

TÍTULO DE PATENTE No. 361446

Titular(es): INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Domicilio: Edificio de la Dirección General, Av. Luis Enrique Erro S/N, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Colonia Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, 07738, Distrito Federal, MÉXICO

Denominación: PROCESO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES CON ALTOS CONTENIDOS DE SULFATOS Y COMPUESTOS ORGANOCORADOS.

Clasificación: **CIP:** C02F3/32; C02F3/28; C02F3/34
CPC: C02F3/325; C02F3/28; C02F3/341

Inventor(es): CLAUDIO GARIBAY ORIJEL; CLAUDIA GUERRERO BARAJAS; SELENE MONTSERRAT GARCÍA SOLARES

SOLICITUD

Número:	Fecha de Presentación:	Hora:
MX/a/2012/007623	28 de Junio de 2012	11:47

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 28 de junio de 2032

Fecha de Expedición: 17 de octubre de 2018

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6º fracciones III y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/08/1994, 25/10/1996, 26/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/01/2006, 06/05/2009, 06/01/2010, 18/06/2010, 28/06/2010, 27/01/2012, 09/04/2012, 01/06/2016 y 13/03/2018); artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).

El presente oficio se signa con firma electrónica avanzada (FIEL), con fundamento en los artículos 7 BIS 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; 3o de su Reglamento, y 1 fracción III, 2 fracción V, 26 BIS y 26 TER del Acuerdo por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican.

LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES NAHANNY CANAL REYES



Cadena Original:

NAHANNY MARISOL CANAL REYES|00001000000403252793|Servicio de Administración Tributaria|1695|MX/2019/14156|MX/a/2012/007623|Título de patente normal|1223|GAGV|Pág(s) 1|6fHhjqZK3bCO+av6XsjF5FRSSfI=

Sello Digital:

aZ/xlC1vxDV3CU030trHUxwkd6jTDQ/ZfAIN4wpIB/33wlzgjXY0bgz8ceJ3i+yKmt8KgR4xf9uh6t6CTtYgAy+Ff FAOCNQdBo02J96+hN9E+N2P6el0Hrt/iGydBap+K0vrc9JRuQC1EHs9lStHsiQ5r/lpl5Z176iNrfWD3gnowF2RXug MQKf4kKkK0Fn9S5i2Q0Omrm2G90l/+vilWybsk0a7tqxoQ6un/hKiFJleRwgKvK2drktTK0Zzo/zCZ5UISOUUnpC8U jDGWA3t3bDsrD3syXLdndkpb6vtw1zD0UhnGTnyMsB/14mRS2KEMKI24K0nnTqhiSrNjTXkg==



**PROCESO PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES CON
ALTOS CONTENIDOS DE SULFATOS Y COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS**

Campo de la Invención

5

La presente invención se ubica en el campo de los
tratamientos para aguas residuales que contienen
contaminantes orgánicos tóxicos. Específicamente, la presente
invención se refiere a un proceso de tratamiento anaerobio de
10 aguas residuales con altos contenidos de sulfatos y
compuestos organoclorados utilizando sedimento marino como
fuente de microorganismos.

Antecedentes de la Invención

15

Actualmente existe una gran variedad de industrias que
generan compuestos que son persistentes a la biodegradación y
por lo tanto persisten en el medio ambiente. En especial las
industrias procesadora de papel, productora de alcohol, en la
20 producción de ácidos grasos, productoras de azúcares que
generan aguas residuales que contiene altas concentraciones
de sulfato (SO_4^{-2}) de 50 a 59000 mg/L , y materia orgánica con
concentraciones de 1 a 95 g/L; (Colleran et al.,1995). Este
tipo de efluente puede ser tóxico para diversos
25 microorganismos y son una fuente potencial de contaminación
para los cuerpos de agua superficial y subterránea.

En el caso de las urbes altamente pobladas, se conjuntan una serie de actividades antropogénicas como son el transporte, la industria y los servicios; la demanda para satisfacer estas necesidades, ha ocasionado un aumento en la quema de combustibles y, a su vez, un incremento en las emisiones contaminantes. Uno de los grupos de contaminación generados por las actividades antropogénicas son los COV como el TCE.

El TCE es una sustancia conocida también como tricloroetileno, tricleno y vitran, a temperatura ambiente, es un líquido no inflamable, incoloro, con un olor dulce y con un sabor entre dulce y ardiente; se usa principalmente como solvente para limpiar la grasa de los metales, en los líquidos correctores blancos de documentos, los removedores de pintura, los adhesivos y los quitamanchas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). La mayoría de las personas puede empezar a percibir el olor del tricloroetileno en el aire cuando se encuentra a concentraciones de 100 partes por un millón de partes de aire (ppm). La principal fuente de tricloroetileno en el medio ambiente proviene de la evaporación que se da en las fábricas que lo utilizan para remover grasa de los metales, pero puede permanecer en el suelo y el agua subterránea (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). En el cuerpo, el tricloroetileno se puede descomponer en ácido dicloroacético (DCA), ácido tricloroacético (TCA), hidrato de cloral y 2-cloroacetaldehído. Se ha demostrado que estos productos son tóxicos en los animales y probablemente lo son también para los seres humanos. El tricloroetileno se encuentra en algunos alimentos y se presume que proviene de la contaminación del agua utilizada para procesar los alimentos o del equipo que

se utiliza para producirlos, el cual ha sido limpiado con productos que contienen tricloroetileno. Para el TCE el límite máximo permisible de concentración en cuerpos de agua es 70 µg/L y aporta un 4% del total de las emisiones anuales de contaminación (SEMARNAT 2006). Por otro lado, este contaminante clorado se ha encontrado en por lo menos 852 de los 1,430 sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2000).

10 Debido a esta problemática se han generado procesos biológicos de sulfato reducción (SR) para tratar estos efluentes, generalmente se realizan en reactores anaerobios de lecho de lodo granular de flujo ascendente (UASB por sus siglas en inglés Upflow Anaerobic Sludge Blanket) (Lettinga et al., 1980, Collieran et al., 1995, Lens et al., 2002, Tang et al., 2009). Los procesos anaerobios pueden ser extremadamente eficientes debido a su bajo consumo de energía y producción de lodos comparados con los procesos aerobios (Yoda et al., 1987). La aplicación de la digestión anaerobia a efluentes ricos en SO_4^{-2} promueve la proliferación de bacterias sulfato reductoras (BSR) con microorganismos metanogénicos que generan una competencia entre ambos grupos de microorganismos por el sustrato disponible, especialmente por los compuestos más comunes como el acetato y los ácidos grasos volátiles de cadena corta (Lens et al., 2002, Wang et al., 2008). El resultado de esta competencia determina los productos finales de ambos procesos que puede ser sulfuro de hidrógeno (H_2S), metano (CH_4) o ambos. En los casos extremos en que predomine una de las dos poblaciones se tendrá un

ambiente totalmente metanogénico o sulfato reductor (Omili et al., 1997).

Así las cosas, tenemos que el crecimiento económico se ha basado en el uso intensivo de materias primas y energía. Bajo este contexto recursos abundantes como el agua, son utilizados indiscriminadamente ya sea como insumos o como receptores de desechos.

Como ejemplo se encuentran las corrientes de agua residual de tipo industrial en las que existe una gran variedad de compuestos que afectan el proceso de potabilización de dichas corrientes; algunos de estos compuestos son: orgánicos como los alcoholes (etanol y metanol) y ácidos grasos volátiles, así como diversos tipos de iones como el sulfato (2- 54 g/L) (Colleran et al., 1994) y compuestos clorados tales como el percloroetileno (PCE) y tricloroetileno (TCE), estos últimos se han encontrado con frecuencia en agua subterránea como resultado de malas prácticas de disposición final, provocando daños a la salud y al medio ambiente.

