido acético, propiónico y butírico) en los perfiles de 8 horas, muestra un aumento en los primeros puntos del muestreo, con algunas variaciones en los siguientes puntos y decae en los puntos del efluente (figura 5.17 A). En los perfiles de 12 horas, se aprecia un decaimiento desde los puntos iniciales hasta el minuto 300, a partir de ahí, se presenta un aumento de los AGV totales. Este incremento a mitad de ciclo de operación pudo deberse a que las bacterias acidificantes, lograron fermentar material no fácilmente biodegradable (figura 5.17 B). Es de suponer que los microorganismos al permanecer en fase endógena, son obligados a metabolizar sustancias, que de estar en condiciones de renovación de sustrato más frecuente, dichas sustancias no serían aprovechadas. Finalmente, en el tercera etapa con 24 horas de ciclo (figura 5.17 C) la concentración de AGV totales, es menor durante todo el ciclo en comparación con las etapas anteriores, incluso se logra apreciar una disminución conforme avanza el tiempo de reacción que termina en menores concentraciones en el efluente.

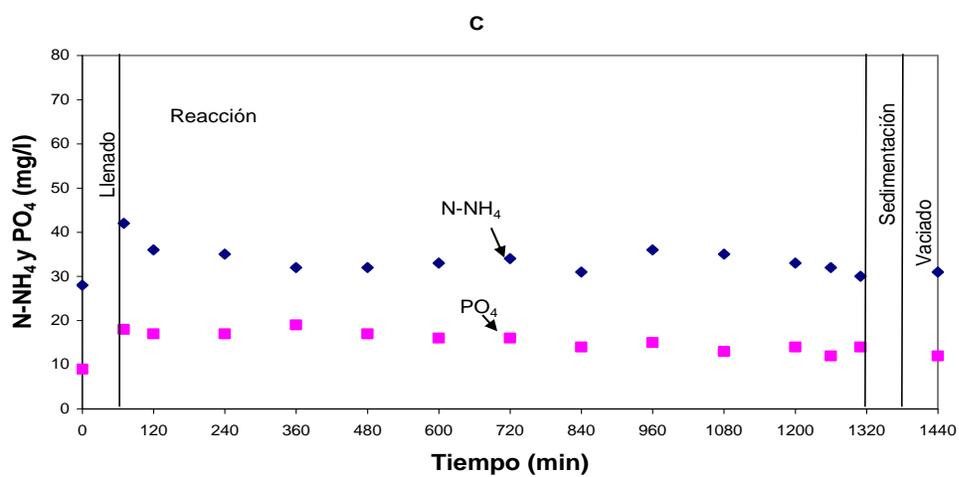
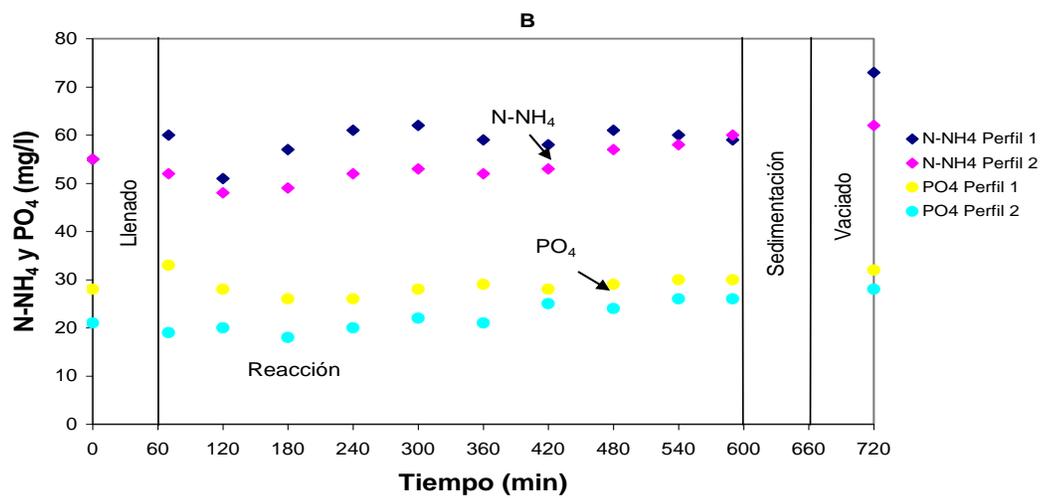
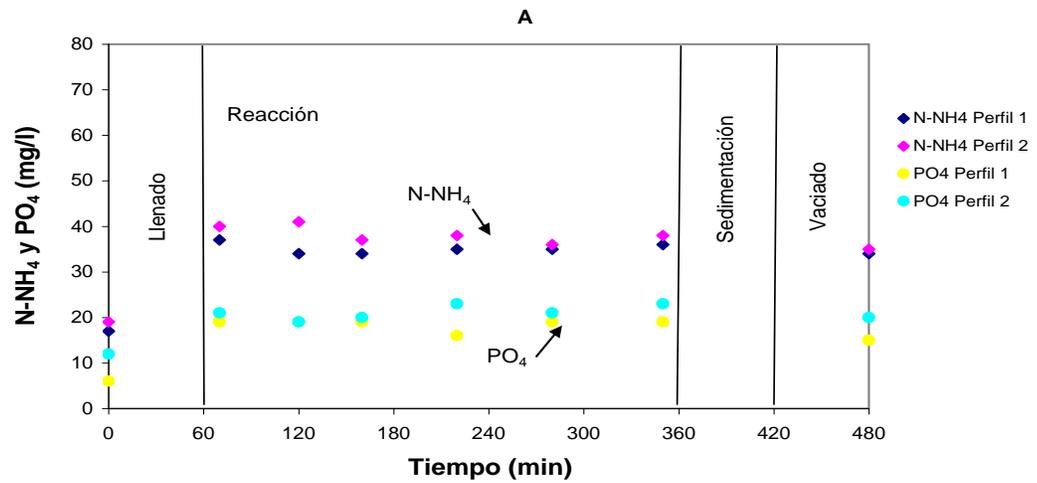


