

LA DIGESTION ANAEROBIA UNA TECNOLOGIA ADECUADA PARA EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALGUNAS INDUSTRIAS QUIMICAS Y PETROQUIMICAS

Hervé Macarie^{1,2}

1. Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement
en Coopération (ORSTOM)

2. Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-
Iztapalapa, A. P. 55-535, 09340, México D. F., Mexico. Tel/Fax: (52 5) 724 43 27,
Email: Herve@xanum.uam.mx.

Resumen

Hoy en día, la digestión anaerobia es reconocida como un modo de tratamiento privilegiado para muchos tipos de aguas residuales. Sin embargo, todavía es poco utilizada para tratar los efluentes de las industrias químicas y petroquímicas, un sector industrial muy desarrollado en varios países de América Latina. En este artículo, basándose sobre 3 compilaciones (digestores industriales tratando actualmente este tipo de desecho en el mundo, experiencias con reactores de laboratorio, lista de moléculas metanizables susceptibles de ser presentes en estas aguas) se demuestra que a pesar de un a priori negativo antiguo por razones de toxicidad, la digestión anaerobia es una solución adecuada para tratar muchas aguas químicas y petroquímicas.

Palabras claves

Situación mundial de la digestión anaerobia, industria química y petroquímica

Introducción

En los últimos veinte años, la digestión anaerobia se ha vuelto una tecnología atractiva para el tratamiento de aguas residuales dado sus bajos costos comparada con los tratamientos biológicos aerobios y los tratamientos fisicoquímicos. Su

desventaja inicial relacionada con la baja tasa de crecimiento de los microorganismos implicados, la cual se traducía en reactores de grandes volúmenes y dificultades de operación, pudo ser resuelta gracias al desarrollo de una nueva generación de reactores. En estos últimos, el problema de la baja tasa de crecimiento fue esquivado capturando la biomasa bajo la forma de biopelículas sobre soportes estáticos (Filtro Anaerobio de flujo ascendente: FA; Reactor a flujo descendente y película fija: DSFF) o en movimiento (reactor de lecho fluidificado), pero también seleccionando una biomasa con buenas características de sedimentación (reactor tipo contacto anaerobio y reactor de lecho de lodo y flujo ascendente: UASB). Con estas modificaciones, el tiempo de retención de los sólidos en estos reactores se volvió independiente del de los líquidos (TRH) permitiendo la aplicación de TRH cortos (6 horas a 1 semana) y en consecuencia de altas cargas volumétricas (4 a 40 kg DCO/m³reactor/día). Esto se tradujo en reactores de tamaño muy reducidos y en una operación más estable que antes.

Actualmente, con por lo menos 776 reactores de alta carga construidos en el mundo (Tabla 1), a los cuales se tienen que agregar los 63 reactores de baja tasa construidos por la compañía ADI (839 reactores en total), los cuales representan probablemente un mínimo para esta categoría, se puede considerar que la digestión anaerobia ha alcanzado la madurez tecnológica. Hasta la fecha

Fonds Documentaire IRD



010022900

Fonds Documentaire IRD

Cote: B* 22900 Ex: 1

sin embargo ha sido aplicada casi exclusivamente para el tratamiento de los efluentes de las industrias agroalimenticias y de fermentación (carnicería, panadería, cervecera, enlatadoras, destilerías de alcohol, queserías, lecherías, mataderos, curtido de pieles, procesamiento de la papa y de los pescados, producción de almidón, de ácido cítrico, de refrescos, dulces, café, chocolate, mermeladas, enzimas, jugos de fruta, levadura, azúcar, tabaco, vino). Es solo recientemente (durante los últimos 10 años) que empezó a ser aplicada masivamente al tratamiento de las aguas residuales urbanas (5.5% de los digestores en operación) y a los efluentes de otros sectores industriales tales como los de las papeleras (10.4% de los digestores en operación). ¿Que sucedió durante este tiempo en el sector de las industrias químicas y petroquímicas?

Desarrollo de la digestión anaerobia en el sector de las industrias (petro)químicas

Los primeros estudios relacionados con el tratamiento de este tipo de agua residual, empiezan al principio de los años 70. En 1973 por ejemplo, Hovious *et al.* demostraron a escala piloto la factibilidad de emplear una laguna anaerobia como modo de tratamiento eficiente de algunos efluentes petroquímicos. Pocos años después, Chou *et al.* (1978) publicaron una lista de 41 compuestos petroquímicos biodegradables por fermentación metanogénica. Sin embargo, es solamente en 1981 que los dos primeros digestores de alta tasa tratando efluentes químicos fueron construidos por la compañía Celanese en Estados Unidos (Tabla 2). Cuatro años suplementarios pasaron antes de que un tercer reactor sea construido y hasta 1989, a nuestro conocimiento, solamente 18 reactores industriales estaban en operación en el mundo para tratar este tipo de efluente (Tabla 2). A partir de 1990, la tasa de instalación de digestores en este sector industrial paso de 2 a 4.4 reactores por año y actualmente por lo menos 42 digestores (5.5% de todos los digestores) tratan aguas químicas en el mundo (Tabla 1, 2). La lentitud inicial del desarrollo de la digestión anaerobia en este campo industrial fue probablemente el resultado de un "a priori" (tanto de parte de las compañías de ingeniería que vendían digestores anaerobios como de las industrias químicas y petroquímicas) postulando que las bacterias anaerobias (particularmente las metanogénicas), contrariamente a las aerobias, eran demasiado sensibles para sobrevivir en esta categoría de agua residual considerada como muy tóxica. En hecho, un estudio comparativo de tolerancia a la toxicidad entre las bacterias aerobias y las bacterias