Bajo condiciones anaerobias, el PCE puede ser susceptible de reducción mediada por microorganismos anaerobios dando como resultado el TCE, el cual puede permanecer largo tiempo en los acuíferos. De este modo, el TCE puede encontrarse en los acuíferos como resultado de la descomposición anaerobia natural de PCE además de su presencia como contaminante original. Evidencias de la atenuación natural de ambos compuestos en el medio ambiente y de la conversión gradual de PCE a TCE bajo condiciones anaerobias han sido ampliamente documentadas (Field y Sierra-Alvarez, 2004).

En México existe un proyecto de Norma Oficial Mexicana (SEMARNAT, 2007) que regula la presencia de compuestos clorados (TCE) en el ambiente, de esta forma, es necesario encontrar una vía de degradación del TCE que se encuentra en
5 dichas corrientes utilizando tecnologías viables que promuevan la degradación de los metabolitos secundarios como el cloruro de vinilo (compuestos más tóxico que el TCE) y dicloroetenos.

Una alternativa para la remoción de los compuestos antes
10 mencionados es la aplicación de un reactor biológico de tipo UASB, ya que en este tipo de reactor no existe la compactación de inóculo, posee una mayor área superficial para la formación de biopelícula debido a que el inóculo se encuentra fluidizado, y puede desarrollarse una alta
15 capacidad para reducir el sulfato y la materia orgánica que comúnmente se encuentran en las corrientes de agua residual de tipo industrial.

El reactor UASB puede emplear diversos tipos de inóculos que sean capaces de llevar a cabo la degradación de TCE y al
20 mismo tiempo la sulfato-reducción, estos microorganismos sulfato-reductores se encuentran en la naturaleza. Una opción para obtener enriquecimientos de estos es el sedimento marino proveniente de una ventila hidrotermal donde la diversidad microbiana es potencialmente alta.

25

Sumario de la Invención

Por lo tanto el objetivo principal de la presente invención es brindar un proceso para la reducción de altas

concentraciones de sulfato y degradación de compuestos organoclorados, específicamente tricloroetileno (TCE) a eteno usando como inóculo un sedimento marino de ventilas hidrotermales mediante un reactor en condiciones sulfato reductoras, para implementarse en un tren de tratamiento para un efluente que contenga compuestos clorados, específicamente, TCE.

Así mismo, otro objetivo de la invención es brindar un proceso para la reducción de altas concentraciones de sulfato y degradación de compuestos organoclorados, específicamente tricloroetileno (TCE), que permita reducir el tiempo de degradación de TCE y brinde una muy alta eficiencia de remoción de estos compuestos contaminantes.

Un objetivo más de la invención es brindar un proceso para la reducción de altas concentraciones de sulfato y degradación de compuestos organoclorados, específicamente tricloroetileno (TCE), en donde se puedan utilizar diferentes fuentes de carbono tales como lactato y una mezcla de ácidos grasos volátiles.

Breve Descripción de las Figuras de la Invención

La Figura 1 muestra al reactor que se utiliza en el proceso de tratamiento de agua contaminada con TCE y sulfato según la presente invención.

La Figura 2 se refiere a una gráfica de la concentración de sulfato tanto en el afluente como en el efluente del reactor con respecto al tiempo.

La Figura 3 se refiere a una gráfica de las concentraciones de sulfato en el afluente del reactor así como de sulfuro en el efluente del reactor con respecto al tiempo de operación del reactor.

La Figura 4 se refiere a una gráfica de los valores de pH en el afluente y en el efluente del reactor durante el periodo de operación del reactor.

Descripción Detallada de la Invención

La presente invención se refiere a un proceso para la degradación de sulfatos y compuestos organoclorados contenidos en aguas residuales. Dicha degradación se lleva a cabo utilizando como inóculo sedimentos marinos de ventilas hidrotermales y como sustrato ácidos grasos volátiles (AGV's o lactato). El proceso consiste en las siguientes etapas:

A. Recolección del inóculo. Recolectar sedimentos

marinos de una ventila hidrotermal a fin de que sirvan como el inóculo que se utiliza en el proceso según la presente invención. El sedimento inicialmente presenta un pH de
5 alrededor de 8.82 y contiene aproximadamente 0.0162 g SSV/g sedimento húmedo, por lo que es necesario acondicionarlo según los requerimientos del proceso.

B. Inoculación del reactor. Se inocula el reactor con entre 25% y 30% (v/v) del sedimento marino húmedo cuya
10 concentración equivalente en g SSV/L debe corresponder a entre 5-10 g/L; 20% medio mineral cuya composición es, en concentración de g/L, la siguiente:

- 0.02 de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 0.04 de extracto de levadura;
- 15 0.2 de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- 0.56 de NH_4Cl ;
- 1.20 de K_2HPO_4 ;
- 1.60 de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2.0 de CH_3COONa ; y
- 20 2.0 de NaCl ;

- 10 % (v/v) de solución amortiguadora de fosfatos; 10 % (v/v) de solución de vitaminas cuya composición es, en concentración de g/L:
- 25 20 de biotina;
- 20 de ácido fólico;
- 50 de ácido pantotenoico,
- 50 de nicotinamida;
- 50 de ácido aminobenzoico;

50 de tiamina;

50 de ácido lipoico; y

100 de piridoxina;

- 5 5 % (v/v) de una solución de metales traza cuya composición es, en concentración de mg/L

25.2 de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

50 de H_3BO_3 ;

- 10 50 de $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

106 de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

157 de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

175 de $\text{AlK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;

200 de resarzurina;

- 15 680 de $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

1000 de EDTA;

2800 de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; y

3392.56 de $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$;

- 20 y una mezcla de ácidos grasos volátiles AGV's o lactato a una concentración final de 1.5 g/L como DQO en una proporción 1:1:1 (acetato:propionato:butirato) o 1.5 g/L como lactato. Esta mezcla se prepara en una solución concentrada de la cual se toma el volumen correspondiente para que al añadirla al
- 25 medio líquido del reactor se mantenga la concentración deseada y se alimenta al reactor justo después de ser preparada para evitar su posible contaminación. Se usa agua corriente para completar el volumen de operación del reactor hasta el separador de fases gas/líquido.

C. Incubación del inóculo. Dejar incubar durante un periodo de 3-4 semanas para enriquecerlo en microorganismos activos en la reducción de sulfato. Durante estas semanas cada tercer día se determinan concentraciones de DQO, sulfato y sulfuro. También se registra el pH así como el volumen de gas generado como sulfuro (H₂S) en el reactor para conocer la eficiencia en la remoción del sulfato. Cuando el sulfato se reduce en un 80% o más y la actividad sulfato reductora específica (mg DQO-H₂S/g SSV día) registra una variación en no más del 10% el inóculo está listo para operar en régimen continuo el reactor.

D. Operación del reactor. El reactor se opera bajo diferentes condiciones divididas en periodos según se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Periodos de operación del reactor

Periodo	Días de operación	Condiciones de operación
I	0-30	Periodo de Adaptación. Operación en lote, concentración de sustrato 10% (en porcentaje respecto al total de los componentes que se adicionan al reactor manteniendo la concentración de 1.5 g/L como DQO) Alimentación de metales traza, sustrato y vitaminas cada 3 días con recirculación. Concentración de sustrato 10%. Alimentación de sulfato a una concentración final de 7 g/L cada 3 días.