Figura 5.16. Perfiles de nitrógeno amoniacal y fosfatos A) Ciclo 8 h, B) Ciclo 12 h, C) Ciclo 24 h.

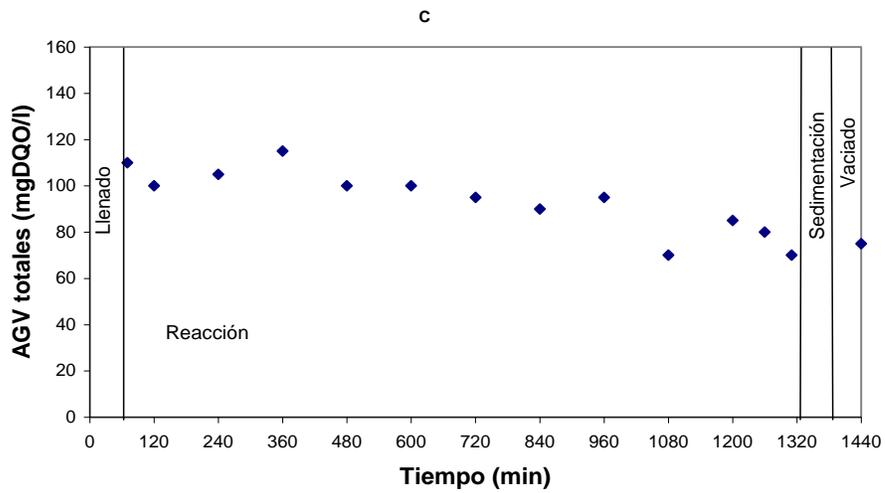
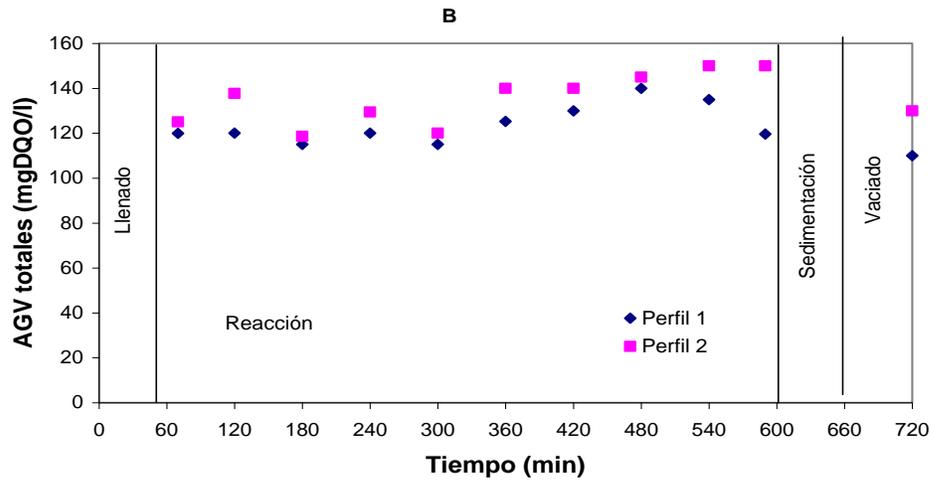
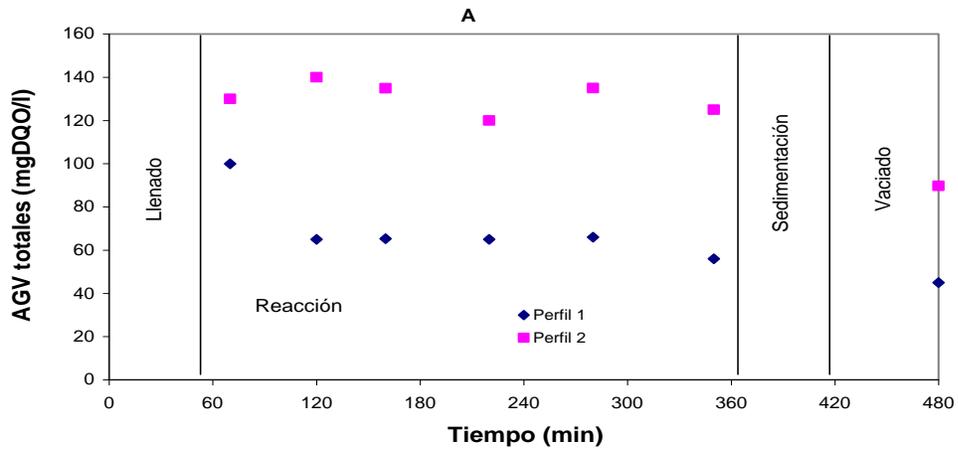