anaerobias indicó recientemente que tal afirmación no era justificada (Blum & Speece, 1991). En algunos casos, la implementación de la digestión anaerobia resultó ser la clave del éxito para la degradación de ciertas moléculas. En 1981, el sistema de tratamiento por lodos activados de la compañía Celanese a Bishop, Texas, Estados Unidos, no podía por ejemplo tratar dos efluentes particulares. Uno de ellos, a pesar de estar compuesto por moléculas fácilmente biodegradables, contenía una concentración de metales pesados (5-500 mg/l) tóxica para las bacterias aerobias. El otro contenía polioles (pentaeritritol, trimetilolpropano) refractarios a la degradación aerobia. La construcción de un digestor antes de la planta aerobia se tradujo (i) en la precipitación de los metales pesados bajo la forma de sulfuros metálicos no tóxicos y (ii) en la modificación de la estructura química de los polioles. Esto tuvo como consecuencia el hecho de que el primer efluente pudo ser degradado directamente en la fase anaerobia y que el segundo se volvió biodegradable en el post-tratamiento aerobio (Harvey & Rubiano, 1983).

Naturaleza de las aguas residuales actualmente tratadas a escala industrial o que podrían serlo.

Como se indica en la tabla 2, el espectro de aguas residuales tratado hoy a escala industrial resulta de actividades muy variadas. Las primeras instalaciones de digestión anaerobia fueron sin embargo realizadas sobre aguas relativamente sencillas compuestas esencialmente por ácidos grasos volátiles (reactores n° 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12), metanol (3, 9) o glicoles (10). Estos efluentes se aproximaban entonces a la composición de aguas residuales clásicas. Es sólo en 1989 que la primera agua residual inusual (compuesta por ácidos aromáticos de la serie bencénica) correspondiente a los efluentes generados durante la producción de PTA (Purified terephthalic acid, reactor n°16) fue tratada. Se tiene que notar además que es prácticamente el único tipo de efluente para el cual se observó la construcción de toda una serie de digestores (8 hasta la fecha). En hecho, para este tipo de agua, la digestión anaerobia esta cerca de volverse el modo convencional de tratamiento. Sólo otras dos actividades (producción de aspartam y de dimetiltereftalato) han dado lugar a la construcción de mas de 1 digestor (2 para cada una). Todas las demás actividades corresponden a experiencias aisladas. Es evidente, que los efluentes químicos y petroquímicos que se pueden tratar por vía anaerobia no se limitan a los de la tabla 2. Actualmente, varios otros efluentes han sido tratados con éxito a escala

Tabla 1. Numero de digestores anaerobios industriales de alta carga actualmente en operación en el mundo para tratar efluentes variados (actualizado a partir de la información publicada por Macarie *et al.*, 1995).

Tipo de agua residual	Contacto anaerobio	Tipo de reactor (*)					Numero total
		FA	DSFF	Híbrido	UASB (**)	Lecho fluidificado	
Industrias alimenticias y asociadas							
Cervecería y maltería	-	3	1	-	106	8	118
Distilería y alcohol	10	5	20	2	68	3	108
Azúcar	38	3	4	-	15	-	60
Lechería y quesería	-	2	2	-	35	1	40
Procesamiento de la papa	3	2	-	1	31	-	37
Levadura	3	1	-	1	23	4	32
Mataderos	3	6	1	-	15	-	25
Almidón	2	8	1	-	11	3	25
Procesamiento de alimentos	-	5	-	-	16	1	22
Bebidas gaseosas	-	2	-	4	13	1	20
Procesamiento de vegetales	2	1	-	-	12	-	15
Procesamiento del café	-	1	-	3	10	-	14
Enlatadoras	1	4	-	-	7	-	12
Producción de ácido cítrico	2	-	-	-	7	-	9
Producción de jugos de fruta	1	-	-	-	6	-	7
Producción de mermelada	-	1	4	-	1	-	6
Procesamiento del pescado	-	-	-	-	5	-	5
Producción de vino	-	-	-	-	4	-	4
Producción de dulces	-	-	-	-	3	-	3
Producción de pectina	3	-	-	-	-	-	3
Fermentación	-	2	-	-	1	-	3
Producción de chocolate	-	-	-	-	3	-	3
Panadería	-	-	-	-	2	-	2
Producción de helados	1	1	-	-	-	-	2
Fabricación de cigarros	-	-	-	-	2	-	2
Fabricación de Goma Guar	-	1	-	-	-	-	1
Producción de aceite comestible	-	1	-	-	-	-	1
Industrias no alimenticias							
Papel y pulpa	12	3	-	1	63	2	81
Química y petroquímica	1	16	6	4	11	3	41
Lixiviados	-	2	1	-	7	-	10
Farmacia	-	2	1	-	4	2	9
Estiércol porcino	3	2	-	-	-	-	5
Licor de lodo	-	2	-	-	3	1	6
Industria textil	-	-	-	-	1	-	1
Fabricación de componentes electrónicos	-	-	-	-	1	-	1
Aguas urbanas	-	3	-	-	40	-	43
Numero de reactores por tipo	85	79	41	16	526	29	776

FA: Upflow Anaerobic Filter, DSFF: Downflow Stationary Fixed Film reactor, UASB: Upflow Anaerobic Sludge blanket reactor. Los datos de esta tabla fueron compilados a partir de las listas de referencias 1993 de Degremont, Proserpol, Purac y Shinko ntec, 1994 de Biothane y Badger, 1995 de ADI y Paques y de informaciones parciales sobre Biotim y Envirex. El número de reactores construidos en América Latina por compañías locales fue estimado a partir de los artículos de Borzacconi *et al.*, 1996 y Inroy *et al.* en este volumen (**). Incluye el reactor de etapa construido por SNC sobre efluente de quesería en 1992.

