



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE
CELAYA**
Departamento de Ingeniería Química

Estudio de la degradación de un colorante azo rojo
reactivo en un biorreactor anaerobio de flujo ascendente

Tesis doctoral presentada por:

M. C. Linda Victoria González Gutiérrez

Asesor: Dr. Eleazar M. Escamilla S.

Celaya, Gto., Diciembre del 2006

El presente proyecto se llevo a cabo en el laboratorio de Biotecnología y Bioingeniería del Departamento de Ingeniería Química, del Instituto Tecnológico de Celaya, bajo la dirección del Dr. Eleazar Máximo Escamilla Silva.

RESUMEN

La degradación de colorantes azo de la industria textil ha sido el objetivo de varios investigadores debido al interés que este problema de contaminación ha generado. Los colorantes reactivos son más difíciles de degradar ya que son altamente solubles en agua debido a los grupos sulfonados en su molécula. En este proyecto se estudió la degradación del colorante rojo reactivo 272 bajo condiciones anaerobias a nivel matraz y en un reactor anaerobio de flujo ascendente con lecho fijo de biomasa soportada en carbón activado (se utilizó un consorcio adaptado de microorganismos). Este proceso de degradación es abiótico-biótico ya que contribuyen a la decoloración los fenómenos de adsorción (en carbón activado), biosorción (biomasa) y reacciones bioquímicas.

Se estudiaron las condiciones de degradación del colorante a nivel matraz y se analizó el efecto del pH de la solución, utilizando carbón activado como soporte para formar biopelículas y como mediador redox para la reacción, además de THQ. La cantidad de carbón activado y de inóculo utilizados son los factores clave en la degradación, obteniendo mayores porcentajes de remoción a pH 5, de 87 a 97%.

El diseño de experimentos aplicado al reactor en operación continua indica que los factores que influyeron principalmente en la eficiencia de degradación son la concentración inicial de colorante y cantidad de dextrosa (sustrato), para la remoción de color, y el tiempo de residencia en el reactor para la remoción de DQO.

La cinética de reducción se estudió a nivel matraz y en continuo y se observó que la velocidad de reacción disminuye al aumentar la concentración, además, los perfiles respecto al tiempo mostraron un comportamiento no lineal. Por lo tanto, se propuso un modelo cinético con cambio de orden para la reducción del colorante.

Los productos de degradación del colorante fueron identificados en el efluente del reactor; estos fueron principalmente compuestos alifáticos como ácidos carboxílicos, alcoholes y amidas. Es posible encontrar algunos compuestos aromáticos como fenoles y naftalenos en el efluente, pero esto depende del tiempo de residencia al cual opere el reactor.

Se realizaron estudios de distribución de tiempos de residencia en el reactor determinando que el flujo en éste es de tipo pistón con dispersión axial. Con base en los resultados de este estudio se propuso un modelo matemático basado en un balance general para el flujo de colorante a lo largo del reactor y un balance para la biopartícula compuesta por dos regiones: un núcleo de carbón activado y la biopelícula. El modelo considera que la reacción se lleva a cabo en la fase líquida y en la biopelícula mediante el modelo cinético propuesto.

Los resultados muestran los perfiles de concentración a lo largo del reactor y dentro de la biopartícula a distintas concentraciones de colorante y a distintos valores de tiempo de residencia; estos revelan una rápida saturación y un rápido alcance de equilibrio, y predicen una menor remoción al aumentar la concentración de colorante en el influente. El cambio en la concentración de colorante no afecta al perfil dentro de la biopartícula pero la eficiencia de remoción se reduce; por el contrario, cambios en el tiempo de residencia no afectan el perfil del colorante en el reactor pero afectan el perfil en la biopartícula, acelerando la saturación a menores tiempos.

Palabras clave: colorantes azo, colorantes reactivos, degradación anaerobia, reactor de lecho fijo, modelo dinámico.

SUMMARY

Degradation of textile industry dyes has been the objective of several researches as a result of the pollution problem they generate. Reactive dyes are harder to degrade because they are highly water soluble due to the sulphonated groups in their molecule. In the present work, the degradation of the azo dye reactive red 272 was studied under anaerobic conditions in an up-flow anaerobic sludge bed reactor with an activated carbon-biomass fixed bed, using an adapted consortium of microorganism. This degradation process is abiotic-biotic due to the contribution of the phenomena of adsorption (on to activated carbon), biosorption (biomass) and biochemical reactions.

The operational conditions to degrade the dye were studied in flask test. The effect of the solution pH using activated carbon as a support to form biofilms and as a redox mediator for the reduction reaction was analyzed. The used amount of activated carbon and biomass are the key factors in the degradation, achieving larger removal rates with pH 5, from 87 to 99%.

The experimental design applied to the reactor in continuous operation indicated that the most significant factors in the degradation efficiency are the initial dye and dextrose concentration for the dye removal rate, and the residence time in the reactor for the COD removal rate.

The reduction kinetics was studied in batch test and in the reactor continuous operation. It was observed that the reaction rate is reduced as dye concentration increases; in addition, the profiles of dye concentration vs. time revealed a non-linear behavior. Therefore, it was proposed a change in order kinetic model to the dye reduction.

The dye degradation products were identified in the reactor effluent; these were essentially aliphatic compounds: carboxylic acids, alcohols and amides. Some aromatic compounds like phenol and naphthalene were found but this largely depends on the residence time in the reactor.

Residence time distribution was studied and the results indicate that the reactor hydrodynamic behavior is similar to a plug-flow reactor with axial dispersion. According to this, a dynamic

model is proposed for the reactor based in a general balance for the dye flux along the reactor, and a balance within the bioparticle composed of two regions: the activated carbon core and the biofilm. The model considers that the reaction is carried out in the liquid phase and in the biofilm by means of the proposed kinetic model.

The model predict the dye profiles along the reactor and within the bioparticle for different influent dye concentration and different reactor half residence time (RT_m). These profiles reveal a fast saturation and fast equilibrium achievement, and predict lower removal rates as dye concentration increases in the influent. The change in dye concentration did not affect greatly the profile within bio-particle, but the removal efficiency in the reactor is reduced, contrary to the results of a change in RT_m that does not affect the concentration profile in the reactor, but affects the profile within the bioparticle, speeding up the saturation rate.

Key words: azo dyes, reactive dyes, anaerobic degradation, fixed bed reactor, dynamic model.

DEDICATORIA

Este proyecto esta dedicado a Dios y a todas las personas que con su apoyo y a pesar de la distancia, han dejado una huella en mí y han contribuido a que sea la persona que soy ahora.
A mi familia y a Héctor por que con su amor me han impulsado a lograr mis metas.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y la fortaleza suficiente para alcanzar esta meta, por ser mi amigo y bendecirme cada momento.

A mi familia que aunque lejos y a pesar de todo lo que hemos pasado en este tiempo de distancia, han estado conmigo: a mis padres Rosalinda Gutiérrez y Carlos González, mis hermanos Karla Marié y Carlos Camilo, y mi tía Dora González.

A Héctor Padilla Victoria y a sus padres Jesús Héctor y Silvia Margarita, por todo su amor, paciencia y compañía, por ser mi familia y apoyo.

A mi asesor y amigo Dr. Eleazar M. Escamilla Silva, por ser guía, apoyo y consejo en el tiempo y desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Hugo Jiménez Islas, gracias por todo el apoyo y consejo brindado, y facilitarme el llegar a la conclusión de esta meta.

A mis sinodales Dr. Pedro Quintana y Dr. Frederic Thalasso por el apoyo otorgado al cumplimiento de ésta meta.

A la M.C. Irma Galindo Vallarino por facilitarme el uso de equipo en el Laboratorio de análisis instrumental del Departamento de Ingeniería Química y al Dr. Enrique Botello, por proporcionarme el uso del Espectrómetro de Gases-Masas del Departamento de Bioquímica.

A las asistentes del Departamento de Ingeniería Química, Claudia e Irma por su amabilidad y apoyo en las distintas situaciones por las que atraviesa uno como estudiante.

A mis amigos y hermanos que tengo lejos pero siempre están ahí para apoyarme: Edith, Sonia, Mónica, Ary, Chayito, Araceli, Angelina, Abraham y Fam. Cabral.

A mis hermanos de Casa Sonora: Adriana, José Luís, Efrén; y al resto de los compañeros que tuve en mi estancia en el tecnológico en especial a Armando Alatraste, Diana Landaverde, los Parnas, Omar Castrejón, Mayra Ruíz y Armando Ramírez.

A Negociación Fabril SORIA por las facilidades brindadas en la realización del proyecto.

A CONACYT por el apoyo brindado por medio de la beca No. 144671, y del proyecto SAGARPA-CONACYT clave 200-C01-77.

"La vida es un don maravilloso, aprovéchalo"

Debes amar la arcilla que hacen tus manos
debes amar su arena hasta la locura
y si no, no la emprendas que será en vano
solo el amor alumbra lo que perdura
solo el amor convierte el milagro en barro.

Debes amar el tiempo de los intentos
debes amar la hora que nunca brilla
y si no, no pretendas tocar lo cierto
solo el amor engendra la maravilla
solo el amor consigue encender lo muerto.

(Silvio Rodríguez)

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN.....	ii
SUMMARY.....	iv
DEDICATORIA.....	vi
AGRADECIMIENTOS.....	vii
ÍNDICE.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xviii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivos.....	6
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Los colorantes azoicos.....	7
2.2 Métodos de remoción de colorantes.....	8
2.2.1 Coagulación-Floculación.....	9
2.2.2 Adsorción.....	10
2.2.3 Electrólisis y oxidación avanzada.....	11
2.2.4 Métodos biológicos de degradación.....	12
2.3 El proceso de digestión anaerobia.....	15
2.4 Biorreactores anaerobios.....	17
2.4.1 Digestor anaerobio convencional.....	17
2.4.2 Digestor con recirculación.....	18
2.4.3 Reactores UASB.....	18
2.4.4 Reactores de lecho o película fija.....	20
2.5 Carbón activado.....	23

	Pág.
2.6 Modelos de transporte.	24
2.6.1 Modelos de transporte en reactores de tipo UASB.	24
2.6.2 Modelos de transporte en procesos con biopelículas (lecho fijo).	27
2.7 Cinética de reducción de colorantes azo.	30
2.8 Microorganismos involucrados en el proceso de degradación de colorantes.	32
2.9 Degradación de compuestos aromáticos en medio anaerobio.	35
3. METODOLOGÍA.	<u>39</u>
3.1 Preparación del inóculo y condiciones de mantenimiento.	39
3.2 Análisis de la decoloración por lote.	40
3.2.1 Decoloración de negro realán con THQ.	40
3.2.2 Decoloración de rojo lanasol (rojo reactivo 272).	40
3.3 Isotermas de adsorción de colorante sobre carbón activado.	41
3.4 Características del carbón activado.	42
3.4.1 Propiedades.	42
3.4.2 Medición de sitios activos.	43
3.5 Ensamble y operación del reactor anaerobio de flujo ascendente con lecho fijo de carbón activado (UAFB).	44
3.5.1 Características del reactor.	45
3.5.2 Operación del reactor.	46
3.6 Estudio de la cinética de decoloración del rojo reactivo.	48
3.6.1 Análisis de la cinética en tubos.	49
3.6.2 Análisis de la cinética en matraz.	49
3.6.3 Ajuste de la cinética a la operación del reactor.	50
3.7 Estudio de la distribución de tiempos de residencia en el reactor.	50
3.7.1 Aplicación de pulsos de LiCl.	50
3.7.2 Cálculo de parámetros.	51
3.8 Métodos Analíticos.	53
3.8.1 Análisis de la concentración de colorante.	53

	Pág.	
3.8.2	Análisis de Demanda Química de Oxígeno.	54
3.8.3	Análisis de sólidos totales y volátiles.	55
3.8.4	Análisis de litio por espectrometría de absorción atómica.	55
3.8.5	Método de tinción de células.	56
3.9	Métodos para la identificación de compuestos en la degradación de rojo reactivo 272.	57
3.9.1	Método de extracción.	57
3.9.2	Barridos de longitud de onda UV/Vis.	58
3.9.3	Análisis por espectrometría infrarrojo.	58
3.9.4	Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM).	58
3.10	Solución del modelo matemático para la degradación de rojo reactivo en el reactor.	59
4.	MODELO MATEMÁTICO.	<u>63</u>
4.1	Planteamiento del modelo: Balances representativos.	64
4.2	Modelo adimensional.	67
4.3	Números adimensionales generados.	69
4.4	Tipo de condiciones frontera.	70
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	<u>72</u>
5.1	Consortio de microorganismos adaptados para la decoloración.	<u>72</u>
5.2	Isotermas de adsorción de colorante rojo sobre carbón activado.	78
5.3	Decoloración por lote.	81
5.3.1	Decoloración con negro realán con THQ.	81
5.3.2	Decoloración de rojo Lanazol.	83
5.3.2.1	Análisis de los resultados sin control de pH.	84
5.3.2.2	Análisis de los resultados controlando el pH a 5.	87

	Pág.
5.4 Ensamble y operación del reactor anaerobio de flujo ascendente.	90
5.4.1 Etapa de arranque del reactor.	90
5.4.2 Análisis de las condiciones de operación.	94
5.5 Estudio de la cinética de reducción del colorante.	97
5.5.1 Modelo cinético aplicado al crecimiento de los microorganismos.	97
5.5.2 Modelo cinético para la reducción del colorante rojo azo reactivo.	98
5.5.3 Modelo cinético para predecir la decoloración en el reactor.	104
5.6 Estudio del mecanismo de degradación.	105
5.6.1 Identificación de productos.	105
5.6.2 Mecanismo de degradación.	113
5.7 Estudio de la distribución de tiempos de residencia en el reactor.	125
5.8 Solución del modelo matemático de transporte y reacción para la decoloración de rojo reactivo 272 (MOD2).	130
5.8.1 Predicciones de los perfiles de concentración de colorante en el reactor bajo distintas condiciones de operación.	130
5.8.3 Factor de Efectividad.	138
5.8.2 Análisis de discretización.	140
CONCLUSIONES.	145
RECOMENDACIONES.	149
NOMENCLATURA.	151
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	153
 APÉNDICES	
I. Datos tabulados de las figuras de resultados.	166
II. Datos experimentales de los estudios de degradación de colorante.	170
III. Datos de la medición de sitios activos.	175
IV. Espectros infrarrojo de las muestras en la identificación de compuestos.	182

	Pág.
V. Espectros de Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas de las muestras en la identificación de compuestos.	187
VI. Compuestos identificados en los Espectros de CG-EM.	195
VII. Espectros de masas de los principales compuestos identificados en el efluente del reactor.	218
VIII. Datos tabulados del estudio de distribución de tiempos de residencia en el reactor.	227
XI. Métodos numéricos aplicados en la solución del modelo matemático.	233
A.9.1 Método de diferencias finitas.	233
A.9.2 Método de Runge-Kutta-Fehlberg.	235

LISTA DE TABLAS

No.		Pág.
	<i>Capítulo 2</i>	
2.1	Algunos procesos anaerobios en el tratamiento de colorantes azo.	14
2.2	Modalidad cinética con que se ha representado la degradación de colorantes azo.	31
2.3	Algunos microorganismos puros empleados en reacciones de decoloración.	33
	<i>Capítulo 3</i>	
3.1	Condiciones de los experimentos en lote en la decoloración de rojo Lanazol.	41
3.2	Resumen de características del carbón activado utilizado.	42
3.3	Características del reactor en operación.	47
3.4	Condiciones de las cargas en continuo alimentadas al reactor.	47
3.5	Factores y niveles en el diseño de experimentos en continuo.	48
	<i>Capítulo 5</i>	
5.1	Diferencias características entre las bacterias Gram-Negativa y Gram-Positiva.	78
5.2	Parámetros de las isotermas de adsorción.	81
5.3	Resultados observados contra predichos, sin y con control de pH a 5.	84
5.4	Análisis de varianza para el diseño de experimentos en matraz sin control de pH.	84
5.5	Análisis de varianza para el diseño de experimentos en matraz. Control a pH 5.	88
5.6	Remoción obtenida de DQO y color en la operación del reactor en continuo.	93
5.7	Diseño de experimentos y resultados para la operación del reactor en continuo.	95
5.8	Análisis de varianza para el diseño de experimentos para el proceso en continuo, respecto a la remoción de color.	96
5.9	Análisis de varianza para el diseño de experimentos para el proceso en continuo respecto a la remoción de DQO.	96

No.		Pág.
5.10	Condiciones y resultado de las pruebas cinéticas en matraz.	101
5.11	Parámetros cinéticos reportados para la degradación de negro directo 38.	103
5.12	Resultados del modelo cinético aplicado al reactor.	105
5.13	Señales observadas en el espectro infrarrojo del colorante.	107
5.14	Parámetros y números adimensionales estimados para el reactor.	125
5.15	Parámetros y coeficiente de dispersión para el lecho (L).	126
5.16	Parámetros y coeficiente de dispersión para el clarificador (C).	126
5.17	Parámetros para el modelo Extremo modificado.	129
5.18	Parámetros utilizados en la solución del modelo a distintos valores de C_{A0}	131
5.19	Parámetros usados en la solución del modelo a distintos TR_m	134
5.20	Valores del Factor de efectividad a distintas concentraciones de colorante.	138
5.21	Valores del Factor de efectividad a distintos TR_m . $C_{A0}=250$ mg/L.	139
5.22	Efecto del tiempo de cómputo y error de truncamiento al variar el número de nodos.	142
5.23	Efecto del número de nodos en los valores al llegar a la estabilidad.	144
 <i>Apéndice I</i> 		
A.1.1	Datos de la Figura 5.1. Crecimiento de sólidos en consorcio.	166
A.1.2	Datos de las Figuras 5.10-5.12. Isotermas de adsorción.	166
A.1.3	Datos de la Figura 5.13 y 5.14. Remoción de negro Realán.	166
A.1.4	Datos de la Figura 5.21. Etapa de adsorción de colorante.	167
A.1.5	Datos de las Figuras 5.22 y 5.23. Variación de SS y DQO en periodo de adaptación.	167
A.1.6	Datos de la Figura 5.24. Adsorción de biomasa en el reactor.	167
A.1.7	Datos de la Figura 5.26. Crecimiento de microorganismos.	168
A.1.8	Datos de la Figura 5.27. Dinámica de sólidos respecto al tiempo en matraz. ...	168
A.1.9	Datos de la Figura 5.29. Ajuste del modelo cinético para pruebas en matraz. ...	168
A.1.10	Datos de la Figura 5.30 y 5.31. Efecto de la concentración inicial y dextrosa en las constantes cinéticas.	169

No.		Pág.
	<i>Apéndice II</i>	
A.2.1	Datos del diseño de experimentos sin control de pH, con réplica. Mediciones de DQO.	170
A.2.2	Datos del diseño de experimentos con control de pH, con réplica. Mediciones de DQO.	171
A.2.3	Datos de las isotermas de adsorción.	171
A.2.4	Datos experimentales de las pruebas cinéticas en matraz sin dextrosa. Con réplica y la adimensionalización.	172
A.2.5	Datos experimentales de las pruebas cinéticas en matraz con dextrosa. Con réplica y la adimensionalización.	173
	<i>Apéndice III</i>	
A.3.1	Datos de la titulación de la muestra SA-1.	175
A.3.2	Datos de la titulación de la muestra SA-2.	177
A.3.3	Datos de la titulación de la muestra SB-1.	178
A.3.4	Datos de la titulación de la muestra SB-2.	179
	<i>Apéndice VI</i>	
A.6.1	Muestra C4 (proceso en continuo).	195
A.6.2	Muestra C8 (proceso en continuo).	196
A.6.3	Muestra C1-1 (diseño de experimentos en continuo).	197
A.6.4	Muestra C1-2 (diseño de experimentos en continuo).	198
A.6.5	Muestra C2-1 (diseño de experimentos en continuo).	199
A.6.6	Muestra C2-2 (diseño de experimentos en continuo).	200
A.6.7	Muestra C3-1 (diseño de experimentos en continuo).	201
A.6.8	Muestra C3-2 (diseño de experimentos en continuo).	202
A.6.9	Muestra C4-1 (diseño de experimentos en continuo).	202

No.		Pág.
A.6.10	Muestra C4-2 (diseño de experimentos en continuo)	203
A.6.11	Muestra C5-1 (diseño de experimentos en continuo)	203
A.6.12	Muestra C5-2 (diseño de experimentos en continuo)	204
A.6.13	Muestra C7-1 (diseño de experimentos en continuo)	205
A.6.14	Muestra C7-2 (diseño de experimentos en continuo)	206
A.6.15	Muestra C8-1 (diseño de experimentos en continuo)	207
A.6.16	Muestra C8-2 (diseño de experimentos en continuo)	208
A.6.17	Muestra $C_0=250$ ppm, $TR_m= 4.044$ h (cinética en reactor)	209
A.6.18	Muestra $C_0=300$ ppm, $TR_m= 4.231$ h (cinética en reactor)	210
A.6.19	Muestra $C_0=300$ ppm, $TR_m= 4.231$ h (cinética en reactor)	212
A.6.20	Muestra $C_0=400$ ppm, $TR_m= 5.5$ h (cinética en reactor)	214
A.6.21	Muestra $C_0=500$ ppm, $TR_m= 5.864$ h (cinética en reactor)	216

Apéndice VIII

A.8.1	Resultados de la corrida TRH1. $Q=23.7$ mL/min, $TR_m=125.86$ min.	227
A.8.2	Resultados de la corrida TRH2. $Q=20.5$ mL/min, $TR_m=145.51$ min.	228
A.8.3	Resultados de la corrida TRH3. $Q=20.5$ mL/min, $TR_m=145.51$ min.	229
A.8.4	Resultados de la corrida TRH4. $Q=32$ mL/min, $TR_m=93.22$ min.	230
A.8.5	Resultados de la corrida TRH5. $Q=32$ mL/min, $TR_m=93.22$ min.	231
A.8.6	Resultados de la corrida TRH6. $Q=32$ mL/min, $TR_m=93.22$ min.	232

LISTA DE FIGURAS

No.		Pág.
	<i>Capítulo 1</i>	
1.1	Colorante rojo Reactivo 272.	5
	<i>Capítulo 2</i>	
2.1	Reacción del grupo reactivo con los grupos en la superficie de la tela.	8
2.2	Mecanismo de degradación anaerobia del Naftaleno y Naftaleno sustituido (Meckenstock y col, 2004).	36
2.3	Degradación anaerobia de resorcinol (Schink, 2006).	37
	<i>Capítulo 3</i>	
3.1	Reactor anaerobio con lecho fijo de carbón activado.	45
3.2	Barrido de longitud de onda para el colorante rojo Lanazol (rojo reactivo 272).	54
3.3	Curva de calibración para el cálculo de la concentración de colorante.	54
3.4	Efecto de la Tortuosidad del carbón activado en la Difusividad Efectiva calculada.	62
	<i>Capítulo 4</i>	
4.1	Esquema del modelo de transporte y reacción en el reactor.	65
4.2	Esquema de adimensionalización en paralelo.	67
	<i>Capítulo 5</i>	
5.1	Comportamiento del contenido de SSV en el inóculo durante el tiempo de aclimatación.	72
5.2	Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, sin tinción I (microscopio 100X).	73
5.3	Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, sin tinción II (microscopio 100X).	74
5.4	Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción con azul de metileno I (microscopio 100X).	74

No.		Pág.
5.5	Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción con azul de metileno II (microscopio 40X).	75
5.6	Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción con azul de metileno III (microscopio 100X).	75
5.7	Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción de Gram I (microscopio 40X).	76
5.8	Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción de Gram II (microscopio 100X).	76
5.9	Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción de Gram III (microscopio 100X).	77
5.10	Isotermas de adsorción sin control de pH.	79
5.11	Isotermas de adsorción a pH 5.	80
5.12	Efecto del pH en la isoterma de adsorción (modelo Freundlich).	80
5.13	Caída de concentración como DQO en la decoloración de negro Realán.	82
5.14	Porcentaje de remoción del colorante negro Realán.	82
5.15	Relación concentración inicial de colorante (C_0)-inóculo-porcentaje de remoción.	86
5.16	Relación carbón activado-inóculo-porcentaje de remoción.	86
5.17	Relación carbón activado-THQ-porcentaje de remoción.	87
5.18	Relación Concentración inicial de colorante-inóculo-porcentaje de remoción.	89
5.19	Relación Carbón activado-inóculo-porcentaje de remoción.	89
5.20	Relación THQ-carbón activado-porcentaje de remoción.	90
5.21	Variación de la masa adsorbida de colorante respecto al tiempo en la etapa de adsorción.	91
5.22	Variación de la DQO en el periodo de adaptación de reactor.	91
5.23	Variación de los sólidos suspendidos en el periodo de adaptación.	92
5.24	Adsorción de biomasa sobre el carbón activado.	92
5.25	Barrido de longitud de onda del agua a la entrada y salida del reactor. $C_0 = 250$ mg/L.	95

No.		Pág.
5.26	Crecimiento de microorganismos en solución de colorante, representado por el modelo exponencial de Gompertz.	97
5.27	Dinámica de la cantidad de sólidos respecto al tiempo en las pruebas en matraz sin carbón activado y s/c dextrosa en la solución de colorante.	98
5.28	Barrido de longitud de onda en análisis cinético por lote con una concentración inicial de 300 mg/L.	100
5.29	Datos experimentales y ajuste del modelo cinético para las pruebas realizadas a 250 y 500 mg/L.	100
5.30	Efecto de la concentración inicial de colorante y dextrosa en la constante k_1 del modelo cinético CCO.	102
5.31	Efecto de la concentración inicial de colorante y dextrosa en la constante k_2 del modelo cinético CCO.	102
5.32	Espectro infrarrojo del colorante Rojo Reactivo 272.	106
5.33	Espectro infrarrojo de extractos de residuos de las pruebas de decoloración por lote. A pH 5 muestra RL4-2, sin control o pH 7 muestra RL7-2.	106
5.34	Espectro infrarrojo del residuo en el carbón activado.	108
5.35	Espectro infrarrojo muestra C3-1. Diseño de experimentos en continuo.	109
5.36	Espectro infrarrojo muestra C3-2. Diseño de experimentos en continuo.	109
5.37	Cromatograma de la muestra C3-2. Se señala el pico correspondiente al ácido acético.	110
5.38	Espectro de masas del ácido acético.	110
5.39	Compuestos identificados en el efluente del reactor en buenas condiciones de degradación.	112
5.40	Compuestos aromáticos encontrados en efluente del reactor al aumentar la concentración de colorante.	113
5.41	Reducción de la molécula de colorante. Primer paso en la degradación.	114
5.42	Ruta propuesta de degradación para el RRP1.	116
5.43	Ruta propuesta de degradación para el RRP1-2-A.	118
5.44	Ruta propuesta de degradación para el ácido 2-bencilmalónico.	119

No.		Pág.
5.45	Ruta propuesta de degradación para el RRP2.	121
5.46	Ruta propuesta de degradación para el Fenol.	122
5.47	Activación de las posiciones orto y para en el anillo bencensustituido.	123
5.48	Representación de los pulsos aplicados de trazador.	129
5.49	Predicción del perfil de concentración a lo largo del reactor a distintas concentraciones de entrada de colorante (C_{A0}).	131
5.50	Perfiles de concentración en la biopartícula a diferente τ (tiempo adimensional) y ζ (longitud adimensional) en el lecho.	133
5.51	Predicción del perfil de concentración a lo largo del reactor a distintos TR_m . . .	134
5.52	Predicción del perfil de concentración en la biopartícula a distintos $TR_m, \tau = 2$ y $\zeta = 0.045$ (cerca del influente) en el lecho.	135
5.53	Predicción del perfil de concentración en la biopartícula a distintos $TR_m, \tau = 2$ y $\zeta = 1$ (a la salida) en el lecho.	135
5.54	Predicción del perfil de concentración a lo largo del reactor utilizando distintos puntos de discretización.	141
5.55	Predicción del perfil de concentración a lo largo del reactor utilizando distintos puntos de discretización. Reducción de la escala.	141
5.56	Perfiles de concentración en la biopartícula a diferente τ (tiempo adimensional) y ζ (longitud adimensional) en el lecho, utilizando 11 nodos de discretización.	143
5.57	Perfiles de concentración en la biopartícula a diferente τ (tiempo adimensional) y ζ (longitud adimensional) en el lecho, utilizando 31 nodos de discretización.	144
 <i>Apéndice III</i>		
A.3.1	Curva de titulación de la muestra SA-1 en el cálculo de sitios ácidos.	176
A.3.2	Curva de titulación de la muestra SA-2 en el cálculo de sitios ácidos.	177
A.3.3	Curva de titulación de la muestra SB-1 en el cálculo de sitios básicos.	179
A.3.4	Curva de titulación de la muestra SB-2 en el cálculo de sitios básicos.	181

No.		Pág.
	<i>Apéndice IV</i>	
A.4.1	Espectro infrarrojo del colorante rojo reactivo 272.	182
A.4.2	Espectro infrarrojo de la muestra RL7-2 (diseño de experimentos sin control de pH)	182
A.4.3	Espectro infrarrojo de la muestra RL4-2 (diseño de experimentos con control de pH a 5.	182
A.4.4	Espectro infrarrojo del residuo en el carbón activado.	183
A.4.5	Espectro infrarrojo de la muestra C1-2 (diseño de experimentos en continuo). Se refiere a corrida 1, carga 2.	183
A.4.6	Espectro infrarrojo de la muestra C2-1 (diseño de experimentos en continuo). .	183
A.4.7	Espectro infrarrojo de la muestra C2-2 (diseño de experimentos en continuo). .	184
A.4.8	Espectro infrarrojo de la muestra C3-1 (diseño de experimentos en continuo). .	184
A.4.9	Espectro infrarrojo de la muestra C3-2 (diseño de experimentos en continuo). .	184
A.4.10	Espectro infrarrojo de la muestra C4-1 (diseño de experimentos en continuo). .	185
A.4.11	Espectro infrarrojo de la muestra C4-2 (diseño de experimentos en continuo). .	185
A.4.12	Espectro infrarrojo de la muestra C5-1 (diseño de experimentos en continuo). .	185
A.4.13	Espectro infrarrojo de la muestra C5-2 (diseño de experimentos en continuo). .	186
	<i>Apéndice V</i>	
A.5.1	Espectros CG-EM de la muestra de la carga 4. Operación en continuo.	187
A.5.2	Espectros CG-EM de la muestra de la carga 8. Operación en continuo.	187
A.5.3	Espectros CG-EM de la muestra C1 (Diseño de experimentos en continuo). Se refiere a corrida 1 (muestra 1 y 2).	188
A.5.4	Espectros CG-EM de la muestra C2 (Diseño de experimentos en continuo). . . .	188
A.5.5	Espectros CG-EM de la muestra C3 (Diseño de experimentos en continuo). . . .	189
A.5.6	Espectros CG-EM de la muestra C4 (Diseño de experimentos en continuo). . . .	189
A.5.7	Espectros CG-EM de la muestra C5 (Diseño de experimentos en continuo). . . .	190
A.5.8	Espectros CG-EM de la muestra C7 (Diseño de experimentos en continuo). . . .	190
A.5.9	Espectros CG-EM de la muestra C8 (Diseño de experimentos en continuo). . . .	191

No.	Pág.
A.5.10 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=250$ mg/L y $TR_m=4.04$ h (pruebas de cinética en reactor).	191
A.5.11 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=250$ mg/L y $TR_m=4.04$ h (pruebas de cinética en reactor).	192
A.5.12 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=300$ mg/L y $TR_m=4.321$ h (pruebas de cinética en reactor).	192
A.5.13 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=300$ mg/L y $TR_m=4.321$ h (pruebas de cinética en reactor).	192
A.5.14 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=350$ mg/L y $TR_m=4.583$ h (pruebas de cinética en reactor).	193
A.5.15 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=350$ mg/L y $TR_m=5.500$ h (pruebas de cinética en reactor).	193
A.5.16 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=400$ mg/L y $TR_m=5.500$ h (pruebas de cinética en reactor).	193
A.5.17 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=400$ mg/L y $TR_m=5.864$ h (pruebas de cinética en reactor).	194
A.5.18 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=450$ mg/L y $TR_m=5.864$ h (pruebas de cinética en reactor).	194
A.5.19 Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=500$ mg/L y $TR_m=5.864$ h (pruebas de cinética en reactor).	194

Apéndice VII

A.7.1 Espectro de masas del Agua.	218
A.7.2 Espectro de masas del Acido acético.	218
A.7.3 Espectro de masas del Acido butanoico.	218
A.7.4 Espectro de masas del Acido bencilacético.	219
A.7.5 Espectro de masas del Acido Hexanoico.	219
A.7.6 Espectro de masas del Acido Pentanoico.	219
A.7.7 Espectro de masas del Acido Propanoico.	219

No.	Pág.
A.7.8 Espectro de masas del Acido 4-metil pentanoico.	220
A.7.9 Espectro de masas del Acido 2-metil propanoico.	220
A.7.10 Espectro de masas del Acido bencendicarboxilico mono(2-etil-hexil)ester. ...	220
A.7.11 Espectro de masas del 4-metil,2-Pentanol.	220
A.7.12 Espectro de masas del 4-Penten-2-ol.	221
A.7.13 Espectro de masas de Etanol.	221
A.7.14 Espectro de masas de 3-Hidroxi-2-Butanona.	221
A.7.15 Espectro de masas de 4-Hidroxi-4-Metil-2-Pentanona.	221
A.7.16 Espectro de masas de 3-Metil Butanamida.	222
A.7.17 Espectro de masas de 3,3-dimetil Butanamida.	222
A.7.18 Espectro de masas de Diisopropil eter.	222
A.7.19 Espectro de masas del C=O.	222
A.7.20 Espectro de masas de CO ₂	223
A.7.21 Espectro de masas del Alcohol fenil-etílico.	223
A.7.22 Espectro de masas del Fenol, 4-metil.	223
A.7.23 Espectro de masas del Acido bencilmalónico.	223
A.7.24 Espectro de masas de N-Acetil,D-fenilalanina.	224
A.7.25 Espectro de masas de Naftaleno.	224
A.7.26 Espectro de masas de Naftaleno 1,2,3,4-tetrahidro.	224
A.7.27 Espectro de masas de Benceno,1-metil-4-(1-metil-propil).	224
A.7.28 Espectro de masas de Etilbenceno.	225
A.7.29 Espectro de masas de o-Xileno, (p- o m-).	225
A.7.30 Espectro de masas de Benceno,1-etil-3-metil.	225
A.7.31 Espectro de masas de Etanona 1-(4-etilfenil).	225
A.7.32 Espectro de masas del ácido bencenacético etil ester.	226
A.7.33 Espectro de masas del Acido Bencenpropanoico.	226
A.7.34 Espectro de masas del Benceno,1-etil, 2,4-dimetil.	226
A.7.35 Espectro de masas del Benceno,1,2,3,4-tetrametil (y combinaciones).	226

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

En la actualidad, como una consecuencia de la industrialización, el mundo enfrenta problemas de contaminación de aire, suelos y agua. Este problema se vuelve día a día más importante a pesar de que existen tratamientos de remoción de contaminantes y programas de reducción y disposición de residuos; en muchos de estos procesos, el problema se elimina solo parcialmente o al resolverlo, se genera otro, debido a la difícil degradación total de los residuos. Una opción con la que es posible mineralizar completamente los contaminantes son los procesos biológicos.

La industria textil utiliza grandes volúmenes de agua en su proceso, por lo tanto, se generan grandes cantidades de agua residual con una alta carga de contaminantes. El agua se utiliza en diferentes etapas del proceso y en la limpieza de materias primas y equipo; ésta tiene que ser depurada de colorantes, grasas, aceites, surfactantes y otros productos químicos. En el proceso de teñido y estampado de telas se presenta la mayor fuente de contaminación por el consumo de colorantes y agua (Kemmer y McCallion, 1989); la concentración de colorantes en el agua residual de las empresas textiles puede variar de 100 a 500 mg/L (Sponza e Işik, 2004).

Los colorantes utilizados mas frecuentemente por las empresas textiles son los azoicos cuya característica principal es el enlace insaturado de dos moléculas de nitrógeno, $-N=N-$ (azo) (Kuppusamy y Briones, 1997); se clasifican en reactivos, metálicos, dispersos, básicos, ácidos, directos y mordantes. Estos colorantes son una especie de tintes sintéticos que pueden contener uno o más grupos azo, y cada enlace generalmente se encuentra unido a dos grupos aromáticos, usualmente aminas. La degradación de los tintes que presentan compuestos azo se realiza en dos pasos: el rompimiento del enlace azo y la mineralización parcial o total de productos intermediarios; esto es de gran importancia debido a que los productos

intermediarios de muchos tintes azo tales como benzidina, 2-naftilamina y otras aminas aromáticas, son carcinógenas o de otro modo tóxicas (Chacón y col., 2002).

El tratamiento convencional utilizado para remover colorantes del agua residual es de tipo fisicoquímico (coagulación-floculación) pero puede ser muy poco eficiente con algunos colorantes y caro en cuanto al gasto de reactivos coagulantes utilizados, además de que su finalidad es pasar el problema de una fase a otra (de líquido a sólido). Para la degradación de los colorantes se han utilizado diferentes procesos avanzados de oxidación, utilizando ozono o agua oxigenada con radiación ultravioleta (O_3/UV , H_2O_2/UV) y fotocátalisis heterogénea, así como tratamientos combinados de fotocátalisis y oxidación electrolítica. A pesar de los resultados obtenidos al utilizar estos procesos, se han determinado algunos inconvenientes en los mismos; el uso de partículas de catalizador en suspensión requiere de una etapa adicional de separación, y la utilización de fuentes artificiales de radiación ultravioleta (UV) puede ser un obstáculo para el escalamiento de esta tecnología, ya que eleva los costos de cada tratamiento (Chacón y col., 2002). Otra alternativa es el uso de membranas para remover y recuperar el colorante, pero su aplicación a escala industrial también resulta muy costosa (Kuppusamy y Briones, 1997).

Una opción factible a la solución del problema de los colorantes azo es la aplicación de procesos biológicos que degraden los colorantes. El agua contaminada con estos compuestos puede tratarse mediante biorreactores similares a los utilizados convencionalmente, solo mejorando el proceso con la estimulación de microorganismos adaptados a la degradación del colorante de tal manera que sea eficiente su reducción.

Razo-Flores y col. (1997), demostraron que algunos colorantes azoicos pueden ser fuente de carbono, nitrógeno y de energía para microorganismos anaerobios, y por lo tanto pueden ser degradados en reactores biológicos, específicamente ellos utilizaron un reactor anaerobio de flujo ascendente UASB (por sus siglas en inglés Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Cervantes y col. (2001), lograron la decoloración del naranja ácido 7 también en un reactor UASB, y Tan y col. (2000) degradaron el amarillo mordante 10 en un proceso secuencial anaerobio-aerobio. Se ha estudiado también el reactor anaerobio de mamparas (Bell y Buckley, 2003) y la adsorción en columna utilizando biomasa inmovilizada de *Aspergillus Níger* (Fu y TViraraghavan, 2003), entre otros.

Los reactores anaerobios de flujo ascendente de lecho de lodos (UASB) se emplean comúnmente en procesos de tratamiento biológico con caudales altos de agua residual. Se ha investigado el uso de este tipo de reactores para remover contaminantes peligrosos de agua residual como tereftalatos y fenoles producidos en la industria petroquímica (Kleerebezem y col., 1999), así como compuestos nitroaromáticos que se generan en las aguas residuales de la producción de tintes, explosivos y pesticidas (Razo-Flores y col., 1999), obteniendo buenos resultados. También se han utilizado reactores UASB en la degradación de varios colorantes azoicos (Razo-Flores y col., 1997; Willetts y col., 2000; Van der Zee y col., 2001; Cervantes y col., 2001; Van der Zee y col., 2003; Işık y Sponza, 2005), pero en el caso de estos compuestos ha sido necesario utilizar cosustratos como fuente de equivalentes reductores y/o sustancias que actúen como mediadores redox para acelerar la reacción.

Se ha reportado que el uso de carbón activado beneficia la reducción de los colorantes azo al funcionar como mediador redox (van der Zee y col., 2003) y como soporte de bacterias (Barragán y col., 2006), ya que provee una superficie adecuada para el crecimiento de microorganismos y los grupos en la superficie de éste pueden participar en la reacción. Con base a lo anteriormente descrito, se decidió utilizar un proceso basado en el uso de microorganismos anaerobios adaptados a la degradación de colorantes azo y carbón activado, y diseñar un proceso más eficiente para reducir estos compuestos.

El presente proyecto propone para solucionar la problemática de los colorantes, un reactor anaerobio tipo UASB utilizando como lecho una cama de carbón activado con microorganismos, los cuales se fijan a la superficie del carbón formando una biopelícula, de tal manera que se mejora la retención celular en el reactor e incrementa la eficiencia del proceso. Además, estudiar la cinética de degradación de colorantes azoicos en agua residual textil, analizando la reducción de un colorante rojo azoico de tipo reactivo, que son compuestos aún más difíciles de degradar debido a la estructura de su molécula y grupos funcionales en ella, así como obtener el mecanismo de su descomposición.

1.2 Justificación

La degradación de colorantes utilizados en la industria textil ha sido objetivo de investigación desde hace ya algunos años debido al problema de contaminación que representan. Sin embargo, aunque en las investigaciones anteriormente mencionadas se obtuvieron buenos resultados, se manejaron concentraciones bajas de colorante (10-100 mg/L) y tiempos de retención altos en el proceso, lo que dificulta su aplicación en la industria.

La empresa textil lanera “Negociación Fabril de Soria”, de Soria, Guanajuato, utiliza como método de tratamiento el proceso de coagulación-floculación y adsorción en carbón activado, sin embargo, se les dificulta remover algunos colorantes, entre ellos el rojo Lanazol CE, que es la molécula que se tomó como modelo para realizar la presente investigación; éste colorante rojo es de tipo reactivo.