II	31-60	Periodo de Sulfato Reducción Continua. Alimentación de sulfato a 0.5 g/L*h (7 g/L*día) y de sustrato de 1.5 g/L*día. Cinética de reducción de SO_4^{-2} y consumo de sustrato. Determinación diaria de la actividad sulfato reductora específica.
III	61-91	Periodo de Biodegradación de TCE y Reducción de Sulfato en forma continua. Adición de agua contaminada con sulfatos (0.5 g/L*h (7 g/L*día)). Adición de sustrato a 1.5 g/L*día Y agua contaminada con TCE (300µM * día), a un TRH (tiempo de retención hidráulica) de 24 horas. Determinación diaria de la actividad sulfato reductora específica.
IV	92-130	Periodo de Recuperación continua. Cinética de reducción de SO_4^{-2} y consumo de sustrato. Alimentación de sulfato a 0.5 g/L*h (7 g/L*día) y de sustrato de 1.5 g/L*día.

Nota: Después del día 130 se vuelve a comenzar la secuencia de operación con lo descrito en el periodo de operación II del reactor para una recuperación completa de la actividad sulfato reductora del inóculo. Posteriormente, se continúa con periodos III y IV para recomenzar la secuencia de operación de nuevo en el periodo II.

Se utilizó el reactor según la Figura 1. Tal como se describe se trata de un reactor UASB sulfidogénico. (1) recipiente de alimentación, (2) bomba peristáltica, (3) lecho de sedimentos (4) bomba para la recirculación, (5) medio líquido en el reactor, (6) campana de separación gas/líquido, (7) efluente (8) salida del gas y (9) columna de desplazamiento del gas.

En el recipiente de alimentación (1) se vierte la mezcla que contiene el medio basal, metales traza, nutrientes y vitaminas para los microorganismos así como el sustrato (ácidos grasos volátiles o lactato) y sulfato. La mezcla se suministra al reactor por la parte inferior del reactor mediante una bomba peristáltica (2) con el fin de distribuirla en el lecho de sedimentos en los cuales se encuentran los microorganismos activos (3). La recirculación del reactor se lleva a cabo usando la bomba señalada en el punto (4). El seno del líquido del reactor se marca con el número (5). En (5) está la mezcla del medio basal, nutrientes, metales traza, sulfato y TCE que está en contacto con los microorganismos y se llevan a cabo las reacciones de reducción de sulfato y biodegradación de TCE. De modo de separar las fases gas y líquido del reactor se tiene la campana de separación señalada en (6). El efluente del reactor se localiza en el punto (7) y en (8) se localiza la salida del gas, cuyo volumen se registra en el punto (9).

Se operó a una temperatura mesofílica de $34^{\circ}\text{C} \pm 1.7$. Para mantener fluidizado el lecho de sedimento marino se utilizó una bomba Masterflex L/S®, y para las conexiones se utilizó manguera viton Masterflex L/S®.

E. Reducción de sulfatos y biodegradación de TCE

contenido en aguas residuales. El proceso en donde se logra la reducción de los sulfatos y la biodegradación de TCE presentes en el agua residual es el siguiente: Se añade 25-
5 30% (v/v) de sedimento marino húmedo, 20% (v/v) de medio mineral, 10 % (v/v) de solución de vitaminas y 5 % (v/v) de solución de metales traza, 10% (v/v) de solución amortiguadora de fosfatos y hasta 7000 mg/L de sulfato (SO_4^{-2}) contenidos en el agua contaminada y mezclándolos con agua
10 corriente para completar el volumen del reactor y respetando las concentraciones especificadas en la sección de Inoculación del Reactor. El pH final fue de 7 y se incubaron a una temperatura de $19.8 (\pm 3.2)^\circ\text{C}$. Aunque no es indispensable, se elimina el oxígeno que pudiera estar
15 presente en el reactor inundado utilizando una mezcla gaseosa de N_2/CO_2 (80:20), posteriormente, se determina la concentración de sulfato y sulfuro presente para obtener los balances en las especies azufradas a partir de las concentraciones iniciales de dichos compuestos en el reactor.

20 Después de lograr la incubación, se adiciona el agua residual contaminada con TCE a la fase líquida. Posteriormente se toma una muestra de la fase gaseosa de cada tercer día y se analizaron los siguientes compuestos: TCE, *cis*- 1,2- dicloroetileno (*cis*-1,2-DCE), *trans*-1,2-
25 dicloroetileno (*trans*-1,2-DCE), cloruro de vinilo (CV) y eteno.

La degradación de TCE y la presencia de intermediarios se analizó en el espacio gaseoso, por cromatografía de gases de ionización a la flama (FID) utilizando un Cromatógrafo Perkin

Elmer. La rampa de temperaturas para la separación de los disolventes fue la siguiente: 40°C durante 2 min, posteriormente se incrementó la temperatura 5°C/min hasta 100°C y finalmente la temperatura subió 20°C/min hasta 200°C, esta última temperatura se mantuvo durante 3 min. Los tiempos de retención fueron (en minutos): 15.4, 11.8, 9.5, 5 y 3.72 para TCE, c-DCE, t-DCE, CV y eteno respectivamente.

Se realizaron análisis al afluente y efluente del reactor los cuales consistieron en: concentración de sulfato, concentración de sulfuro, DQO total, temperatura, volumen de gas y pH. En el espacio gaseoso se determinó la concentración de TCE y presencia de metabolitos secundarios durante la biodegradación de TCE. La concentración de H₂S en el gas se determinó asumiendo el equilibrio entre gas y líquido utilizando la ecuación: $[H_2S]_{gas} = [H_2S] \cdot H \cdot F$ donde H es la constante de Henry (adimensional) a temperatura mesofílica 0.4772 y, F es el volumen de espacio gaseoso/volumen de líquido (adimensional).

Los resultados de la biodegradación de TCE en el reactor a un TRH de 24 horas usando una mezcla de AGV's como donador de electrones se presentan en la Tabla 2:

Tabla 2. Resultados de la reducción de sulfato y biodegradación del TCE en el reactor UASB sulfidogénico (correspondientes al periodo de operación III).

Parámetros	Valor
pH en el efluente	7.33 (±0.37)



Temperatura (°C)	19.8 (±3.2)
Concentración de sustrato en el efluente (mg DQO/L)	840
Concentración Final de TCE (µM)	50 (±10)
Concentración de Cloruro de Vinilo (CV) (µM)	3 (±0.005)
Concentración de Eteno (µM)	220 (±20)
Degradación de TCE (%)	84
Consumo de sustrato (%)	98
Producción de gas (L/día)	5.3 (± 2.2)
SO ₄ ⁻² reducido (%)	98
Conversión de SO ₄ ⁻² a H ₂ S (%)	90
Actividad sulfato reductora (mg DQO-H ₂ S/g SSV*día)	704 (± 90)

Como se muestra en la Tabla 2, el TCE se degradó en un 84% obteniéndose como intermediario el cloruro de vinilo (CV) a una baja concentración (3 µM) y el eteno (220 µM) como producto final.

La Figura 2 muestra la concentración de sulfato en el
afluente y en el efluente del reactor durante 30 días de
operación del reactor (30 días tomados dentro del período de
operación III). En dicha figura se puede ver que las
5 concentraciones de salida del sulfato en el reactor
(efluente) corresponden a un porcentaje promedio de 98% de
eliminación de sulfato proveniente del afluente.