Tabla 2. Digestores anaerobios industriales operando en las industrias químicas y petroquímicas (actualizado a partir de Macarie *et al.*, 1995).

Numero de reactores	año de construcción	Compañía y localización	Producción industrial generando el agua residual	Tipo de reactor (*)	Volumen del reactor m ³	DQO del agua residual g O ₂ /L	Carga orgánica kg DQO/m ³ .jour	Remoción de DQO %	Constructor y referencia (**)
1	1981	Celanese Bishop, TX, USA	Ac. Acético, formaldehído, metanol, polioles, poliésteres	FA	5682	7.12	3.6	81	Badger ¹
2	1981	Celanese Pampa, TX USA	Acidos acéticos, propiónicos butíricos y anhídrido acético cetonas, etilacetato, ésteres acrílicos	FA	5229	13.3	10.4	80	Badger ²
3	1985	Monsanto Corp Augusta, GA, USA	Aspartam	FA en serie	3800	12	3 - 4 6 - 8	95 90	2,3
4	1986	DSM Chemicals Rotterdam, Holanda	Fenol	UASB	1280	30.5	9 - 12	95	Biothane ⁴
5	1986	Hoechst Lillebonne, Francia	Acetaldehído Acido glioxálico	Contacto Anaerobio	3000	43	5.5	98	Degrémont ⁵
6	1987	Hoechst Caise-Larotte Francia	Acido glioxálico y glioxano ácido paraterlobutilbenzoico Acido tienilacético, hidantoina	DSFF	2150	45-50	7 - 8	90	Proserpol ^{5,6}
7	1986	Shell Chemie Moerdijk, Holanda	Oxido de propano y de metilestireno	UASB	1430	20 - 45	10	80 - 95	Biothane ⁷
8	1987	Toben Dyeing, Hyogo, Japón	Colorantes	FA	-	-	-	-	Badger
9	1988	Kanagawa, Japón	Resina sintética	FA	260	10.5	8	75	Shinko Pantec
10	1988	Osaka, Japón	Colorantes	FA	300	7	7	80	Shinko Pantec
11	1988	Orient Chemical Osaka, Japón	Tintas químicas	FA	-	-	-	-	Badger
12	1988	Nigata, Japón	Celulosa sintética	FA	2350	12.6	8	65	Shinko Pantec
13	1988	JGC, Kanagawa, Japón	Petroquímica	FA	-	-	-	-	Badger
14	1988	Shin Etsu chemical Nigata, Japón	Productos químicos	FA	-	-	-	-	Badger
15	1988	Great lake chemicals corp. Newport, TN, USA	Edulcorante artificial	BVF	26 500	8.3	0.83	75	ADI
16	1989	Capco Co. Taiwan	Acido tereftálico	DSFF	2 x 5000	10	3 - 4	85 (COT)	Amoco Co ⁸
17	1989	Cheil Synthetic textiles Gumji, Corea	Resina poliéster	FA	-	-	-	-	Badger
18	1989	Shell oil Co., Deer Park, TX, USA	Productos químicos	FA	-	-	-	-	Badger
19	1990	China	Acido tereftálico	Híbrido	4 x 3000	9	6.3	80	9
20	1990 ?	Reliance Industries Bombay, India	Petroquímicos	lecho fluidificado	855	-	-	-	Dorr-Oliver ¹⁰
21	1991	Tuntex Petrochem. Taiwan	Acido tereftálico	UASB	7000	6 - 13	10	55	Gronmij ¹¹
22	1992	Nigata, Japón	Carboximetilcelulosa	FA	1210	7.8	7	75	Shinko Pantec
23	1992	Okayama, Japón	Gazolina ligera	FA	1025	8	6	55	Shinko Pantec
24	1992	Amoco Co Decatur, IL, USA	Acido tereftálico	DSFF	-	-	-	-	Amoco Co
25	1992	Mossref, Mossel Bay Sud Africa	Gazolina sintética	DSFF	3 x 5000	14.2	8.5	90	Proserpol ¹²
26	1992	Unichema Taiwan	Oleoquímica (glicerina)	DSFF	400	4.4	4.8	96 - 98	Proserpol
27	1992	Sanyang Co Seoul, Corea	Plásticos	UASB	840	15	9.9	-	Biothane
28	1992	Bombay Dyeing Patialanga, India	Dimetiltereftalato	UASB	1500	20	8	70	Faques
29	1992	Dae Han Ulsan, Corea	Diétilen glicol	UASB	2 x 82	3.6	7.5	-	Biothane
30	1992	Tonen Chemical Kawasaki, Japón	Acido maleico	UASB	100	13.6	17.7	90	Faques

Tabla 2. Digestores anaerobios en la industria química parte 2.