Figura 5.17. Perfiles para AGV totales. A) Ciclo 8 h, B) Ciclo 12 h, C) Ciclo 24 h.

6. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos y los objetivos planteados en este trabajo, se desprenden las siguientes conclusiones:

El tiempo de duración de la fase de reacción tiene un impacto sobre la hidrólisis del material suspendido y la generación de ácidos grasos volátiles, ya que la concentración de material disuelto en el efluente fue mayor con respecto al influente. Se observó que el ciclo de 12 horas tuvo un mejor desempeño al promediar las mayores concentraciones de DQO disuelta en efluente durante la experimentación. La presencia de AGV totales en el efluente indica un proceso de acidificación, que es mayor en el ciclo de 12 horas pues se observaron las mayores concentraciones de AGV totales tanto en influente como en efluente con una disminución del pH. Se demuestra que al incrementar el tiempo en que los microorganismos se mantienen sin recibir sustrato nuevo se incrementa el aprovechamiento de material de difícil degradación.

Bajo las condiciones experimentales estudiadas los procesos de fermentación, usando ciclos de operación altos (hasta 24 horas), pueden sufrir efectos

desfavorables para la producción de AGV, ya que disminuye la concentración de estas sustancias presentes en el efluente. De las tres etapas experimentales, la mayor generación de sustancias disueltas y de AGV, se obtuvo con un ciclo de operación de 12 horas donde se observó una DQO en el efluente de 235 ± 50 mgDQOd/l y una concentración de AGV de 130 mgDQO/l. La menor concentración de AGV y DQO disuelta en efluente fue en la fase de 24 horas, en las cuales se obtuvieron valores de 130 ± 50 mgDQOd/l y 95 ± 10 mg/l de AGV determinados como DQO. La concentración de cada tipo de AGV estuvo marcada por una mayor concentración del ácido acético por sobre la concentración del ácido propiónico durante toda la experimentación.

No se obtuvieron variaciones significativas en los valores de pH entre la primera y segunda etapa (duración de ciclos). Para los ciclos de 8 y 12 horas se obtuvieron valores prácticamente iguales, 6.8 y 7.1 de pH en el licor mezclado y el efluente, respectivamente. Para el ciclo de operación de 24 horas se obtuvieron valores de pH en licor mezclado y efluente de 7.3.

Por lo general las concentraciones de nitrógeno y fósforo fueron mayores en el efluente que en influente durante toda la experimentación. Este comportamiento no fue afectado, de manera significativa, por los cambios en la duración de los ciclos de operación. Para el nitrógeno amoniacal se observaron valores en el efluente de 40, 34 y 36% sobre el influente, en la primera, segunda y tercera etapa, respectivamente. En tanto que para el fósforo (ortofosfatos) se presentó 26, 9 y 34% la liberación.

El nitrógeno amoniacal y los ortofosfatos son sustancias que son liberadas cuando las moléculas que los contienen, son hidrolizadas por los microorganismos, estos nutrientes pueden ser reabsorbidos para emplearse en el metabolismo bacteriano. Se sabe que los sistemas anaerobios tienen una tasa menor de desarrollo en comparación con los aerobios por lo que el requerimiento de nutrientes como el nitrógeno y fósforo también menor. Se asume que existe una acumulación de estas sustancias en el reactor y que se

ve reflejada en una mayor concentración de estos nutrientes en el efluente en comparación con el influente del reactor.