Los colorantes reactivos son los únicos en enlazarse covalentemente a fibras celulósicas, son altamente solubles en agua debido a su alto grado de sulfonación y no son degradables bajo las típicas condiciones de los procesos de tratamiento de agua (Beydilli y Pavlostathis, 2005). En general estos colorantes presentan en su molécula grupos derivados del ácido disulfónico y triazinas, contienen grupos funcionales específicos con los que llevan a cabo reacciones de adición o sustitución con la superficie de las fibras.

Para ser degradados, los colorantes reactivos deben reducirse primeramente por el enlace azo que es el grupo cromóforo, y para esto, la molécula debe de ser el aceptor de electrones en la reacción, por lo tanto, es factible su degradación mediante un proceso anaerobio ya que en un proceso aerobio el oxígeno lleva este rol.

La molécula del colorante rojo Lanazol CE o rojo reactivo 272 (*sodio 5-[[4-cloro-6 (etilfenilamino)-1,3,5-triazinil] amino]-3-[[5-[(2,3-dibromooxopropil)amino]-2-sulfofenil] azo]-4-hidroxi-2,7-naftalen disulfonato*) se muestra en la Figura 1.1; éste colorante no ha sido reportado anteriormente, por lo que no se cuenta con datos cinéticos u otros parámetros importantes como referencia (diámetro de molécula, difusividades, etc.).

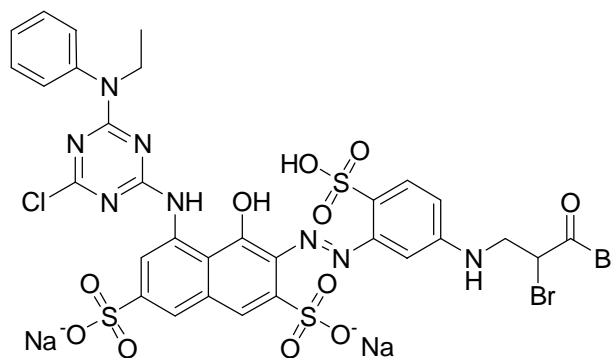


Figura 1.1 Colorante rojo Reactivo 272

Los biorreactores anaerobios como se ha mencionado son convenientes para remover colorantes azoicos, pero la degradación es muy lenta, por lo tanto, es necesario buscar las condiciones adecuadas para acelerar el proceso de reducción, y así sea posible contar con un proceso eficiente y económico. Es necesario también conocer y analizar la reacción de degradación del colorante de tal manera que el proceso propuesto no produzca compuestos aromáticos tóxicos, y aunque lo usual es adicionar una etapa aerobia posterior al reactor anaerobio, lo más conveniente es llevar la mineralización parcial del colorante hacia la reducción de los compuestos aromáticos para que sea más fácil la disminución de la DQO del agua en un proceso aerobio posterior.

En cuanto a la cinética de reducción de colorante, se ha manejado comúnmente como una reacción de primer orden, pero ésta es muy específica para cada molécula de colorante y puede comportarse de forma distinta al aumentar la concentración de éste en el agua; en consecuencia, es importante establecer un modelo cinético que represente la cinética del colorante bajo distintas condiciones.

Por otra parte, biorreactores anaerobios de lecho fijo similares al propuesto han sido modelados matemáticamente (Iliuta y col., 1996; Leitão y Rodrigues, 1996; Leitão y Rodrigues, 1998; Iliuta y Larachi, 2005; Zeng y col., 2005; Kalyuzhnyi y col., 2006), pero la naturaleza de estos procesos hace que cada modelo sea específico para cada caso, por lo tanto, es necesario caracterizar al reactor y deducir un modelo dinámico que prediga su funcionamiento.

1.3 Objetivos

Establecer las mejores condiciones para la degradación del colorante azoico rojo reactivo 272, en un biorreactor anaerobio de flujo ascendente con lecho fijo, analizando la cinética de la reducción del colorante y caracterizando al reactor, con el fin de proponer un proceso factible para el tratamiento de agua residual textil.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- a) Adaptar un consorcio de microorganismos a las condiciones de agua residual textil y enriquecida con colorante rojo reactivo 272, de tal manera que sea eficiente su degradación.
- b) Establecer las mejores condiciones para la degradación del colorante rojo reactivo 272 a nivel matraz.
- c) Obtener la isoterma y parámetros de adsorción del colorante sobre carbón activado.
- d) Diseñar, montar y caracterizar un reactor anaerobio de flujo ascendente de tipo UASB, utilizando carbón activado para fijar los microorganismos e incrementar su eficiencia y obtener los mejores parámetros de operación.
- e) Estudiar la cinética de degradación del colorante rojo reactivo siguiendo el avance de la reacción respecto al tiempo, y proponer un modelo representativo del proceso, principalmente a concentraciones altas.
- f) Explicar el mecanismo de reacción para la degradación del colorante. Para esto, identificar los productos de la reducción del colorante a la salida del reactor mediante técnicas analíticas instrumentales.
- g) Analizar el transporte de masa e hidrodinámica en el reactor así como elaborar y resolver un modelo matemático con el fin de que sea posible describir y predecir el comportamiento del reactor.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Los colorantes azoicos

Los principales indicadores de calidad del agua textil son: DBO₅, DQO, pH, sólidos suspendidos, sólidos disueltos totales, aceites y grasas, metales pesados, cromo total, color (APHA), materiales tóxicos, temperatura, fenoles, mercaptanos y sulfuros (Sundstrom y Klei, 1979; Kemmer y McCallion, 1989). De estos indicadores, las sustancias que aportan a estos parámetros de mayor preocupación son los colorantes siendo los más utilizados los de tipo azo. La parte de la molécula de colorante que proporciona la característica de color (grupo cromóforo) es el grupo azo, que consta de dos átomos de nitrógeno unidos a través de un doble enlace (-N=N-), y estos a su vez están unidos a grupos alifáticos o aromáticos, más frecuentemente a aromáticos. Este enlace se puede romper por acción enzimática, térmica o fotocatalítica, dando lugar a las aminas correspondientes, que frecuentemente son cancerígenas.

Los colorantes azoicos por si solos no ocasionan directamente daños carcinogénicos o mutagénicos pero al ser ingeridos por mamíferos, se degradan en el tracto intestinal y producen aminas alifáticas y aromáticas que si presentan estos efectos. Estos compuestos se unen a la cadena del DNA en el metabolismo celular por alquilación de uno de los nucleófilos en la cadena y evita la síntesis del DNA. Esto da lugar a la formación y desarrollo de células anormales cancerosas (Wingrove y Caret, 1999). Algunas aminas liberadas de colorantes azo son: 4-Aminodifenil, 2-Amino-1-nitrotolueno, Benzidina, 4-Cloro-o-toluidina, entre otras (The Gazette of India, 1996). Por esto, es importante estudiar el mecanismo de degradación de estas sustancias.

Los colorantes azo se clasifican principalmente en 7 grupos según su naturaleza y la manera que se fijan a la tela: ácidos, básicos, directos, reactivos, dispersos, mordantes y solventes. Los ácidos, directos y reactivos son aniónicos, los básicos catiónicos, y los dispersos, mordantes y solventes son no iónicos. Para aplicarse, generalmente se utilizan mezclas de diferentes

colorantes del mismo grupo para obtener la coloración y fijación deseada. Durante la producción y uso de estos colorantes se liberan a la atmósfera mediante el agua residual de los procesos de un 10 a 15% (Tan y col., 2000), por lo que deben ser tratados para su degradación, debido a su toxicidad y problemas estéticos.

Los colorantes reactivos se enlazan a las telas mediante los grupos reactivos en su molécula; estos son anillos aromáticos heterocíclicos sustituidos, comúnmente el grupo *n*-clorotriazina (*n*=1,2,3) y vinyl-sulfona, como ejemplo se muestra en Figura 2.1. Específicamente, los grupos reactivos se hidrolizan durante el proceso de teñido y se estima que del 10 al 50% no reacciona y permanece en la fase acuosa (van der Zee, 2002).

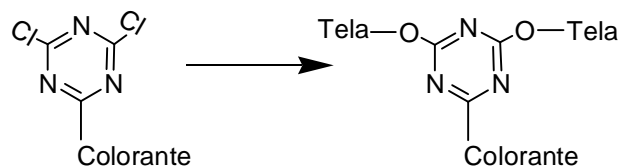


Figura 2.1. Reacción del grupo reactivo con los grupos en la superficie de la tela.

Las aguas residuales de las plantas textiles presentan una concentración de colorantes típicamente de 10 a 200 mg/L, por lo tanto son aguas teñidas ya que tan solo con 1 mg/L ya se manifiesta el color en el agua. Estos colorantes pueden ser bioacumulables e infiltrarse a la cadena alimenticia, por lo tanto implican un daño ecotóxico (van der Zee, 2002). Es por esto que deben buscarse métodos eficientes de degradación de estos contaminantes y analizar su mineralización, para que ni estos, ni las aminas producto del rompimiento de su molécula, puedan representar un peligro al liberarse a las corrientes acuosas.

2.2 Métodos de remoción de colorantes

A nivel industrial los procesos fisicoquímicos como de coagulación floculación y/o adsorción son comúnmente utilizados; además, procesos de oxidación avanzada, membranas, reducción química, electrólisis y fotocátalisis. Los procesos biológicos han sido aplicados mas recientemente a la remoción de colorantes en la industria textil, y en su mayoría, estos

procesos se encuentran en etapa de investigación. Los procesos biológicos son comúnmente adsorción y degradación en biomasa de bacteria, hongos o algas en condiciones anaerobias, aerobias, anóxicas o combinadas, en distintos tipos de reactores.

Cada tipo de proceso utilizado tiene sus ventajas y desventajas, algunos factores clave para elegir el tipo de proceso a utilizar son: composición del agua residual, tipo de colorante, dosificación y costo de los químicos requeridos, costos de operación y mantenimiento, impacto ambiental y costos por los posibles residuos generados (Van der Zee, 2002).

Se ha comprobado actualmente que los distintos procesos utilizados para remover colorantes por si solos no son suficientes o son poco eficientes, pero combinaciones de ellos se están investigando y aplicando para mejorar la degradación de los colorantes textiles; procesos de coagulación-adsorción (Lee y col, 2006), fotocátalisis-electrólisis (Xie y Li, 2006), procesos secuenciales anaerobios-aerobios (Libra y col, 2004), bio-acumulación o bio-adsorción (Aksu, 2003; Maas y Chaudhari, 2005; Renganathan y col, 2005), y bio-electrodegradación (Kim y col, 2005).

2.2.1 Coagulación-Floculación

El proceso de coagulación consiste en la neutralización de las cargas electrostáticas de las partículas coloidales que permanecen dispersas en el agua residual, con el fin de que éstas se aglomeren y al tener mayor peso o menor densidad, precipiten o floten (Cheremisnoff, 2002). Los coagulantes comúnmente utilizados son los inorgánicos (Sulfato de aluminio o fierro, cloruro férrico, aluminato de sodio), polímeros catiónicos o polielectrolitos. La efectividad de estos depende de la química del agua a tratar, pH y alcalinidad. La coagulación-floculación es el proceso más utilizado actualmente a nivel industrial para tratar agua residual textil, frecuentemente en combinación con adsorción sobre carbón activado.

Lee y col. (2006) estudiaron el proceso combinado de coagulación y adsorción utilizando carbón activado (a partir de cáscara de coco) y cloruro de aluminio, y concluyeron que la secuencia coagulación-adsorción es más eficiente que la secuencia inversa aplicada a la remoción de los colorantes negro 5 y naranja 16, pudiendo alcanzar eficiencias de remoción de

80 y 99% respectivamente a una concentración de 100 mg/L, además de reducir la cantidad de lodos generados.

En general, la desventaja de este proceso es la producción de lodos tóxicos los cuales deben ser tratados o dispuestos de alguna manera, aunque la investigación en esta área va hacia la producción de coagulantes-floculantes que den lugar a menor cantidad de lodos.

2.2.2 Adsorción

En general los procesos de adsorción se utilizan en combinación con otros, ya sea antes o después de una coagulación-floculación (Lee y col., 2006), o combinado con un proceso biológico (van der Zee y col., 2003). Attia y col. (2006) investigaron la adsorción de distintos colorantes de tipo ácido sobre carbón activado después de un tratamiento térmico para incrementar su capacidad de adsorción y lograron remover de 50 a 200 mg/g (mg de colorante por g de carbón activado).

La desventaja del proceso de adsorción al igual que en la coagulación-floculación es que el problema solo cambia de fase y esto resulta en un costo adicional por la compra de adsorbentes y los gastos de disposición. Sin embargo se han estado estudiando materiales de muy bajo costo y eficientes para adsorber estos compuestos. Crini (2006) realizó un estudio de revisión sobre estos adsorbentes no convencionales de bajo costo como residuos de agricultura y quitosan. Adsorbentes de bajo costo se consideran si el material requiere poco tratamiento, si es abundante en la naturaleza o si se considera un subproducto o residuo de otro proceso. Entre los materiales de bajo costo reportados para adsorber colorantes se encuentran la corteza de árboles, residuos de periódicos, cáscara de arroz, arcilla, algodón (residuos y algodón tratado), turba, cáscara de plátano y de naranja, helechos, lodos de la industria del azúcar, biomasa, zeolitas, aserrín, entre otros; de éstos el polímero natural quitosan es el que ha presentado mejores capacidades de remoción (Crini, 2006). A pesar de esto, es necesario continuar las investigaciones en esta área probando estos adsorbentes de bajo costo a escala industrial, efectuar un análisis costo-beneficio y probar si éstos pueden contribuir a la degradación de los colorantes una vez que sean dispuestos o en el mismo proceso.

2.2.3 *Electrólisis y Oxidación avanzada*

Los procesos de oxidación avanzada son usados para oxidar compuestos orgánicos en el agua residual que son difíciles de degradar biológicamente. Estos procesos se pueden usar como una etapa anterior a los procesos biológicos, oxidando parcialmente a otros compuestos que puedan ser degradados biológicamente.

El principio de la oxidación avanzada es la generación y uso de un radical libre hidroxilo (OH^\bullet). Las distintas tecnologías que se utilizan en oxidación avanzada son las basadas en el uso de ozono (ozono-UV, ozono- H_2O_2) y las no basadas en ozono como fotocátalisis, irradiación electrónica, ultrasonido, oxidación catalítica, radiólisis gama y oxidación supercrítica (Metcalf y Eddy, 2003).

Procesos electroquímicos y fotocatalíticos, y combinaciones de éstos, han sido investigados y aplicados a la degradación de colorantes azo. La electrólisis se basa en aplicar una carga eléctrica a través del agua residual a tratar, por medio de electrodos. Vaghela y col (2005) utilizaron un reactor electroquímico para tratar efluentes industriales conteniendo colorantes azo tipo reactivo en concentración de 5957 ppm; tratando el efluente diluido a un 50%, lograron de 85 a 99% de decoloración a 5 mL/min y una remoción máxima de DQO de 81%, y afirman que es un proceso económico ya que se consume poca energía.

Los procesos de oxidación fotocatalítica se basan en la generación de radicales libres a través de radiación ultravioleta (UV) y mediante el uso de catalizadores sólidos. Yatmaz y col. (2004) aplicaron fotocátalisis utilizando suspensiones de ZnO logrando casi la mineralización del colorante azo; afirman que los productos de la degradación o la mineralización depende de la partícula de catalizador, la superficie de éste y del colorante a degradar, la velocidad de decoloración se incrementa con el pH siendo la máxima en pH 10. Hung y col. (2001) utilizaron suspensiones de TiO_2 y pudieron degradar más de 94% de colorante en 30 min de reacción, en este caso, la velocidad de reacción se incrementa al disminuir el pH de la solución, doblando la velocidad al bajar el pH de 7 a 3. Subramanian y col. (2003) también utilizaron TiO_2 en un proceso fotocatalítico pero como una película inmovilizada sobre un electrodo óptico transparente, logrando buenos resultados y la mineralización del colorante.

Con este tipo de procesos se pueden obtener muy buenos resultados en cuanto a la degradación y mineralización de los colorantes, sin embargo los costos de operación y mantenimiento sobre todo en los procesos fotocatalíticos pueden ser bastante elevados para aplicar a escala industrial. En general, algunos procesos fisicoquímicos estarían en gran desventaja respecto a los biológicos, ya que se tienen costos elevados de operación y mantenimiento.

2.2.4 Métodos biológicos de degradación

El objetivo de los procesos biológicos es el remover o reducir la concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos del agua (Metcalf y Eddy, 2003); el principio de estas técnicas es el transformar los compuestos, en este caso, colorantes, por acción de microorganismos. Los colorantes en si son poco biodegradables, pero se ha demostrado por distintas investigaciones que se pueden establecer las condiciones para que sean completamente reducidos y parcialmente mineralizados, o inclusive completamente degradados.

Se han aplicado distintos tipos de procesos biológicos aerobios y anaerobios para la degradación de los colorantes azo, también se ha utilizado la degradación por medio de hongos y algas.

Senan y col. (2003) lograron degradar en medio aerobio una mezcla de colorantes azo en un reactor de lecho empacado con laterita granular y utilizando un consorcio de *Pseudomonas Putida*. Ellos obtuvieron buenos resultados alcanzando remociones entre 80 y 90% al mayor tiempo de residencia y manejando concentraciones de 25 a 100 mg/L. Ramalho y col. (2004) degradaron varios colorantes usando la levadura *Issatchenkia occidentalis* (ascomyceto) en su fase de crecimiento y condiciones micro-aerofílicas, con una concentración de 0.2 mM y 2% de glucosa, y lograron remover el 80% de los colorantes en 15 h, solo en la fase de crecimiento. Kodam y col. (2005) reportan un 100% de decoloración en medio aerobio de colorantes de tipo reactivo, también en la fase de crecimiento de una bacteria no identificada, en 36 h (en matraz).

Abd El-Rahim y col. (2003) lograron aislar seis especies de hongos de un consorcio adaptado a colorantes y probaron su capacidad para removerlos; estos resultaron ser del genero

Aspergillus y *Trichoderma*, y resultaron ser muy eficientes logrando decolorar de 2 a 24 h los colorantes probados; sin embargo, descubrieron que el mecanismo para la degradación está basado en una biosorción de estos compuestos en la biomasa del hongo en lugar de una biodegradación. Ellos concluyen también que el crecimiento de la biomasa del hongo en el medio con colorantes está limitado por la asimilación de las fuentes de carbono y nitrógeno.

Yang y col. (2003) lograron decolorar completamente 100 mg/L de colorante negro reactivo 5 entre 16 y 48 h utilizando dos levaduras *Debaryomyces polymorphus*, *Candida tropicalis* y dos hongos filamentosos *Umbelopsis isabellina* y *Penicillium gastrivorus*; la decoloración fue principalmente por biosorción pero además lograron la biodegradación enzimática utilizando *P. gastrivorus*.

Otra especie de hongo que ha sido investigada en la degradación de colorantes azo es el white-rot, una especie de hongo degradador de lignina (Martins y col., 2003; HeFang y col., 2004; Zhao y col., 2005; Nilsson y col., 2006; Sanghi y col., 2006). Nilsson y col. (2006) estudiaron las especies *Trametes versicolor* y *Pleurotus flabellatus*, para degradar agua residual textil (conteniendo colorantes reactivos), real y sintética, en reactor por lote y en continuo (empacado con esponja natural); lograron un 70 a 85% de remoción a un tiempo de residencia de tres días con una concentración de colorante de 200 mg/L.

Davies y col. (2005) probaron la fito-remediación del colorante azoico naranja ácido 7 mediante *Phragmites australis* empleando las enzimas peroxidasa generadas por esta planta, utilizando humedales, y alcanzaron una remoción hasta de 70% de carbón orgánico total (TOC), lo que indica que se logró una mineralización parcial del colorante.

Se han aplicado procesos en dos etapas combinados anaerobios/aerobios para remover más eficientemente a los colorantes (Libra y col., 2004; Albuquerque y col., 2005; Kapdan y Ozturk, 2005; Sponza e Işik, 2005a; Sponza e Işik, 2005b; van der Zee y Villaverde, 2005; Frijters y col., 2006; Işik y Sponza, 2006). Frijters y col., (2006) removieron en su proceso anaerobio/aerobio de 80 a 95% de color y mencionan que la mayor parte de la remoción se obtuvo en la etapa anaerobia, además de que en esta etapa se disminuyó significativamente la toxicidad del efluente, mientras que se removió del 33 al 55% de la DQO (demanda química de oxígeno) del agua residual. Ellos mencionan que el proceso anaerobio es capaz de remover

eficientemente distintos tipos de colorantes y que en esta etapa se obtiene la principal contribución en la degradación de colorantes azo.

A pesar de los resultados relativamente buenos obtenidos con los bioprocesos descritos anteriormente, el proceso anaerobio ha resultado ser el más adecuado para la degradación de colorantes azoicos, ya que el colorante debe ser el aceptor de electrones para su reducción, y por lo tanto, se puede lograr una decoloración más eficiente y un buen grado de mineralización algunos de estos se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Algunos procesos anaerobios en el tratamiento de colorantes azo.

Tipo de proceso	Referencia
UASB	Razo-Flores y col., 1997
UASB en condiciones termofílicas (55°C)	Willets y col., 2000
EGSB (reactor de flujo ascendente de cama de lodos en lecho expandido) en secuencia con un reactor aerobio.	Tan y col., 2000
UASB usando quinonas	Van der Zee y col., 2001
UASB usando quinonas	Cervantes y col., 2001
Decoloración por lote utilizando <i>Pseudomonas luteola</i>	Chang y col., 2001; Chen, 2002
Reactor de mamparas (deflectores)	Bell y Buckley, 2003
UASB con carbón activado	Van der Zee y col., 2003
Biopelícula en tambores rotatorios	Li y Bishop, 2004
Decoloración por lote mediante un consorcio metanogénico adaptado	Beydilli y Pavlostathis, 2005
Decoloración por lote mediante un consorcio en condiciones mesofílicas y termofílicas	dos Santos y col., 2005
Reactores semicontinuos	Maas y Chaudhari, 2005
UASB	Işık y Sponza, 2005
Biorreactor de lecho fijo con células inmovilizadas de <i>Pseudomonas luteola</i>	Chen y col., 2005
UASB metanogénico	Brás y col., 2005

Con el fin de hacer más eficientes los procesos anaerobios se han investigado el uso de sustancias o materiales que actúen como mediadores redox para degradar los colorantes tipo azo y acelerar la cinética de reducción; se ha reportado que el factor limitante en la degradación de estos compuestos es la transferencia de electrones, ya que son necesarios 4 electrones para romper un enlace azo. Los mediadores redox que se han analizado son las sustancias húmicas ricas en quinonas, quinonas como antraquinona 2,6-disulfonato (AQDS) (Field y col., 2000; Van der Zee y col., 2000; Cervantes y col., 2001; Cervantes y col., 2003), riboflavina (Field and Brady, 2003), lawsone, juglona, entre otros (Rau y col., 2002), y carbón activado (Van der Zee y col., 2003) ya que actúa como mediador debido a los grupos ácidos en su superficie. El mecanismo de cómo actúan estas sustancias se describe con más detalle en la sección 2.9.

En los temas a estudiar a continuación se describe con detalle el proceso de degradación anaerobia y los tipos de reactores que se trabajan para remover contaminantes por estos medios.

2.3 El proceso de digestión anaerobia

En el proceso anaerobio no existe oxígeno presente o consumido. En la fermentación que se lleva a cabo, una porción de los compuestos orgánicos (ricos en energía) es oxidada mientras que el resto de los compuestos orgánicos (o dióxido de carbono inorgánico) son usados como aceptores de electrones. La transferencia de electrones libera pequeñas cantidades de energía químicamente ligada (reducción en la energía libre) la cual es usada para el crecimiento de los organismos anaerobios.

En los procesos anaerobios, la degradación de la materia contaminante, o remoción de la DQO (Demanda Química de Oxígeno) se lleva a cabo mediante la conversión de la materia orgánica a metano, en ausencia de oxígeno. Este proceso involucra un consorcio complejo de microorganismos que llevan a cabo la degradación de la materia contaminante en tres etapas principalmente: hidrólisis, acetogénesis y metanogénesis. La hidrólisis consiste en el rompimiento de las moléculas grandes, solubles e insolubles, en moléculas más pequeñas que

puedan ser transportadas en la célula y metabolizadas. En la acetogénesis los productos de la hidrólisis se fermentan en ácidos orgánicos y compuestos de bajo peso molecular, H_2 y CO_2 , siendo el principal producto el ácido acético.

La etapa final de la degradación anaerobia es la metanogénesis, que puede darse por dos rutas: la fermentación de ácido acético a metano y dióxido de carbono por bacterias metanógenas acetofílicas, y la producción de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono por metanógenas hidrogenofílicas (Droste, 1997).

Marchaim (1992) menciona que la oxidación completa de compuestos orgánicos a dióxido de carbono y metano requiere la contribución, combinación y el metabolismo coordinado de distintas especies de bacterias anaerobias. Marchaim (1992) refiere que al menos cuatro distintos tipos de bacterias han sido reconocidos con base en los sustratos fermentados y productos finales formados.

- a) *Bacterias hidrolíticas y fermentativas*: convierten las moléculas orgánicas complejas en ácidos orgánicos grasos, ácidos orgánicos volátiles, compuestos monocarbonados y compuestos neutrales mayores que el metanol. Las bacterias hidrolíticas producen enzimas extracelulares que solubilizan los sustratos complejos en sustratos simples que puedan ser utilizados por otras bacterias (Gerardi, 2006).
- b) *Bacterias acetogénicas productoras de hidrógeno*: convierten los productos del grupo a), a hidrógeno y acetato (ácido acético).
- c) *Bacterias homoacetogénicas*: convierten compuestos monocarbonados a ácido acético.
- d) *Bacterias metanogénicas*: convierten H_2/CO_2 , compuestos mono-carbonados y acetato en metano.

Las bacterias metanogénicas son importantes ya que su metabolismo controla la velocidad de degradación de compuestos orgánicos y dirige el flujo de electrones y de carbonos, removiendo metabolitos intermediarios tóxicos y mejorando la eficiencia termodinámica.

La tasa de producción de metano en los procesos anaerobios está limitada por la rapidez de degradación de biopolímeros y/o la efectiva interacción metabólica entre las bacterias

hidrolíticas (en la etapa de hidrólisis) y las metanógenas. Estos dos tipos de bacterias presentan las tasas de crecimiento más lentas y son más sensibles al estrés ambiental.

En general, la mineralización de los sustratos esta dada por la ecuación (Bitton, 2005):



La cantidad de metano producido depende del pH de la solución, dado que a una concentración relativamente alta de H^+ la formación de acetato se reduce y la reacción favorece la conversión a ácido propiónico, butírico (ácidos orgánicos) y etanol en lugar de metano (Droste, 1997; Parkin y Owen, 1986; Bitton, 2005), por lo tanto, se ve afectada negativamente la eficiencia del proceso. Una concentración adecuada de nutrientes, control de pH, de temperatura y la asimilación de materia tóxica son factores clave en la operación eficiente del biorreactor y son posibles de controlar externamente.

2.4 Biorreactores Anaerobios

Aunque los reactores aerobios normalmente son la forma más económica de degradar la materia contaminante no peligrosa en los tratamientos de aguas residuales, los biorreactores anaerobios se pueden emplear conjuntamente con el tratamiento convencional cuando existen necesidades especiales de tratamiento. Los biorreactores anaerobios juegan un papel fundamental en el tratamiento de residuos peligrosos, además de que pueden degradar cargas orgánicas mayores que las degradadas en los procesos aerobios.

Existen una gran variedad de diseños de biorreactores aplicados al tratamiento anaerobio de agua residual. Estos pueden ser de tipo reactor de mezcla completa, lecho fijo o inmovilizado, lecho fluidizado o de mamparas.

2.4.1 *Digestor anaerobio convencional*

Consiste en un reactor de mezcla completa con los sólidos en suspensión y sin recirculación de éstos. El tiempo de retención hidráulico de este reactor es de 10 a 30 días operando a una

temperatura de 35°C, dependiendo del residuo, aunque existen diseños que pueden operar a caudales altos de agua residual. Usualmente presentan un segundo recipiente sin mezclado que puede o no ser calentado, con el fin de separar los sólidos del influente y espesarlos, además de ser una reserva de biomasa (Droste, 1997; Gaudy y Gaudy, 1988).

2.4.2 Digestor con recirculación

Es una modificación del digestor convencional, incluye la recirculación de lodos de un reactor sin agitación a uno de mezcla completa. A este arreglo se le llama también proceso anaerobio de contacto. La separación de sólidos en el efluente del reactor requiere de un clarificador. El digestor puede operar bajo tiempos de retención hidráulico de 1 a 7 días dependiendo de las características de los residuos, por lo tanto el volumen del reactor será menor al de un tratamiento convencional, lo que representa un ahorro en costos (Droste, 1997; Gaudy y Gaudy, 1988).

2.4.3 Reactores UASB

El reactor anaerobio de flujo ascendente tipo UASB fue diseñado en Holanda por el Dr. Gatzke Lettinga y sus colaboradores en la Universidad de Wageningen; ellos realizaron investigaciones desde 1971 buscando un tratamiento anaerobio de un solo paso para agua residual industrial. Su investigación fue publicada en una revista internacional en 1980 (Lettinga y col, 1980). Estos reactores anaerobios son utilizados para manejar caudales altos de agua residual y se aplican generalmente en el tratamiento de agua residual con alto contenido en materia orgánica, sin embargo, han llamado la atención de investigadores y diseñadores debido a la alta eficiencia que se puede lograr también en el tratamiento de agua residual compleja.

En estos reactores, el agua residual es introducida por la parte inferior del reactor donde la materia contaminante entra en contacto con el lecho de lodo granular o floculento, y es degradada a metano y CO₂; ésta formación de biogás da lugar a mezclado en el lecho. Algunos sólidos se mantienen en suspensión debido a las burbujas de gas que ascienden al formarse,

pero al llegar a la zona de sedimentación, regresan a la parte baja del reactor; este reciclaje interno de sólidos evita la necesidad de una recirculación externa. El diseño de un separador de biogas y de la zona de sedimentación es importante para que el reactor funcione correctamente.

El aspecto más significativo de estos reactores anaerobios es la formación de lodo granular; estos gránulos presentan un pequeño contenido de ceniza, alrededor del 10%, y consisten fundamentalmente en una mezcla densa de bacterias, que se encargan de llevar a cabo la fermentación de la materia orgánica en metano. La formación de gránulos depende de las características de la corriente residual, la carga de sustrato y los detalles de funcionamiento del reactor, así como la velocidad del fluido ascendente que va de 1 a 2 m/h (se recomienda que el promedio diario no exceda de 1 m/h). Se han estudiado UASB con lecho expandido, manejando velocidades de 6 a 12 m/h. El tiempo de retención hidráulico puede ser de 1 día o menos y la carga contaminante que puede manejar va de 0.5 a 40 kg/m³·d (Droste, 1997; Souza, 1986).

Entre las investigaciones realizadas sobre los reactores tipo UASB con el fin de optimizar la degradación de aguas residuales complejas, como lo son las aguas provenientes de industrias textiles y petroquímicas, se encuentra el uso de soportes para mejorar las propiedades mecánicas de la biomasa y la retención celular, además de que participan en el proceso de degradación. El soporte utilizado afecta al tipo de colonias de microorganismos que se desarrollen y adhieran a éste y la cantidad de biomasa adherida depende del área superficial y porosidad del soporte (Picanco y col., 2001). Los materiales que se han investigado como soportes en reactores anaerobios para mejorar el proceso de degradación son: arcillas, carbón activado, zeolitas y espuma de poliuretano (Kleerebezem y col., 1999; Milán y col., 2001a; Milán y col., 2001b; Fernández y col., 2001; Picanco y col., 2001).

Los criterios que se manejan en el diseño de reactores UASB son los siguientes: relación longitud-diámetro (L/D) de 2.5 a 8, separador de tres fases en ángulo de 45 a 60°, altura del separador en un 30% de la altura total del reactor y altura de la cama de lodos en 40%; Si la DQO (demanda química de oxígeno) es menor a 1 g/L, el diseño es fijado por la carga hidráulica (velocidad ascendente) y si la DQO es mayor a 1 g/L el diseño lo impone la carga orgánica volumétrica, la velocidad del influente y la altura (Castillo, 2000).

El éxito de la aplicación de los UASB reside también en las facilidades para su instalación y operación: requieren poco espacio (área), no requieren de agitación ni de recirculación, poca o nula producción de lodos (residual), bajo costo en comparación a otros procesos de tratamiento de agua residual. Sin embargo, frecuentemente es necesario un pre y post tratamiento al reactor UASB, y es muy importante el control de temperatura y pH en el proceso, lo que puede incrementar el costo.

Otro beneficio importante del reactor UASB es que es posible recuperar el biogás producido por el sistema colector que incluye en su diseño, por lo que es atractivo a empresas que requieran utilizar metano como combustible para reducir costos.

Cualquier proceso de tratamiento biológico requiere de investigación en laboratorio y planta piloto antes de su implementación. El tipo de tratamiento aplicado dependerá de los resultados de las investigaciones realizadas y de análisis de costos.

2.4.4 Reactores de lecho o película fija

Los reactores de lecho fijo pueden ser de flujo ascendente o descendente (percolador), pero la principal característica de estos es que la biomasa se encuentra formando una biopelícula en un material que sirve de soporte para el crecimiento y mantenimiento de los microorganismos, mejorando notablemente el desempeño del reactor, puesto que incrementa el contacto sustrato-biomasa brindando mayor estabilidad. Su diseño puede ir desde tubos, discos rotatorios o soportes sólidos de distintas geometrías y materiales.

El proceso se ajusta bien a cambios en la carga de contaminantes y caudal del agua residual y son muy estables a caudales altos. Cuando se aumenta la temperatura, la concentración de biomasa se incrementa para mantener la misma velocidad de tratamiento. Junto con los reactores tipo UASB, son los más factibles de aplicar a gran escala.

Una biopelícula se forma cuando los microorganismos se fijan y crecen sobre una superficie sólida e inerte. Estas usualmente no crecen en forma homogénea sobre el soporte, sino que forman aglomeraciones sobre la superficie. La forma en que crecen y se forma la estructura interna de una biopelícula depende de la velocidad superficial de flujo en el reactor, y esto

también afecta la velocidad de transferencia de masa y la actividad de los microorganismos. Las biopelículas que crecen a velocidades superficiales altas son más densas por lo que resisten mejor el esfuerzo cortante, además, se incrementa el transporte de masa externo; sin embargo, se puede ver afectada la respuesta fisiológica de los microorganismos y cambiar la dinámica del transporte de masa (Beyenal y Lewandowski, 2002). La hidrodinámica en el reactor se ve afectada y se puede incrementar o reducir la resistencia a la fricción dependiendo del grado de acumulación de la biopelícula. El aumento en la rugosidad de las partículas debido a la formación de biopelículas puede afectar de manera tal que se incremente el transporte de masa convectivo cerca de la superficie, que exista cierta protección para los microorganismos del esfuerzo de corte hidrodinámico, y aumente el área para la fijación de estos. También se incrementa la difusión por microturbulencias y la velocidad de transporte de masa externo (Lewandowski y col., 1994).

Lewandowski y col. (1994) estudiaron la naturaleza de biopelículas formadas en soportes, principalmente lo que se refiere al flujo cerca de superficies colonizadas utilizando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Imágenes y determinaron que las biopelículas tienen una estructura heterogénea compleja que consiste de aglomerados de células separados por huecos intersticiales. Ellos concluyeron que el agua fluye a través de la biopelícula creando dos campos de flujo, uno encima de la biopelícula y otro dentro de; estos campos interactúan de una manera compleja análoga a la hidrodinámica del lecho poroso. Por lo tanto, ya no es tan válido considerar que el transporte de masa dentro de la biopelícula se debe solamente a difusión molecular, sino que también influye la convección. Las microcolonias discretas separadas por espacios vacíos y los campos de flujo dentro de la biopelícula constituyen un sistema complejo que puede ser difícil de modelar.

Los reactores que involucran el uso de biopelículas o inmovilización de microorganismos en un soporte sólido, se utilizan cuando la capacidad del reactor o proceso con microorganismos en forma suspendida se ve limitada por las condiciones de la biomasa y el tiempo de residencia hidráulico (Nicollela y col., 2000).

Existe una gran variedad de modalidades que involucran procesos de biopelículas, ya sean reactores aerobios o anaerobios, por lote o continuos para utilizarse en la remoción de contaminantes en fase gaseosa o líquida. Fan y col. (1987, 1990) utilizaron un reactor de lecho

fluidizado con carbón activado recubierto con biopelícula (de un consorcio de microorganismos heterogéneo) para remover fenol; Herzberg y col. (2003) removieron atrazina también en un reactor de lecho fluidizado con carbón activado recubierto con *Pseudomonas* ADP. Otro reactor de lecho fluidizado con carbón activado como soporte de bacterias fue utilizado por McCarty y Meyer (2005) para remover perclorato de aguas subterráneas.

Los reactores de mayor aplicación son los de lecho empacado o fijo. Mesa y col. (2002) utilizaron un reactor empacado con biopelícula de *Thiobacillus ferrooxidans* sobre espuma de poliuretano para oxidar ion ferroso en solución acuosa. Joannis-Cassan y col. (2005) utilizaron columnas de lecho fijo de *Pseudomonas alkanolytica* ATCC 21034 sobre arena para la remoción de hidrocarburos.

Otro tipo de reactores de biopelícula aplicados en el tratamiento de aguas residuales son los de tambores rotatorios, de membranas, de tubos, etc. Li y Bishop (2004) utilizaron un reactor de discos rotatorios cubiertos con biopelícula de microorganismos nitrificadores para remover el colorante naranja ácido 7; Di Iaconi y col. (2005) removieron materia orgánica (glucosa y nutrientes) en un reactor por lote secuencial con biopelícula; Wäsche y col. (2000) removieron igualmente carga orgánica en un reactor de tubos con biopelícula obtenida a partir de lodos activados de una planta de tratamiento de agua residual.

Los reactores biológicos que principalmente aplican para trabajar con biopelículas son los que mantienen las partículas suspendidas como el UASB (reactor anaerobio de flujo ascendente de cama de lodos), de lecho fluidizado, de lecho granular expandido, de suspensión tipo airlift y de circulación interna (Nicollela y col., 2000).

Lo más complicado en estos reactores es el control en el crecimiento de los microorganismos ya que esto puede ir disminuyendo el desempeño del reactor, afectar la hidrodinámica y transporte. Di Iaconi y col. (2005) propusieron el siguiente mecanismo para el crecimiento de microorganismos sobre un soporte:

- 1) Formación de una película delgada que cubre al soporte.
- 2) Incremento en el grosor de la biopelícula.
- 3) Rompimiento de la biopelícula adherida y liberación de partículas.

4) Acomodo de las partículas de biopelícula desprendida en gránulos.

Por lo tanto, en estos reactores comúnmente se tiene las partículas de soporte cubiertas con biopelícula mas gránulos de biomasa, y dependiendo de la velocidad superficial que se maneje en el reactor, se tiene lavado de sólidos por los gránulos pequeños formados por células desprendidas. A que grado se lleve a cabo el mecanismo de desprendimiento y lavado de sólidos va a depender del estrés hidrodinámico al que estén sometidas las biopartículas.

2.5 Carbón activado

El carbón activado ha sido utilizado por varios autores como soporte de biopelículas para remover contaminantes en solución acuosa en reactores ya sea de lecho fijo o fluidizado (Fan y col., 1987; Fan y col., 1990; Herzberg y col., 2003; Mcarty y Meyer, 2005). Van der Zee y col. (2003) utilizaron y demostraron que el carbón activado funciona como mediador redox en la degradación de colorantes azo acelerando su reducción; el carbón actúa de tal manera que acepta electrones de los microorganismos y los transfiere a la molécula de colorante, a través de los grupos en su superficie.

La naturaleza de la superficie del carbón activado depende del método de activación al cual el material sea sometido; según el tipo de activación, los carbones pueden ser tipo H o L; los de tipo H son activados a altas temperaturas, arriba de 750°C, expuestos a vapor o CO₂ y posteriormente a aire a temperatura ambiente, y los tipo L son activados en aire a bajas temperaturas, de 200 a 400°C. En los carbones tipo H predominan los grupos básicos en su superficie predominantemente grupos lactónicos, quinonas, hidroxilos fenólicos y carboxilatos. Los carbones tipo L son predominantemente ácidos y contienen grupos carboxilos, hidroxilos fenólicos, carbonilos tipo quinona, ácidos carboxílicos, anhídridos, lactónicos, y peróxidos cíclicos (Cooney, 1999). La adsorción de compuestos orgánicos en la superficie de carbones activados depende del tipo y la cantidad de grupos superficiales en su superficie. En general el carbón activado ha sido ampliamente utilizado como adsorbente de diversos tipos de contaminantes ya sea de origen orgánico o inorgánico, en fase acuosa o gas.

2.6 Modelos de transporte

En la mayoría de los sistemas biológicos la velocidad de adsorción en la superficie de la bacteria es rápida y por lo tanto no es un paso que limite la reacción. Los poros de las membranas de las células son del orden de 5 Å, por lo que las moléculas pequeñas de sustrato se asimilan dentro de la célula y las grandes fuera de ésta por enzimas extracelulares; si el sustrato no se difunde en la célula puede darse también una enzima permeasa que transporte al sustrato hacia dentro de la célula, ya sea abriendo el poro o por otras fuerzas (Sundstrom y Klei, 1979).

Dolfing (1986) menciona que la resistencia a la transferencia de masa en los reactores de tipo UASB dependerá de la concentración del sustrato en el agua, el diámetro y la actividad máxima específica del gránulo, pero explica que estas limitaciones no tendrían influencia en reactores industriales ya que se tratan mezclas de sustratos y se tienen actividades relativamente bajas de biomasa.