Número de reactores	año de construcción	Compañía y localización	Producción industrial generando el agua residual	Tipo de reactor (*)	Volumen del reactor	DQO del agua residual	Carga orgánica	Remoción de DQO	Constructor y referencia (**)
					m ³	g O ₂ /L	kg DQO/m ³ .jorn	%	
31	1993	Nutraweet Co. Univ. Park, IL, USA	Aspartam	UASB	2 x 600	22	7.8	-	Biothane
32	1993	Caldie Europoort Rozenburg, Holanda	Fibra de vidrio	Lecho fluidificado	275	20	10	-	Biothane
33	1993	Amoco Co. Geel, Bélgica	Ácidos tereftálicos y isoftálicos	DSFF	15200	16.7	3.7	80 (COT)	Amoco Co. ¹³
34	1993	Exxon Co. Santa Bárbara, Ca, USA	agua de pozo petrolero	FA	-	-	-	-	Badger
35	1993	Petrocel, México	Dimetiltereftalato	UASB	2 x 2400	18.5	7.5	95	Biothane
36	1993	Hoescht Celanese Corp. Calisbury, NC, USA	Resina poliéster	FA	-	-	-	-	Badger
37	1994	Robert Grasse, Francia	Perfume	Lecho fluidificado	92	8.4	27.7	94	Degrémont
38	1994	Sam Nam Petrochemical Corea	Acido tereftálico	Híbrido	2 x 1100 en serie	20	10	75	ADI
39	1994	Reliance Industries Hazira, India	Acido tereftálico	Híbrido	2 x 3700 en serie	5.75	6	70	ADI
40	1994	Akzo-Nobel Emmen, Holanda	Fibra de aramida	UASB	1400	0.65	3.8	80	Paques
41	1995	Tae Kwang Corea	Poliésteres	Híbrido	500	20	10	80	ADI
42	1996	ATV petrochemicals Mathura, India	Acido tereftálico	UASB + FA en serie	1330 (UASB)	12	10-12	65	Paques

(*) Las abreviaciones son las mismas que en la tabla 1, BVF = Bulk Volume Reactor = reactor de cama de lodo de baja tasa. (**) La información proviene de las mismas fuentes que las de la tabla 1 y de los siguientes artículos, Harvey and Rubiano (1983)¹, Young (1991)², Young and Young (1991)³, Borghans and van Driel (1988)⁴, Roy & Durand (1994)⁵, Henry and Varaido (1988)⁶, Franklin et al. (1994b)⁷, Shelley (1991)⁸, Mearns et al. (1992)⁹, Sutton and Mishra (1991)¹⁰, Peraboom et al. (1994)¹¹, Marx (1994)¹², Vanduffel (1993)¹³.

Tabla 3. Estudios de laboratorio o a escala piloto demostrando la factibilidad de aplicar la digestión anaerobia a efluentes químicos no tratados por esta vía hasta la fecha.

Tipo de agua residual (*)	Tipo de reactor (**)	Volumen del reactor	DQO del agua	Carga volumétrica	Remoción de DQO
		L	g O ₂ /L	kg DQO/m ³ .d	%
Producción de ácido acrílico y de sus ésteres ¹	FA	5	19	2.6	97
Agua sintética conteniendo hidroquinona ²	FA	0.5	1 - 4	3.2 - 60	47 - 100
Condensados ácidos de torres de destilación empleadas en la refinación del petróleo ³	Lecho fluidificado con CAG	-	1.5	2 - 11	63 - 91
Producción de furfural ⁴	FA	9.5	10 - 16	23	92
Producción de resinas fenólicas ⁵	Lecho fluidificado con CAG	30	39	5.6	98
Producción de plastificantes y efluente de una columna de destilación de resinas ⁶	Híbrido	1	17	12	58
Producción de epíclorohidrina ⁷	FA	150 10 ³	14-16	6-10	81-86
Efluente sintético conteniendo benzaldehído + sacarosa ⁸	UASB	2	-	4.8	84
Producción de resinas poliméricas de tipo estireno-divinilbenceno ⁹	UASB	6	8-10	4.5	78

(*) Dobányos et al. (1988)¹, Szweczyk and Schink (1989)², Gardner et al. (1988)³, Writz and Dague (1993)⁴, Goedertiz et al. (1990)⁵, Nemer et al. (1994)⁶, Anonyme (1998)⁷, Todini and Hulshoff Pol (1992)⁸, Dandcong et al. (1994)⁹. (**) CAG: Carbon Activado Granular.

piloto o de laboratorio (Tabla 3). Un gran número de moléculas susceptibles de ser producidas por las industrias químicas y por lo tanto de encontrarse en sus aguas residuales son también conocidas por ser biodegradables por vía anaerobia (Tabla 4). Se puede entonces esperar que en el futuro la digestión anaerobia sea aplicada a un número más importante de aguas químicas.

Necesidad de pretratamientos.

Aún si muchos efluentes químicos y petroquímicos no pueden ser metanizados directamente, sea porque contienen compuestos difícilmente biodegradables en anaerobiosis, sustancias tóxicas o condiciones ambientales inadecuadas (alta salinidad), varios sistemas de pretratamiento son disponibles para eliminar estos problemas. Las técnicas de oxidación electroquímicas (Pulgarín *et al.*, 1994), químicas (Koyama *et al.*, 1994) y fotoquímicas (Yi *et al.*, 1994) o también de ozonación (Wang, 1990) por su capacidad de modificar la estructura de las moléculas (rompimiento de los ciclos aromáticos, de las cadenas poliméricas, introducción de oxígeno), permiten por ejemplo aumentar la biodegradabilidad y disminuir la toxicidad de los efluentes. Por su lado, la alta salinidad puede ser eliminada gracias a una filtración selectiva usando membranas que dejan pasar las sustancias orgánicas pero no las sales minerales (Brookes & Livingston, 1994). Sin llegar hasta sistemas tan sofisticados, los cuales además son en su mayoría todavía al nivel experimental, un simple ajuste de pH puede ser la solución a problemas de toxicidad. Por ejemplo, el formaldehído, el cual es altamente tóxico debido a su poder desnaturante de las proteínas, se transforma a pH básico (11-12) en una mezcla de azúcares, metanol y ácido fórmico. Esta técnica ha sido aplicada exitosamente a escala piloto (digestor de 6 m³) para detoxificar los efluentes de la producción de dimetiltereftáto (concentración de formaldehído 2-3 g/l), los cuales no son directamente tratables por vía anaerobia (de Bekker *et al.*, 1983). Otro ejemplo de solución sencilla corresponde al sistema empleado para los efluentes de la producción de ácido tereftálico. Este tipo de agua tiene un pH de 4.5, una temperatura de 56°C y contiene una alta concentración de ácido tereftálico (ácido 1,4-bencenodicarboxílico, 2g/l) caracterizado por una muy baja solubilidad en agua (19 mg/l a 25°C, 400 mg/l a 100°C) y una alta densidad (1,5). Estas características indican que no puede ser significativamente degradado en digestores de alta carga dado los bajos tiempos de retención hidráulica que se aplican. En todos casos su alimentación a