Las concentraciones de sulfato y de sulfuro (H_2S) con
respecto al tiempo de operación del reactor se muestran en la
10 Figura 3 (30 días tomados dentro del período de operación
III). El porcentaje del SO_4^{-2} convertido a H_2S varía de un 60
a poco más de 90% y corresponde a concentraciones de H_2S
entre 6000 a 8400 mg/L tal como se muestra en la Figura 3. La
producción de H_2S en el reactor utilizado en el proceso según
15 la presente invención se analizó a partir de la concentración
de H_2S en la fase líquida y se estimó en el gas tomando en
cuenta los cambios de pH, por lo que en todos los casos en el
transcurso de la operación del reactor (durante los cuatro
periodos), H_2S significa H_2S total = concentración de H_2S en
20 el líquido + concentración de H_2S en el gas. Los valores de
pH en el reactor durante el periodo mostrado en las Figuras 2
y 3 se muestran en la Figura 4. Como se señala en la Tabla 2,
el pH en el efluente del reactor está en un valor de
7.33(± 0.37). Es importante tomar en cuenta que los niveles de
25 H_2S en los reactores sulfidogénicos no deben ser muy altos
debido a la toxicidad que pueden ejercer sobre varios
microorganismos. Aunque controversial, se ha reportado que
las concentraciones tóxicas de H_2S disuelto para células en
suspensión están entre 150 y 550 mg/L. En el presente
30 reactor, las concentraciones de H_2S total llegaron a 8400

mg/L sin mostrar un efecto negativo sobre el desempeño del reactor en cuanto a la reducción de sulfato y la biodegradación de TCE se refiere. Es importante señalar que esta concentración incluye el H_2S en la fase gaseosa, el cual es evacuado del reactor propuesto en la presente invención y que es operado en forma continua.

Una vez concluido el período de operación III en el reactor la actividad sulfidogénica específica obtenida en el periodo de recuperación del reactor (periodo IV) empezó en 571 mg DQO- H_2S /g SSV*día y llegó a establecerse de nuevo en 785.8 (± 100) mg DQO- H_2S /g SSV*día al cabo de 2 semanas para después alcanzar un valor de 700 (± 100) mg DQO- H_2S /g SSV*día durante el resto del periodo. La disminución observada en la actividad sulfidogénica específica se debe principalmente a la reducción de biomasa que ocurre después de que el inóculo está en contacto con el TCE, es por esto que se necesita un tiempo de recuperación en el reactor antes de volverlo a alimentar con dicho contaminante (ver periodos de operación en Tabla 2).

Los resultados obtenidos en cuanto a la reducción de sulfato se refiere en el presente reactor pueden ser comparados con los reportados para otros reactores, tal y como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3.. Comparación de las condiciones de operación y reducción de sulfato en varios tipos de reactores.

Referencia	Tipo de Inoculo	Reactor	Fuente de carbono y energía	T (°C)	pH	Concentración inicial de SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Porcentaje de SO ₄ ²⁻ reducido (%)	Concentración de H ₂ S (mg/L)	TRH (h)
5 Dries <i>et al.</i> , 1998	Lodo granular sulfidogénico	UASB/EGSB	Acetato	33-37	7.5-8.2	7000	80-90	600	1.9-2.5
Sipma <i>et al.</i> , 1999	Lodo sulfidogénico (mesofílico) y metanogénico (termofílico)	UASB	Sacarosa/ propionato/ butirato	55	5.8-6.1	14500	95	400	3.7
Noon <i>et al.</i> , 2002	Planta de tratamiento de agua residual	CSRT	Acetato/ peptona	35	8	1000-10000	65	-----	48 y 90
Kaksonen <i>et al.</i> , 2003	Lodo metanogénico de una mina	UASB	Lactato	35	2-5.6	1000-2200	68	-----	16
10 Esposito <i>et al.</i> , 2003	Lodo granular anaerobio metanogénico-sulfidogénico	gas-lift reactor	H ₂ /CO ₂	30	7	440-7400	99	200-900	4 y 12
Kaksonen <i>et al.</i> , 2004	Lodo metanogénico de una mina	FBR	etanol	35	6.9-7.3	2000-2500	55	-----	5.1
Alves <i>et al.</i> , 2005	Lodo anaerobio	UASB	Acético	29.5	7.7	10390	23	72.7	22
Lopes <i>et al.</i> , 2007	Lodo granular anaerobio	UASB	AGV's	55	5.95	451	65	200	10
15 Bayraktar <i>et al.</i> , 2009	Lodo anaerobio metanogénico	ABR	lactato	35	6.8-7.5	1000-2000	80	150-350	48
Archilha <i>et al.</i> , 2010	Células inmovilizadas de UASB Y Soporte polienno	Reactor de lecho	etanol	30	7.2	500-2500	84-98	<70	Estacionario
La presente invención	Sedimento marino	UASB	AGV's	19.8	7.3-8	7000	98	8400	Estacionario

20 ABR: reactor anaerobio con deflatores o compartimentos, CSTR: Reactor de tanque agitado, EGSB: Reactor de lecho expandido, FBR: Reactor de lecho fluidificado, UASB: Reactor de lecho de lodo granular de flujo ascendente, USSB: Reactor de flujo ascendente de lecho por etapas (Por sus siglas en inglés).

25 En dicha Tabla 3 se puede ver que el reactor según la presente invención se ha trabajado dentro de los intervalos de concentración de sulfato con los que se ha trabajado en otros sistemas obteniendo eficiencias de remoción de sulfato
30 de casi 100% a condiciones de temperatura ambiente y pH

neutros mientras que los reactores reportados han sido operados en temperaturas mesofílicas y termofílicas. En particular, la eficiencia de reducción de sulfato en el reactor de la presente invención se puede comparar con la obtenida con otros reactores tipo UASB inoculados con lodos granulares sulfidogénicos y metanogénicos /sulfidogénicos ofreciendo las siguientes ventajas: a) operar a temperatura ambiente, b) obtener más de 98% de conversión de sulfato a sulfuro a partir de cargas elevadas de sulfato (7g/L*día) c) no es necesario que el inóculo sea granular y sin embargo la comunidad microbiana es lo suficientemente robusta para reducir el sulfato y no presentar inhibición ante las altas concentraciones de H₂S, d) opera a un pH muy cercano a la neutralidad, e) opera en forma continua y f) las concentraciones de H₂S obtenidas permiten utilizar a este compuesto para precipitar metales si se hace pasar la corriente de gas por soluciones conteniendo sales de metales.

Los resultados obtenidos en cuanto a la biodegradación del TCE en el reactor de la presente invención se pueden comparar con los reportados en otros trabajos con reactores anaerobios como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Comparación de la degradación de compuestos clorados en varios tipos de reactores con el reactor de la presente invención.