Para modelar reactores biológicos, además de la información necesaria sobre la cinética de reacción, es necesario conocer la hidrodinámica del sistema. Buenas condiciones hidráulicas y de mezclado son factores clave en la degradación de materia orgánica y sustratos tóxicos. Respecto a esto, se han realizado muy pocos estudios, ya que modelar la hidrodinámica y los fenómenos de transporte en estos reactores es complicado ya que se trata comúnmente de reactores multifásicos y pueden contener distintas zonas de reacción y transporte según su diseño.

2.6.1 Modelos de transporte en reactores de tipo UASB

Un parámetro determinante es el Tiempo de Residencia Hidráulico (TRH), que es el tiempo promedio en el que un elemento de fluido permanece en el reactor; éste dependerá del volumen del reactor, carga orgánica aplicada, concentración y tipo de sustrato, tipo de lodo (floculento o granular) y de la eficiencia del separador gas-líquido-sólido. El TRH óptimo será con el que se obtenga una mejor eficiencia de remoción de sólidos suspendidos y de sustrato, por lo tanto, que se presente la mínima pérdida de lodo por arrastre (Gutiérrez y col., 2001; Trnovec y Britz, 1998).

Bolle y col. (1986a) propusieron un modelo hidrodinámico del reactor UASB en el que asumen que la cama o lecho de lodos y la zona fluidizada del reactor se comportan como reactores de tanque agitado (mezcla completa) y el sedimentador como un reactor de flujo tapón. Ellos determinaron las canalizaciones formadas en el lecho y en la zona fluidizada de lodo, y las zonas muertas en el reactor, para lo que es importante tomar en cuenta la cantidad de lodo activo. Estos autores retomaron el modelo de dos tanques agitados para modelar el transporte de lodo entre la zona de la cama y la zona fluidizada del reactor, realizando un balance de masa y de fuerzas en la partícula de lodo (fuerzas de arrastre y fuerzas de sedimentación). Para esto, ellos consideran que el transporte de lodo hacia arriba es debido a la ascensión de las burbujas de gas formadas (Bolle y col., 1986b).

Heertjes y Kuijvenhoven (1982), plantearon dos modelos para el reactor UASB: el primero considera al reactor como tres reactores agitados en serie: 1) la cama de lodos, 2) la zona fluidizada y una zona de transición entre estas, y 3) una zona de flujo tapón, el clarificador; el segundo, al igual que Bolle y col. (1986b), considera al reactor como dos tanques en serie y una zona de flujo tapón, solo que incluye en el modelo las zonas muertas (zonas estáticas en el reactor). Estos modelos se aplicaron a un reactor de 30 m³ y a uno de 200 m³, para tratar agua residual de la producción de azúcar de remolacha y concluyen que una combinación de varios tanques de mezcla completa ideales describe adecuadamente la realidad física del patrón de flujo de líquido en el UASB.

Los modelos propuestos por Bolle y col. (1986a, 1986b) y por Heertjes y Kuijvenhoven (1982), no son muy apegados a la realidad; pueden ser aplicados en el caso de tener agua residual con una muy alta concentración de materia orgánica biodegradable, de tal manera que el flujo de biogás formado sea grande y genere el mezclado necesario para considerar al reactor como de mezcla completa. En los casos en que se trate agua residual con un bajo contenido de materia orgánica biodegradable, o por la naturaleza del sustrato la producción de biogás es baja, la zona del lecho de lodos y la zona fluidizada no pueden considerarse como tanques de mezcla completa, ya que el gas producido no provee la agitación suficiente para considerarse como tal.

Recientemente se han propuesto modelos dinámicos más elaborados para representar más fielmente el desempeño de reactores UASB. Wu y Hickey (1997) dividieron el reactor en dos

reactores, uno de mezcla completa con zonas muertas y otro de flujo pistón con dispersión, pero además incluye el transporte de masa y cinética dentro de los gránulos. Zeng y col. (2005) dividieron al reactor en dos compartimientos (lecho de lodos y clarificador) representados cada uno por un modelo unidimensional con dispersión y convección y transporte de masa entre las dos zonas; el modelo se resolvió de dos modos, utilizando un coeficiente de dispersión axial constante y variable, y concluyen que éste es proporcional a una constante elevada a la potencia de la altura del reactor; también propusieron una dependencia lineal de el coeficiente de dispersión con la velocidad superficial.

Kalyuzhnyi y col. (2006) propusieron una forma diferente de modelar el reactor UASB, ellos desarrollaron un modelo de flujo pistón unidimensional con dispersión enfocado a la dinámica del lodo a lo largo del reactor, basado en el balance entre dispersión, sedimentación y convección. El modelo incluye: la estequiometría de las reacciones en el reactor, la cinética de crecimiento microbiano, el equilibrio químico en la fase líquida, interacciones sólido-líquido-gas y balances de materia para los componentes sólidos y disueltos a lo largo del reactor. Los resultados del modelo mostraron que los factores con mayor influencia son las características de sedimentación del lodo y la cinética de crecimiento de los microorganismos.

En los reactores UASB se tienen tres fases presentes, por lo tanto es necesario determinar si los fenómenos de transporte limitan las reacciones de degradación, ya que el tener la biomasa aglomerada en gránulos puede limitar la velocidad de reacción debido al transporte del sustrato a la partícula. Bolle y col. (1986a) estudiaron este fenómeno en un reactor UASB suponiendo reacción de orden cero y dos diferentes diámetros de partícula de gránulo 10^{-3} y 10^{-4} m, calcularon el módulo de Thiele (Φ) que fue de 3.4 y 0.34 respectivamente, y el factor de efectividad (η =velocidad de conversión de sustrato/velocidad de conversión sin limitaciones de transporte) que fue de 0.85 y 1. Considerando estos resultados se concluye que pueden ser despreciables las limitaciones por transporte intrapartícula en los reactores UASB en el caso de tener gránulos de biomasa únicamente.

Para evaluar la eficiencia de las células inmovilizadas en un soporte sólido respecto a las células libres o gránulos de biomasa, debe calcularse el factor de efectividad de las células inmovilizadas ya que la biopelícula introduce una resistencia adicional a la transferencia de masa. Luong (1982) concluye de su investigación que para valores del modulo de Thiele

menores a 1 todas las células microbianas de la biopelícula se utilizan completamente y la velocidad de conversión en toda la biopelícula se aproxima a la velocidad en la superficie ($\eta \approx 1$). En el caso contrario, para valores grandes de Φ , la difusión del sustrato es lenta comparada con el consumo y por lo tanto puede considerarse que todo el sustrato se utiliza en una región delgada dentro de la biopelícula, adyacente a la superficie exterior.

Por último, es necesario determinar los números adimensionales derivados del modelo como Péclet, Sherwood y Reynolds (Pe, Sh, Re) para una mejor comprensión de los fenómenos que ocurren en el reactor y para un posterior escalamiento.

2.6.2 Modelos de transporte en procesos con biopelículas (Lecho fijo)

En el caso de difusión a través de soportes con biopelículas, la velocidad global de consumo de sustrato depende de las siguientes tres etapas: la difusión del sustrato de la solución a la biopelícula, difusión del sustrato a través de la biopelícula, adsorción y reacción química (cinética microbiana). La difusividad de un sustrato en una biopelícula puede ser muy similar o muy diferente a la difusividad molecular en agua (2-97%); esto depende principalmente de diferencias en densidad y origen de la biopelícula, el tamaño y densidad celular, y tipo y cantidad de material extracelular.

Los parámetros cinéticos para sistemas biológicos son difíciles de medir y cambian con las condiciones ambientales, tampoco es claro como cambia la cinética de tener células suspendidas a inmobilizadas.

En el modelo presentado por Fan y col. (1990) sobre la difusión de fenol a través de una biopelícula soportada en carbón activado, se considera que el fenol se difunde a través de la biopelícula y se adsorbe en el carbón activado en un biorreactor de lecho fluidizado. El cálculo de la difusividad depende más del conocimiento de la isoterma de adsorción que de la cinética, sin embargo el coeficiente de difusión puede depender de la densidad de la biopelícula.

Este modelo considera que el fenol no se adsorbe en la biopelícula, que las partículas son esféricas, la biopelícula es homogénea, la adsorción del fenol es instantánea y no es degradado por la biopelícula. Bajo estas suposiciones se tiene un modelo más sencillo y fácil de resolver,

pero representó bien los datos experimentales. El hecho de que el modelo no dependa de la cinética le da ventaja, ya que esta puede ser difícil de conocer al llevarse a cabo varios mecanismos en el transporte, adsorción y reacción. Fan y col. (1990) concluyen que la difusión de sustratos a través de biopelículas es dependiente de la densidad y origen de ésta, y que es importante considerar la difusión y adsorción en el material de soporte. Sin embargo, a pesar de que su modelo representó bien sus datos experimentales, solo consideran los fenómenos de transporte de masa en biopelícula y carbón, y es necesario sin duda el tomar en cuenta la reacción de degradación llevada a cabo que puede ser sencilla o compleja dependiendo del sustrato.

Nicollela y col. (2000) mencionan que la biopelícula influye en la velocidad de transporte del sustrato del seno de la solución a la superficie de la partícula; ellos encontraron que el coeficiente de transferencia de masa para las partículas con biopelícula es menor aproximadamente un 15% en comparación a partículas sin biopelícula. Mencionan también basados en resultados que el coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido disminuye al aumentar el área ocupada por la biopelícula.

Beyenal y Lewandowski (2002) trabajaron con reactores tubulares con biopelícula y plantean que la difusividad efectiva en la biopelícula varía de un punto a otro debido a la estructura heterogénea de esta, por lo tanto existen gradientes de difusividad causados por gradientes en la densidad. Por esto, incluyen en su modelo de transporte un término para el gradiente de difusividad respecto al grosor de la biopelícula.

Existen varios y diferentes modelos propuestos para el transporte en reactores de biopelícula, estos coinciden en que las biopelículas están formadas por aglomeraciones irregulares de tal manera que incrementan la rugosidad de la partícula, además de que es importante el control de la densidad de microorganismos que forman la biopelícula, que es dependiente de la hidráulica del sistema. Lo más sencillo es considerar que la densidad de la biopelícula es constante y uniforme y la geometría es esférica, sin embargo esto puede no ser siempre adecuado.

Una desventaja de utilizar reactores de lecho fijo de flujo ascendente es que el flujo del líquido es no ideal y la dispersión, el flujo por canalizaciones y el remezclado son importantes (Illueta

y col., 1996), por lo tanto es necesario realizar una caracterización hidráulica del reactor a través de pruebas con trazadores. Generalmente, este tipo de reactores se representan con modelos de flujo pistón con dispersión axial (en algunos casos también radial), incluyendo el transporte en la biopelícula o biopartícula si se toma en cuenta el soporte (Iliuta y col., 1996; Smith y col., 1996; Huang y Jih, 1997; Wu y col., 2000).

Mamarella y Rubiolo (2006) mencionan que un análisis realista para un biorreactor de lecho empacado debe incluir el transporte en la fase líquida, el transporte o transferencia de masa interna en las biopartículas, los parámetros cinéticos y la hidrodinámica. Ellos presentaron un modelo unidimensional de dispersión incluyendo estos fenómenos y el efecto de hinchado de las biopartículas, pudiendo predecir la conversión del sustrato bajo diferentes condiciones de operación.

Iliuta y Larachi (2005) modelaron un biorreactor de lecho fijo de tipo percolador (flujo descendente) considerando las obstrucciones y en general la reducción de la porosidad del lecho debido al excesivo crecimiento de biomasa y desprendimiento de partículas finas, por lo que es necesario realizar retrolavados para recuperar porosidad en el lecho. Para predecir éste comportamiento, ellos propusieron un modelo dinámico bidimensional basado en ecuaciones de balance de masa y momento mediante el método matemático de promedio volumétrico debido a la complejidad del problema, y obtuvieron buenos resultados pudiendo predecir la concentración de partículas finas respecto al tiempo y el aumento en la caída de presión correspondiente.

Seok y Komisar (2003) presentaron un modelo algo complejo basado en flujo pistón con dispersión, considerando la expansión y segregación del lecho debido al crecimiento y acumulación de biomasa a partir de las biopelículas, utilizando condiciones frontera móviles, y pudieron predecir también la distribución de las poblaciones microbianas a lo largo del reactor y dentro de las biopelícula.

Leitão y Rodrigues (1996, 1998) incluyeron en su modelo la influencia del grosor de la biopelícula y la posible adsorción del sustrato en el soporte, incluyendo la dinámica en la biopartícula y analizando la respuesta dinámica del reactor; ellos explican la importancia de

que los biorreactores de lecho fijo deben operarse bajo condiciones tales que el flujo de líquido ocurra dentro de las biopelículas.

Mediante distintas técnicas de modelado y de solución de los modelos propuestos es posible predecir el comportamiento de este tipo de reactores. Sin embargo, es difícil incluir en un modelo todos los factores que afectan al proceso, principalmente al tener microorganismos y reacciones biológicas. El propósito de modelar estos reactores es estimar los parámetros importantes para su funcionamiento, optimizar la eficiencia y predecir su comportamiento, además de que es útil para su escalamiento si es el caso.

2.7 Cinética de reducción de colorantes azo

En los tratamientos de aguas residuales, la biomasa es un consorcio de bacterias y los sustratos son una mezcla de distintos tipos de residuos, por lo tanto, las expresiones cinéticas para las reacciones biológicas que suceden están basadas en un buen número de suposiciones. Muchas expresiones cinéticas han sido formuladas para la reacción de una enzima o una bacteria específicamente.

La cinética de degradación de colorantes azo se ha expresado de distintas formas, sin embargo, mas comúnmente, como una reacción de primer orden; también se ha considerado como orden cero o se han utilizado modelos no lineales. La Tabla 2.2 muestra un resumen con la revisión sobre los distintos modelos cinéticos que han representado la degradación de colorantes azo. Es difícil determinar el orden de reacción de la decoloración sobre biomasa, debido a que ocurren 2 mecanismos: biosorción y biodegradación, además de la intervención del carbón activado y de que el colorante es un sustrato secundario. Por esto, la expresión para la velocidad de reacción es aparente o supuesta con base en resultados experimentales.

Tabla 2.2 Modalidad cinética con que se ha representado la degradación de colorantes azo.

Modelo	Autor	Colorante	Proceso	Co**
1er orden	Hu (1998)	Varios de tipo reactivo	Lote, anaerobio	100 mg/L
Pseudo 1er orden	Klančnik (2000)	Cibacron Scarlet LS-2G	Lote	100 mg/L
1er orden autocatálisis	van der Zee y col. (2000)	Naranja ácido 7	Lote, anaerobio con antraquinonas*	0.1-0.3 mM
1er orden	Willets y Ashbolt (2000)	Rojo Reactivo 235	UASB	50 mg/L
1er orden	Cruz y Buitrón (2001)	Azul disperso 79	Biofiltro anaerobio/aerobio	25-150 mg/L
1er orden	van der Zee y col. (2001)	Rojo Reactivo 2	UASB con antraquinona AQDS*	200 mg/L
Cero orden Michaelis-menten	Field y Brady (2003)	Amarillo mordante 10	Lote, anaerobio con riboflavina*	200 mg/L
1er orden autocatálisis	Méndez-Paz y col. (2003)	Naranja ácido 7	Lote y semicontinuo, anaerobio	100-300 mg/L
1er orden	Yatmaz y col. (2004)	Rojo Remazol RR	Fotocatálisis	150 mg/L
Michaelis-menten	Ramalho y col. (2004)	varios	Lote mediante levaduras	0.2 mmol/L
1er orden	Nikolova y Nenov (2004)	Schwarz GRS	Lote anoxico y anaerobio	10-100 mg/L
1er orden	dos Santos y col. (2005)	Rojo Reactivo 2 y Naranja Reactivo 14	Lote, anaerobio con riboflavina*	0.3 mM
1er orden a concentraciones bajas	Maas y Chaudhari (2005)	Rojo reactivo 2	Anaerobio semicontinuo	100 y 200 mg/L

* Mediador redox

** Concentración inicial del colorante en el proceso

La reducción anaerobia de los colorantes azo es una reacción química entre cofactores enzimáticos y el colorante. El uso de fuentes de carbón externas favorece la velocidad de

degradación, proveen los electrones usados en la reacción para la formación de los compuestos reducidos. La cinética de reducción biológica de los compuestos azo depende de la concentración del colorante y equivalentes reducidos, aún en la presencia de fuentes externas de carbón o mediadores redox, o si es utilizado un microorganismo puro o lodo anaerobio (Méndez-Paz y col., 2003). Se ha reportado también (Hu, 1998; Hu, 2001) que la velocidad de reacción decrece con la concentración inicial de colorante, y es dependiente de la estructura de éste, del tipo de grupos funcionales que contiene y el número de enlaces azo en la molécula.

En la Tabla 2.2 se observa que la mayoría de los autores que reportan cinética de reacción la presentan como primer orden o consideran como primer orden, sin embargo, casi todos trabajan con concentraciones bajas de colorante, y los que manejan concentraciones altas, no reportan la cinética. Algunos autores que han estudiado la decoloración a concentraciones altas (Beydilli y Pavlostathis, 2005; Maas y Chaudhari, 2005), mencionan que al aumentar la concentración del colorante a cierto valor (que depende del tipo de colorante), la velocidad de reacción disminuye. Es muy probable que esta desviación se deba un cambio de orden de reacción al tener inhibición (Beydilli y Pavlostathis, 2005) o autocatálisis (Van der Zee y col. 2000), al aumentar la concentración de los productos de la reducción de colorante como aminas aromáticas u otros compuestos del mismo tipo, los cuales entrarían en competencia por los equivalentes reductores para su degradación, o serían tóxicos a los organismos anaerobios en el reactor.

2.8 Microorganismos involucrados en el proceso de degradación de colorantes

La decoloración es un proceso extracelular y es dependiente del potencial redox de la solución y del colorante (Willetts y Ashbolt, 2000). Se ha propuesto que la reacción de decoloración se lleva a cabo por enzimas azo-reductasas que son inducidas por la presencia de colorante; esta enzima se encarga del rompimiento del enlace azo (Russ y col, 2000). La Tabla 2.3 muestra algunos de los microorganismos utilizados en forma individual en la reducción de distintos colorantes. A pesar de que se obtuvieron muy buenos resultados usando organismos puros, lo más común y eficiente es utilizar lodo anaerobio adaptado debido a que el sinergismo entre las

distintas especies contribuye a mejorar el proceso, aunque para estudiar la microbiología y cinética de degradación puede ser más conveniente utilizar microorganismos aislados. Khehra y col. (2005, 2006) presentaron la ventaja de utilizar consorcio adaptado de bacterias contra cepas aisladas; el consorcio pudo decolorar 2.5 veces más rápido el colorante rojo ácido 88.

Tabla 2.3. Algunos microorganismos puros empleados en reacciones de decoloración.

Organismo	Autor	Tipo de colorante
<i>Pseudomonas luteola</i>	Hu (1998)	varios de tipo reactivo
<i>Sphingomonas sp</i> BN6 y <i>Escherichia coli</i>	Russ y col. (2000)	varios
Hongos: Basidiomicetos <i>Trametes versicolor</i> y <i>Polyporus pinisitus</i> , y ascomiceto <i>Myceliophthora thermophila</i>	Claus y col. (2002)	varios
<i>Sphingomonas xenophaga</i> BN6 y <i>Escherichia coli</i> K12	Rau y col. (2002)	varios
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Aksu (2003)	varios tipo reactivo
<i>Aspergillus niger</i> inmovilizado en resina de polisulfona	Fu y TViraraghavan (2003)	varios
<i>Pseudomonas putida</i> (MTCC 1194)	Senan y col. (2003)	varios
Ascomiceto <i>Issatchenkia occidentalis</i>	Ramalho y col. (2004)	varios
<i>Trametes villosa</i> y ascomiceto <i>Issatchenkia occidentalis</i>	Zille y col. (2004)	varios
<i>Schizophyllum commune</i>	Renganathan y col. (2005)	Varios tipo acido y reactivo
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> NBAR12	Bhatt y col. (2005)	Azul reactivo 172
<i>Stenotrophomonas sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> Y <i>Bacillus sp. adaptados</i>	Khehra y col. (2006)	Rojo ácido 88

En el caso de hongos, usualmente se trata más bien de adsorción en la biomasa del hongo que de una biodegradación.

Los tipos de bacterias que se ha reportado que pueden degradar compuestos aromáticos en medio anaerobio son:

- a) Sulfato-reductoras (Griebler y col, 2004)
- b) Nitro-reductoras o denitrificantes (Meckenstock y col, 2004)
- c) Fe(III)-reductoras (Jahn y col, 2005)

Las bacterias de género *Pseudomonas* son encontradas usualmente en los procesos biológicos de tratamiento de colorantes. Las *Pseudomonas* se encuentran generalmente formando flóculos en los procesos de tratamiento de agua y son facultativas, esto es, pueden degradar la materia orgánica soluble tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. Estas tienen la habilidad de oxidar compuestos tóxicos como el fenol y derivados, y de degradar una gran variedad de sustratos (Gerardi, 2006).

Las bacterias de tipo Gram-negativo y facultativo-anaerobio en forma de bacilos (barras), se encuentran en un 80% de los procesos de lodos activados y también en una cantidad significativa en procesos anaerobios; están asociadas a la remoción de fosfatos, producción de ácidos, hidrólisis y degradación de compuestos orgánicos, denitrificación y formación de flóculos. Algunas bacterias de este tipo son: *Aeromonas*, *Escherichia*, *Flavobacterium*, *Klebsiella*, *Proteus* y *Salmonella* (Gerardi, 2006).

Las bacterias sulfato-reductoras son estrictamente anaerobias y principalmente pertenecen al género *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*, pueden tener distintas morfologías. Estas bacterias oxidan al hidrógeno y a compuestos orgánicos solubles, y producen sulfuro de hidrogeno, también pueden producirse mercaptanos y otros compuestos sulfurados volátiles que son los causantes del mal olor en estos procesos. La formación de sulfuro de hidrógeno por bacterias sulfato-reductoras ocasiona inhibición a las bacterias productoras de metano debido a que entran en competencia por el hidrógeno, sin embargo también produce sustratos como ácido acético al degradar otros compuestos, lo que beneficia a las productoras de metano (Gerardi, 2006). Por lo tanto, una cantidad excesiva de sulfato en un proceso anaerobio ocasiona lo siguiente:

- a) Incremento en el potencial redox
- b) Producción de sulfuro de hidrógeno
- c) Disminución de la producción de metano

En consecuencia, un incremento de bacterias sulfato-reductoras en el medio anaerobio beneficia a la degradación de colorantes ya que el incremento en el potencial redox y disminución de pH beneficia la degradación (Ramalho y col., 2004; Zille y col., 2004).

Las bacterias denitrificantes son facultativas-anaerobias y utilizan el nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) o amonio (NH_4^+) en ausencia de oxígeno para degradar la materia orgánica soluble. Los tres géneros en que están contenidas la mayoría de las especies de bacterias denitrificantes son: *Alcaligenes*, *Bacillus* y *Pseudomonas* (Gerardi, 2006). En este tipo de bacterias, los compuestos orgánicos solubles (ejemplo: glucosa) son degradados dentro de las células y se liberan electrones del sustrato degradado, después los electrones liberados son removidos de las células por aceptores de electrones (ejemplo: colorante).

Las bacterias Fe(III)-reductoras benefician la decoloración a valores de pH bajos con $\text{Fe}(\text{OH})_2$ como resultado de la reducción (Yoo, 2000). Estas bacterias también compiten con las productoras de metano por hidrógeno y ácido acético (Megonigal y col., 2003).

La reducción de los colorantes azo es no asociada al crecimiento de células sino al metabolismo (Chen, 2002), sin embargo se ha mencionado que del 70 al 90% de la degradación de hidrocarburos es usado para producir energía y hasta el 30% para producir biomasa (Jahn y col, 2005).

2.9 Degradación de compuestos aromáticos en medio anaerobio

Los microorganismos utilizan inicialmente los sustratos solubles más simples y posteriormente degradan los compuestos orgánicos más complejos. En general esto lo hacen mediante enzimas y reacciones de oxidación-reducción y se puede llevar a cabo dentro o fuera de la célula. Las enzimas son proteínas complejas que se encuentran en todos los organismos vivos y actúan como catalizadores de reacciones bioquímicas. Todas las enzimas se producen dentro de la célula pero pueden actuar tanto dentro (enzimas intracelulares) como fuera (enzimas extracelulares) de ésta. Las enzimas extracelulares atraviesan la membrana celular para actuar en el ambiente inmediato fuera de la célula (Gerardi, 2006).

La hidrólisis es el primer paso para degradar las moléculas complejas; esta consiste en la adición de agua a las moléculas complejas por acción de bacterias, con el fin de romper enlaces químicos y reducir a moléculas más simples. La adición de agua y rompimiento de enlaces químicos es catalizada por enzimas extracelulares (Gerardi, 2006).

Los colorantes son moléculas complejas como ya se mencionó y contienen distintos grupos aromáticos. Los grupos aromáticos son muy estables debido a su resonancia y en sí a la característica de sus enlaces π conjugados.

En medio anaerobio la apertura de anillos aromáticos se da por reacciones de hidroxilación y carboxilación (Griebler y col, 2004). En este mecanismo se adiciona un -OH o un -COOH o CO_2 a la molécula (Figura 2.2) a partir de los productos de degradación anaerobia de dextrosa como fumarato y succinato (Meckenstock y col, 2004), y se llevan a cabo una serie de reacciones óxido-reducción hasta degradar la molécula compleja a ácidos carboxílicos u otras moléculas de menor peso molecular, CO_2 y CH_4 .

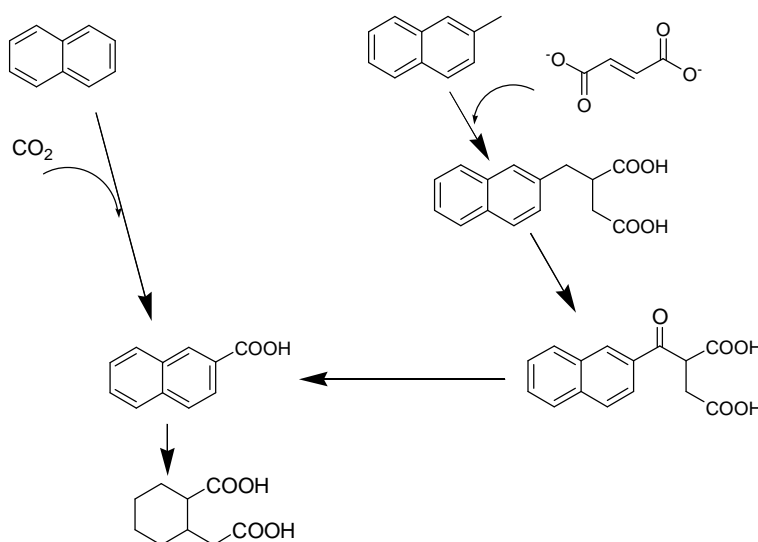


Figura 2.2. Mecanismo de degradación anaerobia del Naftaleno y Naftaleno sustituido (Meckenstock y col, 2004).

Es muy posible que estas reacciones de degradación anaerobia se lleven a cabo mediante enzimas radicales, estas son enzimas que contienen radicales y/o catalizan reacciones con radicales como intermediarios (Buckel y Golding, 2006). Estas enzimas participan

transportando equivalentes reductores (e^-) y grupos específicos como $-OH$ y $-COOH$ y fumarato para que puedan llevarse a cabo las reacciones redox que dan lugar a la degradación de los compuestos formados en la decoloración.

Las enzimas que pueden estar involucradas en estas reacciones son (Buckel y Golding, 2006):

- a) S-Adenosilmetionina: extrae un átomo de hidrógeno directamente del sustrato o del residuo de alguna proteína.
- b) Coenzima A (CoA), Thimidina: transportan energía como un electrón a partir de la hidrólisis del ATP o de la luz.
- c) Acil-CoA dehidrogenasa y 4-Hydroxibutiril-CoA dehidratasa: a partir de los radicales cetil transitorios lleva cabo la secuencia:



- d) Piruvato:ferredoxin oxidoreductasa y Metil-CoM reductasa: catalizan el rompimiento reversible y no radical de enlaces C-C o C-H mediante reacciones de dos electrones seguido por oxidaciones o reducciones (transferencias) de un electrón. La coenzima metil-CoM reductasa cataliza la metanogénesis.
- e) Benzoil-CoA reductasa: ocupa un rol central en el catabolismo anaerobio de compuestos aromáticos, cataliza la transferencia de un electrón del ATP; para facilitar la adición de dos electrones al anillo bencénico, el sistema aromático 6π se desestabiliza por la conversión de benzoato al ester correspondiente.

Por acción del sistema de benzoil-CoA reductasa los anillos bencénicos son reducidos a derivados de ciclohexadieno a través de dos transferencias de un electrón y un protón a partir de 2 ATP (Schink, 2006); esto puede observarse en la Figura 2.3.

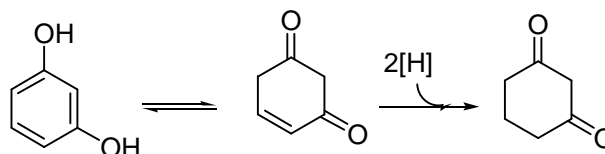


Figura 2.3 Degradación anaerobia de resorcinol (Schink, 2006).

En cuanto a las bacterias que contribuyen a este tipo de reacciones, las nitro-reductoras convierten el p-cresol a alcohol hidroxibencílico e hidroxibenzoato, y las sulfato-reductoras atacan los grupos metilos oxidando mediante la adición de fumarato (Schink, 2006), de manera similar a la presentada en la Figura 2.2.

Las bacterias pueden utilizar pequeñas moléculas orgánicas redox-activas generadas tanto fuera como dentro de la célula, para transportar electrones entre los compuestos oxidados y reducidos. Las biopelículas son un medio importante para metabolismos que emplean este mecanismo (Hernandez y Newman, 2001).

Los compuestos o enzimas que actúan como transportadores de electrones puede llevar a cabo el ciclo oxido-reducción cientos de veces; algunas de estas son las sustancias húmicas y quinonas, que son las que se han utilizado mas para acelerar reacciones de reducción de colorantes.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Preparación del inóculo y condiciones de mantenimiento.

Con el fin de adaptar un consorcio de microorganismos a las condiciones del agua residual de una industria textil lanera (Negociación Fabril de Soria, Soria, Gto.), se tomaron 6 L de agua residual proveniente de diferentes partes del proceso, 3 L de tintorería, 2 L de teñido y 1 L de acabaduría. Se extrajeron 500 mL de muestra, por lo tanto el volumen inoculado fue de 5.5 L. Este volumen de agua residual se dejó 5 días en una pecera. Al 6to día se agregó el 5% del volumen de estiércol rumial de vaca, al 12vo día, se agregó el 1.5% del volumen de extracto de levadura y al 15vo día se agregaron 20 g/L de dextrosa (Dr. Eleazar Escamilla, comunicación personal). En el transcurso de la preparación se monitorearon, pH, DQO y sólidos.

A partir del 18vo día el inóculo está listo para utilizarse. Para su mantenimiento, se agregan 5 g/L de extracto de levadura y 3 g/L de dextrosa por semana, además de agua residual del proceso de teñido (500 mL aprox) incrementando la concentración con 2000 mg/L de rojo Lanazol CE ya que es la molécula de prueba. Esto fue lo que se utilizó como inóculo en el transcurso de todos los experimentos realizados.

Tiempo después se volvió a preparar el consorcio de lodos de manera similar a la anteriormente descrita pero utilizando agua sintética con una concentración de rojo Lanazol CE de 250 mg/L. Esto se utilizó para inocular las pruebas cinéticas y en el resembrado del reactor.

3.2 Análisis de la decoloración por lote.

3.2.1 Decoloración de Negro Realán con THQ.

Estas pruebas se realizaron de forma exploratoria; se realizaron de dos formas. Primeramente se analizó el efecto de la tetrahidroquinona (THQ) como mediador redox en la degradación de colorantes azo probando con el colorante Negro Realán (colorante azo de tipo reactivo). Se preparó medio basal según el procedimiento descrito por Cervantes y col. (2003) y en este medio se preparó una solución de negro realán de 100 mg/L de concentración. El experimento 1 consistió en un blanco de medio basal (sin colorante) más 50 mL de inóculo; el experimento 2, en 400 mL de solución de 100 mg/L de negro realán más 50 mL de inóculo; el experimento 3 fue igual que el 2 con la diferencia de que se agregó 10 mg de THQ (tetrahidroquinona).

3.2.2 Decoloración de rojo Lanasol (rojo reactivo 272).

Las pruebas para la decoloración del rojo Lanasol, se llevaron a cabo sin medio basal, únicamente inóculo, carbón activado y THQ en diferentes cantidades y diferentes concentraciones del colorante, con el fin de determinar las mejores condiciones para la degradación.

Para esto, se realizó un diseño de experimentos factorial 3^4 y se fraccionó por un método ortogonal quedando 9 experimentos a realizar para conocer el efecto entre las variables. Las condiciones de estos experimentos se muestran en la Tabla 3.1, estos fueron realizados sin control y con control de pH a 5, por duplicado.

Los porcentajes de remoción obtenidos fueron calculados de la manera descrita en la Ecuación 3.1, tanto para la remoción de color como para la remoción de DQO.

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Tabla 3.1. Condiciones de los experimentos en lote en la decoloración de rojo Lanazol

No. Exp	Co mg/L	Inóculo mL	Carbón Activado g	THQ g
RL1	100	20	10	0.004
RL2	100	30	20	0.04
RL3	100	40	30	0.4
RL4	550	20	20	0.4
RL5	550	30	30	0.004
RL6	550	40	10	0.04
RL7	1000	20	30	0.04
RL8	1000	30	10	0.4
RL9	1000	40	20	0.004

3.3 Isotermas de adsorción de colorante sobre carbón activado.

Con el fin de conocer la capacidad de adsorción de colorante sobre carbón activado, se realizaron experimentos poniendo en contacto soluciones de diferentes concentraciones de colorante rojo (10, 100, 500, 800 y 1000 mg/L) con un gramo de carbón activado y se mantuvo en contacto hasta que alcanzó el equilibrio, esto se consideró cuando la concentración del colorante en la solución se mantuvo constante; para el rojo Lanazol este tiempo fue de 5 días.

La cantidad de masa adsorbida de colorante se calculó por medio de un balance de masa que se representa por la siguiente expresión:

$$q = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f - \sum_{i=1}^n V_i C_i}{m} \quad (3.2)$$

$$V_f = V_0 - \sum V_i \quad (3.3)$$

Los datos obtenidos se ajustaron por los modelos de Langmuir y de Freundlich que se expresan matemáticamente por las Ecuaciones 3.4 y 3.5 (Cooney, 1999) respectivamente. El ajuste de parámetros se realizó utilizando el programa Statistica (© StatSoft, Inc. 2000).

$$q = \frac{q_m KC_e}{1 + KC_e} \quad (3.4)$$

$$q = kC_e^{1/n} \quad (3.5)$$

Las isothermas de adsorción también fueron determinadas sin control y con control de pH a 5.

3.4 Características del carbón activado.

3.4.1 Propiedades.

El carbón activado es el mismo que la empresa textil de la localidad utiliza en su proceso; es de tipo granular fabricado a partir de cáscara de coco. La Tabla 3.2 muestra las principales características de éste.

Tabla 3.2. Resumen de características del carbón activado utilizado.

Material de origen	Cáscara de coco
*Método activación	vapor
*Densidad, g/cm ³	0.45-0.42
*Área superficial, m ² /g	550
*Diámetro de partícula promedio, mm (granulometría)	1.03 (12/40)
*Volumen de poro, mL/g	0.32
Porosidad de la partícula ϵ_p	0.139
Diámetro promedio de poro, Å	23.3
Sitios ácidos, meq/g	2.66
Sitios básicos, meq/g	0.15
Adsorción de agua, g H ₂ O/g CA	2.27
Humedad	6.8%

* Proporcionado por el proveedor (Clarimex)

Para el carbón activado granular el diámetro promedio de poro va de 2 a 3 nm (20-30 Å). Se calculó el radio promedio de poro con base en la ecuación propuesta por Hines y Maddox (1987):

$$r = \frac{2V_p}{a_s} \quad (3.6)$$

Donde r es el radio promedio de poro, V_p es el volumen de poro y a_s el área superficial del sólido poroso. Estos datos además de la densidad y granulometría fueron proporcionados por el proveedor, el resto fueron determinados por un método gravimétrico, los sitios ácidos y básicos fueron calculados de la manera descrita en la sección 3.4.2. La porosidad se calculó de la manera descrita más adelante en la sección 3.10 por la ecuación 3.26.

3.4.2 Medición de sitios activos.

Se determinó la concentración de sitios activos en el carbón activado con el fin de justificar el efecto del carbón activado en la remoción del colorante y su función no solo como material adsorbente y soporte, sino como parte activa en el rompimiento de la molécula. Para esto se siguió el método de titulación de Boehm (Boehm, 1970; Boehm, 1994; Bandosz y col., 1992) el cual consiste en lo siguiente:

- a) Se aforó un matraz volumétrico de 50 mL con solución neutralizante 0.1 N; para la medición de sitios ácidos ésta es carbonato de sodio y para los sitios básicos es HCl. Se agrega aproximadamente 1 g de CA (carbón activado).
- b) El matraz se sumergió parcialmente en un baño de temperatura constante a 25°C y se dejó por 5 días agitando manualmente 2 veces al día.
- c) Una vez transcurrido este tiempo, se tomó una alícuota de 10 mL y se tituló con soluciones de HCl o NaCl 0.1 N según sea el caso. La titulación se realizó por duplicado a cada matraz utilizando un medidor de pH.

Las concentraciones de los sitios activos en la superficie del CA se calcularon mediante la Ecuación 3.7 siguiente:

$$C_{sa} = \frac{V(C_0 - C_f)1000}{m} \quad (3.7)$$

Los sitios activos neutralizados con NaOH se refieren a los sitios ácidos en la superficie del carbón y los neutralizados con HCl se refieren a los sitios básicos.

3.5 Ensamble y operación del reactor anaerobio de flujo ascendente con lecho fijo de carbón activado (UAFB).

Se puso en operación un reactor de flujo ascendente del tipo del UASB (Upflow Anaerobic Fixed Bed), fabricado de vidrio pyrex, con un lecho fijo de carbón activado del 42% del volumen de trabajo aproximadamente (Figura 3.1), equivalente a 1.244 L y 541.17 g de CA.

En un principio se tuvo una etapa de adsorción para saturar al carbón con colorante y no atribuir la decoloración a solamente una posible adsorción en el carbón activado. Para esto, se alimentó solución de colorante rojo reactivo 272 por el lecho de carbón en el reactor de flujo ascendente hasta su saturación que fue de aproximadamente de 10 días, 5 a una concentración de 550 mg/L y 2 pulsos mas de 5 días a 1000 mg/L, operando en periodos de 9 h por día. La masa adsorbida aparente en este periodo se calculó mediante un balance de masa expresado por la ecuación siguiente:

$$q = \frac{(C_{e,0} - C_{s,f})V_{CA}}{m_{CA}} \quad (3.8)$$

Donde q es la masa adsorbida como mg de colorante por gramo de CA, $C_{e,0}$ es la concentración de entrada al reactor o inicial en mg/L, $C_{s,f}$ es la concentración a la salida del reactor o final en mg/L, V_{CA} es el volumen de lecho de carbón activado y m_{CA} es la masa de carbón activado en gramos.

Posteriormente para inocular al reactor se alimentó solución con una concentración del consorcio adaptado de 10% por 15 días, 7 días por lote y 7 operando en continuo por periodos de 9 h al día. Después se operó en recirculación total pasando soluciones de colorante a 550 mg/L, 3 mg/L de dextrosa y 1.5 mg/L de levadura, por 4 días y al 5to día la carga se bajó 1 g/L

de dextrosa manteniendo las demás condiciones, estas fueron las cargas 0 a la 2 en el periodo de 1 semana.

Finalmente, se alimentaron al reactor cargas de soluciones de colorante mas dextrosa y levadura en diferentes cantidades y se monitoreó la DQO, absorbancia y sólidos suspendidos (SS) volátiles de cada carga.

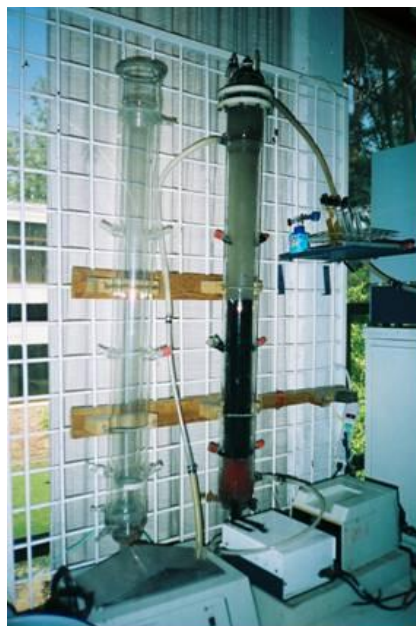


Figura 3.1 Reactor anaerobio con lecho fijo de carbón activado

3.5.1 Características del reactor.

En la Tabla 3.3 se muestran las características del reactor en operación. El reactor opera a temperatura de 30°C controlado por un baño de temperatura, y a pH de 5, controlando el pH en la alimentación.

La porosidad del lecho (ϵ_L) se determinó midiendo el volumen de agua que cubría el lecho que es igual al volumen vacío interpartícula, y se calculó mediante la Ecuación 3.9.

$$porosidad = \epsilon_L = \frac{\text{volumen vacío}}{\text{volumen de lecho}} \quad (3.9)$$

La porosidad de un lecho estático depende del tamaño, la distribución del tamaño de las partículas, de la forma y la rugosidad de sus superficies, así como del tamaño del recipiente relativo al diámetro de las partículas. En general la forma de las partículas es una variable mucho muy importante en la determinación de porosidad, más aún que la rugosidad de la superficie de la partícula. Mientras menor es la esfericidad de la partícula, mas abierto o poroso es el lecho formado por la misma. Por otro lado la presencia de partículas finas y gruesas, origina un lecho con menor porosidad en el que se obtendría usando partículas uniformes. Este parámetro fue cambiando con el tiempo de operación del reactor y se midió al principio de operación y varias veces antes y después de las pruebas de distribución de tiempos de residencia, un año después del arranque; el valor obtenido en este periodo es el que se tomó como porosidad en estado estable.