este tipo de reactor causaría serios problemas de taponamiento y de desplazamiento de la biomasa activa. Dos soluciones basadas sobre sus propiedades físicas están actualmente aplicadas a escala industrial. La primera consiste en separarlo del agua por decantación primaria y entonces no tratarlo en el digestor (reactores 19 y 22 de la tabla 2). La segunda consiste en transformarlo en su sal de sodio mucho más soluble (240 g/l a 25°C) por una sencilla neutralización y a tratarlo esta vez en la fase biológica anaerobia (reactores 16, 24 et 33). Este último caso ha dado lugar al depósito de una patente que protege un dispositivo de recirculación del efluente del digestor y de "stripping" de CO₂ que permite disminuir sustancialmente los costos de neutralización ligados a la solubilización (Ely & Olsen, 1989). Los comentarios anteriores indican que la digestión anaerobia no debe ser eliminada ante el primer problema encontrado y que la posibilidad de aplicarla a un efluente químico o petroquímico debe ser el resultado de una evaluación cuidadosa.

Tipo de reactores empleados para tratar efluentes químicos y petroquímicos

A pesar de los trabajos precursores de Hovious *et al.* (1973), la tecnología de los digestores de baja tasa ha encontrado poca aceptación en la industria (petro)química dado que un solo reactor de este tipo fue construido hasta la fecha (tabla 2, reactor 15). Sucedió lo mismo con los reactores contactos anaerobios (tabla 2, reactor 5). Estos dos tipos de reactores fueron además puestos en servicio antes de 1989. Esta situación puede resultar del hecho que las industrias químicas están acostumbradas al uso de tecnologías de punta y entonces más atraídas por los procesos de alta carga. En esta última categoría, todos los tipos de reactores han sido aplicados. Las primeras realizaciones fueron basadas sin embargo sobre la tecnología del filtro anaerobio (FA) y hasta 1989 representaban la mayoría (67%, 12 sobre 18) de los digestores instalados. Durante el mismo período solo 2 reactores UASB (11% de los digestores) fueron construidos a pesar del hecho que estos últimos ya se habían afirmados como la tecnología dominante en otros sectores industriales. Durante los siguientes años, la proporción de reactores UASB aumentó (37.5% de los digestores), pero globalmente los reactores a soporte estático (FA, DSFF, híbrido) se quedaron mayoritarios (50% de los digestores). Esta situación no parece resultar de dificultades particulares de granulación de la biomasa. Durante los 6 últimos años, 3 reactores de lecho fluidificado con o sin soporte fueron también instalados. Este bajo número

Tabla 4. Lista incompleta de moléculas degradables por fermentación metánica susceptibles de encontrarse en los efluentes de las industrias químicas y petroquímicas (actualizado a partir de Macarje, 1992).