Referencia	Tipo de Inóculo	Reactor	Fuente de carbono y energía	T (°C)	Compuesto clorado	*Concentración inicial del compuesto clorado (µM)	Porcentaje de degradación (%)	TRH(h)
5								
Sponza <i>et al.</i> , 2001	Lodo acidogénico y metanogénico	UASB	Glucosa	33	TCE	1218	90	60
Sponza <i>et al.</i> , 2003	Lodo acidogénico y metanogénico	UASB	Glucosa	35	PCE	976	90	60
Ohlen <i>et al.</i> , 2005	Células inmovilizadas	FBR	Metanol	---	Corriente de agua subterránea con CV, t-DCE, c-DCE, TCE.	15 (CV), 0.36 (t-DCE), 19 (c-DCE), 4 (TCE)	95 (CV), 0 (t-DCE), 29 (c-DCE), 5 (TCE)	12
10								
Sponza <i>et al.</i> , 2005	Lodo metanogénico	UASB	Melazas	45	Triclorotolueno	761	68	12
Sponza <i>et al.</i> , 2006	Lodo metanogénico	UASB	Glucosa	34	2,4 diclorofenol	0.6, 1.8 y 3	99, 97 y 95	30, 10 y 8
Majumder y Gupta, 2007	Microorganismos anaerobios metanogénicos	UASB		27	2-clorofenol	233	96	12
Bath <i>et al.</i> , 2008	Lodo anaerobio	UASB	Metanol	37	Hexaclorociclohexano	344	99	48
Majumder y Gupta, 2008	Microorganismos anaerobios metanogénicos	UASB	Metanol	27	2,4 diclorofenol	183	81.1	12
15								
Basu <i>et al.</i> , 2010	Lodo con compuestos clorados atóxicos	UASB	Acetato de sodio	27	1,1,2,2-tetracloroetano	122	98	12
La Presente invención	Sedimento marino sulfato reductor	UASB	AGV's	20	TCE	300	80	24

FBR: Reactor de lecho fluidificado, UASB: Reactor de lecho de lodo granular de flujo ascendente. Los datos de las referencias citados fueron convertidos a µM para facilitar la comparación.

En la Tabla 4 se puede observar que no existen investigaciones en los que se haya biodegradado TCE bajo condiciones sulfidogénicas. Los reactores reportados para la biodegradación de organoclorados, incluyendo al TCE se han establecido en su mayoría utilizando como inóculos lodos granulares metanogénicos a condiciones mesofílicas. En el reactor de la presente invención el inóculo es sulfidogénico y la eficiencia de biodegradación de TCE es muy alta en un



TRH de 24 horas comparado con otros reactores que operan a TRH's más largos (ver Tabla 4). Las ventajas del reactor de la presente invención sobre los otros reactores para la biodegradación de TCE son las siguientes: a) la biodegradación de TCE es de 80% acoplada a una reducción de casi 100% de sulfato lo que permite eliminar dos compuestos indeseables en un mismo reactor, b) el TRH para la biodegradación de TCE es de 24 horas lo cual es comparable con reactores metanogénicos diseñados para biodegradar otros compuestos organoclorados con la ventaja de que en el reactor propuesto en la presente invención la reducción de sulfato es simultánea a la biodegradación del TCE, casi completa y continua, c) la biodegradación de TCE en el reactor se lleva a cabo a temperatura ambiente lo cual reduce la volatilidad del compuesto durante del proceso, d) actualmente no existen investigaciones donde se lleve a cabo a temperatura ambiente un proceso de reducción de sulfato combinado con la biodegradación de TCE en forma continua en un reactor cuya fuente de microorganismos son sedimentos marinos de ventilas hidrotermales obteniendo tan altas eficiencias de remoción de ambos compuestos.

REFERENCIAS

- Alves, L. C., Henrique, H.M., Alcina, M.F.X y Cammarota, M. C (2005). Potential treatment alternative for laboratory effluents. *Bioresource Technology* 96: 1650-1657.
- 5 Archilha, N. (2010). Effecto of feeding strategy and COD/sulfate ratio on the removal of sulfate in an ABSSRB with recirculation of the liquid phase. *Journal of Environmental Management* 91: 1756-1765.
- Basu, D. (2010). Biodegradation of 1,1,2,2-tetrachloroethane in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor. *Bioresource Technology* 101: 21-25.
- Bath, P. (2008). Enhanced biodegradation of hexachlorocyclohexane in upflow anaerobic sludge blanket reactor using methanol as an electron donor. *Bioresource Technology* 99: 152594-2602.
- Bayrakdar, A., Murat Gungor, E.S., Sinan Uyanik, A. y Atasoy, D. (2009). Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater. *Bioresource Technology* 100: 4354-4360.
- 20 Colleran, E., Fihnergan, S. y Lens, P.N.L. (1994). Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. Department of Microbiology, University College, Galway, Republic of Irland, Ireland
- 25 Dries, J., Lode Goethals, A.D.S., Grootaerd, H. y Verstraete, W. (1998). High rate biological treatment of sulfate-rich wastewater in an acetate-fed EGSB reactor *Biodegradation* 9: 103-111.

- Esposito, G., Weijma, J., Pirozzi, F. y Lens, P.N.L. (2003). Effect of the sludge retention time on H₂ utilization in a sulphate reducing gas-lift reactor. *Process Biochemistry* 39: 491-498.
- 5 Field, J.A. y Sierra-Alvarez, R. (2004). Biodegradability of chlorinated solvents and related chlorinated aliphatic compounds. *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*. 3: 185-254.
- Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. (2003). Performance and
10 ethanol oxidation kinetics of sulfate-reducing fluidized bed reactor treating acid metal containing wastewater. *Biodegradation* 14: 207-217.
- Kaksonen, A.H., Franzmann, P.D. y Puhakka, J.A. (2004). Effect of hydraulic retention time and toxic on ethanol
15 and acetate oxidation in sulphate-reducing metal- precipitating fluidized bed reactor. *Biotechnol Bioeng* 86: 333-342.
- Lens, P.N.L., Esposito, G. y Zandvoort, M. (2002). Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology. *Re/Views in Environmental Science &*
20 *Bio/Technology* 1: 311-325.
- Lettinga G., Hobman S., Zeeuw W., Klapwijk, W., Briones, A.M.B., Angenent, L.T., Rausch, K., Tumbleson, M. y Raskin, L. (1980). Use of upflow sludge blanket reactor concept for biological wastewater treatment especially for anaerobic
25 treatment. *Biotechnol Bioeng* 22: 699-734.
- Lopes, S.I.C., Capela, M.I. y Lens., P.N.L. (2007). Effect of COD/SO₄-2 ratio and sulfide on thermophilic (55°C) sulfate reduction during the acidification of sucrose at pH 6. *Water Research* 41: 2379-2392.

- Ohlen, k., Chang, Y.K., Hegemann, W., Yin, C.-K. y. Lee, S.-T. (2005). Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized-bed reactor. *Chemosphere* 58: 373-377.
- 5 Omil, F., Elferink, S.J., Lens, P.N.L., Hulshoff Pol, L.W. y Lettinga, G. (1997). Effect of the inoculation with *Desulforhabdus Amnigenus* and pH or O₂ shocks on the competition.
- Majumder, P.S. y Gupta, S.K. (2007). Removal of chlorophenols in sequential anaerobic-aerobic reactors. *Bioresource Technology* 98: 118-129.
- 10 Majumder, P.S. y Gupta, S.K. (2008). Effect of carbon sources and shock loading on the removal of chlorophenols in sequential anaerobic-aerobic reactors. *Bioresource Technology* 99: 2930-2937.
- 15 Moosa, S. y Nemati, M. (2002). Harrison, A kinetic study on aerobic reduction of sulphate. Part I: Effect of sulphate concentration, *Chem. Eng. Sci.* 57: 2773-2780.
- Sponza, D.T. (2001). Rapid granulation and sludge retention for tetrachloroethylene removal in an upflow anaerobic *20* sludge blanket reactor. *Biotechnology Letters* 23: 1209-1216.
- Sponza, D. T. (2003). Enhancement of granule formation and sludge retainment for tetrachloroethylene (TCE) removal in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Advances in Environmental Research* 7: 453-462.
- 25 Sponza, D.T. (2006). Anaerobic granule formation and tetrachloroethylene (TCE) removal in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. Environmental Engineering Department,

Engineering Faculty, Dokuz Eylül University, Buca Kaynaklar
Campus, Izmir, Turkey.