3.5.2 Operación del reactor.

Se llevaron a cabo varias pruebas en continuo bajo distintas condiciones, variando la concentración del colorante en el reactor y agregando glucosa y extracto de levadura, que como se mencionó anteriormente, mejoran la decoloración al ser fuente de carbono y nitrógeno para los microorganismos, además de promover la reacción de decoloración.

En un principio se realizaron pruebas exploratorias para determinar la eficiencia y estabilidad del reactor en la remoción del colorante. La Tabla 3.4 muestra las características de las cargas que se operaron en continuo en el reactor. En la carga 8 y 9 se suprimió la dextrosa para ver como afectaba el retirarla como sustrato al reactor.

Posteriormente, se realizó un diseño de experimentos 2^4 con el fin de determinar los principales factores que afectaban la degradación del colorante rojo reactivo en el reactor anaerobio de flujo ascendente, así como para obtener las muestras para identificar los productos de degradación y analizar como afectaban las condiciones a los productos obtenidos. Los factores y niveles se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.3 Características del reactor en operación.

Volumen de trabajo, L	3.3
Diámetro interno, cm	6
Diámetro interno sedimentador, cm	9.5
Longitud total, cm	105.5
Porosidad inicial y final del lecho ϵ_L	0.53, 0.19
Volumen del lecho fijo, L	1.244
Longitud del lecho, cm	48
Velocidad superficial (promedio), cm/min	0.52
Caudal (promedio), mL/min	18
TRH _T (promedio), min	206.25

Tabla 3.4 Condiciones de las cargas en continuo alimentadas al reactor.

Carga No.	Condiciones		
	Colorante rojo mg/L	Dextrosa mg/L	Extracto de levadura mg/L
Carga 3	550	1000	1000
Carga 4	550	1000	1000
Carga 5	250	1000	1000
Carga 6	250	1000	1000
Carga 7	250	1000	1000
Carga 8	250	-	1500
Carga 9	250	-	1000

Además del diseño de experimentos realizados, se fijó el caudal en 18 mL/min y se aumentó la concentración de colorante en el influente, y de la forma contraria, se fijó la concentración de entrada al reactor en 250 mg/L y se aumentó gradualmente el caudal hasta 25 mL/min; esto para observar el efecto en la remoción y en los compuestos identificados en el efluente.

Tabla 3.5. Factores y niveles en el diseño de experimentos en continuo.

Factores	Niveles	
	-1	1
Caudal alimentación Q (mL/min)	18	32
Ci color rojo reactivo (mg/L)	250	500
Ci dextrosa (mg/L)	500	1000
Ci levadura (mg/L)	500	1000

Los porcentajes de remoción tanto para el color como para la DQO fueron calculados de la manera descrita en la Ecuación 3.10 y la carga orgánica (CO) del influente, en kg/m³d, se calculó mediante la Ecuación 3.11.

$$\%R = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (3.10)$$

$$CO = \frac{DQO_i}{TR_m} \times \left(\frac{24}{1000} \right) \quad (3.11)$$

En las primeras pruebas de decoloración en el reactor operando en continuo se determinó la eficiencia también como carga removida, tanto de colorante como de DQO (carga orgánica removida); ésta se determinó por la Ecuación 3.12, donde COR es la carga removida en mg/L·h (tomando TR_m en horas).

$$COR = \frac{C_0 - C_s}{TR_m} \quad (3.12)$$

3.6 Estudio de la cinética de decoloración del rojo reactivo

La cinética de decoloración del colorante rojo Lanazol CE (rojo reactivo 272) se analizó de distintas maneras. Primero se realizó una decoloración en tubos únicamente con biomasa y de esta manera se pudo verificar el crecimiento y decaimiento de los microorganismos, posteriormente se llevaron a cabo decoloraciones en matraz utilizando carbón activado y se

definió un modelo cinético, y por último se ajustó un modelo cinético a la reducción del colorante en el reactor.

3.6.1 Análisis de la cinética de decoloración de rojo reactivo en tubos.

Este estudio se realizó utilizando tubos de plástico de 50 mL, conteniendo 40 mL de una solución de colorante rojo reactivo 272 a una concentración de inicial de 250 mg/L. Los tubos fueron inoculados con 2% en volumen (0.8 mL) del consorcio microbiano adaptado, y permanecieron en una incubadora a 30°C por distintos lapsos de tiempo, 0, 6, 12, 24, 48, 72 y 96 h (a cada tiempo se tomaron 2 tubos, en total se utilizaron 14 tubos). A cada tubo se analizó la concentración de colorante mediante absorbancia (C_A) y la concentración de sólidos por peso seco para medir el crecimiento de la biomasa (C_B). Posteriormente se analizaron los datos obtenidos y se ajustaron a un modelo cinético que fuera representativo.

3.6.2 Análisis de la cinética de decoloración de rojo reactivo en matraz.

En este análisis se tomaron matraces Erlenmeyer de 500 mL y se agregaron 1 g de CA y 5 mL de inóculo (2% v/v), conteniendo aproximadamente 6.6 g/L de sólidos totales. Se adicionó 250 mL de solución de colorante rojo reactivo 272, variando la concentración de 100 a 500 mg/L, con y sin 1 g/L de dextrosa. Los matraces se dejaron en una agitadora mecánica con control de temperatura a 30°C y se tomaron muestras de 10 mL a las 0, 3, 6, 12, 24, 48, 72 y 96 horas. El cambio en la concentración del colorante en las muestras se siguió analizando la absorbancia a 506 nm y se determinó la DQO. Finalmente, se buscó un modelo cinético que representara los datos de decoloración.

De forma similar, se tomó el crecimiento de los microorganismos en matraz pero sin utilizar carbón activado y solamente con una concentración de colorante de 250 mg/L, sin y con dextrosa y 20 mL de inóculo.

3.6.3 Ajuste de la cinética a la operación del reactor.

Con el fin de predecir la concentración de salida del reactor bajo las mismas condiciones de operación de sustrato y residencia en éste, se ajustó un modelo cinético de tal forma que dependiera únicamente de la concentración de entrada de colorante y del TR_m . Esto se hizo modificando el modelo propuesto cambiando el término de segundo orden en la concentración inicial, de tal manera de que fuera más importante la dependencia con la concentración de entrada, e integrando. Para el ajuste se tomaron los datos obtenidos de decoloración en el reactor aumentando la concentración de entrada al reactor y el TR_m . Se probaron también otros modelos obteniendo errores promedio similares en el ajuste. El error del ajuste se calculó mediante la Ecuación 3.13, donde n es el número de datos tomados para el ajuste.

$$Error = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Abs \left(\frac{C_{S,real} - C_{S,predicha}}{C_{S,real}} \right) \quad (3.13)$$

3.7 Estudio de la distribución de tiempos de residencia en el reactor.

Para realizar la caracterización hidráulica del reactor y obtener la distribución de tiempos de residencia se toma como trazador una solución de cloruro de litio. Smith y col. (1996) utilizaron cloruro de litio como trazador y recomiendan utilizar 5 mg Li^+ /L de reactor, especificando que no se debe exceder de 2000 mg Li^+ /L para evitar problemas de toxicidad.

Como sustrato durante la prueba se empleó Dextrosa y Levadura en concentración de 1 g/L. Se tomaron muestras en el efluente del reactor cada 30 min durante aproximadamente 3 veces el tiempo de residencia teórico (TR_m), hasta 10 h.

3.7.1 Aplicación de pulsos de $LiCl$.

Se aplicaron pulsos de un minuto de una solución de 2000 mg/L de cloruro de litio en la entrada de la alimentación al reactor, a distintos caudales: 0.342, 0.395 y 0.533 cm^3/s (20.5, 23.7 y 31.9 mL/min). Las muestras de Li^+ en el efluente se tomaron del ducto en la parte superior del reactor.

3.7.2 Cálculo de parámetros.

En los cálculos realizados para el lecho se consideró la porosidad y se calculó la velocidad superficial como $u_L = Q/e_L p R_i^2$, mientras la velocidad superficial en el clarificador se tomó simplemente como $u_L = Q/p R_i^2$. La porosidad del lecho e fue de 0.19.

El tiempo de residencia hidráulico TRH se calculó como:

$$TRH = \frac{\int_0^{\infty} t(C - C_0)dt}{\int_0^{\infty} (C - C_0)dt} \quad (3.14)$$

Donde C es la concentración de trazador a un tiempo t y C_0 es la concentración de trazador a $t=0$. Se calcularon los parámetros y números adimensionales necesarios para caracterizar al reactor, así como el coeficiente de dispersión axial y de transferencia de masa, de acuerdo a Fogler (1999) y Levenspiel (2004).

Índice de dispersión de Morril (MDI). Se obtiene calculando el porcentaje acumulado de la concentración de trazador a la salida del reactor (Apéndice VIII) y graficando éste contra el tiempo en escala logarítmica. Se toma el tiempo al que ha salido un 10% de trazador (P_{10}) y el tiempo al que ha salido un 90% de trazador (P_{90}).

$$MDI = \frac{P_{90}}{P_{10}} \quad (3.15)$$

Este valor indica que tan cerca se encuentra el desempeño del reactor de la idealidad como reactor de flujo pistón o mezcla completa. El MDI para un reactor flujo pistón ideal es de 1 y un valor entre 1 y 2 se considera como un flujo pistón efectivo o en buen diseño; para un reactor de mezcla completa se tiene un valor de 22 (Metcalf y Eddy, 2003).

Número de dispersión (d) y Péclet (Pe). Estos números nos indican el grado de dispersión en el reactor. Un número de Pe mayor que 1 indica que la convección es el factor dominante en el transporte de masa, y si es menor que 1, domina la dispersión. El grado de dispersión axial d se clasifica como:

$d = 0$	No existe dispersión
$d \leq 0.05$	Dispersión baja
$0.05 < d < 0.25$	Dispersión moderada
$d \leq 0.25$	Dispersión alta
$d \rightarrow \infty$	Reactor de mezcla completa

Se calculan estos números como:

$$d = \frac{1}{2} \frac{S_{\Delta C}^2}{TR_{Teórico}^2} = \frac{D}{uL} \quad (3.16)$$

$$Pe = \frac{uL}{D} = \frac{1}{d} \quad (3.17)$$

Donde u es la velocidad superficial en el reactor, L es la longitud y D es el coeficiente de dispersión axial

Coficiente de dispersión (D). Se puede calcular mediante el número de dispersión o mediante otras correlaciones como la presentada a través del número de Reynolds (Re).

$$D = d u L = 1.0 \ln Re^{0.875} \quad (3.18)$$

Donde n es la viscosidad cinemática del agua en el reactor.

El número de Sherwood (Sh). Se estimó mediante la correlación de Frössling (Fogler, 1999) que se aplica para la transferencia de masa o flujo alrededor de una partícula esférica, y suponiendo esto:

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3.19)$$

Una vez calculado el número de Scherwood se estimó el coeficiente de transferencia de masa del colorante mediante la ecuación:

$$k_m = \frac{D_{ef} Sh}{2R_B} \quad (3.20)$$

Donde R_B es el diámetro de partícula promedio de los gránulos de carbón y biomasa en el lecho. Para el análisis se tomó el valor de d_p de las partículas de carbón inicialmente 1.01 mm.

El número de Reynolds (Re) y número de Schmidt. Se estimaron mediante las ecuaciones:

$$Re = \frac{2R_i \mu r}{m} \quad (3.21)$$

$$Sc = \frac{m}{rD_e} = \frac{n}{D_e} \quad (3.22)$$

Donde R_i es el radio interno del reactor, r es la densidad y m la viscosidad del agua.

3.8 Métodos analíticos.

3.8.1 Análisis de la concentración de colorante.

La absorbancia se determinó a 506 nm, que resultó ser la máxima absorbancia en la región visible del colorante analizado (ver Fig. 3.2), en un espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer, modelo Lambda25, utilizando celdas de cuarzo. Se preparó una curva de calibración con concentraciones de colorante de 10 a 100 mg/L, a partir de una solución madre de colorante rojo de 1000 mg/L. Los datos de concentración de colorante vs. absorbancia se correlacionaron con la ecuación siguiente basada en la ley de Beer:

$$C = A_1 Abs + A_0 \quad (3.23)$$

Donde C es la concentración de colorante rojo en la solución, mg/L, Abs es la absorbancia, A_1 es la absortividad y A_0 la constante de ajuste. La curva se realizó en cada análisis. La Figura 3.3 muestra un ejemplo de curva de calibración para el cálculo de concentración de colorante.

Para el cálculo de concentración en las muestras analizadas, se realizó el siguiente procedimiento:

- a) Las muestras se centrifugaron para evitar turbidez.
- b) En caso de ser necesario, las muestras se diluyeron para que la concentración estuviera dentro de la curva de calibración; esto se realizó frecuentemente al medir las concentraciones iniciales y de entrada al reactor.
- c) Se determinó la absorbancia de las soluciones.

d) Se calculó la concentración de cada solución utilizando la curva de calibración correspondiente. En caso de haber diluido la muestra se multiplicó por el factor de dilución.

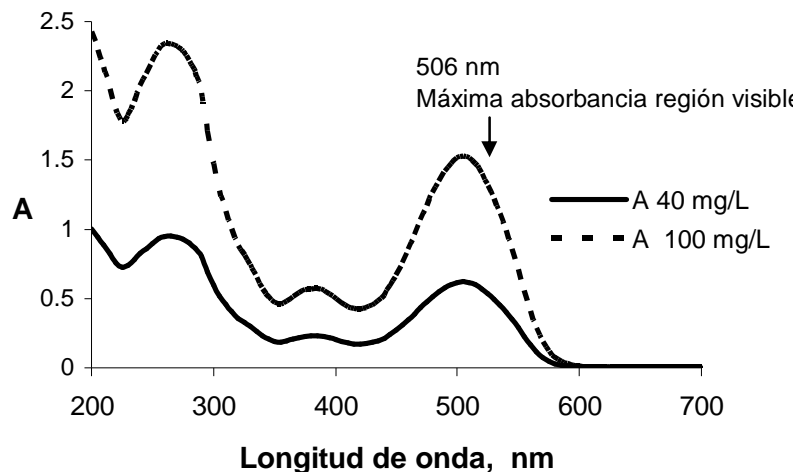


Figura 3.2. Barrido de longitud de onda para el colorante rojo Lanazol (rojo reactivo 272).

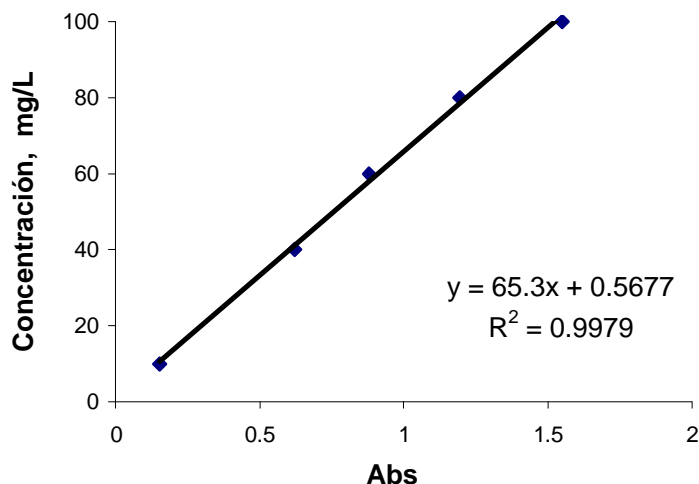


Figura 3.3. Curva de calibración para el cálculo de la concentración de colorante. R^2 = coeficiente de correlación.

3.8.2 Análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La DQO se determinó por el método de reflujo cerrado especificado en los métodos estándar de análisis de agua y agua residual (APHA-AWWA-WPCF, 1989), tomando 5 mL de muestra. Las muestras fueron acidificadas y refrigeradas desde su toma para evitar que su valor de DQO cambiara. Se analizó un blanco con agua destilada como referencia y se hicieron

diluciones dependiendo de la muestra para el valor de DQO medido estuviera en los límites de detección.

3.8.3 Análisis de sólidos totales y volátiles.

La concentración de sólidos suspendidos volátiles en los análisis para seguir el crecimiento de microorganismos en el desarrollo del consorcio fue calculada mediante el método gravimétrico descrito en los métodos estándar de análisis de agua y agua residual (APHA-AWWA-WPCF, 1989), utilizando crisoles Goosch y filtros de fibra de vidrio. La concentración de sólidos suspendidos en el resto de las pruebas se determinó mediante método gravimétrico filtrando un volumen conocido de muestra a través de una membrana de 0.22 μm (previamente a peso constante a 80°C por media hora) y después secando a 60-80°C por media hora; posteriormente se dejó enfriar y pesó.

3.8.4 Análisis de litio por espectrometría de absorción atómica.

La concentración de litio en solución acuosa (como trazador en el análisis de tiempos de residencia en el reactor) se evaluó por un método de espectrofotometría de absorción atómica.

En este método, los elementos que se encuentran en solución acuosa se dispersan en forma de niebla y enseguida, se pasan a la flama donde se secan reduciéndolos hasta su estado atómico. Los átomos absorben parte de la luz emitida por una lámpara de cátodo hueco y la cantidad de luz absorbida por los átomos en su estado basal es proporcional a su concentración.

La concentración de cada uno de los cationes en solución acuosa se determinó mediante una curva de calibración que se preparó midiendo la absorbancia a 3 soluciones estándar (1 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L) por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 2280. El espectrofotómetro se calibró a cero utilizando agua desionizada como blanco. Las condiciones de operación del espectrofotómetro para determinar el Litio en solución acuosa son: longitud de onda 670.8 nm, abertura (slit) 0.7, sensibilidad 10 mg/L y flama aire-acetileno.

3.8.5 Método de tinción de células

Con el fin de observar a las células presentes en la biomasa fija en el reactor se realizó un cultivo de éstas. Se tomó una pequeña muestra de biomasa del reactor y se agregó a un matraz de 500 mL conteniendo 250 mL de caldo nutritivo estéril (por duplicado) y se dejó en una agitadora mecánica a 30°C durante una semana. Al término de la semana se notó el cambio en la turbidez de la solución debido al crecimiento de células.

Se tomaron 30 mL de cada matraz y se centrifugaron para concentrar las células, posteriormente se tomó con una aza una muestra de las células y se colocó en un portaobjetos de vidrio; a estos portaobjetos se les realizó el procedimiento de tinción de Gram que se muestra a continuación:

- 1) Se agregan unas gotas de Cristal violeta por 30 s y después se lava con agua destilada.
- 2) Se adiciona ioduro de Gram por un minuto y se lava con agua.
- 3) Se lava con etanol o acetona al 95% por espacio de 10 a 30 segundos y se lava con agua.
- 4) Se añaden unas gotas de Safranina de 10 a 30 s, se lava con agua y se seca.

Después de esto los portaobjetos son colocados en el microscopio para su observación.

El procedimiento de tinción de Gram clasifica las bacterias en dos clases: Gram-negativo y Gram-positivo. Las bacterias Gram-positivo retienen el colorante cristal violeta mientras que las Gram-negativo se decoloran en el lavado con el alcohol y se tiñen de rosa con la Safranina. Este método es de tinción diferencial ya que es posible clasificar y observar los dos tipos de células en la muestra (Prescott y col., 2005).

Se utilizó también un método de tinción simple utilizando Azul de algodón, utilizando el mismo procedimiento, solamente agregando unas gotas del colorante a una muestra de microorganismos en un portaobjetos. Por este método es posible observar la morfología de las células.

3.9 Métodos para la identificación de compuestos en la degradación de rojo reactivo 272.

Los compuestos en el efluente del reactor fueron identificados bajo distintas condiciones de operación del reactor mediante un diseño de experimentos 2^4 (descrito en la sección 3.5.2, Tabla 3.4) fijando el tiempo de residencia medio (TRm) y aumentando gradualmente la concentración de entrada y por último fijando la concentración y disminuyendo el tiempo de residencia.

3.9.1 Método de extracción.

En un principio se llevaron a cabo varias pruebas para evaluar cual era la mejor forma de extraer los compuestos de degradación del colorante rojo. Se realizaron algunas cromatografías en placa con diferentes sistemas de solventes para verificar que se separaran los compuestos, además se hicieron pruebas de extracción en columna y por lote. El método con el que se obtuvieron mejores resultados y con el que se realizaron todos los estudios de identificación fue el siguiente, utilizando acetato de etilo (AcE) en extracciones por lote:

- a) Se tomaron 250 mL de muestra de la salida del efluente tomada después de 3 veces el tiempo de residencia medio de la corrida en el reactor para asegurar estabilidad.
- b) La muestra se filtró utilizando un filtro Watman No. 40 para remover sólidos.
- c) Se adicionaron 250 mL de acetato de etilo grado analítico, en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y se agregó un agitador magnético.
- d) Se dejó en agitación por 24 hr y después se separó la fase acuosa de la fase de acetato de etilo utilizando embudo de separación.
- e) A la fase de acetato de etilo se añadió sulfato de sodio para secar la muestra.
- f) Se rotavaporó el acetato de etilo para obtener el extracto que posteriormente es analizado por espectrometría infrarrojo y/o cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Se utilizó acetona para remover el extracto del matraz y como solvente.

3.9.2 Barridos de longitud de onda UV/Vis

Para observar de una manera general que grado de degradación de los compuestos orgánicos en el agua se había alcanzado, se realizaron barridos de longitud de onda en el rango ultravioleta y visible (UV/Vis), al agua de entrada y de salida al reactor, usando un espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer, modelo Lambda25. El barrido de longitud de onda a la salida se tomó después de haber pasado dos TR_m en operando continuo.

Mediante esta técnica se pudo observar la decoloración del agua y grado de turbidez de esta (región visible), así como la reducción de los grupos aromáticos (región UV), comparando los espectros obtenidos del agua de entrada y salida o inicial y final en las pruebas por lote.

3.9.3 Análisis por espectrometría infrarrojo.

Los espectros infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer 783, aplicando el extracto obtenido sobre una pastilla de KBr. La espectroscopia infrarroja se utiliza para analizar las características vibracionales de las moléculas. Los espectros aparecen como bandas características en el intervalo del espectro infrarrojo (de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1}), las bandas se asocian a grupos específicos, las energías a las cuales aparecen las bandas dependen de las propiedades de las moléculas y las magnitudes de estas bandas se pueden utilizar para determinar concentraciones. La longitud de onda a la cual la energía se absorbe depende de: la identidad de los átomos en la molécula, la estructura molecular y el enlace de los átomos (Rubinson y Rubinson, 2001).

Se analizaron algunas muestras sólidas, para obtener el espectro del colorante rojo y otras que consistieron en precipitados obtenidos en las extracciones (extracción del carbón); en este caso con lo extraído y con el colorante se formó una pastilla con KBr como solvente.

3.9.4 Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM).

Con el fin de identificar específicamente la estructura molecular de los compuestos en el efluente del reactor se utilizó cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) utilizando un equipo Perkin Elmer Clarus 500 GC, con una columna de polaridad media

de Dimetilpolisiloxano (características: 0.25 mm de diámetro interno, 15 m de longitud, 1 μm de espesor de película, límites de temperatura de -60 a 320/340°C).

Por cromatografía se separan las moléculas presentes en la muestra por afinidad en una columna que actúa como soporte o fase estacionaria y mediante una fase móvil o solvente (eluyente) que las desplaza para posteriormente ser detectadas por separado. El detector registra los cambios que se producen en alguna propiedad del eluyente que pasa por él, en este caso el espectrómetro de masas actúa como el detector. El método utilizado consistió en operar el cromatógrafo bajo las siguientes condiciones tiempo-temperatura: 40°C por 8 min, y posteriormente una rampa de 5 min hasta una temperatura de 250°C y manteniendo por 30 min.

En la espectrometría de masas se mide la masa de los iones moleculares formados, para esto se generan las moléculas en fase gaseosa (fragmentos y átomos), se ionizan, se separan según su masa y se detecta el pico de cada ión (Rubinson y Rubinson, 2001). El espectro de masas obtenido marca los picos de cada fracción de la molécula (iones moleculares) y el peso molecular de esta, y se indica la abundancia relativa de cada fragmento. Las masas son medidas a partir de la posición del pico en el eje horizontal (relación masa/carga eléctrica del fragmento) y la abundancia relativa se determina a partir de la altura y de las áreas relativas de los picos. Estos análisis se realizaron utilizando el programa TurboMass versión 5.0.0 y los espectros de masas de los compuestos se corroboraron con apoyo de la base de datos NIST Mass Spectral Database utilizando MS Search V.2.0.

3.10 Solución del modelo matemático para la degradación de rojo reactivo en el reactor.

El modelo para el lecho empacado consta de tres ecuaciones diferenciales parciales de tipo parabólico; su deducción, consideraciones hechas y adimensionalización se describen en el Capítulo 4. Los parámetros utilizados y calculados en la solución del modelo se describen en el Capítulo 5, en donde se muestran también los perfiles de concentración obtenidos bajo distintas condiciones.

Para resolver el modelo se utilizó el método de diferencias finitas y runge-kutta-felhberg de quinto orden programado en lenguaje Fortran PAR-FIN 2 (Morales-Félix y Jiménez-Islas,

2005). En la discretización de las ecuaciones se aplicaron diferencias finitas centrales con dos términos en la serie de Taylor. La descripción de los métodos numéricos utilizados se encuentra en el Apéndice VIII.

Se realizó un análisis de los puntos de discretización y se obtuvo la solución presentada utilizando 21 nodos internos en dirección de z (ζ) y 21 puntos en dirección de r (ξ); se llevaron a cabo simulaciones para predecir los perfiles de concentración a lo largo del lecho fijo en la biopartícula a distintas concentraciones de colorante en el influente y a distintos tiempos de residencia medio fijando la concentración de influente.

Parámetros: Analizando los datos experimentales se cuenta ya con los valores de algunos parámetros tanto como para el lecho como para el clarificador. De las propiedades del carbón activado se conoce:

$$\rho_p = 0.435 \text{ g/cm}^3$$

$$\varepsilon_p = 0.1392$$

$$R_C = 0.0515 \text{ cm}$$

Respecto al reactor se conocen los datos mostrados en la Tabla 3.3 (características de reactor). El coeficiente de dispersión (D_L y D_C), índice de dispersión (d_L y d_C), número de Péclet (Pe_L y Pe_C), velocidad superficial (u_L , u para clarificador) y tiempo de residencia medio teórico de cada sección (t_{mL} y t_{mC}), se estimaron en el análisis de distribución de tiempos de residencia. El coeficiente de difusión del colorante en el carbón activado se calculó de forma teórica suponiendo una difusividad molecular de Knudsen, con el fin de contar con una aproximación inicial a este valor para resolver el modelo matemático; se estimó con la ecuación siguiente:

$$D_{A,K} = 97 r \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (3.24)$$

Donde $D_{A,K}$ es la difusividad Knudsen del colorante en el carbón activado en m^2/s , r es el radio promedio de poro en m, T es la temperatura en $^\circ\text{K}$, y M_A es el peso molecular en g/mol. Esta ecuación es derivada de la teoría cinética relacionando diámetro de poro y trayectoria media libre (Hines y Maddox, 1989), y es la más adecuada para los casos de moléculas grandes. El radio de poro se obtuvo mediante la Ecuación 3.6 y el peso molecular se estimó mediante Chem Draw Ultra 8.0 (Cambridge Soft 2004). Los valores utilizados fueron:

$$r = 1.1636 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$T = 303^\circ \text{ K}$$

$$M_A = 1008.99 \text{ g/mol}$$

Y el valor de difusividad obtenido fue de:

$$D_{A,K} = 6.189 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

Para obtener el valor de la difusividad efectiva se debe considerar la tortuosidad de los poros del material y la porosidad del sólido. El carbón activado presenta una tortuosidad (T) comúnmente de 2 a 10, pero en general son bajas, así que se eligió el valor de 2 para el análisis. La difusividad efectiva y la porosidad del carbón activado utilizado se calcularon de la siguiente manera (Hines y Maddox, 1989):

$$D_{ef} = \frac{D_{A,K} e}{T} \quad (3.25)$$

$$e = V_p r_p \quad (3.26)$$

Donde e es la porosidad de la partícula de carbón activado y T la tortuosidad, V_p es el volumen de poro y ρ_p es la densidad. Los valores obtenidos fueron:

$$e = V_p r_p = (3.2 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{g}}) \left(435000 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right) = 0.1392$$

$$D_{ef} = 4.307 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

El valor obtenido para la difusividad efectiva es mayor en comparación con lo reportado por otros autores para la difusión de otros colorantes o contaminantes orgánicos en carbón activado granular. Hezberg y col., (2003) reportaron un valor de $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para la difusión de atrazina, y Fan y col., (1990) reportan un valor de $8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ en la difusión de fenol. Lee y col. (2006) reportaron valores para el coeficiente de difusividad efectiva de 2.4×10^{-14} y $5.37 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ para la difusión de naranja reactivo 16 y negro reactivo 5 sobre carbón activado respectivamente. La diferencia en orden de magnitud del coeficiente de difusividad calculado para el rojo reactivo 272 se puede atribuir a las mismas características del método de cálculo; también habría que analizar la afinidad de las moléculas al carbón activado, según su polaridad, el grado de acidez o basicidad de éste y cargas en su superficie.

El valor de tortuosidad del carbón activado tomado para el análisis de difusividad efectiva también es importante, ya que el aumentar éste, disminuye el valor de difusividad. Esto se explica mediante la Figura 3.4.

El área de transferencia de masa de las biopartículas a_{sb} (m^2/m^3) fue estimada por la Ecuación 3.27 propuesto por Iliuta y Larachi (2005); d_b es el diámetro de la biopartícula, d_p el diámetro del núcleo de carbón activado y d es el grosor de la biopelícula.

$$a_{sb} = \frac{6}{d_b} = \frac{6}{d_p + 2d} \quad (3.27)$$

Los parámetros utilizados para resolver el modelo matemático se muestran en la sección 5.7 del capítulo de resultados y discusión. Los valores de difusividad efectiva y de cinética fueron ajustados para obtener la solución. El valor de difusividad efectiva en la biopelícula se considera 100 veces mayor que el valor para el carbón activado, con base en los valores reportados por otros autores para compuestos similares (Fan y col., 1990; Chen y col., 2003).

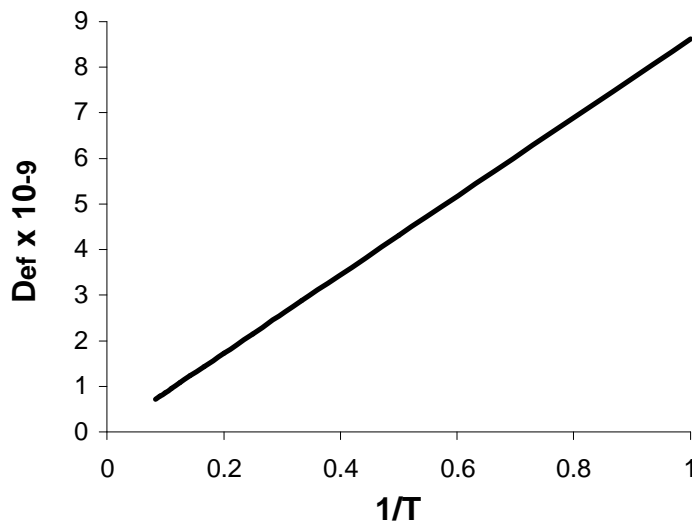


Figura 3.4. Efecto de la Tortuosidad del carbón activado en la Difusividad Efectiva calculada.

CAPITULO 4

MODELO MATEMÁTICO

Los reactores de flujo ascendente de lecho de lodos (UASB) y de lecho de lodos fijo (UAFB) han sido modelados bajo distintos criterios de distintos modos (ver Cap. 2, sec. 2.6). En el presente proyecto se propone un modelo dinámico para el reactor, basado en balances de transporte y reacción para el flujo del colorante a lo largo del reactor y en la biopartícula.

Mediante el estudio de la distribución de tiempos de residencia se encontró que el comportamiento hidráulico del reactor se aproxima a un reactor de flujo pistón con dispersión axial, y éste efecto se ve acentuado al aumentar el caudal de trabajo, por lo tanto, a mayor caudal de trabajo, más se acerca la hidráulica del reactor a un flujo pistón ideal.

Analizando los datos obtenidos se calcularon los números adimensionales que caracterizan al reactor y se obtuvo el coeficiente de dispersión axial para el lecho empacado y para el clarificador. A continuación, se planteó el modelo matemático que representa el transporte y reacción para el colorante en el lecho fijo del reactor (no se considera el clarificador) bajo las siguientes consideraciones:

- a) No existe dispersión radial o es despreciable.
- b) El reactor esta dividido en dos zonas, el lecho y el clarificador, y existe transferencia de masa entre estas.
- c) El coeficiente de dispersión es constante a través de cada zona.
- d) El colorante se puede adsorber reversiblemente en las partículas del lecho (carbón y biomasa).
- e) Existe transferencia de masa entre el líquido que fluye a través del reactor (Flujo dinámico) y las biopartículas.
- f) La velocidad superficial a través del lecho es constante e igual a $u_L = Q/e_L p R_i^2$.

Para incluir la reacción química, se tomó un modelo cinético con cambio de orden el cual describe bien la reacción de decoloración; la deducción y aplicación de éste se detallará en el Capítulo 5.

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_A (C_{A_0} - C_A) \quad (4.1)$$

Se considera que el colorante se difunde, adsorbe y reacciona en la biopelícula y existe difusión superficial en la partícula de carbón activado, ya que el tamaño de la molécula (21 Å) limitaría la difusión en los poros (23.3 Å). La partícula es esférica y con biopelícula uniforme, pero porosa y con cavidades. Se considera que la biomasa en el carbón activado crece hasta cierto punto, posteriormente se desprende el crecimiento excesivo para formar gránulos, y la biomasa que permanece en el carbón regresa a su grosor normal u óptimo. Por lo tanto, existe una dinámica del grosor de la biopelícula en el carbón, pero se tomará como un grosor promedio considerando equilibrio entre crecimiento y desprendimiento.

El modelo con reacción química incluye el balance transporte y reacción en la biopartícula dividida en dos zonas: la región I que representa a la partícula (núcleo) de carbón activado, y la región II que representa a la biopelícula de microorganismos alrededor de ésta. El término de reacción está incluido en dos balances, en la región II de la biopartícula y en el líquido, considerando que es un proceso extracelular y que el colorante también puede reaccionar con células libres y gránulos pequeños no adheridos a las biopartículas.

La Figura 4.1 muestra un esquema gráfico del planteamiento del modelo. En éste, C_{AL} es la concentración del colorante en el líquido, C_{Ap} es la concentración en la partícula de carbón y C_{Ab} es la concentración en la biopelícula.

4.1. Planteamiento del modelo: Balances representativos.

Los balances están basados en la siguiente ecuación general:

$$\begin{aligned} \text{Acumulación} &= (S-E) \text{ Difusión o Difusión} + (S-E) \text{ Convección} \\ &+ \text{Transferencia de masa} - \text{Consumo (reacción)} \end{aligned}$$

Donde S se refiere a la salida y E a la entrada a un elemento diferencial del reactor o biopartícula.

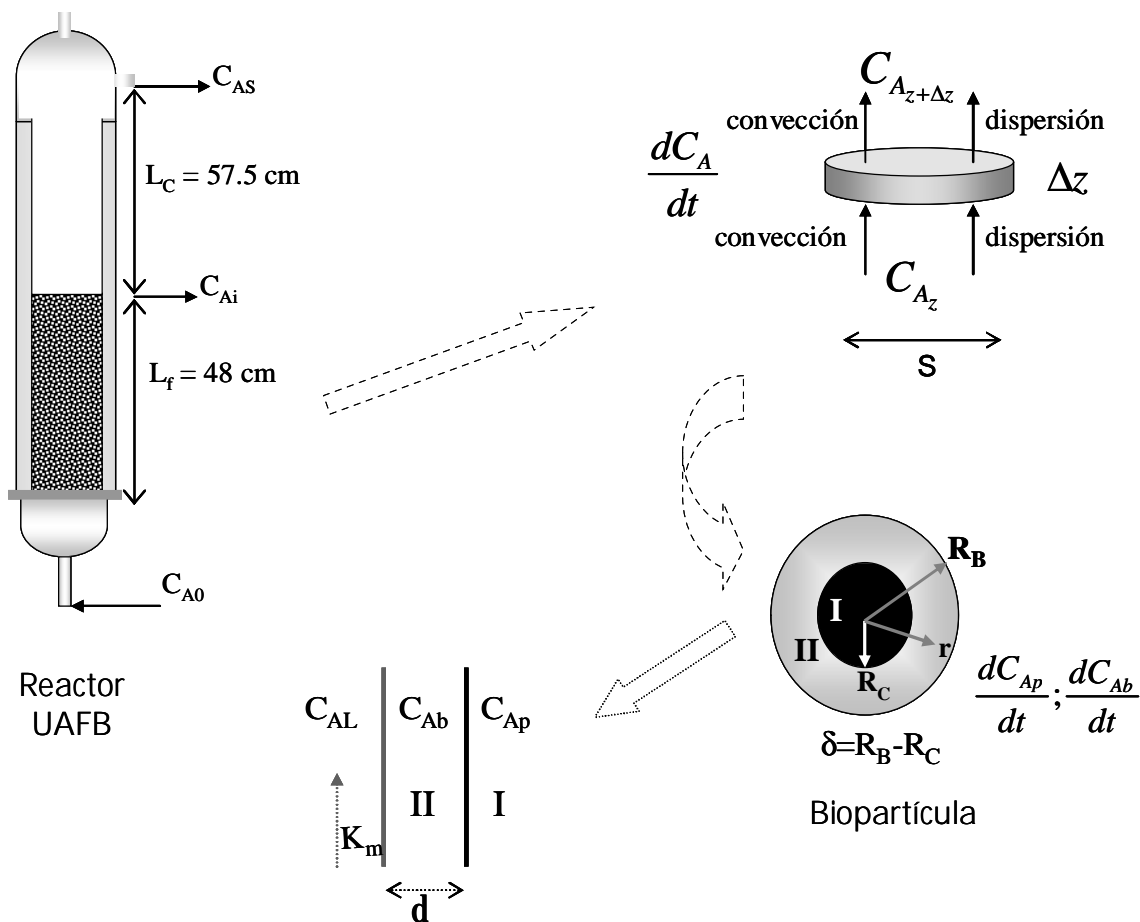


Figura 4.1. Esquema del modelo de transporte y reacción en el reactor.

1) Balance para el flujo de líquido.

Considerando el transporte entre el flujo dinámico del líquido y la biopartícula, el balance queda expresado de la manera siguiente:

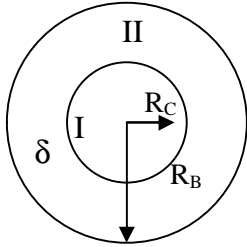
Para $0 \leq Z \leq L_f = 48$ cm (lecho fijo)

$$\frac{\partial C_{AL}}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_{AL}}{\partial Z^2} - u_L \frac{\partial C_{AL}}{\partial Z} - K_m a_{sb} (C_{AL} - C_{Ab} |_{r=R_B}) - k_1 C_{AL} + k_2 C_{AL} (C_{A0} - C_{AL}) \quad (4.2)$$

Con las siguientes condiciones inicial y de frontera:

$$\begin{aligned} C_{AL} &= C_{A0} && \text{en } t = 0 \\ C_{AL} &= C_{A0} && \text{en } Z = 0 \\ \frac{\partial C_{AL}}{\partial Z} &= 0 && \text{en } Z=L_f \quad (\text{el flujo difusivo a la salida tiende a cero}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

2) Balance en la biopartícula.



Región I. Núcleo de carbón activado $0 \leq r \leq R_C$

$$\frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} = D_{ep} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{Ap}}{\partial r^2} \right) \quad (4.4)$$

Con las condiciones inicial y de frontera:

$$\begin{aligned} C_{Ap} &= 0 && \text{en } t = 0 \\ \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} &= 0 && \text{en } r = 0 \quad (\text{el flujo difusivo en el centro es cero}) \\ C_{Ap} &= C_{Ab} && \text{en } r = R_C \quad (\text{igualdad de campo en la interfase}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Región II. Biopelícula, difusión y reacción.

$$\frac{\partial C_{Ab}}{\partial t} = D_{eb} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ab}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{Ab}}{\partial r^2} \right) - k_1 C_{AL} + k_2 C_{AL} (C_{A0} - C_{AL}) \quad (4.6)$$

Con las condiciones inicial y de frontera:

$$\begin{aligned} C_{Ab} &= 0 && \text{en } t = 0 \\ -D_{ep} \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} &= -D_{eb} \frac{\partial C_{Ab}}{\partial r} && \text{en } r = R_C \quad (\text{flujos iguales en interfase}) \\ -D_{eb} \frac{\partial C_{Ab}}{\partial r} &= K_m (C_{Ab} - C_{AL}) && \text{en } r = R_B \quad (\text{transferencia hacia el líquido fluyendo}) \end{aligned} \quad (4.7)$$

4.2. Modelo adimensional

a) Balance para el flujo del líquido.

$$\frac{\partial w_L}{\partial t} = d_L \frac{\partial^2 w_L}{\partial z^2} - \frac{\partial w_L}{\partial z} - b_m (w_L - w_b) - \Phi_1^2 F_{O_b} w_L + \Phi_2^2 F_{O_b} w_L (1 - w_L) \quad (4.8)$$

Con las siguientes condiciones inicial y de frontera:

$$\begin{aligned} w_L &= 1 && \text{en } t = 0 \\ w_L &= 1 && \text{en } z = 0 \\ \frac{\partial w_L}{\partial z} &= 0 && \text{en } z = 1 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Utilizando los siguientes números adimensionales:

$$\begin{aligned} w_L &= \frac{C_{AL}}{C_{A0}} ; z = \frac{Z}{L_f} ; t = \frac{t}{t_{mL}} = \frac{tu_L}{L_f} ; d_L = \frac{D_L}{u_L L_f} = \frac{1}{Pe_L} ; b_m = \frac{K_m a_{sb} L_f}{u_L} \\ \Phi_1^2 &= \frac{d^2 k_1}{D_{eb}} ; \Phi_2^2 = \frac{d^2 k_2 C_{A0}}{D_{eb}} ; F_{O_b} = \frac{D_{eb} L_f}{d^2 u_L} \end{aligned} \quad (4.10)$$

b) Balance en la biopartícula.