7. REFERENCIAS

- Anderson K., Sallis P., Uyanik S. (2003) *Anaerobic treatment processes*. The Handbook of Wastewater Microbiology. Editorial Pearson. pp 819.
- Atlas R.M., Bartha R. (2001) *Ecología microbiana y microbiología ambiental* 4ta. Edición. Addison Wesley. España. pp 696.
- Banerjee A., Elefsiniotis P., Tuhtar D. (1999) The effect of addition of potato-processing wastewater on acidogenesis of primary sludge under varied hydraulic retention time and temperature. *Journal of Biotechnology*. **72** (3) pp. 203-212.
- Bengtsson S., Hallquist J., Werker A., Welander T. (2008) Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production. *Biochemical Engineering Journal*. **40** (3) pp 492-499.
- Bougrier C., Carrère H., Delgenès J.P. (2004) Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier. **106** (2) pp. 163-169.
- Bousková A., Dohányos M., Schmidt J.E., Angelidaki I. (2005) Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge. *Water Research*. **39** (8) pp. 1481-1488.
- Cha G.C., Noike T. (1997) Effect of rapid temperature change and HRT on anaerobic acidogenesis. *Water Science and Technology*. **36** (6-7) pp. 247-253.
- Chanona J., Ribes J., Seco A., Ferrer J. (2006) Optimum design and operation of primary sludge fermentation schemes for volatile fatty acids production. *Water Research*. **40** (1) pp. 53-60.

- Cirne D.G., Paloumet X., Björnsson L., Alves M.M., Mattiasson B. (2006) Anaerobic digestion of lipid-rich waste-effects of lipid concentration. *Renewable Energy*. **32** (6) pp 965-975.
- Elefsiniotis P., Oldham W. (1994) Anaerobic acidogenesis of primary sludge: The role of solids retention time. *Biotechnology and Bioengineering*. **44** pp 7-13.
- Gavala N. H., Yenal U., Skiadas I.V., Westermann P., Ahring B.K. (2003) Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Research*. **37** (17) pp. 4561-4572.
- Gaudy A.F., Gaudy E.T. (1980) *Microbiology for environmental scientists and engineers*. Mc Graw Hill. pp 736.
- González-Barceló O. (2004) Acidificación bioquímica del agua residual. Tesis de Doctorado. Instituto de Ingeniería - UNAM.
- González-Martínez S. (2009) Transformación de los distintos tipos de sustancias de las aguas residuales en el proceso de hidrólisis y acidificación. Comunicación personal.
- Guerrero L., Omil F., Méndez R., Lema J.M. (1999) Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Research*. **33** (15) pp 3281-3290.
- Han S.K., Kim S.H., Shin H.S. (2005) UASB treatment of wastewater with VFA and alcohol generated during hydrogen fermentation of food waste. *Process Biochemistry*. **40** (8) pp. 2897-2905.
- Henry G.J., Heinke G.W.(1996) *Ingeniería ambiental*, segunda edición. Pearson. México D.F. pp 778.
- Jin D., Chen J., Lun. (1999) Production of poly(hydroxyalkanoate) by a composite anaerobic acidification-fermentation system. *Process Biochemistry*. **34** (8) pp. 829-833.
- Kim J., Park C., Kim T.H., Lee M., Kim S. (2002) Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **95** (3) pp. 271 – 275.
- Lay J.J., Li Y.Y., Noike T., Endo J. Ishimoto S. (1997) Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. *Water Science Technology*. **36** (6-7) pp. 493-500.
- Lin C.Y. (1992) Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion. *Water Research*. **27** (1) pp. 147-152.
- Maharaj I., Elefsiniotis P. (2000) The role of HRT and low temperature on the acid-phase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters. *Bioresource Technology*. **76** (3) pp. 191-197.
- Mirón Y., Zeeman G., Van Lier J.B., Lettinga G. (1999) The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water Research*. **34** (5) pp 1705-1713.
- Nelson D.L., Cox M.M. (2001) *Lehninger, Principios de Bioquímica* Tercera edición. Ediciones Omega. Barcelona España.
- Oktem Y.A., Orham I., Donnelly T., Sallis P., Ince B.K. (2006) Determination of optimum operating conditions of an acidification reactor treating a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater. *Process Biochemistry*. **41** (11) pp. 2258-2263.