Compuestos aromáticos homocíclicos	Compuestos aromáticos homocíclicos	Compuestos alifáticos
<p>benzeno</p> <p>metilbenzeno (tolueno)</p> <p>benzoato</p> <p>hidroxi-2-benzoato (salicilato)</p> <p>hidroxi-3-</p> <p>hidroxi-4-</p> <p>dihidroxi-2, 4- (β-resorcilato)</p> <p>dihidroxi-2, 5- (gentisato)</p> <p>dihidroxi-2, 6- (γ-resorcilato)</p> <p>dihidroxi-3, 4- (protocatecuato)</p> <p>dihidroxi-3, 5- (α-resorcilato)</p> <p>trihidroxi-2, 3, 4-</p> <p>trihidroxi-2, 4, 6-</p> <p>trihidroxi-3, 4, 5- (galato)</p> <p>cloro-3-</p> <p>cloro-4-</p> <p>cloro-3 hidroxi-4-</p> <p>dicloro-3, 5-</p> <p>bromo-2-</p> <p>bromo-3-</p> <p>bromo-4-</p> <p>iodo-2-</p> <p>iodo-3-</p> <p>iodo-4-</p> <p>amino-2- (antranilato)</p> <p>amino-3-</p> <p>amino-4-</p> <p>metil-2- (o-tolueno)</p> <p>metil-3- (m-tolueno)</p> <p>metil-4- (p-tolueno)</p> <p>metoxi-2-</p> <p>metoxi-3-</p> <p>metoxi-4-</p> <p>trimetoxi-3, 4, 5-</p> <p>hidroxi-4 metoxi-3- (vanilato)</p> <p>hidroxi-4 dimetoxi-3, 5 (siringato)</p> <p>nitro-2-</p> <p>acetil-2- (acetilsalicilato)</p> <p>benzaldehído</p> <p>hidroxi-4 dimetoxi-3, 5 (siringaldehído)</p> <p>hidroxi-4 metoxi-3- (vanilina)</p> <p>dicarboxi-1, 2 benzeno (ftalato)</p> <p>dimetil-ftalato</p> <p>diel-</p> <p>di-n-butil-</p> <p>butilbenzil-</p> <p>nitrobenzeno</p> <p>nitro-3 benzeno sulfonato</p> <p>Hidroxi-benzeno (fenol)</p> <p>dihidroxi-1, 2-benzeno (catecol)</p> <p>dihidroxi-1, 3- (resorcinol)</p> <p>dihidroxi-1, 4- (hidroquinona)</p>	<p>trihidroxi-1, 2, 3- (pirogalol)</p> <p>trihidroxi-1, 3, 5- (floroglucinol)</p> <p>hidroxi-3 metil- (m-cresol)</p> <p>hidroxi-4 metil- (p-cresol)</p> <p>cloro-2-fenol</p> <p>cloro-3-</p> <p>cloro-4-</p> <p>dicloro-2, 4-</p> <p>dicloro-3, 4-</p> <p>dicloro-3, 5-</p> <p>pentacloro-</p> <p>amino-2-</p> <p>metoxi-2-</p> <p>metoxi-3-</p> <p>metoxi-4-</p> <p>dimetoxi-2, 6-</p> <p>nitro-2-</p> <p>nitro-3-</p> <p>nitro-4-</p> <p>fenilacetato</p> <p>fenilpropenoato (cinamato)</p> <p>fenilpropionato (hidrocinamato)</p> <p>metoxi-3 hidroxi-4 cinamato (ferulato)</p> <p>hidroxi-4 fenilalanina (tirosina)</p> <p>alcohol benzílico</p> <p>alcohol hidroxi-4 benzílico</p> <p>Compuestos aromáticos heterocíclicos</p> <p>piridina</p> <p>piridina-3 carboxilato (nicotinato)</p> <p>piridina-2, 6 dicarboxilato (dipicolinato)</p> <p>purina</p> <p>adenina</p> <p>xantina</p> <p>indol</p> <p>triptofano</p> <p>uracil</p> <p>quinolina</p> <p>furaldehído-2 (furfural)</p> <p>Compuestos alifáticos</p> <p>Acidos</p> <p>acético</p> <p>acrílico</p> <p>adípico</p> <p>4-aminoadípico</p> <p>butírico</p> <p>3-hidroxi-butírico</p> <p>isobutírico</p> <p>caproico</p> <p>cáprico</p>	<p>crotónico</p> <p>fórmico</p> <p>fumárico</p> <p>glutárico</p> <p>glioxálico</p> <p>hexanoico</p> <p>láctico</p> <p>maléico</p> <p>palmitico (sal de sodio)</p> <p>propiónico</p> <p>3-hidroxi-propiónico</p> <p>sorbico</p> <p>esteárico (sal de sodio)</p> <p>succínico</p> <p>valérico</p> <p>Aldehídos</p> <p>acetaldehído</p> <p>butiraldehído</p> <p>crotonaldehído</p> <p>formaldehído</p> <p>propionaldehído</p> <p>Alcoholes</p> <p>isobutanol</p> <p>n-butanol</p> <p>2,3-butanediol</p> <p>3-metilbutanol</p> <p>dielilenglicol</p> <p>polielilenglicol</p> <p>etanol</p> <p>2-metoxietanol</p> <p>glicerol</p> <p>metanol</p> <p>octanol</p> <p>propanol</p> <p>2-propanol</p> <p>isopropanol</p> <p>1-amino-2-propanol</p> <p>Aminas</p> <p>Butilamina</p> <p>Trimetilamina</p> <p>Trietanolamina</p> <p>Cetonas</p> <p>Acetona</p> <p>metilacetona</p> <p>Esteres</p> <p>Etilacetato</p> <p>Etilacrilato</p> <p>metilacetato</p> <p>vinilacetato</p> <p>Etilacilato</p> <p>Metilacrilato</p>

está probablemente ligado a la comercialización muy reciente de esta tecnología. Contrariamente a lo que sucede en otros sectores industriales, para la química y la petroquímica, todos los tipos de reactores de alta carga no son intercambiables. Un ejemplo preciso corresponde al caso de los efluentes de la producción de ácido tereftálico. Mientras los reactores DSFF y los reactores híbridos son capaces de degradar el efluente completo después de neutralización y de alcanzar remociones de DQO superiores al 75% (tabla 2, reactores 16, 19, 24, 33), los reactores UASB necesitan una decantación primaria y no rebasan generalmente 55% de remoción de la DQO (Tabla 2, reactores 21 et 42) (Macarie *et al.*, 1992; Pereboom *et al.*, 1994; Shelley 1991). La diferencia de comportamiento proviene del hecho que esta agua contiene compuestos aromáticos fácilmente (ácido benzoico) y difícilmente biodegradables (ácidos tereftálico y p-tolúico) así como ácido acético, y que la degradación de los ácidos tereftálicos y p-tolúicos es inhibida en presencia de los ácidos benzoicos y acéticos (Kleerebezem *et al.* 1996, Macarie & Guyot, 1992). La degradación de todos los compuestos orgánicos en un solo reactor necesita entonces la separación en el espacio de dos poblaciones bacterianas distintas. La primera población tiene el papel de eliminar los ácidos benzoicos y acéticos y por lo tanto de detoxificar el medio para la segunda población especializada en la degradación de los ácidos tereftálicos y p-tolúicos. Tal separación en el espacio es posible solamente cuando la biomasa se reparte sobre toda la altura del digestor. Esto corresponde perfectamente al caso de los reactores de tipo DSFF dado la disposición del soporte disponible para la fijación de la biomasa pero también a los reactores híbridos en los cuales la biomasa es separada físicamente entre una cama de lodo a la parte inferior del reactor y una película bacteriana sobre soporte a la parte superior. Esta ventaja no existe en los reactores UASB convencionales. Otro ejemplo de la importancia del tipo de reactor, corresponde a los efluentes que contienen formaldehído. Como lo discutimos antes, el formaldehído es altamente tóxico, sin embargo es biodegradable abajo de una cierta concentración. Una simple dilución del agua puede entonces eliminar la toxicidad y evitar un pretratamiento químico costoso. La dilución con agua de río siendo prohibida, una dilución en circuito cerrado con el agua saliendo del digestor se puede considerar. El nivel de dilución necesario requiere sin embargo una tasa de