Se propuso un modelo en paralelo para adimensionalizar las dos zonas como una sola partícula con radio de 0 a 1 (ver Fig. 4.2):

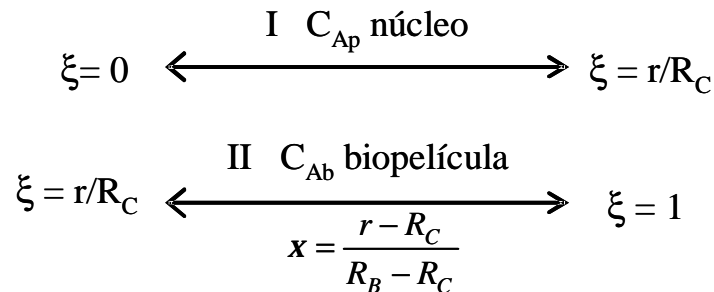


Figura 4.2. Esquema de adimensionalización en paralelo.

Región I. Núcleo de carbón activado.

$$\frac{\partial w_p}{\partial t} = Fo_p \left(\frac{2}{x} \frac{\partial w_p}{\partial x} + \frac{\partial^2 w_p}{\partial x^2} \right) \quad (4.11)$$

Con las condiciones inicial y de frontera, expresando la igualdad de campo en la interfase:

$$\begin{aligned} w_p &= 1 && \text{en } t = 0 \\ \frac{\partial w_p}{\partial x} &= 0 && \text{en } x = 0 \\ w_p &= w_b && \text{en } x = 1 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Usando los números adimensionales:

$$w_p = \frac{C_{Ap}}{C_{A0}} ; Fo_p = \frac{D_{ep} L_f}{R_C^2 u_L} ; t = \frac{t}{t_{mL}} = \frac{t u_L}{L_f} \quad (4.13)$$

Región II. Biopelícula, difusión y reacción.

$$\frac{\partial w_b}{\partial t} = Fo_b \left[\frac{\partial^2 w_b}{\partial x^2} + \left(\frac{2}{x+b} \right) \frac{\partial w_b}{\partial x} \right] - \Phi_1^2 Fo_b w_b + \Phi_2^2 Fo_b w_b (w_L - w_b) \quad (4.14)$$

Con las condiciones inicial y de frontera, expresando igualdad de flujos en la interfase y la transferencia de masa de la partícula a la fase líquida:

$$\begin{aligned} w_b &= 0 && \text{en } t = 0 \\ \frac{\partial w_b}{\partial x} &= a b \frac{\partial w_p}{\partial x} && \text{en } x = 0 \\ \frac{\partial w_b}{\partial x} + Bi w_b &= Bi w_L && \text{en } x = 1 \end{aligned} \quad (4.15)$$

Usando los números adimensionales:

$$\begin{aligned} w_b &= \frac{C_{Ab}}{C_{A0}} ; Fo_b = \frac{D_{eb} L_f}{d^2 u_L} ; t = \frac{t}{t_{mL}} = \frac{t u_L}{L_f} ; \Phi_1^2 = \frac{d^2 k_1}{D_{eb}} ; \Phi_2^2 = \frac{d^2 k_2 C_{A0}}{D_{eb}} ; \\ Bi &= \frac{K_m R_B}{D_{eb}} ; a = \frac{D_{eb}}{D_{ep}} ; b = \frac{R_C}{R_B - R_C} = \frac{R_C}{d} \end{aligned} \quad (4.16)$$

El modelo matemático propuesto para el reactor consiste de tres ecuaciones diferenciales parciales de tipo parabólico; para resolverlo se calcularon todos los parámetros necesarios con base en resultados experimentales y se utilizó el método de diferencias finitas y runge-kutta-Fehlberg de quinto orden programado en lenguaje Fortran, de la manera descrita en el capítulo 3 en la sección 3.10 (código PAR-FIN 2).

El modelo se resolvió para distintas concentraciones iniciales de colorante de 100 a 500 mg/L y se analizó el efecto en el perfil de concentración en la biopartícula respecto al tiempo; de forma similar, para distintos tiempos de residencia medios (TR_m) variando de 54.29 a 226.2 min a una concentración fija de 250 mg/L y analizando también el efecto del perfil en la biopartícula. Los resultados obtenidos se muestran en el Capítulo 5.

4.3. Números adimensionales generados.

A partir de la adimensionalización del modelo se obtienen los números adimensionales que explican el proceso de transporte en el reactor, estos son el número de Biot (Bi) que relaciona la transferencia de masa con la difusividad, el número de Fourier (Fo) que relaciona la difusividad en el área de reacción en el tiempo característico, el módulo de Wagner, mediante el que se obtiene el número de Thiele (Φ) que indica si la difusión modifica la velocidad de reacción y de éste depende el factor de efectividad (η), el cual relaciona la velocidad de reacción real con la velocidad de reacción sin tener en cuenta la disminución por la resistencia a la difusión, o bien, expresa la influencia de la difusión sobre la velocidad de reacción. El número de Thiele es la raíz cuadrada del módulo de Wagner; la expresión usada para su cálculo se indica en las ecuaciones 4.17. El factor de efectividad para la velocidad de consumo de sustrato por unidad de volumen de biopartícula se calculó mediante la expresión 4.18, de acuerdo a la definición de volumen promedio (Escamilla-Silva y col., 2001) y usando el modelo cinético propuesto.

$$\Phi_1 = d \sqrt{\frac{k_1}{D_{eb}}} ; \Phi_2 = d \sqrt{\frac{k_2 C_{A0}}{D_{eb}}} \quad (4.17)$$

$$h = \frac{4p \int_0^1 R_A x^2 dx}{\frac{4}{3} p R_A \Big|_{x=1}} = \frac{3 \int_0^1 R_A x^2 dx}{R_A \Big|_{x=1}} = \frac{3 \int_0^1 [\Phi_1^2 F_{O_b} w_b - \Phi_2^2 F_{O_b} w_b (w_L - w_b)] x^2 dx}{[\Phi_1^2 F_{O_b} w_b - \Phi_2^2 F_{O_b} w_b (w_L - w_b)] \Big|_{x=1}} = \frac{\overline{R_A}}{R_A \Big|_{x=1}} \quad (4.18)$$

Donde $\overline{R_A}$ es la velocidad de reacción promedio en la biopelícula y $R_A \Big|_{x=1}$ es la velocidad de reacción en la superficie de la biopelícula, en la frontera con el líquido.

Tanto el módulo de Thiele como el factor de efectividad indican el grado de resistencia a la transferencia de masa en el proceso; valores pequeños del módulo de Thiele (<0.4) dan lugar a un factor de efectividad cercano a uno, que indica que la concentración del reactivo no desciende dentro del poro y por lo tanto no existe resistencia a la difusión; esto significa que se tiene un poro corto, una reacción lenta o una difusión rápida. Por lo contrario, valores grandes de Φ (>4) indican que la difusión tiene una gran influencia sobre la velocidad de reacción (Levenspiel, 2004).

4.4. Tipo de condiciones de frontera.

La función de las condiciones de frontera es acotar el dominio de valores de la variable dependiente en la región de análisis, por lo que son necesarias dos condiciones de frontera por cada coordenada espacial (Jiménez, 1999). Las condiciones de frontera establecidas en el modelo presentado son de tipo Danckwerts, que son las más comunes para representar lechos empacados de longitud fija. Danckwerts (1953) presentó estas condiciones para representar el hecho de que la velocidad a la cual el reactante es alimentado al reactor es igual a la velocidad a la cual atraviesa el plano de entrada ($y=0$) y salida ($y=L$) del reactor, combinando flujo y difusión. Mediante estas condiciones podemos expresar que el flujo difusivo es cero o es igual a la transferencia de masa o a la difusión en la siguiente fase.

Las condiciones frontera son de tipo Danckwerts cuando las ecuaciones gobernantes del sistema son parabólicas en naturaleza y bajo condiciones en las cuales la dispersión esta controlada por la difusión molecular; cuando la dispersión es controlada por la convección, las condiciones de frontera son de tipo cerrado/abierto. La elección de las condiciones frontera adecuadas debe hacerse respecto al tipo de reactor, considerando el arreglo de la entrada y salida del fluido (Iliuta y col., 1996).

A pesar de su amplio uso y aplicación, las condiciones de frontera de Danckwerts son solamente una aproximación a la realidad, y son aplicables bajo ciertas características de entrada del biorreactor. En éstas, la concentración de sustrato no es necesariamente continua en el plano de entrada, lo cual es físicamente imposible, por lo tanto se sugiere analizar en cada caso la aplicabilidad de las condiciones frontera al modelo (Tervo y col., 2000). Para determinar las condiciones reales de frontera sería necesario realizar un estudio mas complejo del proceso elaborando balances macroscópicos. Sin embargo, el análisis de la construcción y diseño de reactores de flujo en dos fases sugiere que las condiciones frontera de Danckwerts representan la mejor aproximación a la realidad para la mayoría de los reactores reales (Iliuta y col., 1996).

En el modelo matemático propuesto, se evitan los problemas de elección de las condiciones frontera y se toman estas condiciones de tipo Danckwerts como las mejores para representar el sistema por la naturaleza del mismo, y se busca la solución numérica del sistema de ecuaciones para predecir la degradación del colorante rojo en el reactor y comprender los fenómenos involucrados.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Consorcio de microorganismos adaptados para la decoloración

Se adaptó un consorcio de microorganismos anaerobios a las condiciones del agua residual textil, de la manera descrita en el Capítulo 3 en la sección 3.1, con el fin de que éste fuera útil en los estudios de decoloración.

En la Figura 5.1 se muestra el cambio de los SSV respecto al tiempo de aclimatación del consorcio (lodos anaerobios), del día 0 al 89 (ver Apéndice I, Tabla A.1.1).

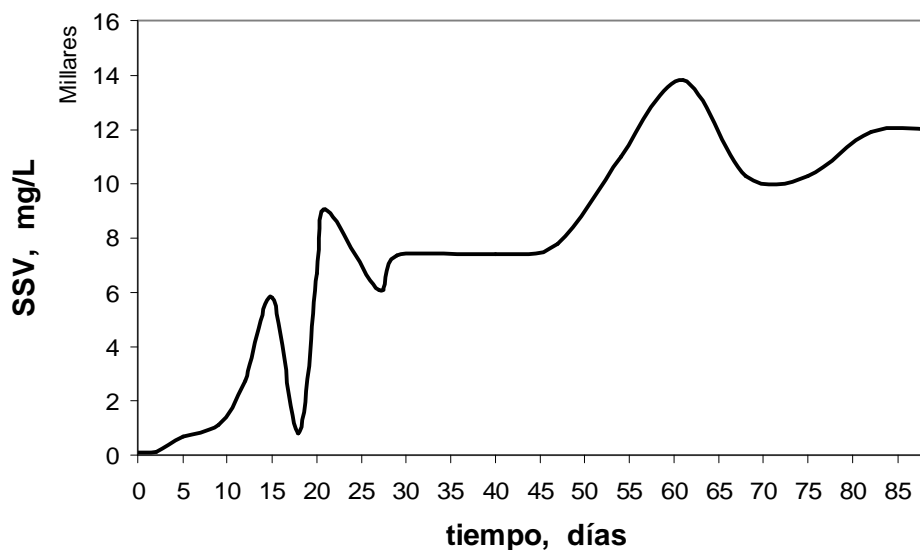


Figura 5.1. Comportamiento del contenido de SSV en el inóculo durante el tiempo de aclimatación.

Después de un periodo de casi tres meses de aclimatación se decidió que el consorcio estaba listo para utilizarse; se realizaron las pruebas a nivel matraz y posteriormente, se utilizó en el arranque del reactor.

Después de un periodo de más de año y medio de funcionamiento se tomaron muestras de la biomasa dentro del reactor y se realizó un sembrado y teñido para visualizar de manera general las especies de microorganismos presentes en el consorcio una vez que el reactor funcionaba de manera estable (ver Cap. 3, sec. 3.8.5), y comprender su funcionamiento. Cabe mencionar que el reactor era resembrado cada vez que bajaba su eficiencia (periodos irregulares).

En el reactor, las bacterias se adhieren a las partículas de carbón activado formando la biopelícula, pero también existen células libres y pequeños gránulos que se desprendieron de la biopelícula, además de partículas finas de carbón activado también desprendidas por el mismo esfuerzo de corte del agua a su paso por el reactor. La Figura 5.2 muestra una foto-micrografía del consorcio de microorganismos dentro del reactor, sin teñir, y se pueden observar algunas células (bacterias) adheridas a una partícula fina de carbón activado. La Figura 5.3, sin teñir también, muestra distintos tipos de células encontradas en el consorcio.

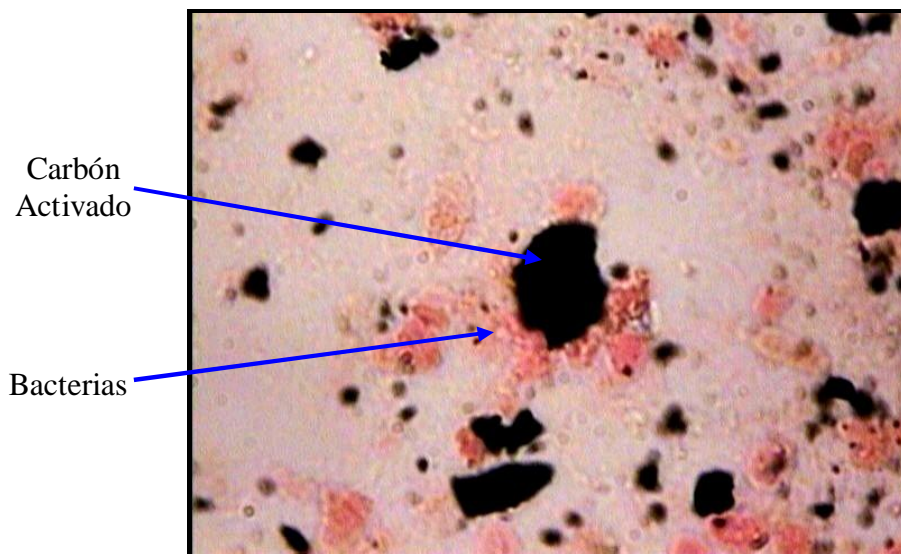


Figura 5.2. Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, sin tinción I (microscopio 100X).

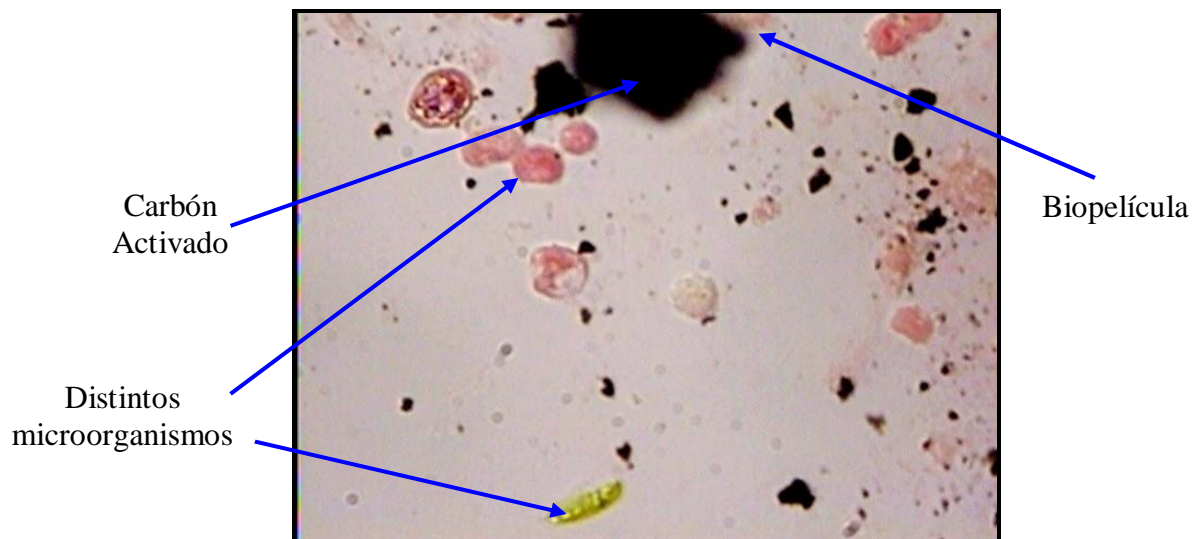


Figura 5.3. Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, sin tinción II (microscopio 100X).

En el teñido con azul de metileno se pudieron observar mejor a las bacterias además de que se notó la presencia de levaduras y de huevos de helminto. En la Figura 5.4 se pueden observar algunas bacterias, bacilos y pequeños filamentos, en la Figura 5.5 se observa parte de un filamento, probablemente un helminto y en la Figura 5.6 se enfoca a un huevo de helminto en el se puede observar el halo de la membrana celular. Se reconoció como huevo de helminto debido a su morfología y tamaño y en comparación a los estudiados en Gerardi y Zimmerman (2005).

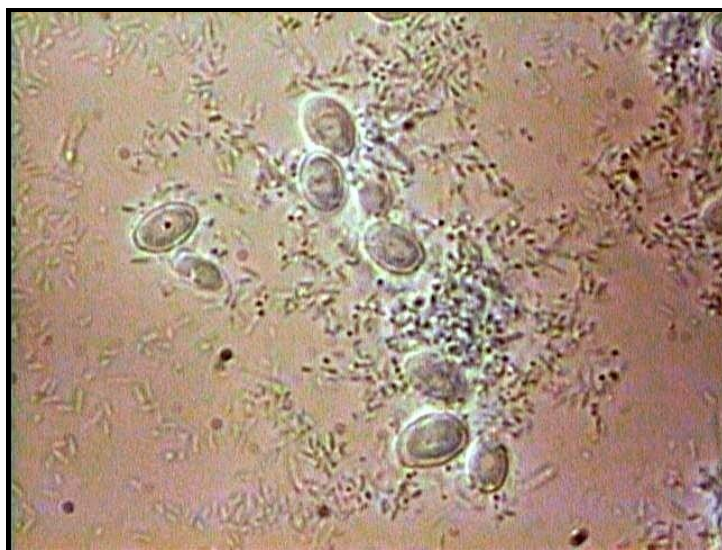


Figura 5.4. Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción con azul de metileno I (microscopio 100X).

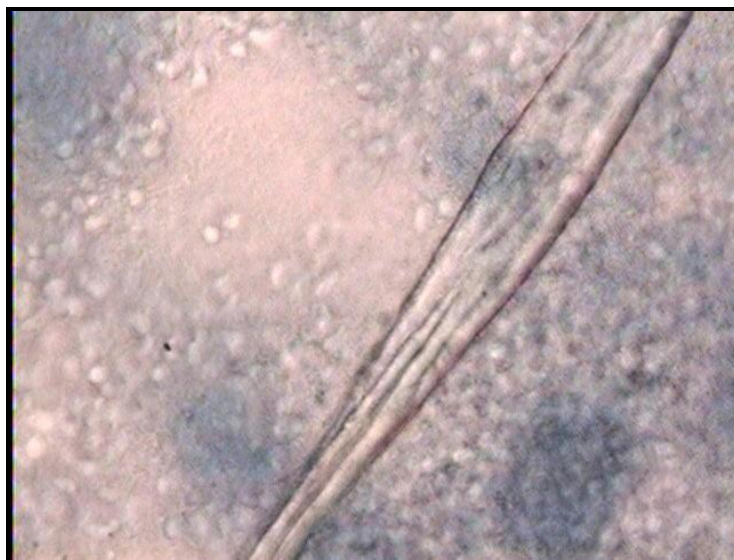


Figura 5.5. Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción con azul de metileno II (microscopio 40X).



Figura 5.6. Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción con azul de metileno III (microscopio 100X).

Mediante la tinción de Gram (ver Cap. 3, Sec. 3.8.5) se pudo identificar que el consorcio de microorganismos contenía bacterias tanto Gram-Positivo (violeta) como Gram-Negativo (rosa), aunque en todas las foto-micrografías se nota una mayoría de bacterias Gram-Negativo; esto se puede observar en las Figuras 5.7 y 5.8. También pudieron observarse mejor algunos filamentos. En la Figura 5.9 se puede observar un bacteria filamentososa (la cabeza y parte del

cuerpo); estos organismos crecen ocasionalmente en procesos de lodos activados debido a un bajo pH o a deficiencia de nutrientes (Gerardi, 2006). El reactor funciona a pH de 5, por lo tanto, es común encontrar este tipo de microorganismos.

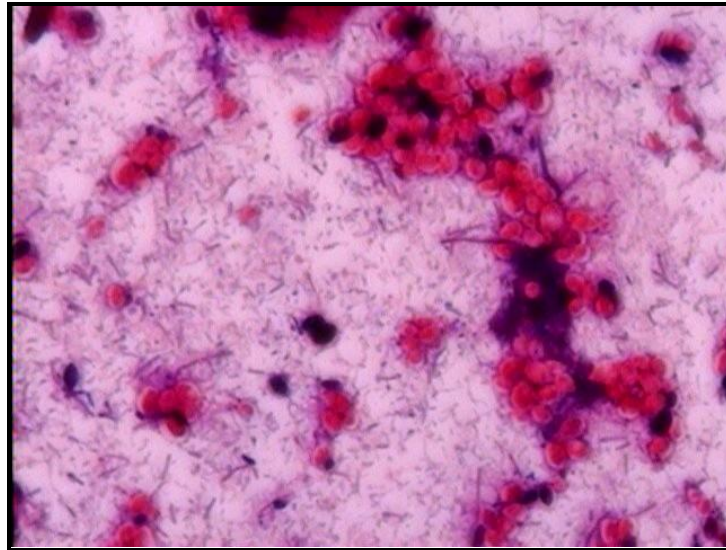


Figura 5.7. Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción de Gram I (microscopio 40X).

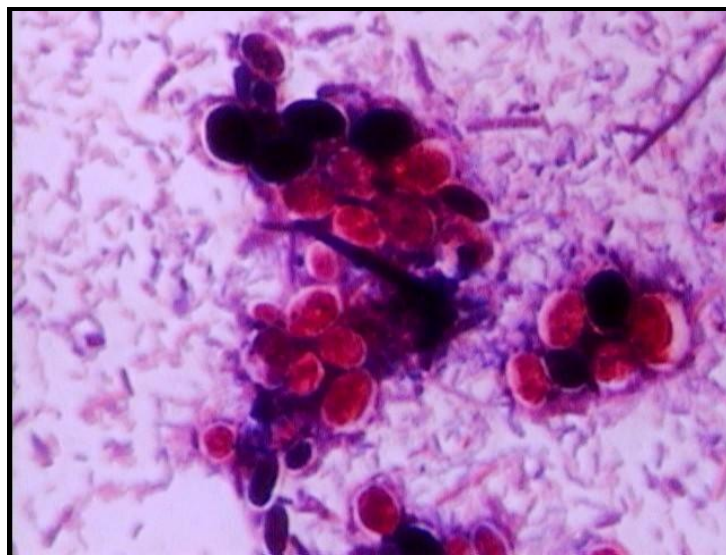


Figura 5.8. Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción de Gram II (microscopio 100X).

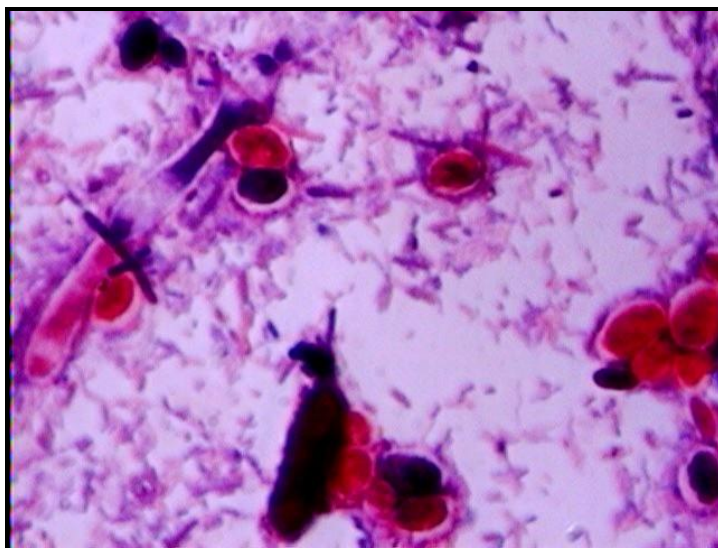


Figura 5.9. Foto-micrografía del consorcio de microorganismos, tinción de Gram III (microscopio 100X).

Las bacterias observadas son en general de forma de bacilos, cocos y filamentos. Estas tienden a formar aglomeraciones en forma de colonias, tetraedros y filamentos. En base a lo observado y debido a las condiciones en que se encuentra el medio anaerobio, se puede concluir que en su mayoría, las bacterias observadas corresponden al género *Pseudomonas*. El consorcio contiene también parásitos como protozoarios y huevos de helmintos; algunos protozoarios como ciertos tipos de amibas y los flagelados pueden encontrarse en medio anaerobio (Gerardi, 2006). Los huevos de helminto observados probablemente provengan del rumen de ganado vacuno que fue utilizado como fuente de bacterias para generar el consorcio adaptado o bien del agua residual de la empresa.

En la Tabla 5.1 se pueden observar las principales diferencias entre las bacterias de tipo Gram-Positivo y Gram-Negativo.

Las bacterias de metabolismo de tipo quimio-litoautotróficas obtienen su fuente de carbón de una fuente inorgánica y su energía de la oxidación de minerales químicos, como nitrógeno y sulfuros, y las quimio-organoheterotróficas obtienen su fuente de carbón y energía de compuestos orgánicos. En cuanto a las bacterias fototróficas, ellas adquieren su energía de la luz (Gerardi, 2006). Las bacterias de los dos primeros tipos son las que se encuentran en nuestro consorcio.

Dentro de las bacterias quimio-litoautotróficas, que son Gram-Negativo, las más abundantes en el consorcio adaptado, entran las sulfato-reductoras, nitro-reductoras y Fe(III)-reductoras, de las que se ha reportado su cualidad de degradar compuestos aromáticos (Griebler y col, 2004; Meckenstock y col, 2004; Jahn y col, 2005), como se explica en la sección 2.8.

Tabla 5.1. Diferencias características entre las bacterias Gram-Negativa y Gram-Positiva.

Propiedad	Bacteria Gram-Negativa	Bacteria Gram-Positiva
Pared celular	Pared interna de 2-7 nm (grosor) de peptidoglicanos y pared externa de 7-8 nm (grosor) compuesta por lípidos, proteínas y lipopolisacáridos. Puede haber una tercera pared exterior de proteínas.	Una pared homogénea de 20-80 nm (grosor) compuesta principalmente por peptidoglicanos.
Forma de la célula	Esferas, óvalos, bacilos, hélices o filamentos. Algunas tienen vainas o cápsulas.	Esferas, bacilos o filamentos. Pueden tener ramificaciones.
Reproducción	Fisión binaria y brotes.	Fisión binaria.
Metabolismo	Fototróficas, quimio-litoautotróficas o quimio-organoheterotróficas	Usualmente quimio-organoheterotróficas.

Fuente: Prescott y col., 2005.

5.2 Isotermas de adsorción de colorante rojo sobre carbón activado

Los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de rojo Lanazol sobre carbón activado (CA) fueron ajustados por los dos modelos de isoterma, Langmuir y Freundlich, siendo la de Freundlich la que representó mejor los datos experimentales (ver Apéndice II, Tabla A.2.3). Esto puede observarse en las Figura 5.10 y 5.11 que muestran la comparación de los modelos de isoterma de Langmuir y de Freundlich sin y con control de pH a 5 respectivamente. En la Figura 5.13 se puede analizar el efecto del pH en la isoterma de adsorción (Freundlich).

Esto concuerda con lo reportado por Van der Zee y col. (2003) para la adsorción de rojo reactivo 2 sobre CA, aunque Lee y col. (2006) reportan que el modelo de isoterma de Sips, que es una combinación del modelo de Freundlich y Langmuir, representa los datos de adsorción para colorantes reactivos aún mejor que el modelo de Freundlich, sin embargo, este modelo de isoterma no es muy aplicado debido a que no representa explicación física. La isoterma de Langmuir explica que la adsorción se lleva a cabo de manera limitada a los sitios activos, en una monocapa sobre la superficie del CA, mientras que el modelo de Freundlich indica que la adsorción se lleva a cabo en capas múltiples de tal manera que la capacidad de adsorción aumenta constantemente.

Esto no es necesariamente cierto físicamente, la intensidad de la adsorción va disminuyendo en cada monocapa adsorbida formada. El modelo de Freundlich implica que la distribución de energía de los sitios activos en la superficie del carbón activado es exponencial, además, algunos sitios son altamente energéticos y enlazan al soluto fuertemente, mientras que otros son débiles y enlazan al soluto débilmente. Por lo anterior, se concluye que la adsorción no puede aumentar constantemente al infinito, por lo que la ecuación de Freundlich falla al ajustar datos experimentales a concentraciones en equilibrio muy altas (Cooney, 1999).

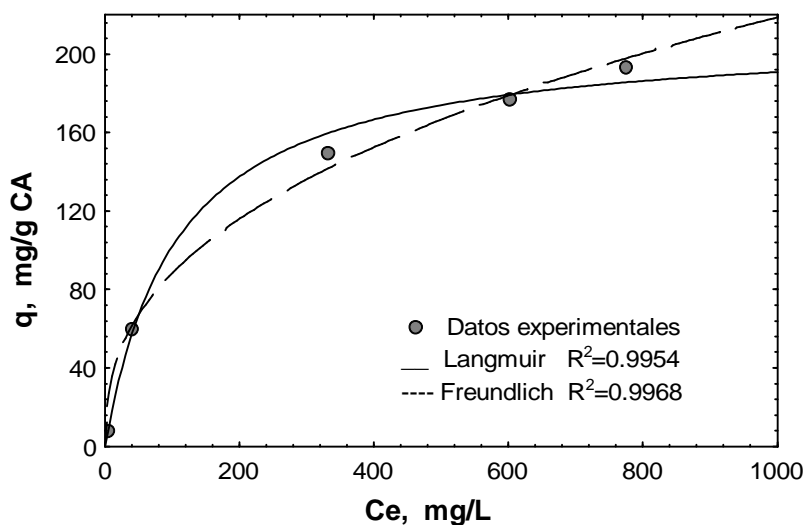


Figura 5.10. Isotermas de adsorción sin control de pH.

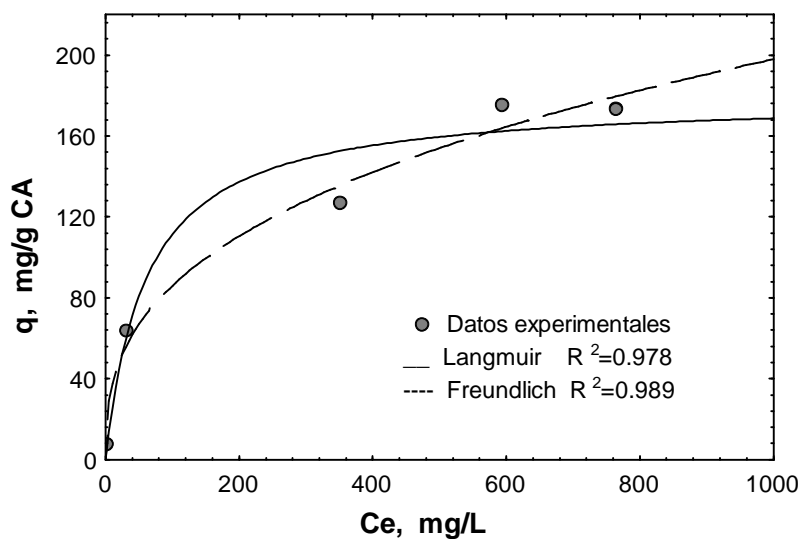


Figura 5.11. Isotermas de adsorción a pH 5.

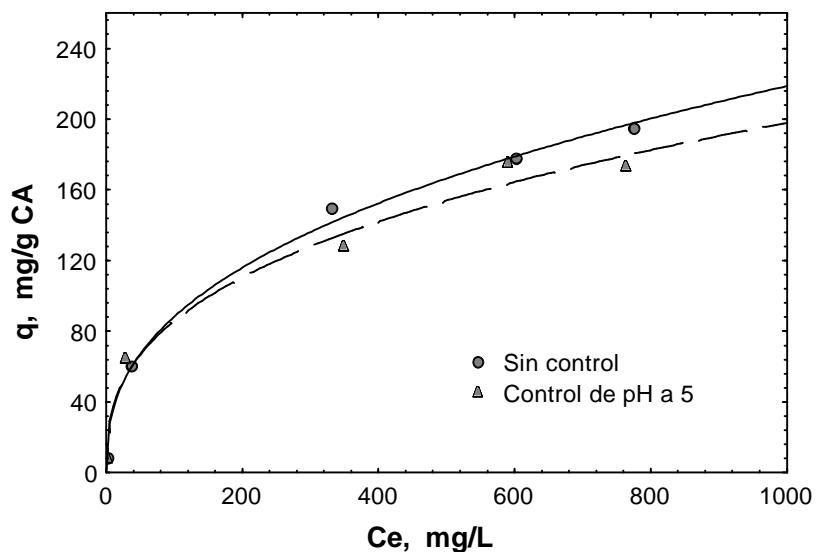


Figura 5.12. Efecto del pH en la isoterma de adsorción (modelo Freundlich).

Los parámetros correspondientes a las isotermas de adsorción obtenidas se muestran en la Tabla 5.2. En el modelo de Langmuir K esta relacionada con la entalpía de adsorción y q_m indica la máxima capacidad de adsorción, así que según éste modelo, a pH de 7 (sin control de pH) se obtiene la mayor capacidad de adsorción. Sin embargo, en el modelo de Freundlich que fue el que representó mejor los datos experimentales, la constante k indica la capacidad de

adsorción y $1/n$ la intensidad de la adsorción, por lo que a pH de 5 se obtendría la mayor capacidad de adsorción, pero con menor intensidad.

Tabla 5.2. Parámetros de las isotermas de adsorción.

Parámetro		Sin control	pH 5
Langmuir	K, L/mg	0.0093	0.0165
	q_m , mg/g	211.23	178.98
Freundlich	k, L/mg	14.410	16.210
	$1/n$	0.3937	0.3623

Analizando estos resultados y observando la Figura 5.12, se concluye que la disminución de pH a 5 no afectó de manera importante la capacidad de adsorción del colorante sobre el carbón activado, más bien se podría decir que la capacidad permanece aproximadamente constante a variaciones de pH. Se continuará analizando el efecto del pH en la siguiente sección.

5.3 Decoloración por lote

5.3.1 Decoloración con negro realán con THQ

Se ha reportado que las quinonas aceleran la degradación de los colorantes tipo azo debido a su potencial redox, por lo tanto, a manera de prueba exploratoria se analizó la capacidad de la quinona THQ (Tetrahidroquinona) como mediador redox de la reacción de decoloración. Se monitoreó la DQO de los tres experimentos con el tiempo y se encontró que el experimento con THQ presenta una mayor caída de concentración en menor tiempo, mayor decoloración, y por tanto, un mayor porcentaje de remoción. Esto se ilustra en la Figura 5.13. No se tomaron mediciones de color debido a que la quinona e inóculo interfieren con las señales del color.

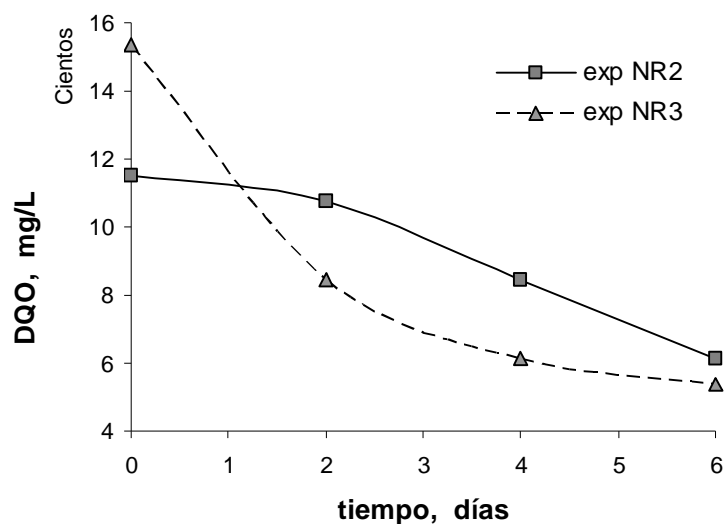


Figura 5.13. Caída de concentración como DQO en la decoloración de negro Realán.

En la Figura 5.14 se muestran los porcentajes de remoción que se obtuvieron en la degradación del colorante negro Realán hasta 20 días. Se alcanzaron remociones de 80.20 a 85.14 %, obteniéndose la mayor remoción en la prueba con THQ.

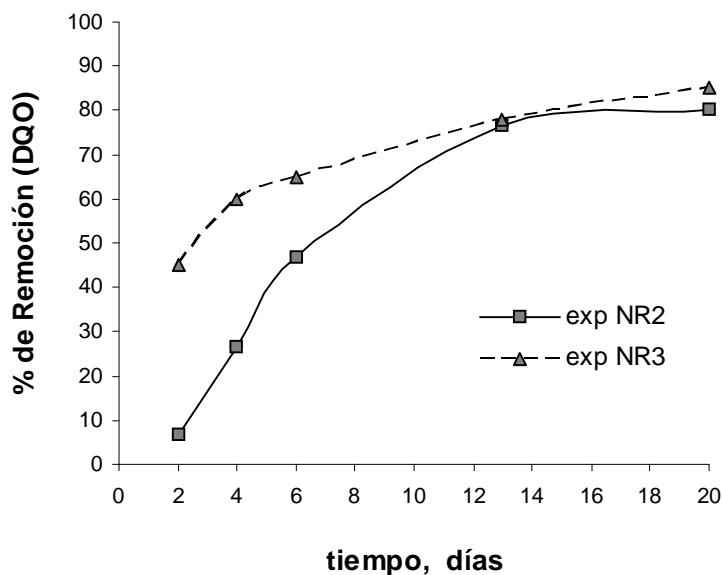


Figura 5.14. Porcentaje de remoción del colorante negro Realán.

Con base en los resultados obtenidos se concluye que la Tetrahydroquinona (THQ) sí actúa en cierto grado como mediador redox de tal manera que acelera la degradación del colorante, promoviendo la transferencia de electrones necesaria para el rompimiento de la molécula.

5.3.2 Decoloración de rojo Lanazol

El colorante rojo Lanazol (rojo reactivo 272) se escogió como molécula de prueba para analizar la degradación de colorantes azo, determinar la cinética de su reducción y estudiar el mecanismo. Se investigaron las variables: Concentración de colorante, porcentaje de inóculo, cantidad de carbón activado y cantidad de THQ agregada, sin control de pH y controlando el nivel de pH a 5, con el fin de analizar su efecto en la remoción de colorante, siguiendo la degradación por la medición de la DQO de la solución. Se analiza el efecto del pH puesto que, dependiendo de la estructura molecular del colorante, un pH bajo podría facilitar el rompimiento de la molécula.

Se observó que, en su mayoría, los nueve experimentos decoloraron totalmente el rojo Lanazol al segundo día. Generalmente, en las pruebas sin control de pH, el valor de éste aumentó de aproximadamente 5 a un valor entre 7 y 8, lo que indica la formación de aminas por el rompimiento de la molécula de colorante.

Los resultados obtenidos y predichos por el programa Statistica a través del diseño de experimentos se muestran en la Tabla 5.3. Los porcentos de remoción de DQO logrados fueron de 53.75 a 93.02% en el estudio sin control de pH y de 85.62 a 96.79% para el análisis con control de pH a 5. Los datos experimentales se muestran en el Apéndice II.

El efecto observado del pH en la remoción se debe a que, a valores de pH bajos se tiene mayor concentración de iones H_3O^+ , ya que se consumen seis hidrógenos en el rompimiento del enlace azo. Ramalho y col. (2004) proponen el siguiente mecanismo de reacción para la decoloración de compuestos azo donde consideran que esta reacción consume cuatro iones H_3O^+ de la solución mas dos del NAD(P)H de las células:



Sin embargo, esto depende de la estructura molecular del colorante y pKa, (potencial de constante de acidez) puesto que influye en el mecanismo y velocidad de reacción en el rompimiento de la molécula.

Tabla 5.3. Resultados observados contra predichos, sin y con control de pH a 5.

No.Exp	Sin control de pH			Con control de pH a 5		
	Observados		Predichos	Observados		Predichos
	1	2		1	2	
RL1	95.09	90.94	93.02	85.19	91.85	88.52
RL2	92.94	88.00	90.47	93.68	88.57	91.13
RL3	90.33	89.89	90.11	87.23	84.00	85.62
RL4	92.00	94.67	93.33	96.92	96.67	96.79
RL5	92.00	93.33	92.67	93.33	94.74	94.04
RL6	55.00	63.33	59.17	85.00	81.00	83.00
RL7	85.00	82.00	83.50	92.62	91.20	91.91
RL8	65.88	53.33	59.61	84.00	90.00	87.00
RL9	50.00	57.50	53.75	94.67	88.18	91.42

5.3.2.1 Análisis de los resultados sin control de pH

Mediante un análisis estadístico de los datos utilizando el programa Statistica respecto a la remoción obtenida, se obtuvo un coeficiente de regresión R^2 de 0.964. La Tabla 5.4 muestra el análisis de varianza obtenido mediante el análisis estadístico del diseño de experimentos; se resaltan los factores con mayor efecto en la remoción de colorante, la concentración inicial de colorante, cantidad de inóculo y carbón activado.