- Penaud V., Delgenes J.P., Torrijos M., Moletta R., (1996) Definition of optimal conditions for the hydrolysis and acidogenesis of a pharmaceutical microbial biomass. *Process Biochemistry*. **32** (6) pp. 515-521.
- Pérez R.J.I. (2004) Efecto de la carga orgánica sobre fermentación anaerobia de agua residual municipal. Tesis de Maestría. Instituto de Ingeniería-UNAM.
- Ruel S.M., Comeu Y., Héduit A., Deronzier G., Ginestet P., Audic J.M. (2001) Operating conditions for the determination of the biochemical acidogenic potential of wastewater. *Water Research*. **36** (9) pp 2337-2341.
- Salle A.J. (1990) *Bacteriología*. Gustavo Gili S.A. Barcelona España. pp 875.
- Sanders W.T.M. (2001) *Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates*. Wageningen University. Netherlands. pp 99.
- Sawyer C.N., McCarty P.L., Parkin G.F. (2001) *Química para ingeniería ambiental* 4ta edición. Mc Graw Hill. Bogotá Colombia. pp 697.
- Schlegel H.G.(1997) *Microbiología general*. Ediciones Omega S.A. Barcelona España. pp 694.
- Steinbusch J.J., Hamelers H.V., Buisman C.J.(2008) Alcohol production through volatile fatty acids reduction with hydrogen as electron donor by mixed cultures. *Water Research*. **42** (15) pp. 4059-4066.
- Wang Q., Kuninobu M., Hiroaki I., Ogawa I., Kato Y. (1999) Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass & Bioenergy*. **16** (6) pp 407-416.
- Yu Q.H., Fang H.P. (2002) Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Research*. **37** (1) pp. 55-66.

ANEXO A.