recirculación muy alta que causaría velocidades ascensionales que solo los reactores de lecho fluidificado pueden soportar. Este esquema corresponde a la solución empleada para los efluentes de la compañía Caldic Europoort en Holanda, la cual fabrica fibra de vidrio (Tabla 2, reactor 32). Ha sido también empleado exitosamente al nivel del laboratorio para el tratamiento de los efluentes de la producción de dimetiltereftáto (Frankin *et al.*, 1994a).

Conclusiones

Aunque la digestión anaerobia se aplica actualmente por lo menos a nivel de 42 empresas químicas y petroquímicas, su desarrollo en este sector industrial queda por el momento limitado particularmente en America Latina donde un solo reactor fue construido (Asia: 23, USA: 9, Europa: 8, Africa: 1). Sin embargo su capacidad de crecimiento es alta. Una expansión similar a la que se observó para el ácido tereftálico, es factible para todas las aguas residuales que son actualmente tratadas por esta vía a escala industrial (Tabla 2), pero también, para todas las aguas que contienen las moléculas reportadas en la tabla 4. La baja tasa de crecimiento de la digestión anaerobia en este sector industrial hasta ahora parece ser el resultado de una falta de promoción adecuada. Es sorprendente por ejemplo, que mientras un reactor esté en operación desde 1986 para tratar los efluentes de la producción de fenol, ningún otro haya sido construido después. El éxito de un proyecto en este sector deberá ser el resultado de un estudio profundo. Entre otras cosas será necesario probar varios reactores en paralelo.

Agradecimientos

Agradecemos Lennart Huss (Purac), Leo Habets (Paques), Robert Landine (AD¹), Victor Flores (Biothane-Tecnología Intercontinental), Jean-Jacques Disetti (Proserpol), D. Marchand (Degrémont), Jeffrey Bryant (Badger), Hakuri Ikemoto (Shinko Pantec), J. H. F. Pereboom (Grontmij) por mandarnos la lista de referencias de sus empresas respectivas, Robbert Kleerebezem por mandar su artículo antes de publicación y Graciela Famá por corregir el manuscrito. Este artículo fue presentado durante "les Journées Industrielles sur la Digestion anaerobie" en Narbonne, Francia en Junio de 1996 y esta publicado en México en el libro "Biodegradación de Compuestos Organicos Industriales".

Referencias

- Anonyme. (1996). Anaerobes tackle industrial effluent. *Water Quality International*, January/February, p. 34.
- Bekker de, P., Jans, T. and Piscaer, P. (1983). Anaerobic treatment of formaldehyde containing waste water. In: *Proc. of the European Symposium AWWT*, 23-25 november 1983, Noordwijkerhout (W. J. van den Brink ed.), TNO Corporate Communication Department, The Hague, the Netherlands. pp. 449-463.
- Blum D. J. W. and Speece R. E. (1991). A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations. *Res. J. WPCF*, 63, 198-207.
- Borghans A. J. M. L. and van Driel A. (1988). Application of the biothane® UASB reactor to a chemical waste water, containing phenol and formaldehyde. In: *Poster-Papers of the 5th Int. Symp. on Anaerobic Digestion, Bologna, Italy*, Tilche, A. and Rozzi, A. (eds.), Monduzzi Editore, Bologna. pp. 627-630.
- Borzacconi L., Lopez I. and Viñas M. (1995). Application of anaerobic digestion to the treatment of agroindustrial effluents in Latin America. *Wat. Sci. Tech.* 32 (12), 105-111.
- Brookes P. R. and Livingston A. G. (1994). Biotreatment of a point-source industrial wastewater arising in 3,4-dichloroaniline manufacture using an extractive membrane bioreactor. *Biotechnol. Prog.* 10, 65-75.
- Chou W. L., Speece R. E. and Siddiqi R. H. (1978). Acclimation and degradation of petrochemical wastewater components by methane fermentation. *Biotech. Bioeng. Symp.*, 8, 391-414.
- Dangcong P., Xingwen Z., Qiting J., Liangkui X. and De Z. (1994). Effects of seed sludge on the performance of UASB reactors for treatment of toxic wastewater. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 60, 171-176.
- Dohányos M, Zábrowska J. and Grau P. (1988). Anaerobic breakdown of acrylic acid. In: *Proc. 5th Int. Symp. on Anaerobic Digestion*. Hall E. R. and Hobson P. N. (eds.), Pergamon Press, New York, pp. 287-294.
- Ely, S. R. and Olsen, G. P. (1989). Process for treatment of wastewater. *US Patent*. 4,826,600 (assigned to Amoco Co). 10 pages.
- Frankin R. J., Koevoets W. A. A., Versprille A. I. (1994a). Application of the biobed® system for formaldehyde containing dimethylterephthalate (=DMT) waste water. In: *Poster Papers, 7th Int. Symp. Anaerobic Digestion*, 23-27, January 1994, Cape Town, South Africa, pp. 244-247.
- Frankin R. J., van Gils W. M. A. and Wermeling, R. J. P. (1994b). Full scale anaerobic treatment of Shell wastewater containing benzoate with the Biothane® UASB process. In: *Poster-Papers of the 7th Int. Symp. on Anaerobic Digestion*. 23-27 January 1994, Cape Town, South Africa. pp. 248-251.
- Gardner D. A., Suidan M. T. and Kobayashi, A. (1988). Role of GAC activity and particle size during the fluidized-bed anaerobic treatment of refinery sour water stripper bottoms. *J. WPCF*, 60, 505-513.
- Goedertz J. G., Weber S. and Ying W. (1990). Startup and operation of an activated carbon (AnBAC) process for treatment of a high strength multicomponent inhibitory wastewater. *Environ. Progress*, 9, 110-117.
- Harvey L. M. and Rubiano J. C. (1983). The anaerobic approach: a better answer. *Ind. Waste*, 29, 22-25.
- Henry M. and Varaldo C. (1988). Anaerobic digestion treatment of chemical industry waste-waters at the Cuise-Lamotte (Oise) plant of Société française Hoechst. In: *Proc. 5th Int. Symp. on Anaerobic Digestion*. Hall E. R. and Hobson P. N. (eds.), Pergamon Press, New York, pp. 479-486.
- Hovious J., Conway R. and Ganze C. (1973). Anaerobic lagoon pretreatment of petrochemical wastes. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 45, 71-84.