Tabla 5.4. Análisis de varianza para el diseño de experimentos en matraz sin control de pH.

Factores	S. C.	G. L.	C. M.	F	P
Concentración	2006.92	2	1003.46	52.6814	0.00001
Inóculo	1506.18	2	753.090	39.5371	0.00004
Carbón activado	990.687	2	495.343	26.0054	0.00018
THQ	33.5640	2	16.7820	0.88105	0.44725
Error	171.429	9	19.0480		
Total S.C.	4708.78	17			

S.C.: Suma de cuadrados. G.L.: Grados de Libertad. C. M. Cuadrados medios. F: Valor de distribución de probabilidad. P: valor P.

En la Figura 5.15 se muestra la gráfica de superficie que relaciona la concentración inicial de colorante y la cantidad de inóculo utilizada en el experimento respecto a la remoción obtenida, la Figura 5.16, muestra la relación entre la cantidad de carbón activado y de inóculo respecto a la remoción, y la Figura 5.17, la relación entre carbón activado, THQ y el porcentaje de remoción.

En la Figura 5.15 se observa que la remoción de colorante disminuye al aumentar la concentración de éste en el agua, además, el colorante es removido más fácilmente a concentraciones bajas de inóculo. Analizando la Figura 5.16 se establece que la mayor remoción se obtiene a mayor cantidad de carbón activado y menor cantidad de inóculo, sin despreciar el efecto de éste ya que es importante como lo mostró el análisis de varianza. El efecto respecto al inóculo puede deberse a que altas proporciones de biomasa en el agua ocasionan un aumento en la DQO del agua e inhiben el efecto de la interacción del carbón activado con los microorganismos. Sin embargo, no queda duda que lo que contribuye a aumentar la reducción del colorante es la interacción entre CA y microorganismos

El efecto importante del carbón activado se debe a que la primera etapa de remoción de colorante es la adsorción sobre CA y biosorción sobre las células del consorcio, además del inicio de la reacción bioquímica, al haber mayor cantidad de carbón activado, hay mayor superficie para la adsorción y para la formación de biopelícula. Se tomó una muestra de carbón activado usado y se determinó el contenido de SSV que fue de 159.087 mg SSV/g CA, que corresponde a la cantidad de biomasa que se fija al carbón como biopelícula.

Mediante la Figura 5.17 se observó que la cantidad de THQ no tiene un efecto importante en la remoción de DQO o degradación de colorante, esto debido a que solo funciona como mediador de las reacciones redox en la reducción del colorante, sin embargo, los experimentos que contenían la mayor cantidad de THQ tuvieron menor remoción respecto al resto, lo que indica que la quinona pudiera tener un efecto inhibitorio a concentraciones altas. Además, el carbón activado también contiene grupos quinónicos en su superficie (carboxílicos), lo que indica que el efecto de mediador redox de la quinona es opacado por los grupos en la superficie del carbón que brindan el mismo efecto. Por lo tanto, los factores de peso en la degradación del colorante rojo Lanazol CE son la cantidad de carbón activado y de inóculo.

Debido a que el efecto de la THQ no es importante, no conviene agregarla al agua a tratar por que elevaría los costos.

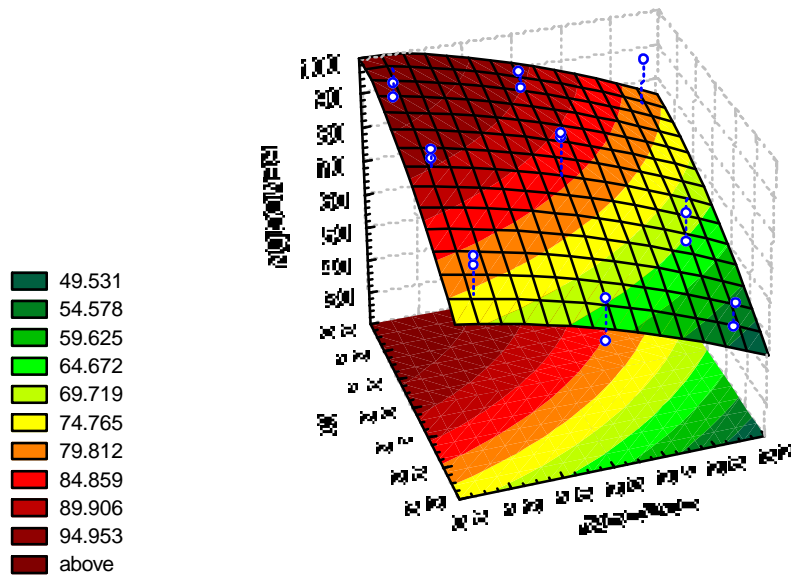


Figura 5.15. Relación concentración inicial de colorante (C_0)-inóculo-porcentaje de remoción.

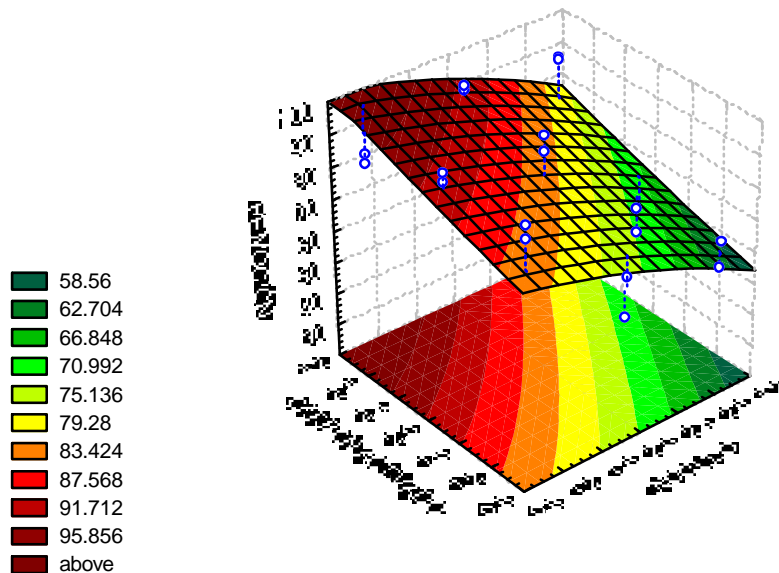


Figura 5.16. Relación carbón activado-inóculo-porcentaje de remoción.

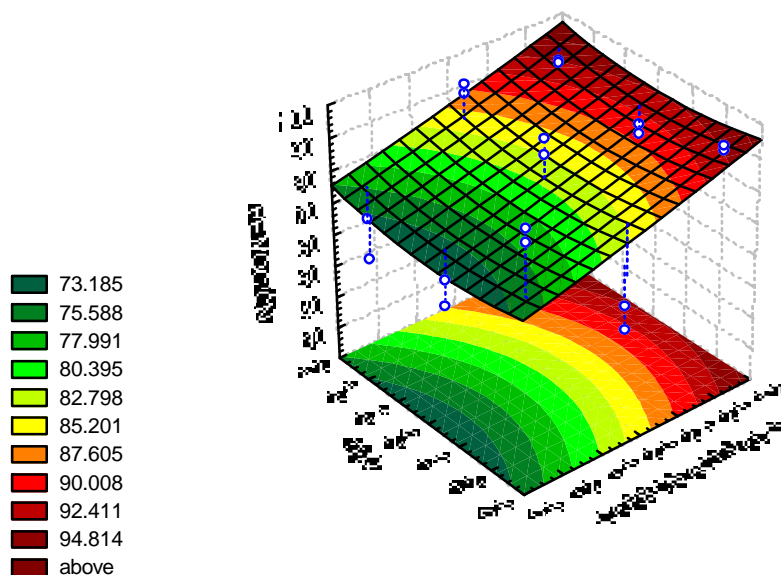


Figura 5.17. Relación carbón activado-THQ-porcentaje de remoción.

5.3.2.1 Análisis de los resultados controlando el pH a 5

Para estos resultados, el análisis estadístico mostró un coeficiente de correlación mas bajo, de 0.77, sin embargo se consideran confiables.

La Tabla 5.5 muestra el análisis de varianza para este estudio y las Figuras 5.18, 5.19 y 5.20 describen los efectos correspondientes a los resultados obtenidos; se señalan en la tabla los factores con mayor efecto en la remoción de colorante, que fueron la cantidad de carbón activado y de inóculo. Se observó que los efectos son similares a los obtenidos en el estudio sin control de pH, siendo los factores importantes, la cantidad de carbón activado y la cantidad de inóculo. Sin embargo, la mayor remoción se obtuvo a niveles intermedios de carbón activado como puede observarse en las tres figuras mostradas, lo que probablemente se deba a que en este caso el efecto de la cantidad de inóculo es más importante, y existe algún tipo de inhibición a altas proporciones de carbón e inóculo probablemente debido a la quinona.

Analizando los resultados obtenidos por las isoterms de adsorción y en los estudios en matraz mostrados, se establece que el aumento en la capacidad de remoción del colorante Rojo reactivo 272 a pH 5, no se debe a un aumento en la capacidad de adsorción, sino a otros factores, principalmente la disponibilidad de H_3O^+ en la solución.

Tabla 5.5. Análisis de varianza para el diseño de experimentos en matraz. Control a pH 5.

Factores	S. C.	G. L.	C. M.	F	P
Concentración	24.7363	2	12.3681	1.24278	0.33374
Inóculo	103.926	2	51.9628	5.22134	0.03124
Carbón activado	147.675	2	73.8375	7.41935	0.01248
THQ	21.1841	2	10.5921	1.06432	0.38468
Error	89.5681	9	9.95201		
Total S.C.	387.089	17			

S.C.: Suma de cuadrados. G.L.: Grados de Libertad. C. M. Cuadrados medios. F: Valor de distribución de probabilidad. P: valor P.

Otra explicación al aumento de la capacidad de remoción a pH 5 es que cuando se incrementa la acidez de la solución, la cantidad de grupos oxigenados en la superficie de carbón activado se incrementa, por lo tanto, la superficie se oxida activando e incrementando la cantidad de grupos ácidos en la superficie del CA. Esto incrementa el potencial redox del CA beneficiando la reducción del colorante.

El CA utilizado en esta investigación presentó una concentración de sitios ácidos de 2.66 meq/L, de tipo carboxílicos y lactónicos, y una concentración de sitios básicos de 0.15 meq/L, calculados mediante el método de titulación de Bohem (ver sec. 3.4.2; los datos se muestran en el Apéndice III), lo indica que se tiene una muy buena cantidad de sitios ácidos que son los que pueden brindar el efecto de mediador redox en la degradación del colorante, por lo tanto, podrían ser los que estuvieran interactuando con la molécula y sustituyendo el efecto de la quinona. La concentración de los sitios activos en la superficie del carbón depende del tipo y grado de oxidación que haya recibido el carbón, sin embargo estos valores son comparables con los reportados para otros carbones (Bandosz y col., 1992) e indican que la superficie de este CA es principalmente ácida.

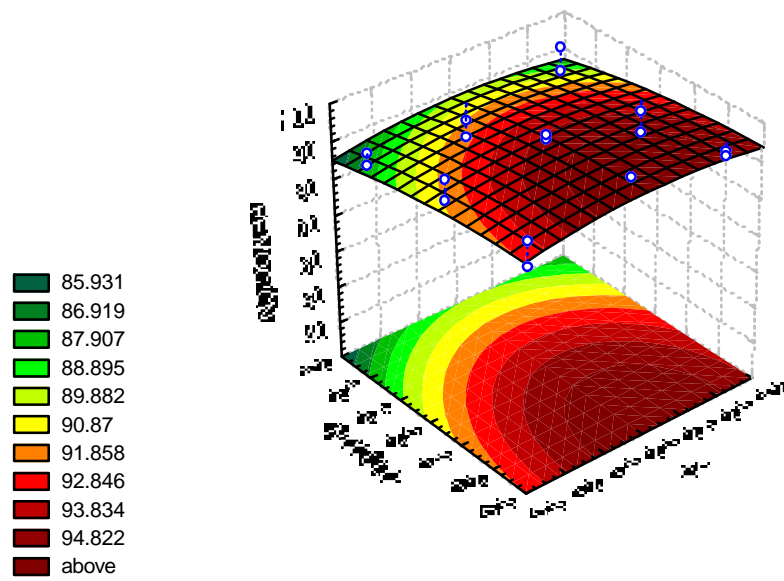


Figura 5.18. Relación Concentración inicial de colorante-inóculo-porcentaje de remoción.

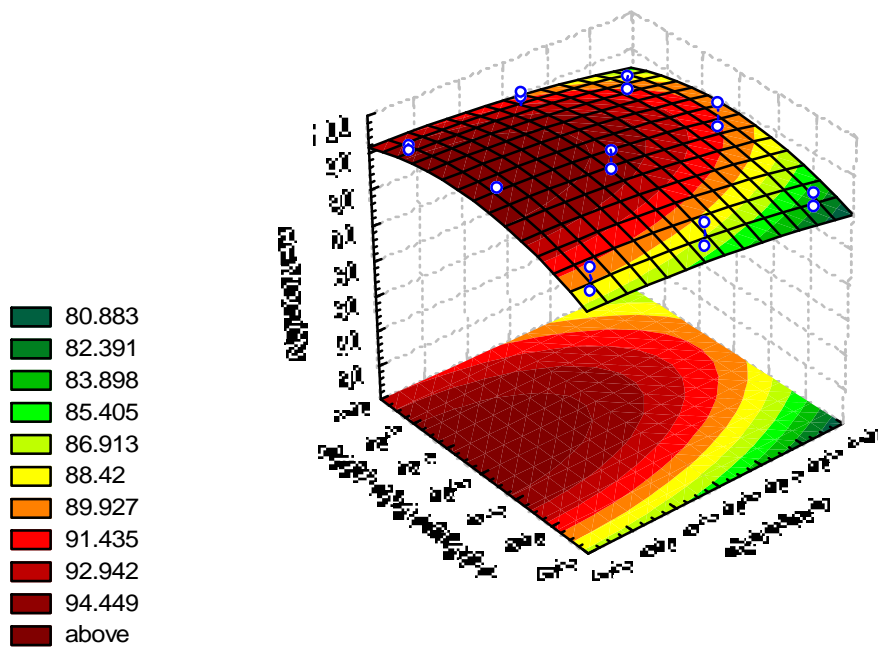


Figura 5.19. Relación Carbón activado-inóculo-porcentaje de remoción.

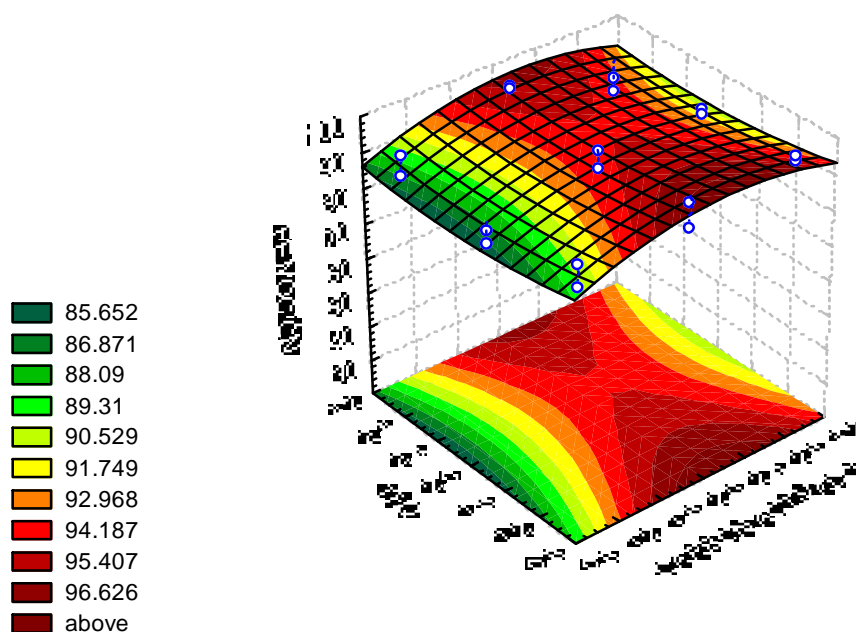


Figura 5.20. Relación THQ-carbón activado-porcentaje de remoción.

5.4 Ensamble y operación del reactor anaerobio de flujo ascendente

Mediante los resultados obtenidos en los estudios en matraz se identificaron los factores importantes para la degradación del colorante rojo, y con base en estos se fijaron las condiciones a utilizar en la operación en continuo de un reactor de flujo ascendente, especialmente se decidió a operar el reactor a pH de 5 desde su arranque. Ya que el carbón activado favorece la degradación debido a los sitios activos y a la superficie que provee para el crecimiento de microorganismos, el reactor se llenó en un 40% con él de tal manera que la cama de lodos fuera un lecho fijo de carbón activado y biomasa. En las secciones siguientes se describe el comportamiento del reactor desde su arranque, desempeño y eficiencia a lo largo de los estudios realizados en él.

5.4.1 Etapa de arranque del reactor.

En esta primera fase, se montó el reactor de flujo ascendente y se llevo a cabo la etapa de adsorción para saturar al carbón con colorante. En el primer pulso aplicado de colorante que fue de 550 mg/L se adsorbió 1.21 mg/g de CA; el segundo y tercer pulso fueron de 1000 mg/L

y se adsorbieron 2.3 y 2.14 mg/g de CA respectivamente. Al aplicar el último pulso, se notó que la capacidad de adsorción empezó a disminuir, hasta 0.01 mg/g CA (ver Fig. 5.21), fue cuando se decidió empezar a inocular al reactor para la adaptación de los microorganismos.

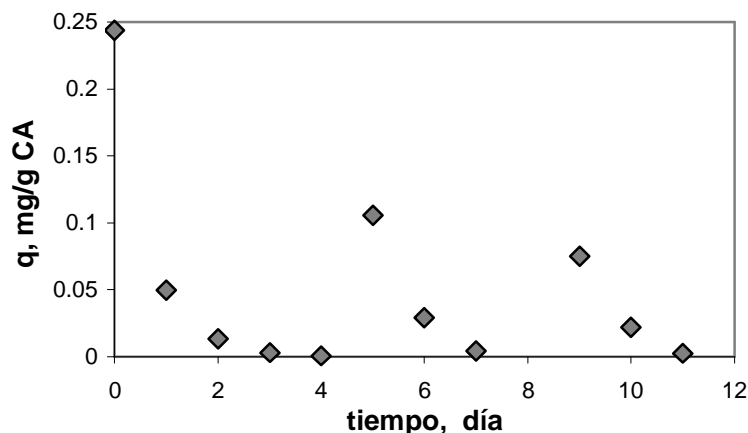


Figura 5.21. Variación de la masa adsorbida de colorante respecto al tiempo en la etapa de adsorción.

En el periodo de inoculación y adaptación del consorcio en el reactor la biomasa se va adhiriendo al carbón activado y también se digiere la carga que lleva en solución, la remoción de DQO fue hasta de 83%. La Figura 5.22 muestra la variación de la DQO en esta etapa, y la Figura 5.23, el cambio en sólidos suspendidos, tanto en la salida del reactor, como en el tanque de alimentación (en estas dos primeras etapas el reactor opera en recirculación completa). Los datos de las Figuras se proporcionan en el Apéndice I.

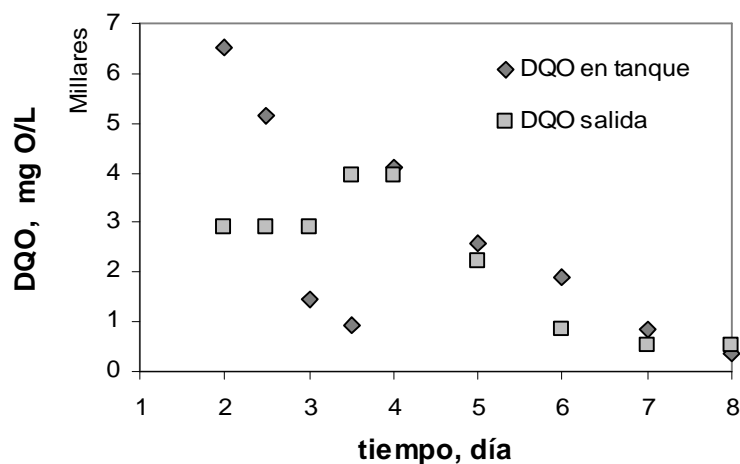


Figura 5.22. Variación de la DQO en el periodo de adaptación de reactor.

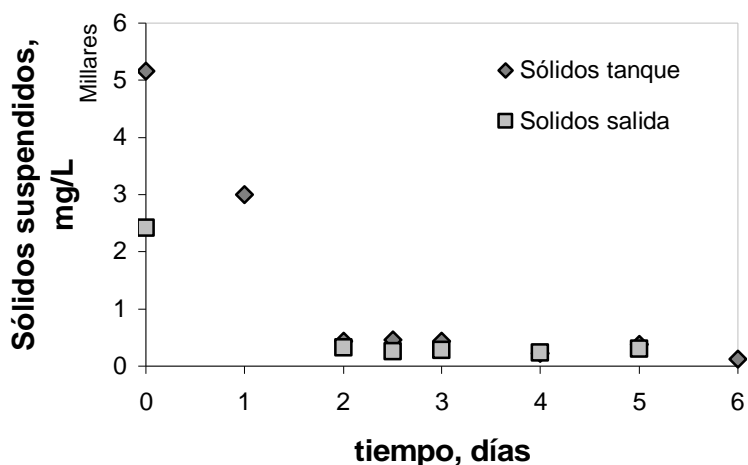


Figura 5.23. Variación de los sólidos suspendidos en el periodo de adaptación.

En el día 0 de este periodo se adsorbió la cantidad de 2740 mg/L de biomasa (SS). Los valores de remoción de sólidos y DQO obtenidos indican que la biomasa se quedaba adsorbida en el filtro de carbón activado, promoviendo el crecimiento de microorganismos sobre la superficie de éste. En la Figura 5.24 se muestra la caída de concentración de sólidos suspendidos en forma adimensional contra el tiempo adimensional, la adsorción de biomasa sobre el carbón activado se representa con una dependencia potencial respecto al tiempo. La biomasa adsorbida total en este periodo fue de 11.586 mg SS/g CA.

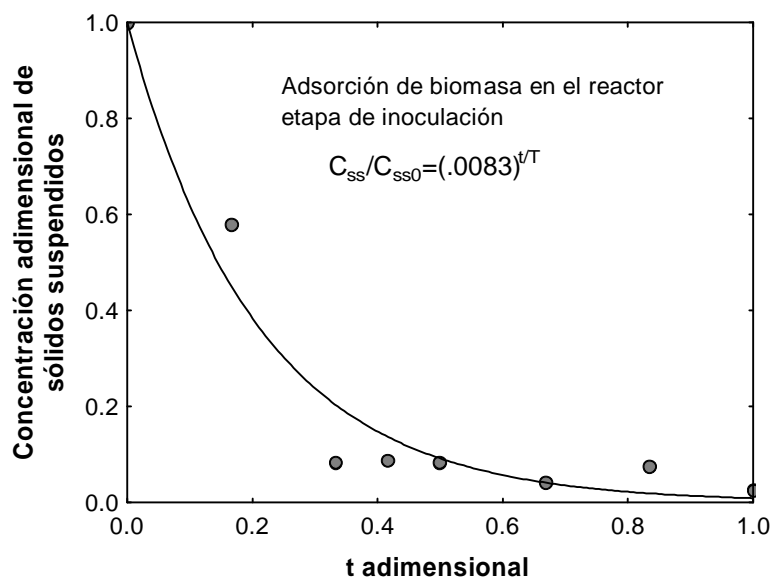


Figura 5.24. Adsorción de biomasa sobre el carbón activado.

En la operación en continuo la remoción en DQO fue solamente del 10 al 50%, relativamente baja considerando el tipo de proceso y agua compleja que se está manejando, pero la reducción de color fue del 86 al 97%, lo que indica que el reactor es eficiente para degradar el colorante rojo reactivo 272, bajo estas condiciones de operación, no obstante, sería necesaria una etapa posterior al reactor para disminuir la DQO a valores permisibles para descargas industriales. Los resultados de estas primeras cargas aplicadas, porcentajes de remoción y cantidad de carga orgánica y color removido, se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Remoción obtenida de DQO y color en la operación del reactor en continuo.

Carga No.	% Remoción DQO	% Remoción color	COR mg/L h	Color removido mg/L h
Carga 3	46.15	96.72	298.60	132.93
Carga 4	48.15	90.37	323.49	128.73
Carga 5	12.50	95.11	49.77	65.55
Carga 6	10.00	88.24	49.77	60.17
Carga 7	50.00	96.97	298.60	63.10
Carga 8	39.29	85.67	273.72	56.03
Carga 9	33.33	97.02	174.19	64.32

COR: Carga orgánica removida.

Las bajas remociones de DQO pudieran atribuirse al cambio de condiciones para llevar a cabo la degradación, la inestabilidad del reactor y lavado de biomasa. Estos valores obtenidos de remoción de DQO y altas remociones de color indican que solo se está llevando a cabo el rompimiento de la molécula por el enlace azo, dando lugar a moléculas de menor peso molecular y mineralizando parcialmente al colorante. Para conocer a que grado se lleva la degradación es necesario analizar las muestras de salida para identificar los compuestos presentes.

Comparando estos resultados con los obtenidos por otros autores se puede concluir que el sistema propuesto funciona bien para la degradación de colorantes azo. HeFang y col. (2004) reportan una máxima actividad de decoloración de 81.25 mg/L·h para una concentración inicial de 1000 mg/L del colorante directo Fast Scarlet 4BS en un reactor por lote facultativo

utilizando un consorcio de microorganismos (bacterias y hongos aislados) inmovilizados en resina. En el reactor utilizado en el proyecto, no fueron seleccionadas las bacterias y hongos que conforman el consorcio inmovilizado sobre el carbón activado, se tienen condiciones anaerobias y participan otros mecanismos, sin embargo los resultados son comparables, ya que HeFang y col. (2004) con su reactor, logran que la mineralización del colorante ocurra a 30 h de funcionamiento y señalan que es necesario la acción sinérgica de los microorganismos, de tal manera que se produzcan ciertas enzimas que al reaccionar lleven a cabo la decoloración y degradación del colorante.

5.4.2 Análisis de las condiciones de operación.

Los resultados de la operación en continuo del reactor respecto al tiempo y del diseño de experimentos realizado indican que el reactor funciona bien lográndose altos porcentajes de remoción de color, hasta de 98.6%. La remoción de DQO fue de 16.3% a 55.9%, valores relativamente buenos debido al tipo de residuos en la decoloración; estos fueron similares a los precedentes descritos en la sección anterior. La Tabla 5.7 describe los parámetros que se utilizaron en cada corrida del diseño de experimentos y la carga orgánica aplicada, así como los porcentajes de remoción de color y DQO obtenidos, de éstos últimos se presenta el promedio de las réplicas. La Figura 5.25 muestra un barrido de longitud de onda UV/Vis del agua a la entrada y a la salida del reactor donde se comprueba la desaparición de la señal característica del colorante a 506 nm y la reducción de las señales en la región ultravioleta, confirmando así su degradación.

El análisis de varianza del diseño de experimentos se muestra en la Tabla 5.8, el coeficiente R^2 obtenido fue de 0.961 respecto a la remoción de color. En la Tabla se resaltan los factores que presentaron mayor efecto en la remoción obtenida, en este caso la interacción entre los factores fue significativa, principalmente la interacción entre el caudal de trabajo y el extracto de levadura. De acuerdo a los resultados, los factores que afectan principalmente a la decoloración en el reactor son la concentración inicial de colorante y la concentración de glucosa en el agua, esto se entiende ya que la glucosa es el cosustrato proveedor de equivalentes reductores para la reacción.

Tabla 5.7. Diseño de experimentos y resultados para la operación del reactor en continuo.

No.	Q mL/min	C ₀ color	C ₀ dextrosa	C ₀ levadura	CO Kg/m ³ d	% R DQO	% R color
1	18	250	500	500	12.77	52.28	97.15
2	32	250	500	1000	23.91	29.97	97.79
3	18	500	500	1000	18.19	53.29	98.61
4	32	500	500	500	19.12	36.11	98.64
5	18	250	1000	1000	30.26	55.89	91.35
6	32	250	1000	500	44.30	37.65	91.52
7	18	500	1000	500	23.53	54.99	97.68
8	32	500	1000	1000	35.86	16.25	96.59

%R: porcentaje de remoción. CO: Carga orgánica. C₀ en mg/L.

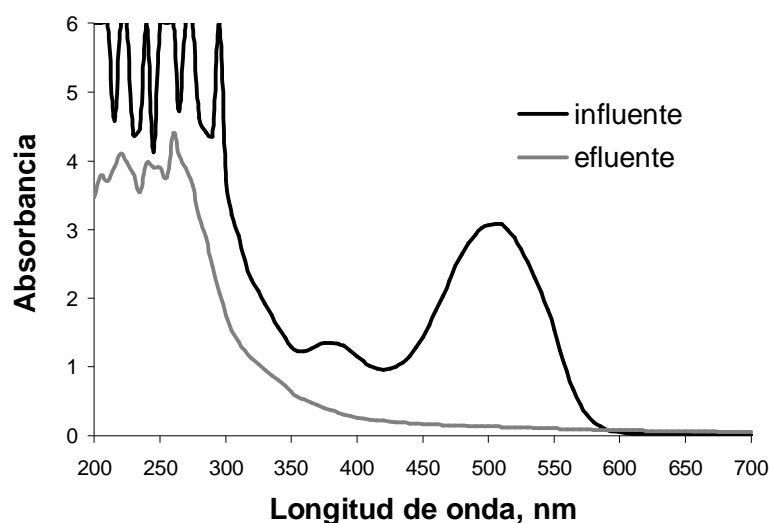


Figura 5.25. Barrido de longitud de onda del agua a la entrada y salida del reactor. C₀ = 250 mg/L.

El efecto encontrado en la interacción del caudal y la cantidad de extracto de levadura en la alimentación puede atribuirse a que es necesario cierto tiempo de residencia en el reactor para que los nutrientes de la levadura se aprovechen y actúen de manera benéfica a la reducción de colorante.

La Tabla 5.9 muestra el análisis de varianza del mismo diseño de experimentos respecto a la remoción de DQO; se obtuvo un coeficiente R² de 0.852. Para remover la DQO, el factor más importante es el caudal de trabajo, por lo tanto, el tiempo de residencia en el reactor, ya que al

disminuir éste, se reduce el tiempo de reacción para el colorante y por lo tanto para la degradación de los productos de la reducción. En este caso, las interacciones no fueron importantes.

Tabla 5.8. Análisis de varianza para el diseño de experimentos para el proceso en continuo, respecto a la remoción de color.

Factores	S. C.	G. L.	C. M.	F	P
(1) Q	0.01500	1	0.01501	0.02378	0.88126
(2) C ₀ color	46.9568	1	46.9568	74.4157	0.00003
(3) C ₀ dextrosa	56.5880	1	56.5880	89.6790	0.00001
(4) C ₀ levadura	0.10730	1	0.10726	0.16998	0.69096
Interacción 1 y 2	0.86960	1	0.86956	1.37805	0.27420
Interacción 1 y 3	0.62020	1	0.62016	0.98281	0.35054
Interacción 1 y 4	20.6798	1	20.6798	32.7727	0.00044
Error	5.04800	8	0.63101		
Total S.C.	130.884	15			

S.C.: Suma de cuadrados. G.L.: Grados de Libertad. C. M. Cuadrados medios. F: Valor de distribución de probabilidad. P: valor P.

Tabla 5.9. Análisis de varianza para el diseño de experimentos para el proceso en continuo respecto a la remoción de DQO.

Factores	S. C.	G. L.	C. M.	F	P
(1) Q	2326.62	1	2326.62	36.7177	0.00030
(2) C ₀ color	57.3810	1	57.3810	0.90556	0.36916
(3) C ₀ dextrosa	11.7990	1	11.7990	0.18621	0.67748
(4) C ₀ levadura	164.224	1	164.224	2.59172	0.14609
Interacción 1 y 2	58.9820	1	58.9820	0.93084	0.36290
Interacción 1 y 3	76.5630	1	76.5630	1.20828	0.30365
Interacción 1 y 4	216.973	1	216.973	3.42418	0.10141
Error	506.919	8	63.3650		
Total S.C.	3419.46	15			

S.C.: Suma de cuadrados. G.L.: Grados de Libertad. C. M. Cuadrados medios. F: Valor de distribución de probabilidad. P: valor P.

5.5 Estudio de la cinética de reducción del colorante.

5.5.1 Modelo cinético aplicado al crecimiento de los microorganismos

El crecimiento de los microorganismos en el colorante se representó bien mediante el modelo exponencial de Gompertz (Guiannuzzi y col., 1997; Ferrante y col., 2005; Wang y Gu, 2005), el cual se expresa mediante la Ecuación 5.2. Los datos experimentales se obtuvieron mediante experimentos en tubos (método descrito en la sección 3.6.1).

$$\text{Log} \left(\frac{C_B}{C_{B0}} \right) = a \text{Exp}[-\text{Exp}(-k_B(t - t_C))] \quad (5.2)$$

En esta expresión a es el incremento en la concentración de biomasa cuando el tiempo tiende a infinito, k_B es la velocidad de crecimiento específica, t_C es el tiempo requerido para alcanzar la máxima velocidad de crecimiento y C_{B0} es la concentración inicial de biomasa. Los parámetros calculados con un coeficiente de correlación de 0.997 y un error estándar de 5×10^{-3} son: $a = 0.2424$, $k_B = 0.1814 \text{ h}^{-1}$, $t_C = 8.0719 \text{ h}$; esto se muestra en la Figura 5.26. Los datos experimentales de las Figuras se muestran en el Apéndice I.

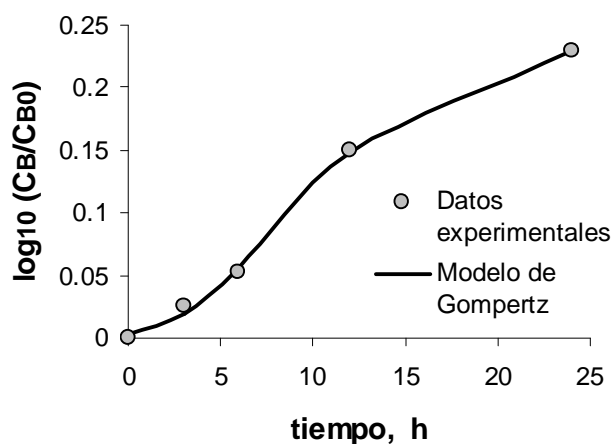


Figura 5.26. Crecimiento de microorganismos en solución de colorante, representado por el modelo exponencial de Gompertz.

Los resultados de las pruebas en matraz para verificar el crecimiento de microorganismos sin carbón activado, y sin y con 1 g/L de dextrosa (ver sec. 3.6.2) se muestran en la Figura 5.27; aquí se puede observar como se tiene poco crecimiento de microorganismos, pero la presencia de dextrosa en la solución eleva este crecimiento de manera exponencial. Se a observado y

reportado (Chen, 2002) que el proceso de decoloración es no asociado al crecimiento, sino al metabolismo secundario, sin embargo, la presencia de dextrosa en el proceso mantiene el crecimiento de las células, al funcionar como fuente de carbono y energía para estas.

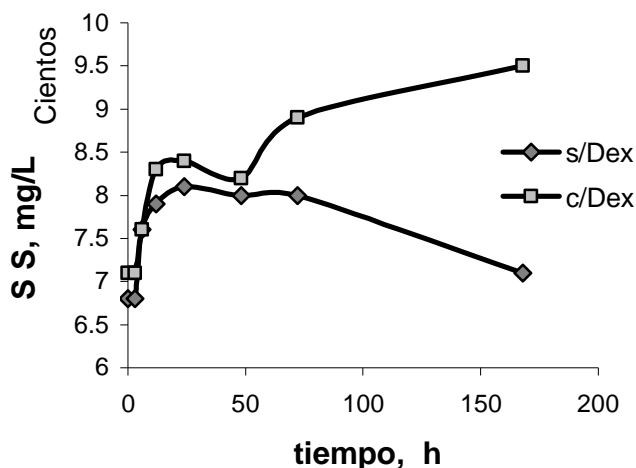


Figura 5.27. Dinámica de la cantidad de sólidos respecto al tiempo en las pruebas en matraz sin carbón activado y s/c dextrosa en la solución de colorante (SS: sólidos suspendidos).

5.5.2 Modelo cinético para la reducción del colorante rojo azo reactivo

Con base en los resultados experimentales obtenidos de caída de concentración respecto al tiempo en las pruebas cinéticas en matraz, se buscó un modelo que ajustara dichos datos y aportara al entendimiento de la cinética de reducción del colorante. Para esto se probaron modelos cinéticos reportados anteriormente para la degradación de colorantes: cinética de orden 0, de 1er y segundo orden; asimismo, modelos utilizados comúnmente para la degradación anaerobia de sustratos: cinética de monod, monod con inhibición y Andrews. De los anteriores, solo el modelo segundo orden respecto a la concentración de colorante representó la cinética de degradación pero con un coeficiente de correlación no satisfactorio (~0.8-0.95); por lo tanto, se examinó un modelo cinético que pudiera expresar un cambio de orden de la reacción.

El modelo cinético propuesto para representar la decoloración del rojo reactivo 272 se expresa mediante la Ecuación 5.3 y consiste en una expresión cinética con cambio de orden (CCO), con base en la observación de que al aumentar la cantidad de colorante reducido (disminución

de color) se muestra una reducción en la velocidad de reacción, además, los perfiles obtenidos respecto al tiempo mostraron un comportamiento no lineal.

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_A (C_{A0} - C_A) \quad (5.3)$$

En la ecuación, C_{A0} es la concentración inicial de colorante, k_1 es la velocidad específica de reacción de primer orden y k_2 es la constante correspondiente al término de segundo orden. Integrando la Ecuación 5.3 se obtiene la Ecuación 5.4 utilizada para el análisis de los datos.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{e^{C_{A0} k_2 t} (k_1 - C_{A0} k_2)}{k_1 e^{k_1 t} - C_{A0} k_2 e^{C_{A0} k_2 t}} \quad (5.4)$$

El modelo presentado se dedujo a partir del análisis de los datos experimentales obtenidos en varios estudios siguiendo la reducción del colorante respecto al tiempo y comparando con otros modelos, siendo el propuesto el que representó mejor la información obtenida y con significado físico del proceso. Esto confirma que a concentraciones bajas la reducción de colorante sigue una cinética de primer orden mientras que a concentraciones altas sigue una cinética de segundo orden. Como es de esperar, a la entrada del reactor la concentración es mayor y conforme asciende el agua, la concentración disminuye notablemente, por lo que la mejor forma de representar este tipo de reacciones es con un modelo cinético con cambio de orden. El modelo puede representar bien la reducción del colorante rojo reactivo 272 a altas concentraciones (arriba de 400 mg/L), lo que le da mayor relevancia. Sin embargo, Las aguas residuales textiles comúnmente no contienen más de 500 mg/L de colorantes.

Otra explicación del cambio de orden de primero a segundo, es que en un principio la decoloración se da por adsorción y biosorción del colorante e inicio de la reacción bioquímica, lo que representa el término de primer orden, y posteriormente se da la reacción de reducción que se representa mediante el término de segundo orden.

En la Figura 5.28 se muestra un barrido de longitud de onda UV/Vis para los resultados de una de las pruebas cinéticas con una concentración inicial de 300 mg/L; en esta gráfica se puede observar la pérdida de la señal característica a 506 nm y la reducción de las señales a lo largo del espectro respecto al tiempo, indicando el rompimiento de enlaces y formación de nuevas moléculas.

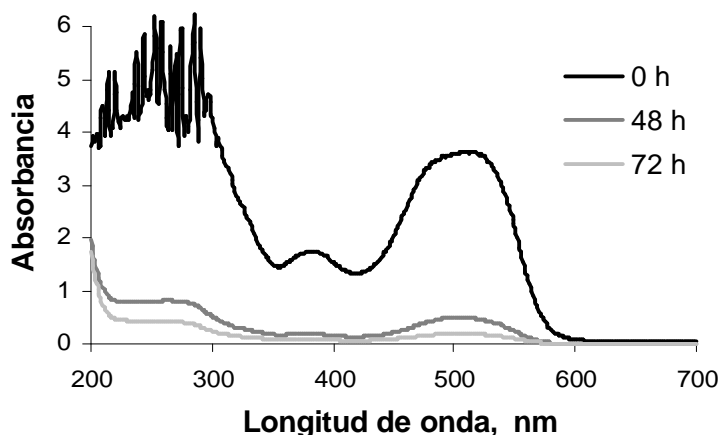


Figura 5.28. Barrido de longitud de onda en análisis cinético por lote con una concentración inicial de 300 mg/L.

El ajuste de los datos experimentales al modelo cinético se observa en la Figura 5.29, para una concentración inicial de 250 y 500 mg/L (sin dextrosa); en esta se aprecia una caída rápida de concentración al inicio del proceso debido a la adsorción de colorante sobre la biomasa que cubre al carbón activado, e inicio de la reacción y posteriormente un descenso mas lento hasta la menor concentración de manera asintótica. Los datos experimentales se muestran en el Apéndice I.

Los resultados de las pruebas cinéticas en matraz variando la concentración inicial de colorante de 100 a 500 mg/L, utilizando carbón activado además de inóculo y, sin y con dextrosa (ver sec. 3.6.2) se muestran en la Tabla 5.10 (ver apéndice II tabla A.2.4 y A.2.5).