ANEXO A																			
Fecha	Dia de trabajo	Sólidos suspendidos totales, mg/l						Demanda química de oxígeno mg/l						CO, kgDQO/kg SST-d	TRC, día	IVL (ml/g)	Relación SSV/SST	Porcentaje de remoción SST	Porcentaje de remoción, DQO
		Influyente	Licor mezclado	Licor mezclado (SSV)	Efluente	Efluente (SSV)	Sólidos sedimentables (ml/l)	Influyente	Influyente disuelta	Influyente suspendida	Efluente	Efluente suspendida	Efluente disuelta						
29/08/2008	1	56	1830		33	-	2	265			230			0.23	34	-	-	41	13
09/09/2008	10	225	2565		110	-	1	3330			2010			2.10	14	-	-	51	40
11/09/2008	12	140	1939		27	-	1.5	2650			2020			2.21	44	-	-	81	24
16/09/2008	16	75	2345		20	-	1.5	2450			1890			1.69	73	-	-	73	23
18/09/2008	18	66	2576		13	-	1.5	2780			1905			1.74	123	-	-	80	31
21/09/2008	21	57	2409		48	-	1.5	2397			2019			1.61	31	-	-	16	16
23/09/2008	23	62	2631	2431	51	-	1	2301			2125			1.41	32	-	0.92	18	8
01/10/2008	31	73	2939	2765	33	-	2	2240			1435			1.23	55	-	0.94	55	36
03/10/2008	33	75	2805	2714	40	-	1.5	2035			2150			1.17	43	-	0.97	47	
07/10/2008	34	103	2829	2693	116	-	2.5	2985			3115			1.71	15	-	0.95	-13	-4
09/10/2008	36	116	2626	2519	45	-	1	1725			1420			1.06	36	-	0.96	61	18
28/10/2008	57	73	2390	2092	99	-	1.5	710			780			0.48	14	179	0.88	-36	-10
30/10/2008	59	70	2233	2070	56	-	1.5	600			550			0.43	23	165	0.93	20	8
05/11/2008	64	113	2189	2016	20	12	2	535			370	190	180	0.40	64	123	0.92	82	31
06/11/2008	65	80	2076	1987	30	11	2	335	175	160	355	40	315	0.26	40	120	0.96	63	-6
11/11/2008	70	93	2233	1990	53	41	2.5	385	185	200	329	144	185	0.28	25	143	0.89	43	15
12/11/2008	71																		
13/11/2008	72	166	2213	2046	175	173	1.5	490	225	265	570	390	180	0.36	7	158	0.92	-5	-16
14/11/2008	73																		
19/11/2008	78	78	2293	2026	50	38	2	400	185	215	380	155	225	0.28	27	142	0.88	36	5
21/11/2008	80																		
25/11/2008	84	190	2516	2380	225	112	1.5	480	215	265	785	585	200	0.31	7	175	0.95	-18	-64
26/11/2008	85	80	2397	2190	63	41	1	460	205	255	340	130	210	0.31	22	155	0.91	21	26
27/11/2008	86																		
01/12/2008	91	90	2295	2045	75	52	0.5	450	190	260	365	180	185	0.32	18	145	0.89	17	19
02/12/2008	92																		
03/12/2008	93																		
04/12/2008	94	113	1993	1773	86	70	1.5	528	150	378	390	275	115	0.43	14	140	0.89	24	26
05/12/2008	95																		
10/12/2008	100	57	2265	2187	45	30	0.5	480	180	300	210	105	105					21	56
13/12/2008	103	46	1826	1682	23	18	0.5	445	110	335	140	65	75					50	
12/01/2009	132	80	2693	2602	62	55	1	530	250	280	380	185	195	0.32	25	145	0.97	23	28
14/01/2009	134	61	2845	2738	47	39	1.5	535	240	295	375	195	180	0.30	35	130	0.96	23	30
20/01/2009	140	58	3475	3390	155	132	2	525	230	295	750	310	440	0.24	13	170	0.98	-167	-43
22/01/2009	142	55	1450	1420	35	21	1.5	555	215	340	320	50	270	0.62	24	120	0.98	36	42
27/01/2009	147	85	1690	1604	70	58	2	480	190	290	380	260	120	0.46	14	122	0.95	18	21
29/01/2009	149	90	1743	1650	73	45	1	475	200	275	400	250	150	0.44	14	125	0.95	19	16
30/01/2009	150	83	1780	1710	65	64	1.5	480	205	275	350	220	130	0.44	16	130	0.96	22	27
31/01/2009	151	76	1870	1740	60	58	1.5	470	195	275	375	260	115	0.41	18	124	0.93	21	20