- Kleerebezem R., Mortier J., Hulshoff Pol L. W. and Lettinga G. (1996). Anaerobic pre-treatment of petrochemical effluents: terephthalic acid wastewater. In: *Proc. of 2nd Specialized Conf. on Pretreatment of Industrial Wastewaters*. October 16-18 1996, Athens, Greece. In press.
- Koyama O., Kamagata Y. and Nakamura K. (1994). Degradation of chlorinated aromatics by Fenton oxidation and methanogenic digester sludge. *Wat. Res.* 28, 895-899.
- Macarie H. (1992) Traitement anaérobie des effluents d'une usine pétrochimique produisant un composé aromatique, l'acide téréphtalique (acide benzène-1,4 dicarboxylique). Thèse doctorale, Université de Provence, France.
- Macarie H. and Guyot J. P. (1992). Inhibition of the methanogenic fermentation of *p*-toluic acid (4-methylbenzoic acid) by acetate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38, 398-402.
- Macarie H., Noyola A. and Guyot J. P. (1992). Anaerobic treatment of a petrochemical wastewater from a terephthalic acid plant. *Wat. Sci. Tech.* 25 (7), 223-235.
- Macarie H., Noyola A., Guyot J. P. and Monroy O. (1995). Anaerobic treatment of petrochemical wastes: the case of terephthalic acid wastewater. In: *Proc. 2nd Int. Minisymposium on removal of contaminants from water and soil*. Ilangovan K. and Dúran de Bazúa C. (eds.), Instituto de Ingeniería, UNAM, november 17 1995, pp. 35-51.
- Marx F. T. I. (1994). Mossgas reaction water treatment plant. In: *Poster-Papers of the 7th Int. Symp. on Anaerobic Digestion*. 23-27 January 1994, Cape Town, South Africa. pp. 279-282.
- Nemer R., Zaloum R., Gehr R. and Guiot S. R. (1994). Evaluation of available techniques for assessing anaerobic treatability of chemical effluents. In: *Proc. 17eme Symp. Int. sur le traitement des eaux usées*. Montréal, 15-17 novembre 1994, Collection Environnement, Université de Montréal, Vol. 2, pp. 32-45.
- Pereboom J. H. F., De Man G. and Su I. T. 1994. Start-up of full scale UASB reactor for the treatment of terephthalic acid wastewater. In: *Poster Papers, 7th Int. Symp. Anaerobic Digestion*, 23-27, January 1994, Cape Town, South Africa, pp. 307-312.
- Pulgarin C. Adler N., Péringer P. and Comninellis C. (1994). Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Wat. Res.* 28, 887-893.
- Roy M. A. et Durand M. B. (1994) La méthanisation à la société française Hoechst. In: *Journées techniques méthanisation des effluents industriels et valorisation énergétique, 10 ans d'expériences*. 11 octobre 1994, Compiègne, ATEE, 7 pages.
- Shelley S. (1991). The company's innovative biodegradation technique-using anaerobic bacteria to degrade chemical waste-wins the 1991 Kirkpatrick chemical engineering achievement award. *Chem. Eng.* 98 (12), 90-93.
- Sutton P. M. and Mishra P. N. (1991). Biological fluidized beds for water and wastewater treatment: a state of the art review. *Wat. Environ. Technol.* 3, 52-56.
- Szewzyk U. and Schink B. (1989). Methanogenic degradation of hydroquinone in an anaerobic fixed-bed reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32, 346-349.
- Todini O. and Hulshoff Pol L. (1992). Anaerobic degradation of benzaldehyde in methanogenic granular sludge: the influence of additional substrates. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38, 417-420.
- Vanduffel J. (1993). Anaerobe behandeling van organische zuren. *Proc. Symp. on Pretreatment of Petrochemical Effluent*, Breda, The Netherlands.

Wang Y. T. (1990). Methanogenic degradation of ozonation products of biorefractory or toxic aromatic compounds. *Wat. Res.* 24, 185-190.

Wirtz R. A. and Dague R. R. (1993). Anaerobic treatment of a waste furfural production wastewater. *Waste Management*, 13, 309-315.

Yi. Q., Yibo W. and Huiming Z. (1994). Efficacy of pretreatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater. *Wat. Res.* 28, 701-707.

Young J. C. and Young H. W. (1991). Full scale treatment of chemical process wastes using anaerobic filters. *Research J. WPCF*, 63, 153-159.

Young J. C. 1991. Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters. *Wat. Sci. Tech.* 24 (8): 133-155.