Sponza, D.T. (2005). Treatment of trichlorotoluene in an
5 anaerobic/aerobic sequential reactor system. Process
Biochemistry 40: 69-82.

Tang, K. y Mehdi Nemati, V.B. (2009). Bacteria of the
sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and
their role in petroleum and mining industries. Biochemical
10 Engineering Journal 44: 73-94.

Wang, A., Rena, N., Wang, X. y Lee, D. (2008). Enhanced
sulfate reduction with acidogenic sulfate-reducing bacteria.
Journal of Hazardous Materials 154: 1060-1065

Yoda, M., Kitagawa, M. y Miyaji, Y (1987). Long term
15 competition between sulphate-reducing and methane-producing
bacteria for acetate in anaerobic biofilm. Wat. Sci. Tech., 21
(12): 1547-1556

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

- 5 1. Un proceso para el tratamiento anaerobio de aguas
residuales con altos contenidos de sulfatos y compuestos
organoclorados caracterizado porque comprende las
siguientes etapas:
- 10 a) Recolección del inóculo;
 b) Inoculación del reactor;
 c) Incubación del inóculo;
 d) Operación del reactor; y
 e) Reducción de sulfatos y compuestos organoclorados
 contenidos en el agua residual contaminada.
- 15 Caracterizado porque la etapa de operación del reactor
se lleva a cabo la reducción de sulfatos y
biodegradación del tricloroetileno mediante las fases
de:
- 20 I) Periodo de adaptación del sedimento
 marino;
 II) Periodo de sulfato reducción continua con
 el sedimento marino;
 III) Periodo de biodegradación de TCE y
 reducción de sulfato en forma continua con
25 el sedimento marino; y
 IV) Periodo de recuperación continua.

En donde la reducción de sulfatos y biodegradación de tricloroetileno se lleva a cabo a una temperatura de 19.8 °C; y en un periodo de tiempo de 91 días.

2. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso a) el inóculo es un sedimento marino de una ventila hidrotermal.
- 5 3. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales con altos contenidos de sulfatos y compuestos organoclorados según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso b) la inoculación del reactor se lleva a cabo con entre 25-30% (v/v) de inóculo; 20% de medio mineral; 10% (v/v) de solución amortiguadora de fosfatos; 10% (v/v) de solución de vitaminas; 5% (v/v) de una solución de metales traza y una mezcla de ácidos grasos volátiles o lactato.
- 10
- 15 4. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 3, en donde el medio mineral comprende $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; extracto de levadura; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; NH_4Cl ; K_2HPO_4 ; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CH_3COONa ; y NaCl .
- 20 5. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 3, en donde la solución de vitaminas comprende biotina, ácido fólico, ácido pantotenoico, nicotinamida, ácido aminobenzoico, tiamina, ácido lipoico y piridoxina.
- 25 6. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 3, en donde la solución de metales traza comprende $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; H_3BO_3 ; $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; resarzurina; $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; EDTA; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$.
- 30 7. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 3, en donde la mezcla de ácidos grasos volátiles comprende acetato, propionato

y butirato en una proporción 1:1:1 como concentración en términos de DQO.

- 5 **8.** *El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso c) el inóculo se deja incubar entre 3 y 4 semanas para enriquecerlos en microorganismos activos en la reducción de sulfato.
- 10 **9.** El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 8, en donde el inóculo está listo para operar a régimen continuo en el reactor cuando los sulfatos se han reducido en un 80% y la actividad sulfato reductora específica de dicho inóculo no varía en más del 10%.
- 15 **10.** El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso I) el reactor se alimenta con agua contaminada con sulfatos, una solución de metales traza tal como la descrita en la reivindicación 5, sustrato y una solución de vitamina tal como la descrita en al
- 20 reivindicación 6 con recirculación.
- 11.** El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso II) el reactor se alimenta con sustrato y agua contaminada con sulfatos.
- 25 **12.** El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso III) el reactor se alimenta con sustrato y agua contaminada con sulfatos y al menos un compuesto organoclorado.

13. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso IV) el reactor se alimenta con sustrato y agua contaminada con sulfatos.
- 5 14. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque una vez concluido el paso IV), la secuencia de operación vuelve a comenzar en el paso II) para lograr una recuperación completa de la actividad sulfato reductora del inóculo.
- 10 15. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso e) el agua residual contaminada con sulfatos contiene hasta 7000 mg/L de sulfato (SO_4^{-2}) y hasta 500 μM de al menos un compuesto organoclorado.
- 15 16. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque el al menos un compuesto organoclorado es tricloroetileno (TCE).
- 20 17. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo a temperatura ambiente, preferentemente a 19.8°C y opera a un pH neutro.
- 25 18. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque se consigue una reducción de sulfato a sulfuro mayor al 98% y una biodegradación de TCE superior al 80%.
- 30 19. El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado

porque el tiempo de residencia hidráulica (TRH) para la simultánea y continua biodegradación de TCE y reducción de sulfato es de 24 horas.

5 **20.** El proceso para el tratamiento anaerobio de aguas residuales según la reivindicación 1, caracterizado porque la comunidad microbiana en el inóculo es lo suficientemente robusta para reducir el sulfato y no presentar inhibición ante las altas concentraciones de H₂S.

10

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para la biodegradación de altas concentraciones de sulfato y degradación de compuestos organoclorados, específicamente tricloroetileno (TCE) a eteno usando como inóculo un sedimento marino de ventilas hidrotermales mediante un reactor en condiciones sulfato reductoras, para implementarse en un tren de tratamiento para un efluente que contenga compuestos clorados, específicamente, tricloroetileno (TCE). Así mismo, la invención brinda un proceso para la reducción de altas concentraciones de sulfato y degradación de compuestos organoclorados, específicamente TCE, que permite reducir el tiempo de biodegradación de TCE y brinda una eficiencia de remoción de compuestos contaminantes muy alta.