02/02/2009	153	82	2050	1880	55	44	1	430	195	235	320	185	135	0.34	22	120	0.92	33	26
03/02/2009	154	76	2348	1931	19	17	1.5	250	110	140	120	35	85	0.17	72	80	0.82	75	52
04/02/2009	155	86	2583	2431	33	25	1.5	350	175	175	165	60	105	0.22	46	149	0.94	62	53
05/02/2009	156	95	2610	2578	60	49	1.5	430	180	250	150	15	135	0.27	25	131	0.99	37	65
06/02/2009	157	210	2736	2690	50	41	2	450	210	240	165	15	150	0.27	32	128	0.98	76	63
10/02/2009	161	109	3986	3763	40	40	2	480	360	120	320	30	290	0.13	87	145	0.94	63	33
11/02/2009	162	123	4560	4230	82	70	2	475	230	245	265	60	205	0.11	49	160	0.93	33	44
12/02/2009	163	166	5250	4620	110	98	1.5	490	280	210	380	90	290	0.10	42	155	0.88	34	22
16/02/2009	167	78	2373	2310	65	56	1.5	445	250	195	320	140	180	0.20	31	135	0.97	17	28
17/02/2009	168	59	2276	2015	50	57	2	400	175	225	295	105	190	0.19	40	130	0.89	15	26
18/02/2009	169	66	2003	1983	60	64	1.5	455	220	235	285	115	170	0.24	29	115	0.99	9	37
19/02/2009	170	80	2241	2178	62	51	1.5	460	215	245	290	115	175	0.22	32	130	0.97	23	37
20/02/2009	171	72	2570	2516	66	45	1	485	230	255	310	110	200	0.20	34	140	0.98	8	36
24/02/2009	174	82	2463	2381	52	41	2	455	215	240	310	45	265	0.20	44	141	0.97	37	32
25/02/2009	175	99	2343	1690	49	45	2	440	210	230	300	30	270	0.20	44	139	0.72	51	32
26/02/2009	176	89	2312	2289	70	66	2	510	240	270	375	65	310	0.24	31	130	0.99	21	26
27/02/2009	177	75	2457	2314	57	44	1.5	485	205	280	320	40	280	0.21	40	127	0.94	24	34
03/03/2009	181	79	2826	2631	61	48	1.5	450	270	180	290	80	210	0.17	43	160	0.93	23	36
04/03/2009	182	78	2507	2360	53	46	1	460	180	280	410	215	195	0.20	44	125	0.94	32	11
05/03/2009	183	95	2413	2348	66	40	1.5	510	215	295	365	75	290	0.23	34	123	0.97	31	28
12/03/2009	190	80	2541	2145	75	51	1	470	220	250	270	85	185	0.10	63	150	0.84	6	43
13/03/2009	200	67	2359	2098	59	48	1.5	480	215	265	320	120	200	0.11	74	130	0.89	12	33
16/03/2009	203	95	2410	2375	125	112	1.5	505	280	225	560	370	190	0.11	36	145	0.99	-32	-11
17/03/2009	204	88	2351	2285	62	61	1.5	410	190	220	300	90	210	0.09	70	155	0.97	30	27
18/03/2009	205	95	2213	2971	58	55	0.5	510	245	265	365	215	150	0.12	71	181	1.34	39	28
19/03/2009	206	102	1913	1845	50	47	1	430	205	225	210	20	190	0.12	71	162	0.96	51	51
20/03/2009	207	80	2506	2311	64	52	1.5	525	310	215	320	50	270	0.11	73	159	0.92	20	39
21/03/2009	210	72	2523	2240	51	70	1.5	475	210	265	255	115	140	0.10	92	160	0.89	29	46
22/03/2009	211	91	2856	1954	86	65	1.5	485	210	275	240	115	125	0.09	62	174	0.68	5	51
23/03/2009	212	120	3856	2689	156	132	2	350	175	175	220	85	135	0.05	46	164	0.70	-30	37
24/03/2009	213	66	2536	2340	73	65	1.5	370	180	190	415	330	85	0.08	64	147	0.92	-11	-12
25/03/2009	214	80	3150	2337	97	73	2	455	200	255	200	75	125	0.08	60	180	0.74	-21	56
26/03/2009	215	105	2612	2402	84	56	1.5	505	190	315	240	135	105	0.10	58	155	0.92	20	52
27/03/2009	216	95	2785	2670	85	63	1.5	480	225	255	180	65	115	0.09	61	140	0.96	11	63
31/03/2009	220	153	1896	1758	43	40	2	495	265	230	140	60	80	0.14	82	155	0.93	72	72
01/04/2009	221	101	2214	2063	45	40	1	530	300	230	120	50	70	0.13	91	170	0.93	55	77
02/04/2009	222	67	2367	2309	55	47	0.5	505	265	240	180	90	90	0.11	80	143	0.98	18	64
03/04/200																			