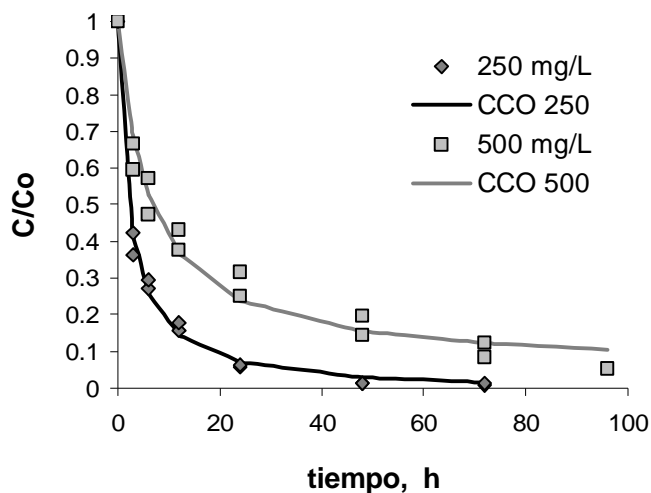


Figura 5.29. Datos experimentales y ajuste del modelo cinético para las pruebas realizadas a 250 y 500 mg/L.

Los datos experimentales se ajustaron mediante el modelo cinético propuesto y se presenta el coeficiente de correlación múltiple (R^2) obtenido en cada ajuste. Los datos descritos en esta Tabla muestran que la remoción de color disminuye con la concentración inicial de colorante (C_0), mientras la remoción de DQO fue impredecible debido a la variabilidad de compuestos químicos presentes después de la degradación. En las pruebas con dextrosa, la remoción de DQO aumenta con la concentración de colorante, lo que indica que la degradación del colorante es ligeramente mayor cuando se incrementa la cantidad de colorante en presencia de dextrosa. En general, se obtienen mayores porcentajes de remoción con el uso de dextrosa ya que ésta es la más fácil de metabolizar en el sustrato complejo para los microorganismos anaerobios, y cuando se agota, el colorante toma prioridad como sustrato. Además, la dextrosa es fuente para los equivalentes reductores necesarios para el rompimiento de la molécula.

Tabla 5.10. Condiciones y resultado de las pruebas cinéticas en matraz.

Prueba No.	C_{A0} mg/L	Dex mg/L	k_1 h ⁻¹	$k_2 \cdot 10^{-3}$ L/mg h	% R Color	% R COD	R^2 CCO
CM100	100	-	1.164	10.30	100.0	80.00	0.9948
CM250	250	-	0.451	1.680	98.98	62.50	0.9952
CM300	300	-	0.349	1.080	99.59	62.50	0.9899
CM400	400	-	0.201	0.540	94.06	75.00	0.9854
CM500	500	-	0.155	0.333	91.29	50.00	0.9753
CDx100	100	1000	1.551	13.63	100.0	15.63	0.9988
CDx250	250	1000	0.403	1.490	99.16	75.00	0.9972
CDx300	300	1000	0.356	1.090	99.74	42.50	0.9933
CDx400	400	1000	0.228	0.589	95.96	53.13	0.9891
CDx500	500	1000	0.252	0.564	94.40	66.25	0.9431

CCO: Cinética con Cambio de Orden.

Dex: Dextrosa

Los datos mostraron que las velocidades específicas de reacción k_1 y k_2 disminuyen al incrementarse la concentración de colorante; esto demuestra que la reacción se va tornando más lenta al aumentar la cantidad de colorante en el agua, aún con dextrosa. Además, los valores de estas constantes se incrementaron con el uso de dextrosa, para cada concentración. Las Figura 5.30 y 5.31 ilustran el efecto de la dextrosa y concentración inicial de colorante en las constantes cinéticas k_1 y k_2 respectivamente. Se observa que el efecto del uso de dextrosa

es mayor a concentraciones bajas de colorante, lo que indica que la reacción es más rápida a estas condiciones, y que existe una dependencia no lineal de la cinética con la concentración.

El valor obtenido para la velocidad específica de reacción k_2 , que es significativamente menor de k_1 , indica que esta segunda etapa de la reacción es el paso controlante de la reducción de colorante. En esta etapa, la molécula se rompe por el enlace azo y los compuestos aromáticos producidos son parcialmente degradados.

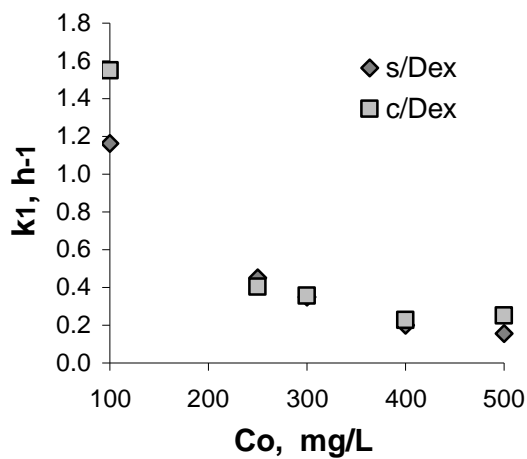


Figura 5.30. Efecto de la concentración inicial de colorante y dextrosa en la constante k_1 del modelo cinético CCO. s/Dex: sin Dex, c/Dex: con Dex.

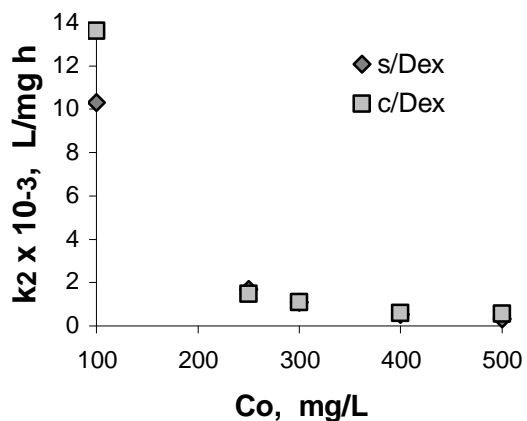


Figura 5.31. Efecto de la concentración inicial de colorante y dextrosa en la constante k_2 del modelo cinético CCO. s/Dex: sin Dex, c/Dex: con Dex.

Resultados similares obtuvieron Sponza e Işik (2004); ellos ajustaron la cinética de reducción del colorante negro directo 38 a modelos simples de primer y segundo orden para

concentraciones de colorante de 0 a 3200 mg/L, utilizando biomasa (consorcio) anaerobia granular y 3g/L de glucosa, obteniendo coeficientes de correlación (R^2) variables según la concentración de colorante. El modelo propuesto busca absorber esos cambios en la cinética del colorante de tal manera que se obtenga siempre una buena representación de los datos. En cuanto a las velocidades específicas de reacción obtenidas para el ajuste de primer y de segundo orden, las obtenidas por ellos se encuentran muy por debajo de los valores presentados aunque muestran la misma tendencia no lineal. Estos autores propusieron también un modelo basado en inhibición competitiva, pero no mejoraron el ajuste de sus datos. La ventaja en la rapidez de la reducción del colorante obtenida en el presente estudio sobre el de Sponza e Işik (2004) es el uso de un consorcio adaptado y el uso de carbón activado. La Tabla 5.11 muestra un resumen de sus datos con fin de comparación.

Tabla 5.11. Parámetros cinéticos reportados para la degradación de negro directo 38.

C_0 mg/L	k_1 h^{-1}	$k_2 \cdot 10^{-6}$ l/mg·h	R^2 1er Orden	R^2 2do Orden
0	0.0062	6.00	0.995	0.920
200	0.0056	4.90	0.991	0.933
400	0.0051	4.10	0.991	0.947
800	0.0021	1.00	0.895	0.937
1600	0.0016	0.80	0.756	0.820
3200	0.0017	0.80	0.856	0.912

Fuente: Sponza e Işik (2004).

Al incrementarse la concentración inicial de colorante, las constantes cinéticas de 1er y 2do orden ya no cambian, permanecen sin variación; para los datos obtenidos por Sponza e Işik (2004), a partir de 800 mg/L las velocidades específicas de reacción permanecen constantes, y para los datos obtenidos en este estudio, a partir de 400 mg/L. Sponza e Işik (2004), explican que las altas concentraciones de colorante podrían estar bloqueando los sitios activos en las enzimas que participan en la degradación, por esto el comportamiento de la velocidad de reacción.

En resumen, la velocidad de reducción de colorantes azoicos es más lenta y se vuelve constante al aumentar la concentración de éstos en el agua, y puede representarse mediante una cinética con cambio de orden ya que en un principio se manifiesta una reducción de primer orden y va cambiando a una reacción de segundo orden.

5.5.3 Modelo cinético para predecir la decoloración en el reactor

Para predecir la concentración de salida del reactor bajo las mismas condiciones de operación de sustrato y tiempo de residencia medio (TR_m), dependiendo únicamente de la concentración inicial de colorante se probó el modelo cinético propuesto cambiando el término de segundo orden en la concentración inicial, de tal forma que el modelo obtenido dependa solamente de la concentración de entrada de colorante (C_{A0}) y del TR_m ; integrando y poniendo la dependencia del tiempo como el TR_m el modelo obtenido es el siguiente:

$$C_{AS} = \frac{b - e^{-aq} (b - aC_{A0})}{a} \quad (5.5)$$

$$q = RTm = V/Q$$

$$a = k_1 + k_2 C_{A0}$$

$$b = k_2 C_{A0}^2$$

Los resultados de estas pruebas incrementando la concentración de colorante a la entrada del reactor se muestran en la Tabla 5.12. El valor de las velocidades específicas de reacción de primer y segundo orden respectivamente fue de $k_1=1.123 \text{ h}^{-1}$ y $k_2=6.16 \times 10^{-5} \text{ L/mg}\cdot\text{h}$, que son comparables con las obtenidas en el estudio en matraz y confirman que la constante k_2 indica la etapa controlante de la reacción.

El ajuste del modelo se obtuvo con un error promedio de 0.19 y una desviación estándar de 0.137; el error obtenido es bueno respecto a la predicción de concentraciones de este tipo de procesos biológicos, por lo tanto, se puede concluir que el modelo cinético propuesto se puede aplicar con seguridad para representar la reducción del colorante en el proceso en continuo.

Tabla 5.12. Resultados del modelo cinético aplicado al reactor.

Co Color	C_{AS} real	TR_m	a	b	C_{AS} predicha	Error Absoluto
250	6.122	4.044	1.139	3.848	5.849	0.045
300	5.095	4.231	1.142	5.541	7.212	0.415
300	10.57	4.231	1.142	5.541	7.212	0.318
350	6.343	4.583	1.145	7.543	8.398	0.324
350	8.217	5.500	1.145	7.543	7.223	0.121
400	8.053	5.500	1.148	9.852	9.293	0.154
400	10.29	5.864	1.148	9.852	9.051	0.120
500	14.33	5.500	1.154	15.39	14.19	0.010
500	11.73	5.500	1.154	15.39	14.19	0.210

Büyükkamaci y Filibeli (2002) aplicaron un procedimiento similar en la obtención de un modelo para predecir la concentración de sustrato como DQO en el efluente de un reactor anaerobio de flujo ascendente de tipo híbrido (lecho fijo y lecho de lodos), conociendo la DQO de entrada y el tiempo de residencia, y obtuvieron coeficientes de correlación del 0.98 y 0.99; sin embargo, ellos enfatizan en que estos modelos son aplicables eficientemente solo bajo las mismas condiciones de operación. Por los resultados obtenidos en el presente proyecto se llega a la misma conclusión, el modelo cinético es aplicable bajo condiciones similares de operación, y por lo tanto, es necesario realizar modelos más robustos para predecir el comportamiento del reactor, como el desarrollado en el Capítulo 4. Cabe mencionar que no se encontraron modelos similares para predecir la degradación de colorante.

5.6. Estudio del mecanismo de degradación

5.6.1. Identificación de productos

En un principio, para identificar los productos de degradación del colorante, se realizaron extracciones a algunos residuos de los experimentos por lote, sin control (pH 7) y con control de pH (pH 5), y al carbón activado después de los estudios de degradación. Además, se obtuvo el espectro infrarrojo (IR) del colorante rojo reactivo 272 (en pastilla de KBr) con motivo de comparación. En el Apéndice VI se resumen todos los espectros infrarrojo obtenidos. En la

Figura 5.32 se muestra el espectro del colorante donde se observan las señales de los principales grupos funcionales, que se describen en la Tabla 5.13.

En la Figura 5.33 se indican los espectros de los productos de degradación donde al comparar con el espectro del colorante se puede observar que desaparecen algunas señales y se intensifican otras, como la de OH de alcoholes que disminuye intensidad en 3200 cm^{-1} y la de C-H de metilos en 2850 que aumenta.

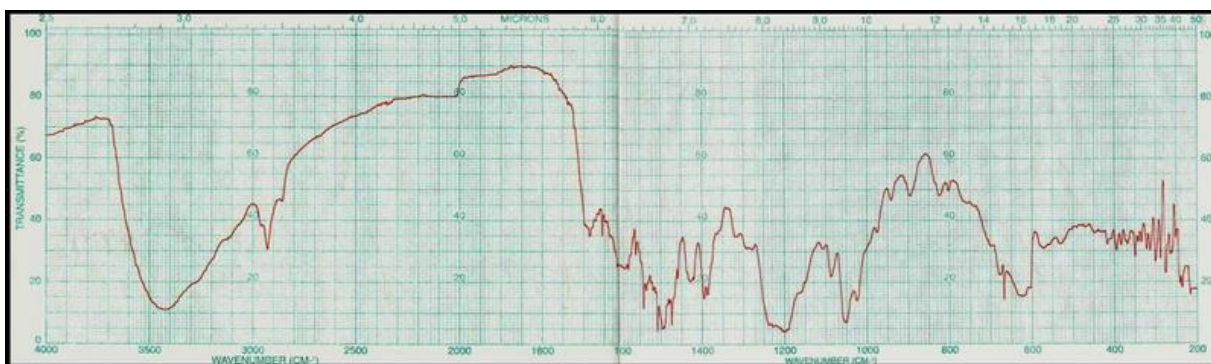


Figura 5.32. Espectro infrarrojo del colorante Rojo Reactivo 272.

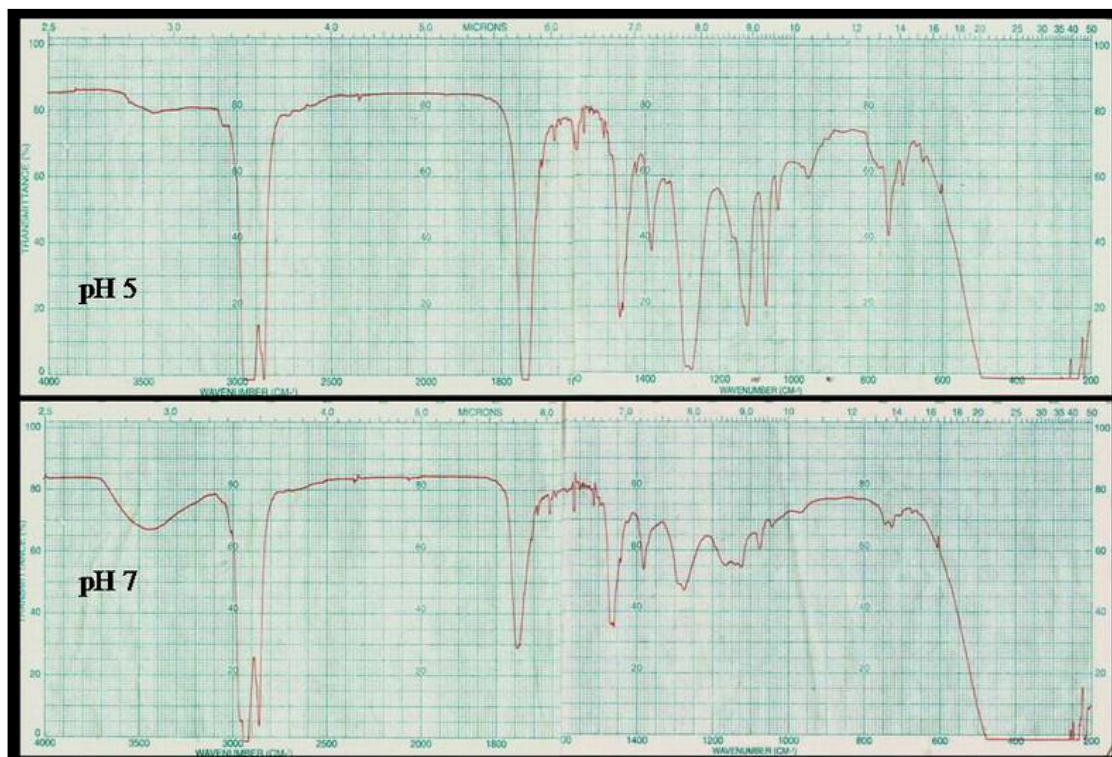


Figura 5.33. Espectro infrarrojo de extractos de residuos de las pruebas de decoloración por lote. A pH 5 muestra RL4-2, sin control o pH 7 muestra RL7-2.

En el espectro infrarrojo del colorante se encontró la señal de confirmación del enlace azo alrededor de 1500 cm^{-1} , señal que no aparece en los espectros obtenidos del agua después de la degradación, se observa también una señal a 2000 cm^{-1} que indica la resonancia del enlace azo con los carbonos adyacentes, esta señal tampoco existe en los espectros de los productos y de la misma manera se pierde la señal del grupo naftaleno.

Comparando las señales encontradas en los espectros se puede demostrar que el colorante si se degrada y va más allá del rompimiento del enlace azo, de tal manera que se forman moléculas mas pequeñas y simples.

Tabla 5.13. Señales observadas en el espectro infrarrojo del colorante.

Señal Observada, cm^{-1}	Corresponde a
1515-1520	Confirmación en lace azo*
3400-3420	N-H, O-H, alcoholes aromáticos
3450	Ar-NH-R
2895-2970	C-H metilo
1690-1700	C=O
600-500	C-Br
600-800 (670)	C-Cl
~2000	$\text{R}_2\text{C} = \text{N}^{(+)} = \text{N}^{(-)}$
1490-1500	-NH-
1450-1460	Cadena alquil
1106	C-N entre grupo azo y anillo aromático
1190-1130	Flexión C-N
610 - 545	Tijereteo del SO_2
1170 - 1120	tensión simétrica del SO_2
1600-1700, 750-850	Anillo naftaleno

* Maradiya y Patel (2001).

En el espectro IR obtenido de la extracción al CA, se encontró una señal débil de OH en alcoholes y N-H de aminas entre 3400 y 3500 cm^{-1} , también la señal a 2850 - 3000 de C-H metilos y una señal muy pronunciada de 1100 - 1200 cm^{-1} que puede atribuirse a enlaces C-OH, C-N, C-O-C, C=O o al grupo SO_2 descartando la probabilidad de aminas por que no se

encuentra señal que lo confirma, sin embargo, se encuentra un pico entre $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ que confirma la presencia de SO_2 y/o de O-C-O. Este espectro se muestra en la Figura 5.34. Debido a que hubo precipitación en la extracción y por el espectro obtenido, lo más probable es que esta sustancia se refiera principalmente a sales de sulfato que después de la degradación quedaron incrustadas en el carbón.

Con esto se demuestra que al llevarse a cabo la reacción de reducción del colorante una parte de los productos de degradación se adsorbe en el carbón y se libera eventualmente, y otra se transfiere a la solución acuosa.

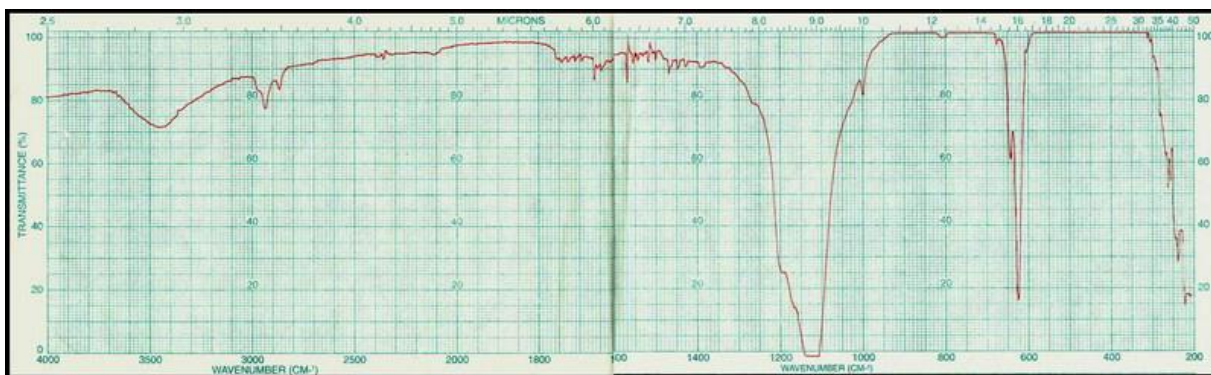


Figura 5.34. Espectro infrarrojo del residuo en el carbón activado.

Posteriormente se realizaron las extracciones del agua a la salida del reactor en proceso continuo, analizando principalmente las pruebas obtenidas mediante el diseño de experimentos descrito en la sección 5.4.2. Las Figuras 5.35 y 5.36 muestran los espectros IR correspondientes a la corrida 3 en continuo y se señalan los grupos característicos. Estos espectros indican las señales correspondientes a ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes, amidas, amonio y señales débiles de aromáticos.

La mayoría de los espectros IR obtenidos en las pruebas en continuo muestran la señal intensa alrededor de 3500 cm^{-1} indicando la presencia de alcoholes y ácidos carboxílicos, y probablemente aminas; esta señal fue muy débil en los espectros IR obtenidos para el estudio en lote, y en comparación, las señales de metilos, metilenos, C=O y SO_2 fueron mas intensas mostrando picos delgados. Esto indica que la degradación obtenida en los estudios por lote es

mayor que en los estudios en continuo, pudiendo mineralizar parcialmente pero en un mayor grado la molécula de colorante.

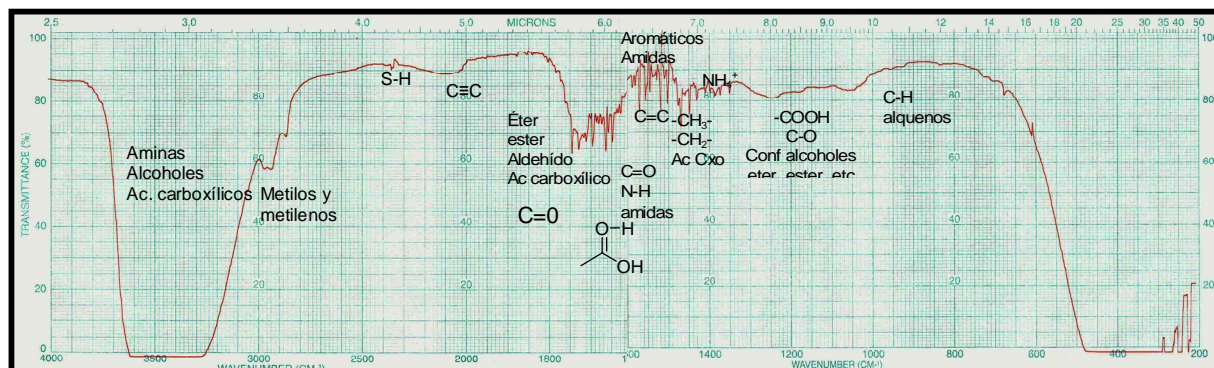


Figura 5.35. Espectro infrarrojo muestra C3-1. Diseño de experimentos en continuo.

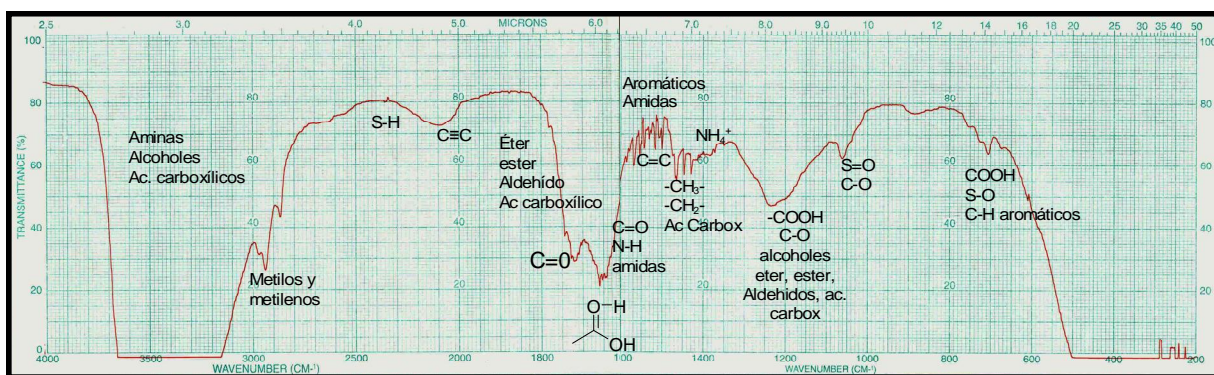


Figura 5.36. Espectro infrarrojo muestra C3-2. Diseño de experimentos en continuo.

Los siguientes estudios que se llevaron a cabo fueron los realizados por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM), a las mismas pruebas a la salida del reactor mediante el análisis de experimentos para identificar como afectan las condiciones de operación al grado de degradación del colorante. Por medio de estos análisis fue posible identificar exactamente que moléculas estaban presentes en el efluente del reactor. Todas las muestras fueron tomadas del agua a la salida del reactor a diferentes condiciones de carga y caudal mediante un diseño de experimentos y posteriormente se analizó manteniendo el caudal constante y aumentando la concentración de colorante. Los cromatogramas obtenidos en los estudios se muestran en el Apéndice V, los compuestos identificados en éstos se resumen en el Apéndice VI y los espectros de masas de los principales compuestos identificados se muestran

en el Apéndice VII. En el Apéndice VI se indica el tiempo en que se obtiene la señal en el cromatograma, área del pico y área relativa (Ar) al compuesto de mayor área, que es el criterio tomado para indicar la abundancia del compuesto en la mezcla, debido a que no se tomaron medidas de cuantificación, solo se realizaron los análisis con fin de identificación.

La Figura 5.37 muestra un cromatograma obtenido en estos análisis; cada pico de este espectro indica la presencia de un compuesto en particular y se obtiene en cada uno el espectro de difracción de masas correspondiente. La difracción de masas obtenida es como una huella digital del compuesto y por eso es posible hacer la identificación. En la Figura 5.38 se muestra el espectro de masas del ácido acético, encontrado comúnmente en las muestras analizadas.

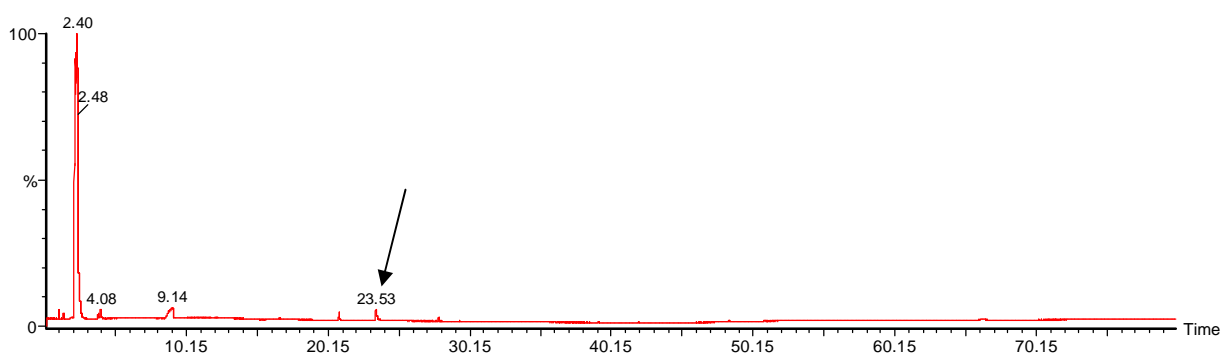


Figura 5.37. Cromatograma de la muestra C3-2. Se señala el pico correspondiente al ácido acético.

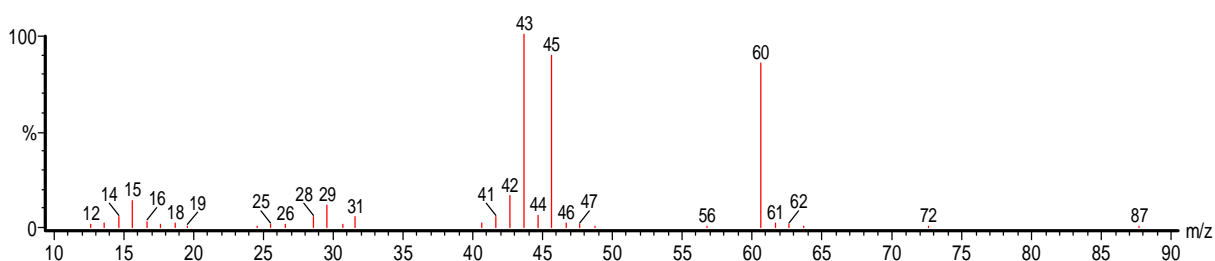


Figura 5.38. Espectro de masas del ácido acético.

En la mayoría de las muestras analizadas, se encontró con mayor abundancia la butanamida 3-metil y butanamida 3,3-dimetil (probablemente mezclas de amidas), mostrando un pico alrededor de 2.44. Se encontraron además ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido propanoico, ácido hexanoico, y derivados de estos ácidos;

también fueron abundantes en las muestras los compuestos aromáticos ácido bencilacético y ácido 1,2-bencendicarboxílico mono(2-etil-hexil)éster (ABME). Esto coincide con los grupos funcionales encontrados en los espectros IR obtenidos.

En las muestras correspondientes a las corridas 7 y 8 del diseño de experimentos y sus réplicas, se encontró mayor abundancia de compuestos aromáticos, específicamente fenoles siendo el más común el fenol 4-metil (*p*-Cresol); en la muestra C7-2 se encontró la señal de fenol a 37.34 min y de ácido bencilmalónico a 49.84 min. En las muestras correspondientes a la corrida 5 se encontró acetil D-fenilalanina a 41.7 min.

Las condiciones del agua sintética especificadas para las corridas 7 y 8 dan lugar a una menor eficiencia de degradación debido a la producción de compuestos aromáticos tóxicos, y lo que se busca mediante este proceso es reducir el enlace azo para decolorar el agua y llevar la degradación de la molécula a un grado tal que se eliminen los compuestos tóxicos de la molécula, lo que implica el minimizar los compuestos aromáticos. La corrida 8 se refiere a caudal alto y concentración alta de colorante (25-30 mL/min, 500 mg/L), por lo tanto se sugiere continuar tratando el agua a caudal bajo 16 mL/min (1 L/h), y cuidar las cargas de colorante y orgánicas para evitar el contenido de aromáticos en el caudal de salida.

Los compuestos encontrados más frecuentemente en el efluente se muestran en la Figura 5.39; estos se identificaron bajo las mejores condiciones de operación con una buena remoción de DQO (50% aproximadamente). Los compuestos encontrados corresponden en su mayoría a ácidos carboxílicos, ésteres, éteres y alcoholes, y aparecen en menor cantidad ácidos aromáticos.

A medida que se incrementa la carga orgánica por aumento en la concentración de colorante o al reducir el tiempo de residencia en el reactor, disminuye la remoción de DQO y por lo tanto el grado de degradación en el reactor.

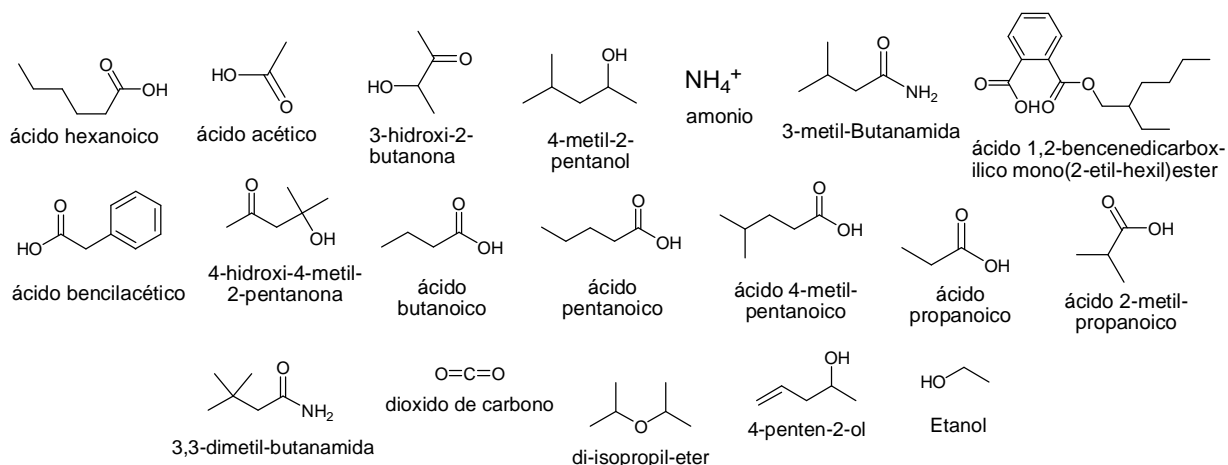


Figura 5.39. Compuestos identificados en el efluente del reactor en buenas condiciones de degradación.

Al aumentar la concentración de colorante en la alimentación se identificaron una mayor cantidad de aromáticos como ácidos aromáticos sustituidos, anillos bencensustituidos y anillos naftalen-hidratados, debido a que no fueron suficientes las condiciones de operación para llevar la degradación a un mayor grado; algunos de estos se muestran en la Figura 5.39. Al continuar aumentando la concentración a 400 y 500 mg/L, se obtienen prácticamente los mismos compuestos mostrados en la Figura 5.39, solo que se incrementa la abundancia de algunos como naftaleno, ácido bencilacético, xilenos, etilbenceno y éteres u alcoholes de cadena larga.

A pesar de la cantidad de aromáticos encontrados al aumentar la concentración de colorante, no se encontraron aminas aromáticas, las cuales varios autores hacen referencia a su dificultad de degradación como intermediarios de la reducción anaerobia de colorantes azo (Field, 2002; dos Santos y col, 2003; Supaka y col, 2004; HeFang y col, 2004; Plum y Rehorek, 2005; Sponza e Isik, 2005b; van der Zee y Villaverde, 2005; Khehera y col, 2006; Kumar y col, 2006), lo que indica que el proceso propuesto es bueno y relativamente eficiente aún a concentraciones altas de colorante (400-500 mg/L).

La degradación anaerobia de compuestos nitroaromáticos o aminas aromáticas se ha demostrado en otras ocasiones (Donlon y col, 1996; Kudlich y col, 1999; Chen, 2002; Chen y col, 2006) por lo que el proceso si es viable.

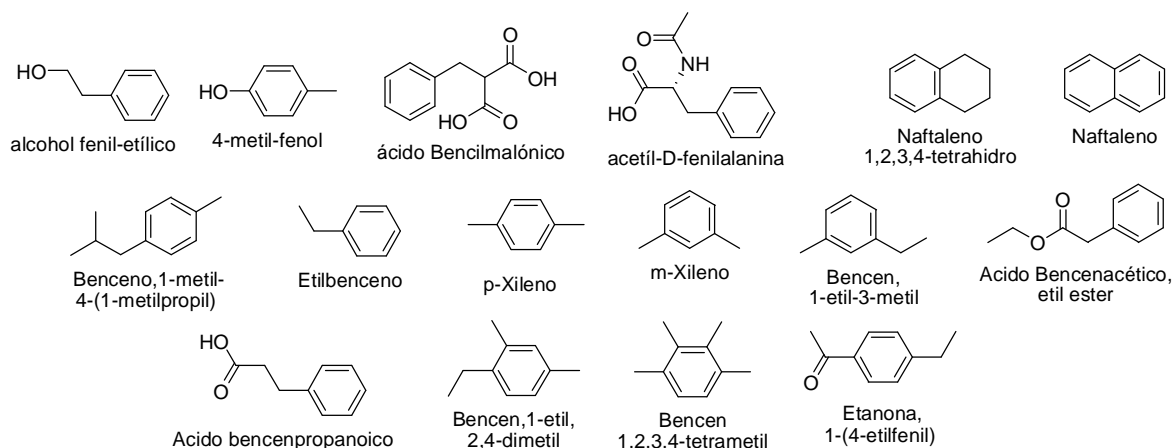


Figura 5.40. Compuestos aromáticos encontrados en efluente del reactor al aumentar la concentración de colorante.

En las mejores condiciones de operación del reactor, obteniendo una remoción de DQO arriba del 50%, es posible degradar la mayoría de los compuestos aromáticos hasta obtener principalmente ácido acético y compuestos de la Figura 5.39.

5.6.2 Mecanismo de degradación

En el primer paso del mecanismo se lleva a cabo una reducción de la molécula de colorante rompiéndose el enlace azo debido a la transferencia de electrones por un mediador redox que pueden ser los grupos quinólicos en la superficie del carbón activado y/o enzimas y coenzimas extracelulares a partir de un sustrato primario. En un primer paso, la dextrosa adicionada al agua sirve como fuente de carbono para los microorganismos en el reactor y fuente de los equivalentes reductores necesarios para que el rompimiento de la molécula mediante el enlace azo se lleve a cabo. Este enlace es el que da la característica de color a la molécula, así que al romperse se da la decoloración. En la Figura 5.41 se muestra el primer paso del mecanismo.

Ramalho y col., 2004, especificaron que en la reacción global para la reducción de colorantes azo (rompimiento del enlace), se consumen 4 H^+ del medio mas dos de NAD(P)H, y un decremento en la concentración de H^+ (aumento del pH de la solución) cambiaría el equilibrio en la dirección de los reactivos, haciendo la energía libre de la reacción menos negativa, por lo

tanto disminuye la degradación. Esto se observó en la presente investigación, ya que se obtuvo una mejor remoción de colorante y DQO al trabajar a pH 5 (comparado con pH 7).

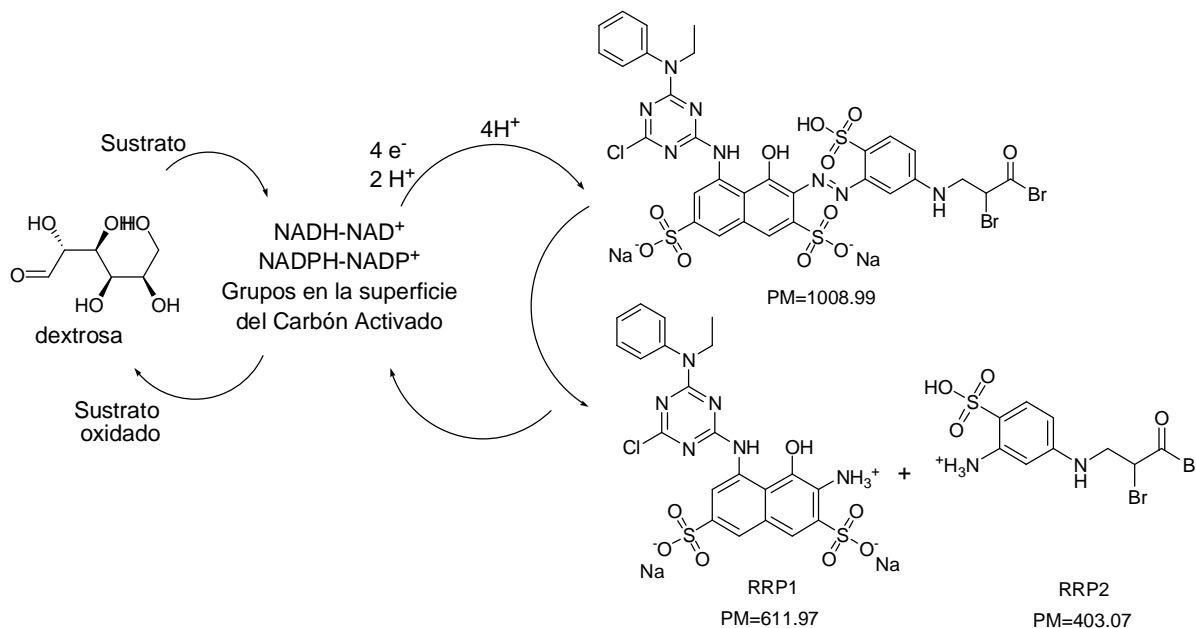


Figura 5.41. Reducción de la molécula de colorante. Primer paso en la degradación.

Las quinonas transportan electrones del periplasma de la célula a la molécula de colorante (Field y col., 2000). El NAD^+ (nicotinamida adenina dinucleotido) y $NADP^+$ (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) son coenzimas que actúan en la membrana celular; estas trabajan en conjunto con enzimas deshidrogenasas, la cuales remueven dos átomos de hidrogeno ($2H^+$) y $2e^-$ del susustrato. Las formas oxidada y reducida de las coenzimas son los principales agentes biológicos oxidantes en los procesos catabólicos, el $NADPH$ es el agente reductor de muchos procesos biosintéticos.

Las deshidrogenasas dependientes de estas coenzimas catalizan la oxidación de sus sustratos transfiriendo dos electrones y un protón en la forma de ión hidruro al C-4 del grupo nicotinamida de NAD^+ o de $NADP^+$, generando las formas reducidas $NADH$ o $NADPH$. Así, en las reacciones de reducción y de oxidación en las que participan siempre, se generan dos electrones de una vez. $NADPH$ puede suministrar energía e hidrógeno (al reducirse se libera un protón) para las reacciones de reducción y el $NADH$ puede ser oxidado en las

mitocondrias, llevando a la producción de energía química potencial en la forma de ATP (Horton y col., 1995).

Como se analizó en el Capítulo 2, en medio anaerobio la degradación de compuestos aromáticos se lleva a cabo mediante reacciones de hidroxilación y carboxilación, adicionando a las moléculas grupos $-OH$, $-COOH$, CO_2 e inclusive moléculas de fumarato y succinato, con el fin de que se puedan dar las reacciones óxido-reducción necesarias para la mineralización de la molécula. Esta adición de grupos y reacciones redox es posible gracias a la acción de enzimas radicales (ver sec. 2.9) que son inducidas por el sustrato complejo en el medio anaerobio dentro del reactor.