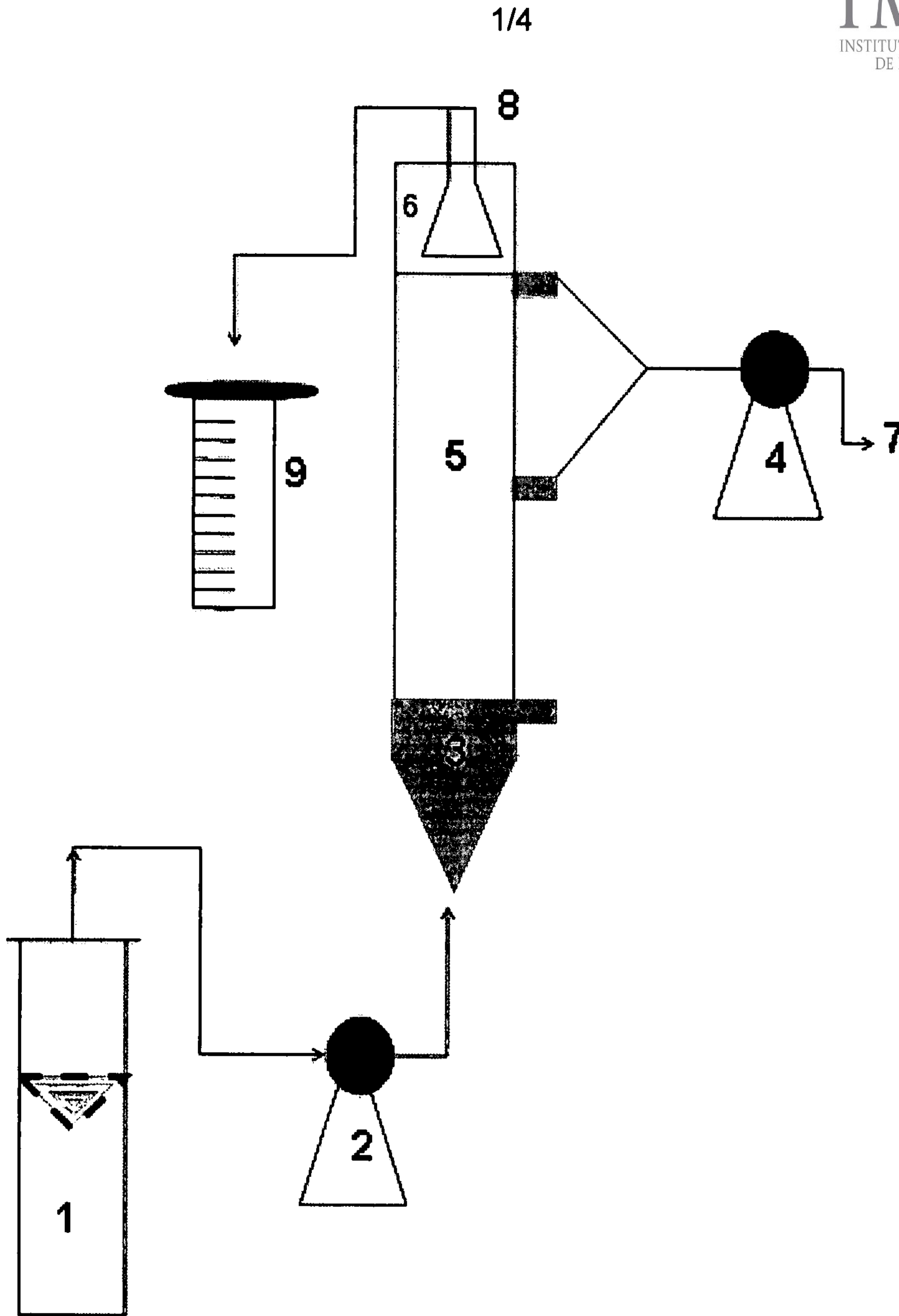


FIGURA 1

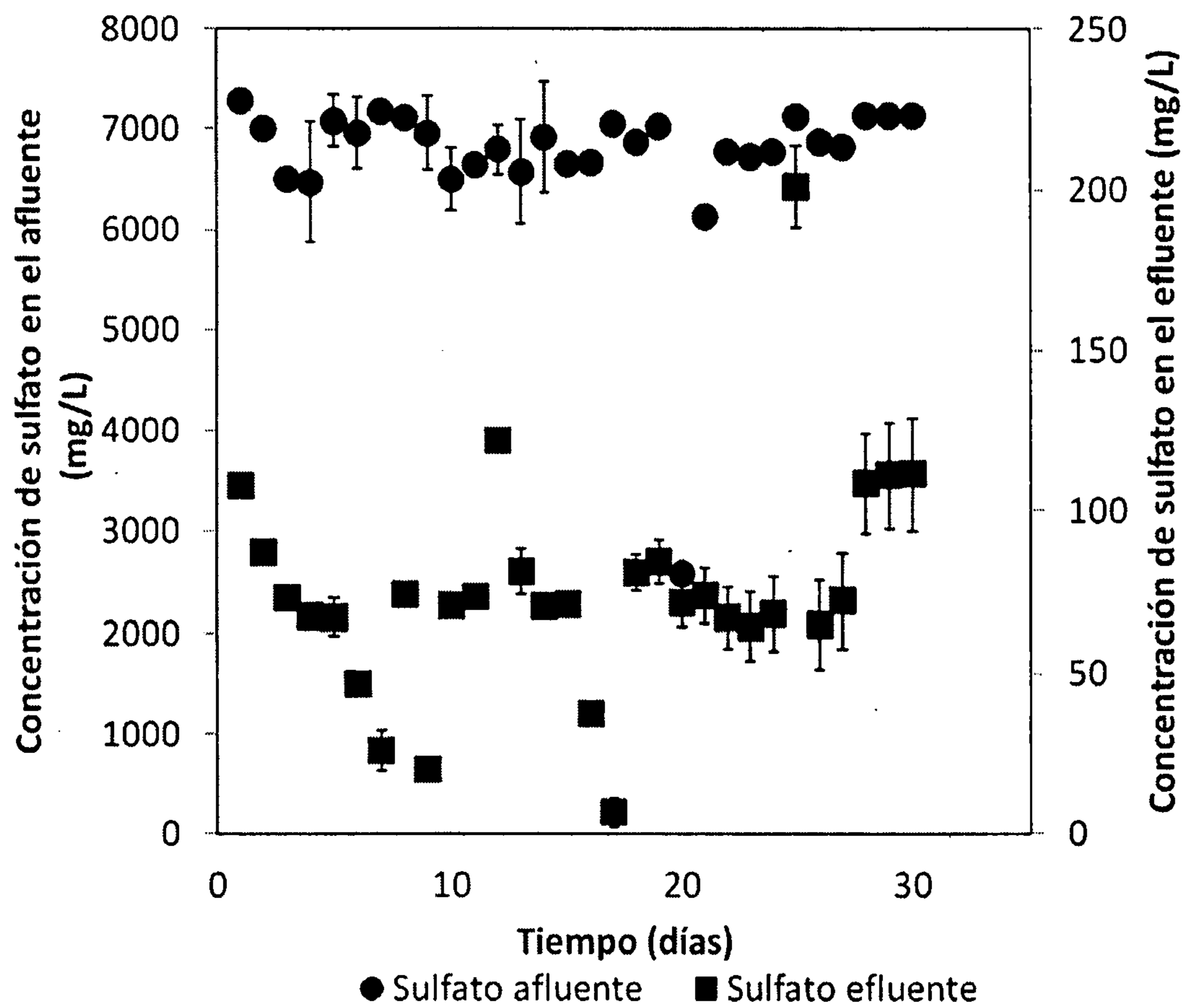
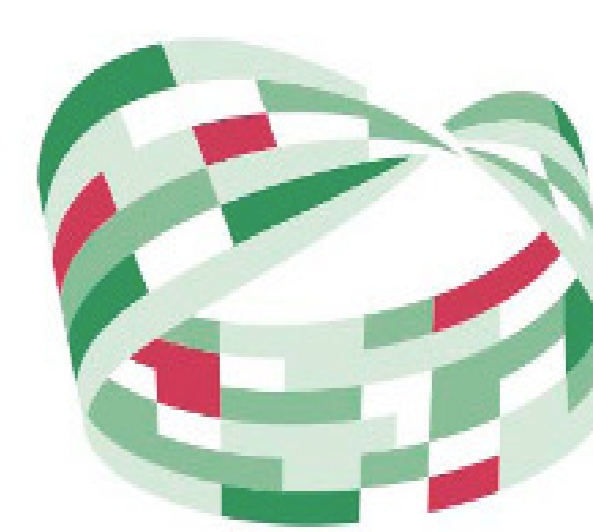