ANEXO B

ANEXO B																							
Fecha	Día de trabajo	Nitrógeno amoniacal (mg/l)			Fósforo como ortofosfatos(mg/l)			AGV en licor mezclado						AGV en efluente				pH			Tem. en licor mezclado (° C)		
		Influyente	Efluente	Porcentaje de producción	Influyente	Efluente	Porcentaje de producción	Ac. Acético (mg/l)	Ac. Acético (mgDQO/l)	Ac. propionico (mg/l)	Propionico (mgDQO/l)	Ac. Butírico (mg/l)	Total de AGV (mgDQO/l)	Ac. Acético (mg/l)	Ac. Acético (mgDQO/l)	Ac. propionico (mg/l)	Propionico (mgDQO/l)	Ac. Butírico (mg/l)	Total de AGV (mgDQO/l)	Influyente		Licor mezclado	Efluente
29/08/2008	1																						
09/09/2008	10																						
11/09/2008	12																						
16/09/2008	16																						
18/09/2008	18																						
21/09/2008	21																						
23/09/2008	23																						
01/10/2008	31																						
03/10/2008	33																						
07/10/2008	34																						
09/10/2008	36																						
28/10/2008	57																						
30/10/2008	59																						
05/11/2008	64																						
06/11/2008	65	48	103	115																			
11/11/2008	70																						
12/11/2008	71	66	69	5	24	35	46																
13/11/2008	72	66	56	-15	16	41	156																
14/11/2008	73	70	72	3	30	32	7																
19/11/2008	78	65	68	5	25	28	12																
21/11/2008	80																						
25/11/2008	84	65	68	5	31	34	10	145	135	38	25	ND	160	120	112	15	10	ND	122	7.60	6.91	7.12	20
26/11/2008	85																						
27/11/2008	86	45	48	7	27	34	26	150	140	46	30	ND	170	146	135	37	25	ND	160	7.13	6.91	7.16	21
01/12/2008	91																						
02/12/2008	92	40	45	13	17	28	65																
03/12/2008	93							155	145	35	25	ND	170	140	130	30	20	ND	150	8.21	6.92	8.01	22
04/12/2008	94																						
05/12/2008	95	50	65	30	15	23	53	130	125	38	25	ND	150	124	115	32	20	ND	135	7.34	6.90	7.25	20
10/12/2008	100																						
13/12/2008	103																						
12/01/2009	132	45	52	16	21	25	19	125	117	20	13	ND	130	110	103	20	13	ND	116	7.25	6.95	7.10	20
14/01/2009	134	42	50	19	23	30	30	135	127	17	11	ND	138	105	98	22	15	ND	113	7.20	6.97	7.11	18
20/01/2009	140	40	46	15	12	18	50	140	130	40	25	ND	155	110	100	23	15	ND	115	7.50	6.80	7.15	17
22/01/2009	142	45	53	18	17	23	35	145	135	42	30	ND	165	105	100	18	10	ND	110	7.45	6.76	7.20	18
27/01/2009	147	55	57	4	18	25	39	152	140	35	25	ND	165	113	105	20	15	ND	120	7.52	6.79	7.10	19
29/01/2009	149	45	51	13	16	28	75	134	125	30	20	ND	145	116	110	21	15	ND	125	7.41	6.92	7.30	18
30/01/2009	150	47	57	21	15	22	47	138	130	36	25	ND	155	95	90	18	10	ND	100	7.35	6.90	7.12	17
31/01/2009	151	53	59	11	21	30	43	158	150	34	20	ND	170	103	100	25	15	ND	115	7.23	6.80	7.05	18
02/02/2009	153	40	49	23	14	23	64	110	103	23	15	ND	118	90	85	18	12	ND	97	7.26	6.85	7.09	19
03/02/2009	154	7	12	71	15	16	7	115	108	25	17	ND	124	95	90	23	15	ND	105	7.34	6.90	7.15	18
04/02/2009	155	43	47	9	14	15	7	110	103	30	20	ND	123	92	85	25	17	ND	102	7.40	6.93	7.10	18
05/02/2009	156	35	41	17	18	21	17	117	110	32	21	ND	131	103	100	22	15	ND	115	7.40	6.50	7.20	19
06/02/2009	157	57	65	14	23	29	26	128	120	20	13	ND	133	109	100	25	17	ND	117	7.60	6.97	7.09	19
10/02/2009	161	44	50	14	17	26	53	135	125	17	10		135	110	100	21	15		115	7.45	7.02	7.10	19
11/02/2009	162	36	48	33	23	34	48	125	115	26	15		130	120	110	19	10		120	7.23	6.92	7.06	18
12/02/2009	163	41	53	29	19	30	58	145	135	29	20		155	98	90	20	10	5	105	7.18	6.91	7.12	17
16/02/2009	167	45	55	22	21	29	38	131	120	34	22		140	105	100	23	15		115	7.20	6.95	7.14	18
17/02/2009	168	34	41	21	23	28	22	127	120	31	20		140	112	105	17	10	5	120	7.23	6.94	7.05	19
18/02/2009	169	58	43	-26	25	22	0	149	140	30	20		160	114	105	16	10		115	7.25	6.91	7.10	19
19/02/2009	170	39	47	21	16	24	50	156	145	25	15		160	120	110	14	10	5	125	7.19	6.77	7.11	18
20/02/2009	171	47	56	19	22	32	45	160	150	19	15		165	145	135	10	5		140	7.14	6.90	7.10	17
24/02/2009	174	43	58	35	18	25	39	123	115	26	15		130	108	100	15	10		110	7.30	6.82	7.03	19
25/02/2009	175	75	77	3	28	32	14	145	135	36	25		160	135	125	30	20		145	7.25	6.79	7.02	18
26/02/2009	176	55	67	22	15	20	33	190	180	38	25		205	160	150	35	25		175	7.30	6.85	7.18	19
27/02/2009	177	48	60	25	19	25	32	165	155	34	20		175	148	140	20	15		155	7.34	6.92	7.15	20
03/03/2009	181	55	73	33	28	32	14	152	140	20	15		155	139	130	25	15		145	7.28	6.73	7.05	19
04/03/2009	182	62	58	-6	25	31	24	132	125	16	10		135	127	120	10	5	5	130	7.23	6.87	7.07	18
05/03/2009	183	55	62	13	21	28	33	127	120	25	15		135	128	120	20	10	5	135	7.18	6.88	7.05	20
12/03/2009	190	55	62	13	20	27	35	135	125	30	20		145	100	95	10	5		100	7.23	6.92	7.14	21
13/03/2009	200	48	53	10	19	24	26	141	130	34	20	5	155	105	100	15	10		110	7.33	6.92	7.32	20
16/03/2009	203	41	44	7	22	30	36	156	145	21	15		160	110	105	12	10		115	7.28	6.97	7.39	10
17/03/2009	204	38	34	-11	19	22	16	119	110	17	10	5	125	80	75	14	10		85	7.56	6.93	7.28	21
18/03/2009	205	35	32	-9	22	24	9	128	120	19	15		135	90	85	11	5		90	8.00	6.90	7.30	21
19/03/2009	206	40	45	13	16	17	6	131	125	15	10		135	95	90	9	5		95	7.61	6.95	7.41	20
20/03/2009	207	38	50	32	17	23	35	114	105	10	7	5	110	103	95	12	10		105	7.45	6.98	7.18	19
21/03/2009	210	35	44	26	20	31	55	105	100	14	10		110	100	95	6	5		100	7.50	7.05	7.21	20
22/03/2009	211	30	31	3	19	25	32	104	100	16	10		110	98	90	10	5		95	7.65	7.15	7.35	20
23/03/2009	212	24	42	75	12	22	83	112	105	9	5		110	102	95	12	10		105	8.10	7.40	7.37	20
24/03/2009	213	11	29	164	9	16	78	114	105	12	10		115	98	90	9	5		95	7.87	7.22	7.32	21
25/03/2009	214	15	25	67	14	15	7	102	95	15	10		105	78	75	7	5		80	7.56	7.14	7.25	22
26/03/2009	215	25	35	40	10	12	20	110	105	19	15		120	95	90	10	5		95	7.87	7.22	7.32	19
27/03/2009	216	30	39	30	13	18	38	111	105	9	5		110	101	95	5	5		100	7.49	7.08	7.35	21
31/03/2009	220	28	41	46	18	22	22	112	105	10	7		112	95	89	5	5</						