FIGURA 2

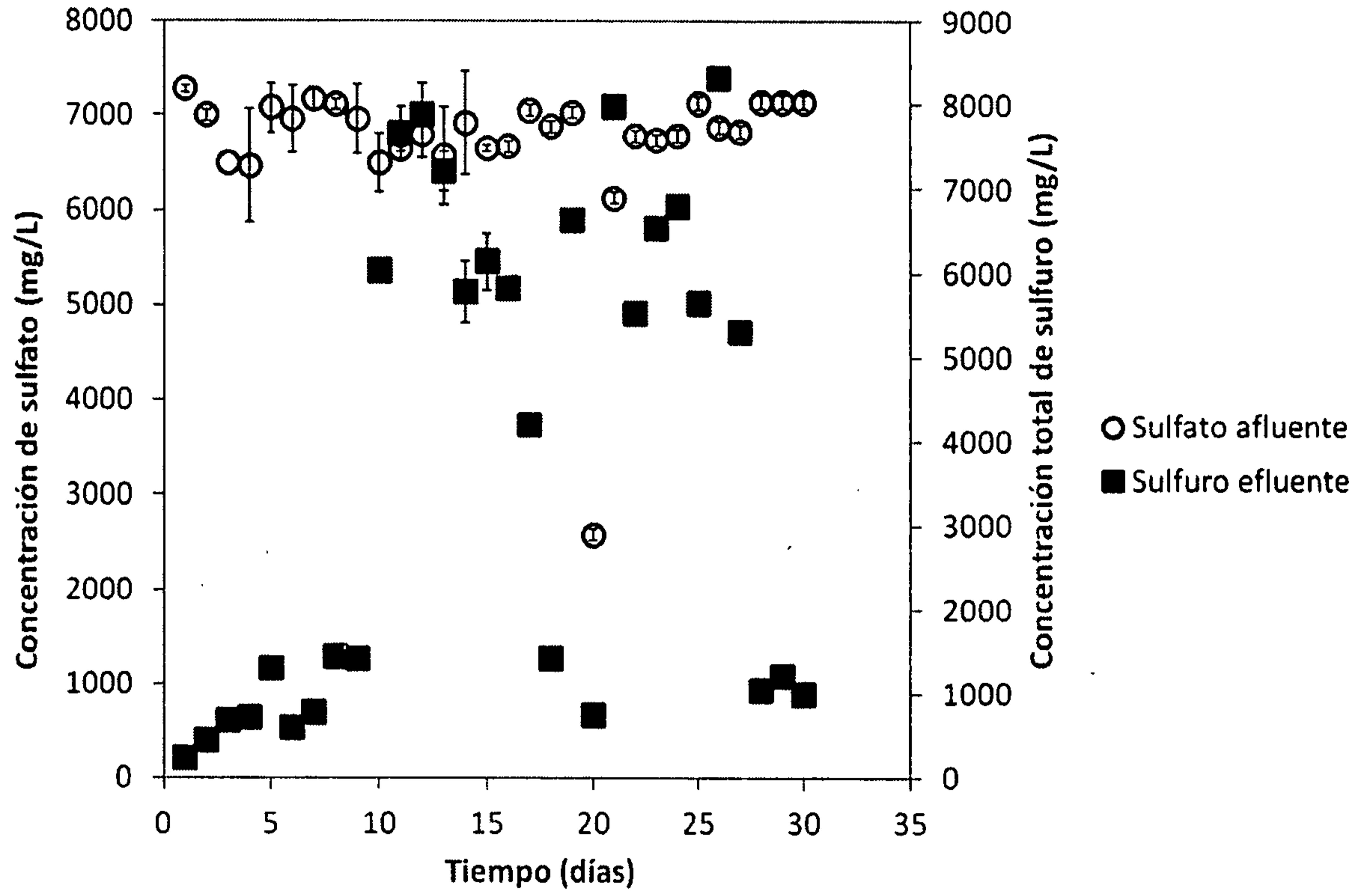


FIGURA 3

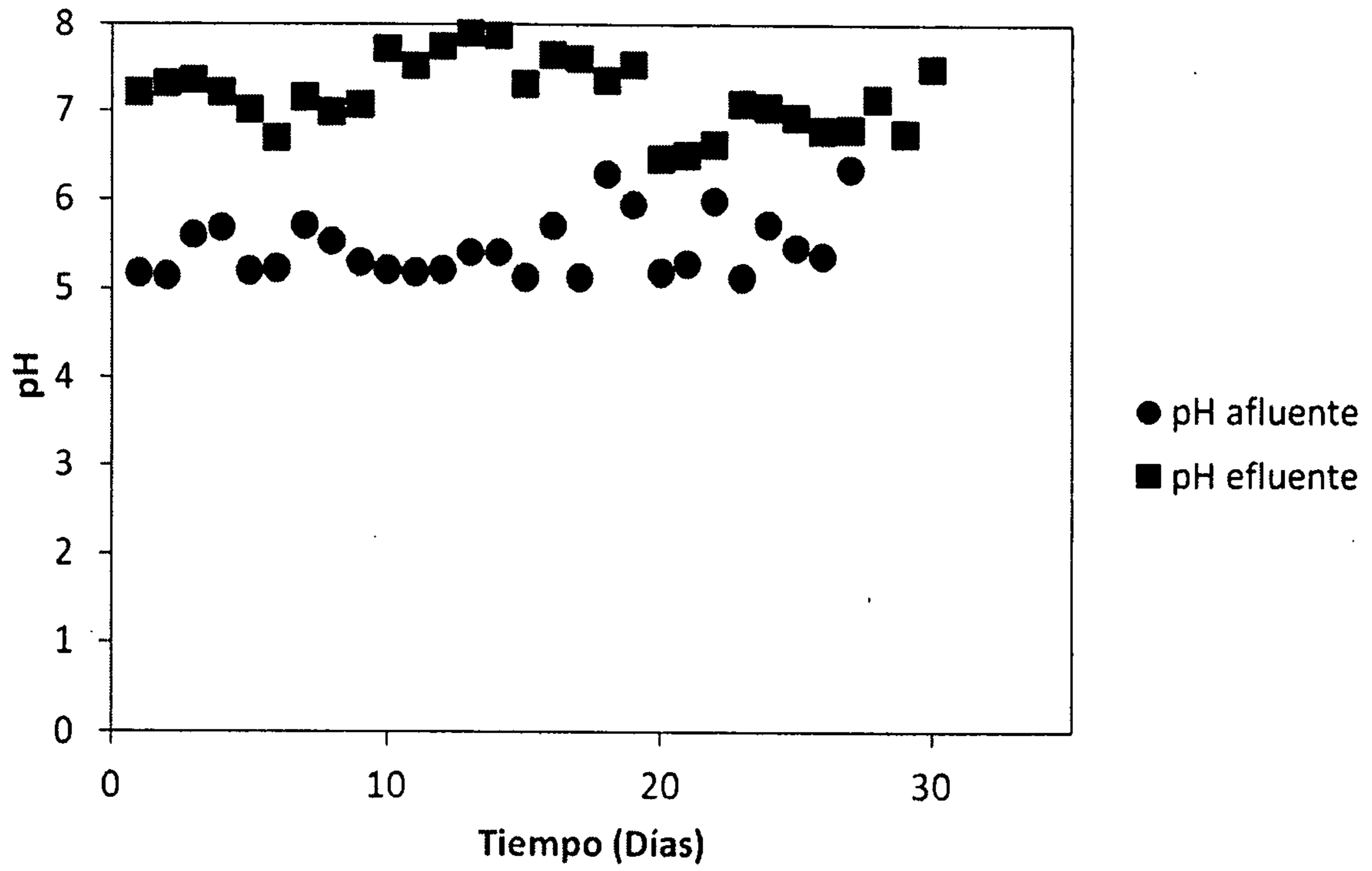


FIGURA 4