Con base en esto y a los resultados obtenidos en la identificación de compuestos a la salida del reactor, se proponen algunas rutas para la degradación (o mineralización parcial) del colorante rojo reactivo 272; sin embargo, los compuestos producidos en la reducción del colorante pueden degradarse de distintas formas, por medios enzimáticos y por el metabolismo de las células.

A partir de la reducción del colorante se forma el producto RRP1, la ruta de degradación propuesta para este compuesto se muestra en la Figura 5.42.

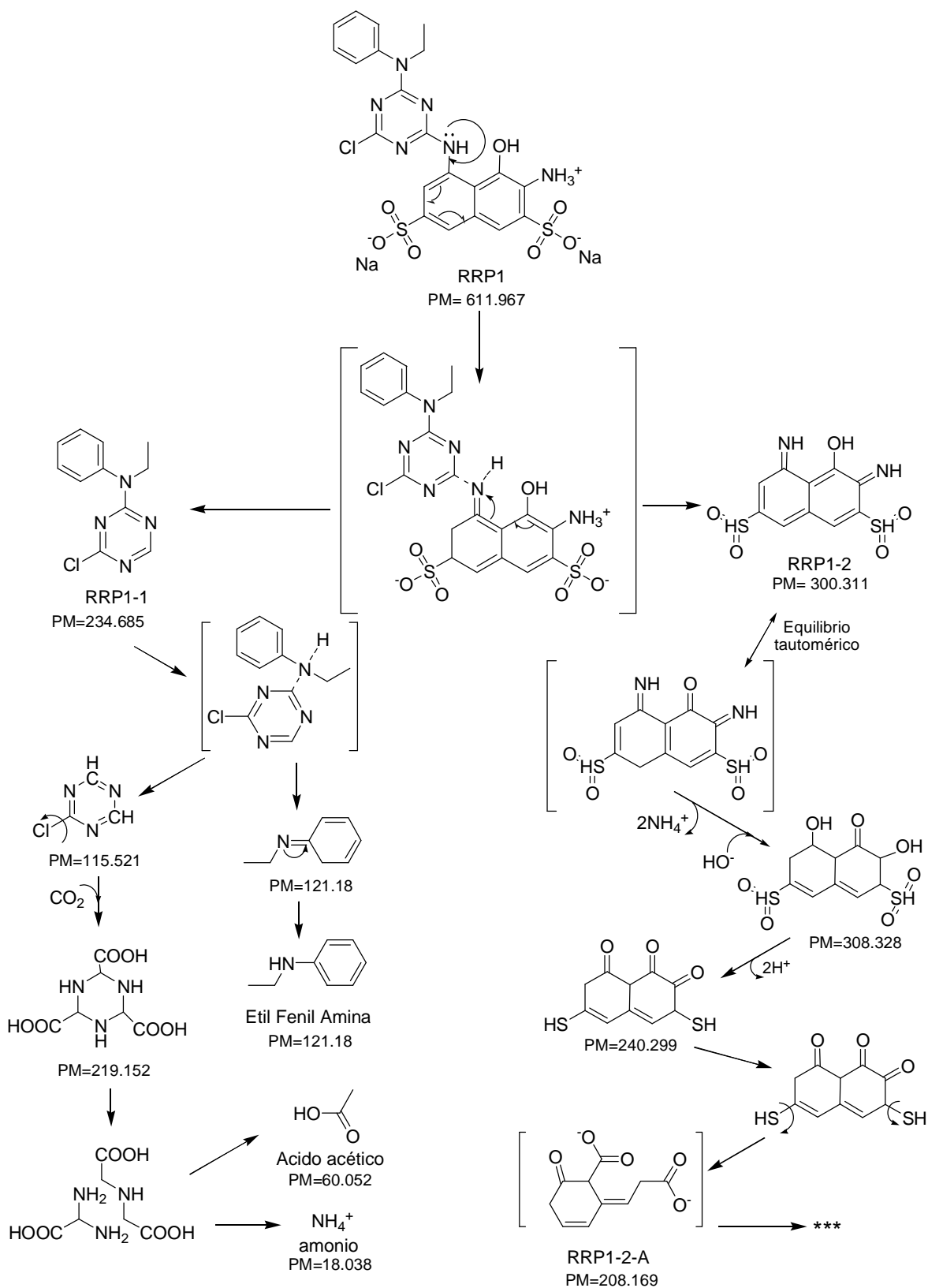


Figura 5.42. Ruta propuesta de degradación para el RRP1.

El producto RRP1 se divide en una fracción que contiene el grupo clorotriazina y etil-fenil amina, y el grupo naftalen-sustituido. Por un lado, se separa el grupo clorotriazina del etil-fenil amina y se carboxila por reacción enzimática para posteriormente abrir el anillo y dar lugar a moléculas de ácido acético y amonio. En cuanto al grupo naftalen-sustituido, los grupos amino son sustituidos por grupos OH mediante el mecanismo de sustitución nucleofílica, para posteriormente desprotonarse y dar lugar a los grupos cetonas; a continuación, ocurre la reducción de los grupos sulfónicos a sulfidrilos mediante reductasas y posteriormente se da la apertura de uno de los anillos, y en este momento, los grupos sulfidrilos son liberados a consecuencia de la resonancia, dando lugar al compuesto señalado como RRP1-2-A. La ruta de degradación del RRP1-2-A se describe en la Figura 5.43.

La ruta propuesta de degradación del compuesto RRP1-2-A descrita en la Figura 5.43 ocurre mediante transposiciones de Claisen, generando ácido acético, fórmico, CO_2 y ácido heptanedioico que son compuestos de bajo peso molecular que pueden ser metabolizados por los microorganismos, y el ácido aromático 2-bencilmalónico en una ruta paralela, cuya ruta de degradación se propone en la Figura 5.44. La transposición de Claisen es una transformación que sufren los alil-fenil-éteres, químicamente por calentamiento, que consta del movimiento de seis electrones, se forma un compuesto intermediario de alta energía el cual se tautomeriza (isómeros en equilibrio) rápidamente para dar el producto final; ésta se usa comúnmente para referirse a los cambios en los arreglos de los alil-fenil-éteres, incluyendo las etapas de tautomerismo, resultantes en la formación de compuestos fenólicos (Miller, 1998).

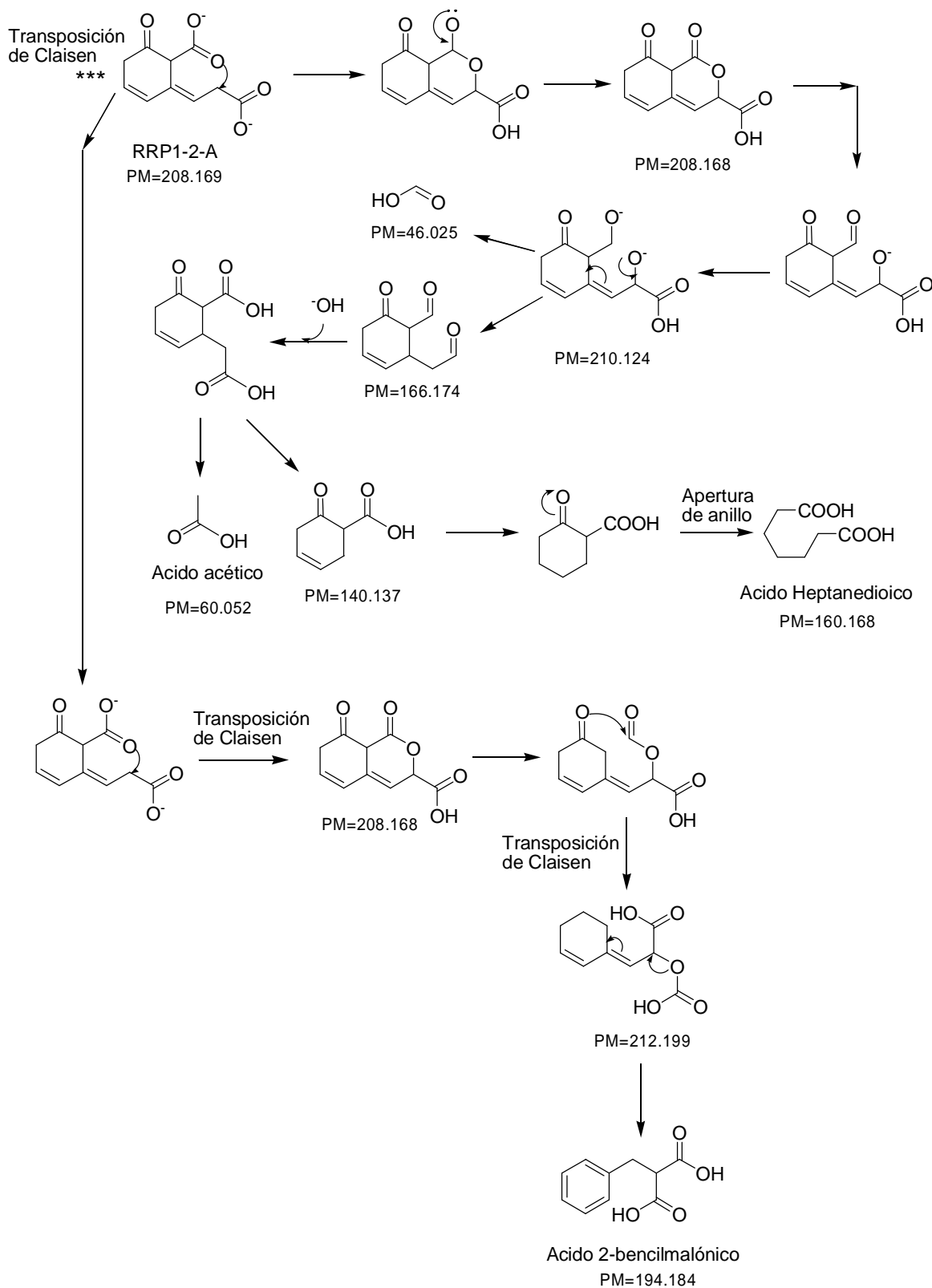


Figura 5.43. Ruta propuesta de degradación para el RRP1-2-A.

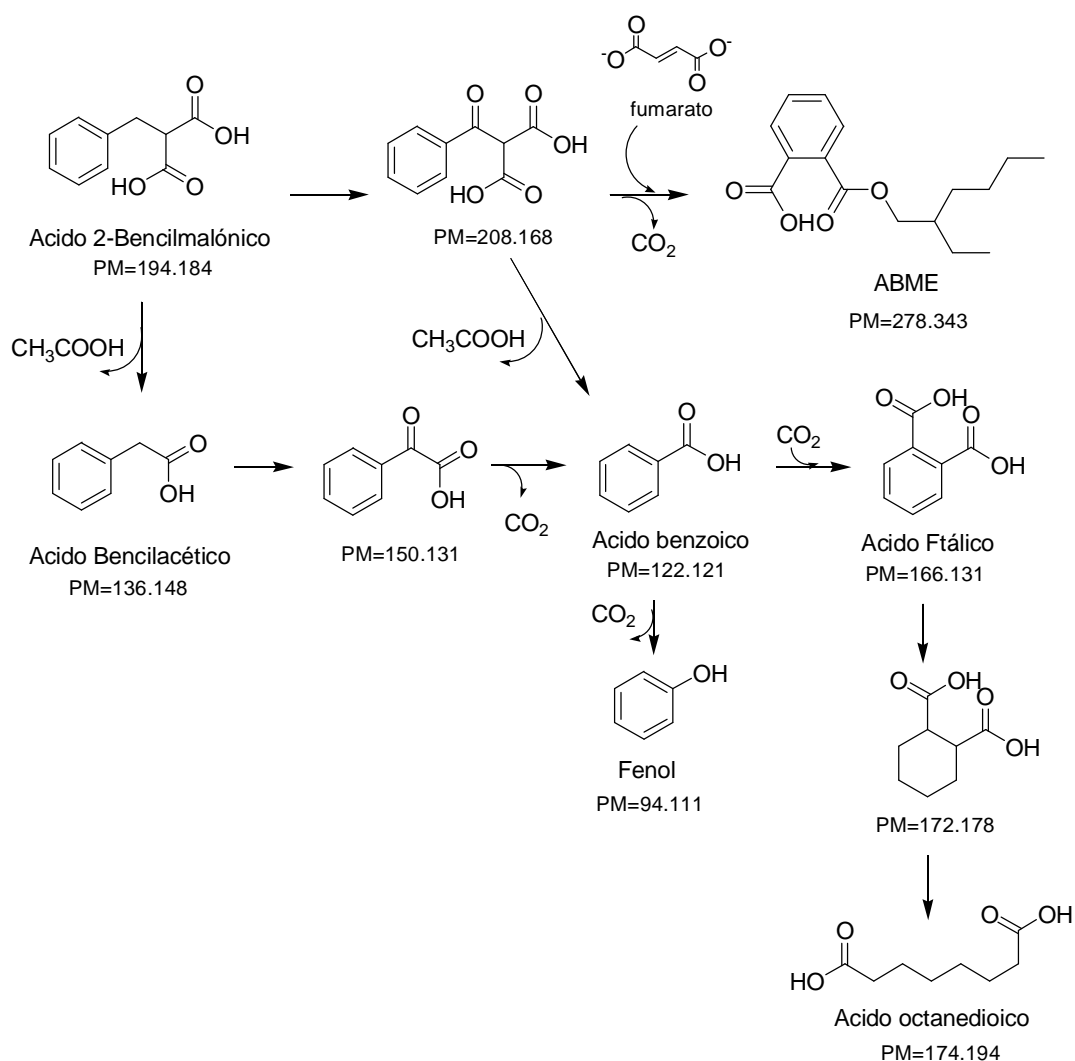


Figura 5.44. Ruta propuesta de degradación para el ácido 2-bencilmalónico.

La degradación del ácido 2-bencilmalónico da lugar a la formación del ácido bencendicarboxílico mono(2-etil-hexil)ester (ABME) mediante la adición de fumarato y transposiciones. Se obtiene también el ácido bencilacético, ácido benzoico, fenol, ácido ftálico, y posteriormente mediante la apertura del anillo, el ácido octanedioico, que puede metabolizarse más fácilmente y dividirse en otros ácidos de menor peso molecular. Aquí se pueden observar algunos de los compuestos encontrados con mayor frecuencia: el ABME, el ácido bencilacético y el fenol, aunque también se encontraron en algunas pruebas el ácido benzoico, el ftálico y el ácido octanedioico; de este último podría derivarse el ácido hexanoico,

y acético, o el ácido pentanoico y propiónico, que fueron los ácidos carboxílicos más comunes en todas las muestras analizadas.

En la Figura 5.45 se muestran las rutas de degradación propuestas para el RRP2. Aquí se muestran cuatro posibles fracciones en las que esta molécula puede descomponerse. Dos fracciones posibles son sulfon-aminas aromáticas; en ellas los grupos amonio son desplazados por grupos ^-OH mediante sustitución nucleofílica y los grupos sulfona pasan a sulfidrilos y posteriormente son liberados. Después de las sustituciones y reducciones se produce fenol y resorcinol, del cual se genera la quinona correspondiente para después dar lugar a la apertura del anillo. El fenol y sus derivados pueden producirse a partir de distintas rutas de degradación del colorante, la ruta propuesta para su descomposición se analiza en la Figura 5.46.

Las otras dos fracciones en las que puede descomponerse el RRP2 corresponden a la parte alifática de la molécula que es un bromuro de ácido y un amino-bromuro de ácido. En general, los haluros de ácido son derivados de ácidos carboxílicos que se utilizan en la síntesis de compuestos acilados como los ésteres, amidas y acilbencenos; el átomo de halógeno de un haluro de ácido sustrae inductivamente la densidad electrónica del átomo de carbono del grupo carbonilo, aumentando su naturaleza electrofílica y haciendo a la molécula particularmente reactiva respecto a la sustitución nucleofílica del grupo acilo, por lo tanto, el haluro actúa como un buen grupo saliente (Wade, 2004).

Con base en la observación anterior se plantearon varias rutas de descomposición para los bromuros de ácido, donde el bromo que es el grupo saliente, es sustituido nucleofílicamente por el grupo hidroxilo (^-OH) para dar lugar al ácido correspondiente, o por el grupo amino ($^-NH_2$), generando amidas. El bromo que se encuentra en la posición 2 de la molécula también podría ser reemplazado por el hidroxilo o por el amino, formando amino-amidas.

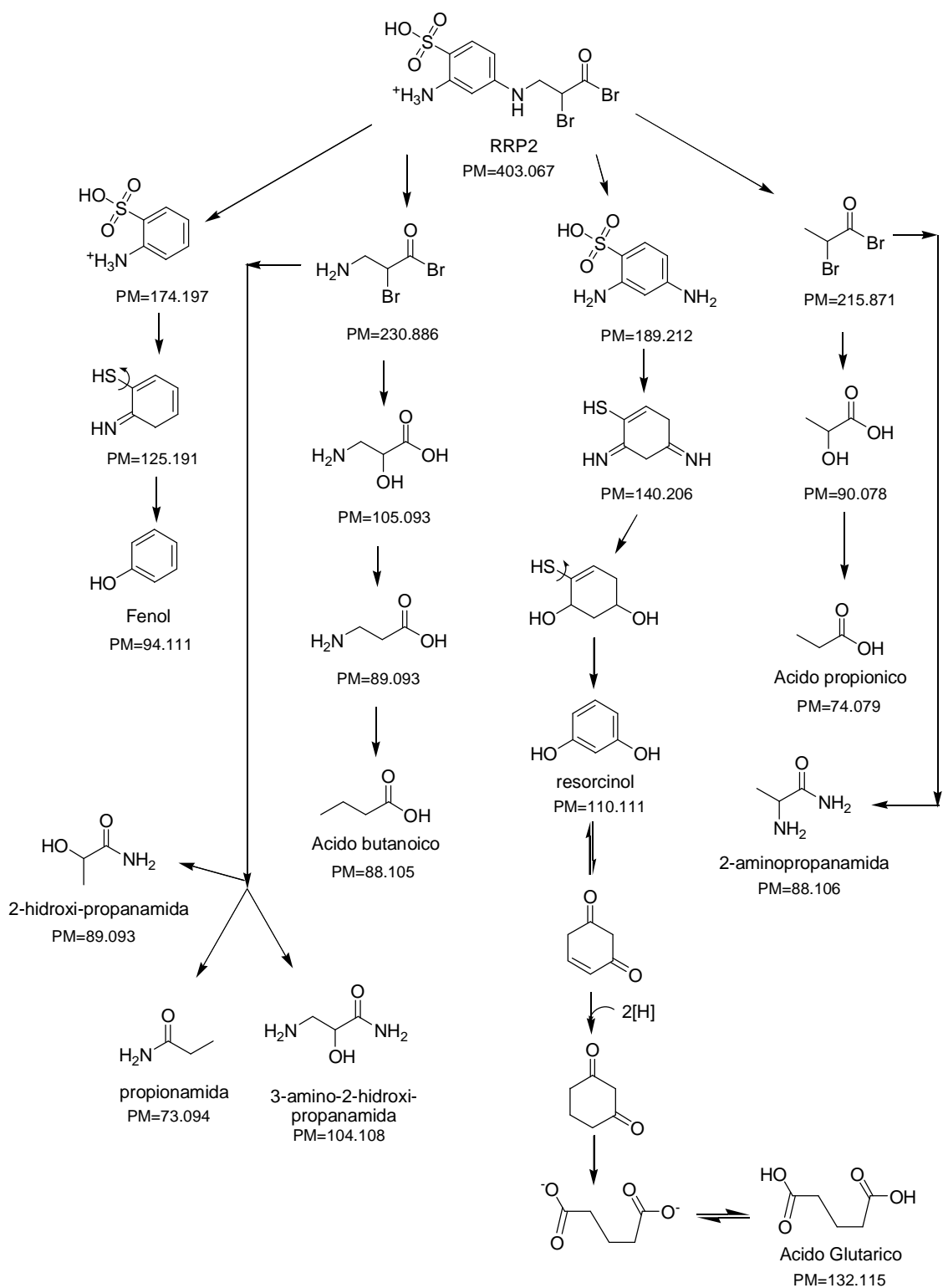


Figura 5.45. Ruta propuesta de degradación para el RRP2.

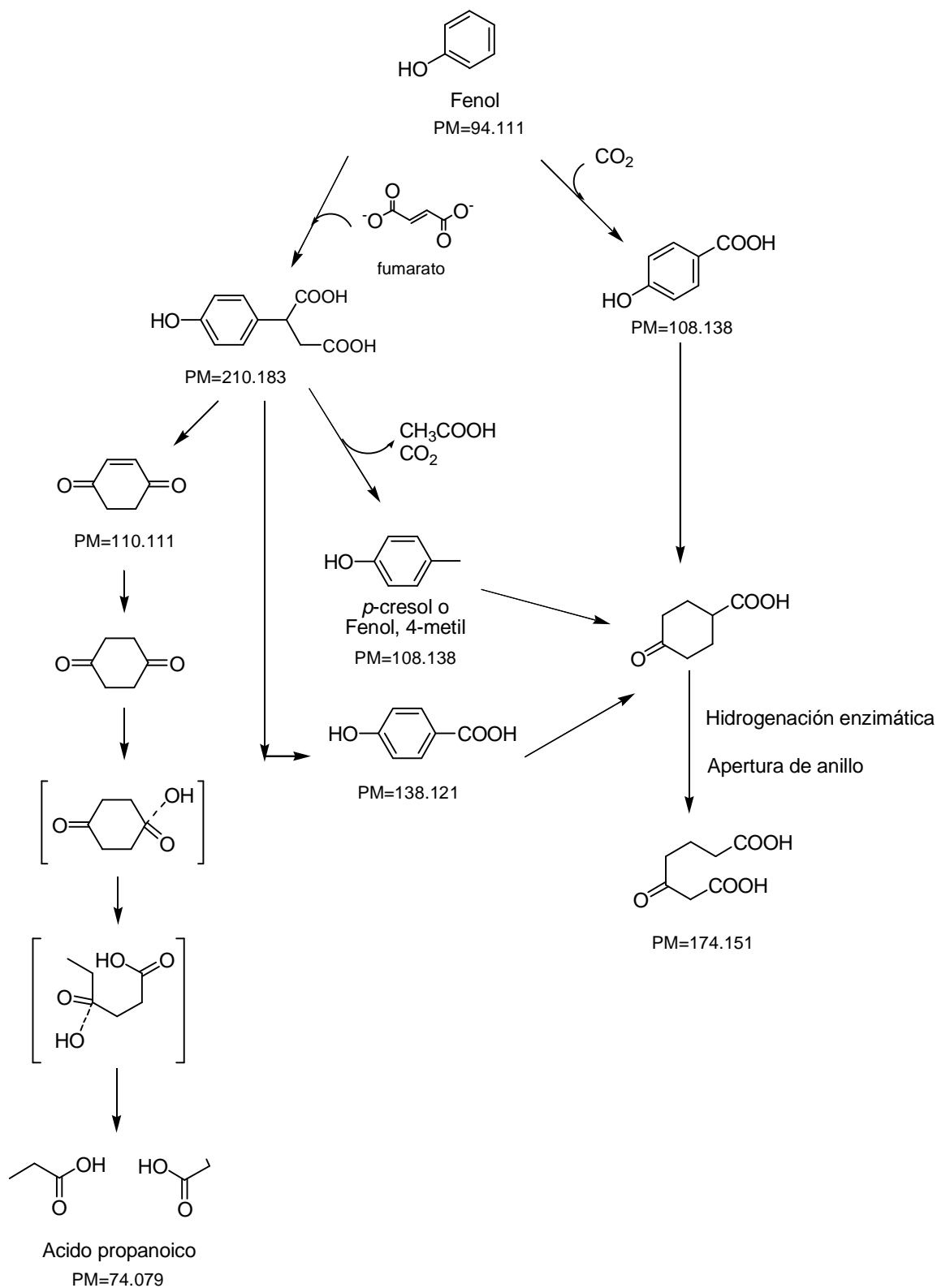


Figura 5.46. Ruta propuesta de degradación para el Fenol.

Los fenoles son sustratos altamente reactivos en la sustitución electrofílica aromática ya que los electrones no enlazantes del grupo hidroxilo estabilizan el complejo sigma que se forma debido al ataque de un electrófilo en la posición *orto* o *para*. Por lo tanto, el grupo hidroxilo es fuertemente activante y *orto*, *para*-director (Wade, 2004). La ruta propuesta para la degradación del fenol consiste en carboxilar a través de la adición de una molécula de fumarato o CO₂ (por adición electrofílica), los cuales entran en la posición *para* en la molécula. Esto en contrario a la formación de ácido ftálico en la Figura 5.44 donde se carboxila en la posición meta ya que el grupo ⁻COOH es director meta.

Un sustituyente donador de electrones como el grupo ⁻OH en el fenol activa principalmente las posiciones *orto* y *para*, y un sustituyente sustractor de electrones como el grupo ⁻COOH desactiva estas posiciones, como se puede observar en la Figura 5.47 (Wade, 2004).

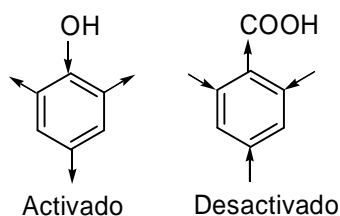


Figura 5.47. Activación de las posiciones *orto* y *para* en el anillo bencensustituido.

Después de la adición electrofílica ocurren las reacciones redox correspondientes para llevar a la molécula por distintas rutas hacia la formación de *p*-benzoquinona, *p*-cresol o ácido hidroxibenzoico. Los fenoles se oxidan dando a lugar a cetonas o dicetonas aromáticas llamadas quinonas (Wade, 2004). Una vez formada la quinona se da la apertura del anillo que lleva a la formación de ácidos carboxílicos.

El *p*-cresol o hidroxibenzoico formado se deshidrogenan para formar el carbonilo en la posición del ⁻OH y posteriormente se lleva a cabo una hidrogenación enzimática y apertura del anillo dando lugar a un ácido dicarboxílico que se metabolizaría para dar lugar a CO₂ y ácidos carboxílicos menores.

Ye y col. (2004) presentaron una revisión sobre la biodegradación de compuestos nitroaromáticos por medio aerobio y anaerobio y las rutas de degradación que presentan para

compuestos similares, especialmente para triazinas que son difíciles de degradar, concuerdan con los presentados anteriormente. Tauber y col. (2005) presentaron una investigación en la que degradaban colorantes azo utilizando hongos y ultrasonido, e identifican como productos finales de la degradación: fenol, CO₂ y ácidos carboxílicos como ácido oxálico, maleico, fórmico, propiónico y acético; ellos mencionan también que la degradación de fenol da lugar a la formación de catecol, hidroquinona y *p*-benzoquinona, los cuales se proponen en esta investigación como intermediarios de la reducción del fenol hasta ácidos carboxílicos.

De los productos mostrados en el Figura 5.46, el *p*-cresol o fenol 4-metil y el ácido propanoico se encontraron comúnmente en las muestras analizadas.

En las rutas de degradación propuestas no se describen todos los productos identificados en el efluente del reactor, ya que como se mencionó anteriormente, se pueden llevar a cabo varias rutas por metabolismo de las células o por reacciones enzimáticas extracelulares, además, los estudios de identificación se realizaron solamente con el agua a la salida del reactor, cuando lo ideal sería tal vez analizar el agua a diferentes alturas de reactor, para poder establecer mejor el mecanismo de redox de las moléculas. Sin embargo, se realizaron estudios a distintas condiciones de tal manera que al variar el tiempo de residencia en el reactor y la concentración de colorante se limita la reacción y se obtiene que la degradación es menor a mayor concentración y a menor tiempo de residencia, por lo que los compuestos aromáticos identificados bajo estas condiciones (Fig. 5.40) son los principales intermediarios de la reacción.

Uno de los principales compuestos encontrados es la butanamida (3 metil y 3,3-dimetil) que sería derivada de la degradación de la etil-fenil amina formada en la Figura 5.42, de las amidas formadas en la Figura 5.45, de la reducción de de ácidos carboxílicos o de los mismos aminoácidos del medio. Las amidas son derivados de los ácidos que se forman a partir de la combinación de un ácido con amoniaco o con una amina (Wade, 2004), por lo tanto, ya que las condiciones existen en el medio (ácidos carboxílicos generados en la apertura de anillos y moléculas de amonio liberadas), se puede dar la formación de estos compuestos.

5.7. Estudio de la distribución de tiempos de residencia en el reactor

Mediante el estudio de distribución de tiempos de residencia en el reactor se caracterizó la hidrodinámica y se estimaron los parámetros y números adimensionales que describen el transporte en el reactor; Los datos de las corridas realizadas se encuentran en el Apéndice VIII. La Tabla 5.14 muestra los valores estimados para el reactor global (lecho fijo y clarificador) en cada corrida, la Tabla 5.15 los parámetros calculados para el lecho (ϵ_L) y la Tabla 5.16 los obtenidos para el clarificador; para el lecho fijo se tomó la velocidad superficial como $u_L = Q/e_L p R_i^2$ y se tomó el valor de porosidad en estado estable $\epsilon_L = 0.19$.

Analizando los resultados expuestos en la Tabla 5.14, el MDI obtenido en cada corrida indica que el comportamiento hidráulico del reactor se aproxima a un reactor de flujo pistón con dispersión axial, y esto se ve acentuado al aumentar el caudal de trabajo, por lo tanto, a mayor caudal de trabajo, más se acerca la hidráulica del reactor a un flujo pistón ideal. Este efecto puede atribuirse a que con el paso del tiempo, se han formado gránulos finos de biomasa en los espacios interpartícula (de las biopartículas), disminuyendo la porosidad del lecho empacado, y por lo tanto, reduciendo los flujos por canalizaciones. Kulkarni y col. (2005) demostraron que la presencia de partículas finas en reactores de lecho empacado disminuye las canalizaciones, distribuyendo mejor el flujo y reduciendo la dispersión; con los resultados obtenidos se demuestra que la dispersión disminuye al aumentar el caudal de operación del reactor.

Tabla 5.14. Parámetros y números adimensionales estimados para el reactor.

Parámetro	TRH1	TRH2	TRH3	TRH4	TRH5	TRH6
Q, cm ³ /s	0.395	0.342	0.342	0.533	0.533	0.533
u, cm/s	0.014	0.012	0.012	0.019	0.019	0.019
TR _m , min	125.86	145.509	145.509	93.217	93.217	93.217
TRH, min	213.76	241.64	257.49	134.39	126.41	105.97
MDI	5.88	5.63	4.66	3.80	3.72	2.94

Durante el estudio de distribución de tiempos si hubo producción de biogás debido a la digestión de los sustratos en el agua residual sintética, sin embargo, la producción de biogás

con o sin colorante en el agua, no es suficiente para considerar que el gas agita el lecho empacado y que el reactor se comporta como un tanque agitado. Además, la ascensión del biogás producido a través del lecho es muy lenta, lo que ocasiona que se formen canalizaciones debido a burbujas de biogás atrapadas, y al aumentar la velocidad superficial del líquido a través del lecho, estas burbujas son empujadas de tal forma que fluyen mejor y se disminuyen las canalizaciones en el reactor, por lo tanto la hidrodinámica se aproxima a un flujo pistón ideal. Esto explica de igual manera el aumento de la eficiencia volumétrica del flujo en el reactor y la reducción de la dispersión.

Tabla 5.15. Parámetros y coeficiente de dispersión para el lecho (L).

Parámetro	TRH1	TRH2	TRH3	TRH4	TRH5	TRH6
TR _m , min	57.264	66.203	66.203	42.412	42.412	42.412
u _L , cm/s	0.0735	0.0631	0.0631	0.0985	0.0985	0.0985
Re _L	54.962	47.468	47.468	74.096	74.096	74.096
d _L	2.864	2.255	2.407	2.332	1.208	0.413
D _L , cm ² /s	10.026	6.828	7.287	11.022	5.709	1.953
Pe _L	0.349	0.443	0.415	0.429	0.828	2.420
Sh _L	45.403	42.246	42.246	52.283	52.283	52.283
K _{mL} , cm/s	0.0176	0.0164	0.0164	0.0203	0.0203	0.0203

Tabla 5.16. Parámetros y coeficiente de dispersión para el clarificador (C).

Parámetro	TRH1	TRH2	TRH3	TRH4	TRH5	TRH6
TR _{mC} , min	68.598	79.306	79.306	50.805	50.805	50.805
u _C , cm/s	10.443	9.094	9.094	14.195	14.195	14.195
Re _C	2095.5	1812.6	1812.6	2829.4	2829.4	2829.4
d _C	1.603	1.092	1.165	1.763	0.913	0.312
D _C , cm ² /s	0.501	0.636	0.596	0.615	1.188	3.473
Pe _C	20.919	19.615	19.615	24.008	24.008	24.008
Sh _C	8.12	7.62	7.62	9.32	9.32	9.32
K _{mC} , cm/s	68.598	79.306	79.306	50.805	50.805	50.805

En cuanto al TRH fue de 1.6 a 1.8 veces el TR_m a caudal menor y de 1.1 a 1.3 a caudal alto. La varianza de los datos disminuyó también al aumentar el caudal, indicando una mejor distribución del flujo debido a que se logró una máxima turbulencia y consecuentemente un mezclado completo.

Para las dos secciones, el lecho fijo y el clarificador, el número de dispersión es mayor de 0.25, por lo tanto según la clasificación mencionada, el reactor presenta alta dispersión en el flujo, aunque disminuye al aumentar el caudal. El coeficiente de dispersión varió de 5.7 a 11 cm^2/s para el lecho y de 0.9 a 1.76 cm^2/s para el clarificador, con excepción de la corrida TRH6 en la que se obtuvo un coeficiente de dispersión menor, de 1.95 cm^2/s para el lecho y 0.31 cm^2/s para el clarificador, ya que se obtuvo una varianza mucho menor para la distribución de tiempos, acercando el flujo del reactor a un pistón ideal. Los coeficientes de dispersión obtenidos no muestran una variación relacionada directamente con el caudal de trabajo, pero se encuentran dentro de los órdenes de magnitud reportados. Kulkarni y col (2005) reportan un valor de dispersión axial entre 1.25 y 2.45 cm^2/s para un reactor empacado tipo percolador. Zeng y col. (2005) propusieron un modelo de dispersión para un reactor UASB dividiendo éste en dos zonas y estimaron los coeficientes de dispersión considerando que variaban con la longitud; estos fueron de aproximadamente de 0.3 a 2.8 cm^2/s para la zona de lecho de lodo, y de 0.01 a 0.2 cm^2/s en la zona del clarificador. En comparación, los parámetros observados en los resultados presentados son muy altos, pero se debe considerar que en este caso, el lecho de lodos es diferente, ya que se trata de un lecho fijo de carbón activado y biomasa, lo que lleva a una mayor dispersión.

El número de Pe calculado para cada corrida aumentó con el caudal y fue menor de 1 para el lecho con excepción de la corrida TRH6 donde se obtuvo un valor de 2.4 mostrando que en ese caso en particular, la convección del fluido es el mecanismo de transporte dominante en la transferencia de masa. Para el clarificador se obtuvieron valores por encima de 1 en las corridas TRH5 y TRH6, mostrando que en su mayoría, a caudales altos, la convección predomina en el clarificador. En general, la dispersión es el mecanismo de transporte que domina la transferencia de masa en las dos secciones del reactor a caudales bajos, y un aumento del caudal de trabajo afecta solamente al transporte en el clarificador predominando la convección.

El coeficiente de transferencia de masa calculado mediante el número de Sherwood utilizando la correlación de Frössling, se estimó tanto para el lecho como para el clarificador. En el caso del lecho, se obtuvieron coeficientes altos de transferencia de masa, lo que se analizará mas adelante modelando el transporte en la partícula, sin embargo hay que tomar en cuenta que el coeficiente de difusión efectiva es pequeño. El coeficiente de transferencia calculado para el clarificador se encuentra dentro del orden de magnitud reportado para casos similares; Fan y col. (1990) reportaron valores entre 1.4 y 4×10^{-3} cm/s, estimados y calculados experimentalmente, para el coeficiente de transferencia de masa de fenol sobre carbón activado con biopelícula en un reactor fluidizado,

La distribución de tiempo de residencia obtenida para todas las corridas se representó por un modelo estadístico Extremo modificado, conocido como distribución de valor extremo o distribución de Fisher-Tippet, que es una función de distribución de frecuencias apropiada para picos sesgados y se expresa por la ecuación siguiente:

$$P(t) = y_0 + a * \text{Exp}[-\text{Exp}(-f1) - f1 * s + 1] \quad (5.6)$$

$$f1 = \frac{t - t_c}{w}$$

Donde $P(t)$ es la concentración de trazador normalizada $(C - C_0 / C_{\max} - C_0)$, y_0 representa el desplazamiento de la distribución (o concentración al tiempo 0), a la amplitud de la distribución (máximo), w es el ancho, s es un parámetro de ajuste y t_c es un tiempo medio o tiempo al cual se obtiene el máximo de la distribución. Los parámetros se determinaron ajustándolos con el programa DataFit versión 8.1 (1995-2005 Oakdale Engineering, RC200).

En la Figura 5.48 se muestra la gráfica de los pulsos aplicados y el ajuste realizado por el modelo Extreme (E) y en la Tabla 5.17 se muestran los valores para los parámetros ajustados. Un mayor desplazamiento del pico (y_0) y mayor ancho de éste (w) indican una mayor dispersión del trazador en el reactor. Los valores negativos de y_0 mostrados indican simplemente un valor de desplazamiento cercano a 0.

Iliuta y col. (1996) mencionan que una cola larga en la distribución de tiempos de residencia puede ser causada por la dispersión axial en la parte dinámica del flujo del líquido, y por la transferencia de masa entre la zona dinámica del flujo y zonas estáticas. Además, cuando se tienen partículas porosas en el lecho empacado, como en este caso, la distorsión en la

distribución puede atribuirse a la difusión interna y adsorción reversible del trazador. La molécula de colorante rojo reactivo 272 se adsorbe superficial y reversiblemente sobre la biomasa y solo externamente sobre carbón activado, ya que por su tamaño y cargas negativas se adsorbe muy poco en los microporos del carbón. Existe un equilibrio entre adsorción, reacción y desorción, por lo tanto se considera una saturación constante de la biopartícula y se desprecia la dinámica de adsorción de la molécula.

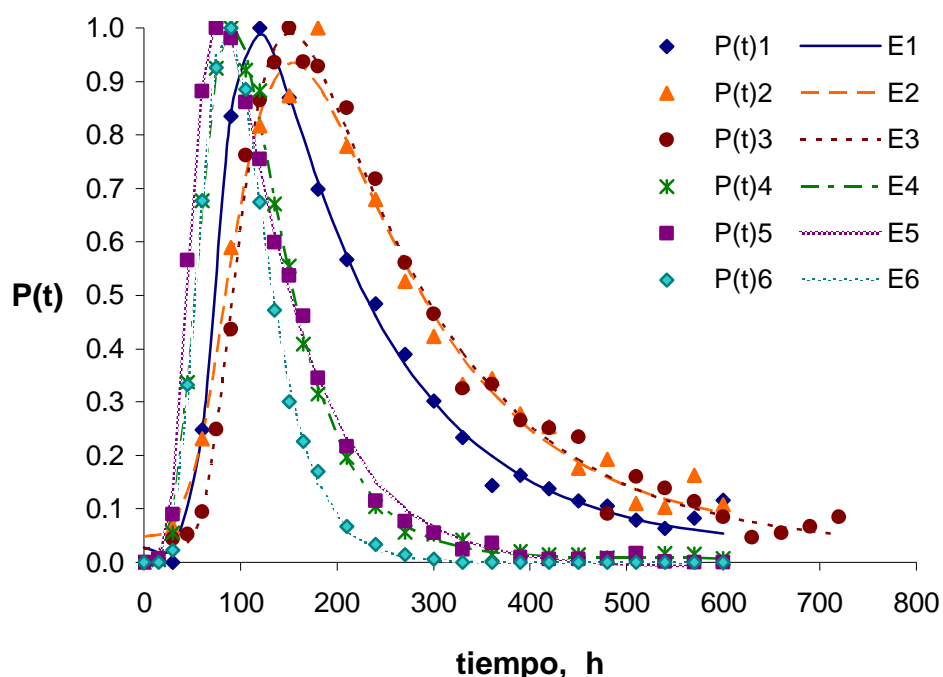


Figura 5.48. Representación de los pulsos aplicados de trazador.

Tabla 5.17. Parámetros para el modelo Extremo modificado.

Parámetro	TRH1	TRH2	TRH3	TRH4	TRH5	TRH6
y_0	0.0270	0.0470	0.0251	7.61×10^{-3}	-9.34×10^{-3}	-5.54×10^{-4}
a	0.5697	0.6629	0.6175	0.8944	0.6959	1.0029
w	22.033	46.312	33.212	29.893	19.756	32.259
s	0.1710	0.3425	0.2201	0.5601	0.2561	0.9665
t_c	76.268	103.85	100.84	73.125	50.716	84.200
ES	0.0255	0.0443	0.0325	0.0182	0.0226	0.0162
R^2	0.9945	0.9823	0.9920	0.9977	0.9966	0.9980

ES: error estándar del ajuste. R^2 : coeficiente de determinación múltiple.

5.8. Solución del modelo matemático de transporte y reacción para la decoloración de rojo reactivo 272 (MOD2).

Por medio de los resultados obtenidos en el análisis de distribución de tiempos de residencia mostrados en la sección 5.7, se demostró que el reactor presenta una hidrodinámica de flujo pistón. El modelo matemático aplicado a éste para representar la reducción del colorante rojo reactivo se explica en el Capítulo 4. A partir del análisis de los datos experimentales obtenidos, de las propiedades del carbón activado utilizado y de revisar algunos parámetros reportados por otros autores, se determinaron los parámetros para resolver el modelo matemático; la metodología para calcular los parámetros y resolver el modelo se describe en la sección 3.10. A continuación se muestran las predicciones obtenidas al resolver el modelo bajo distintas condiciones.

5.8.1 Predicciones de los perfiles de concentración de colorante en el reactor bajo distintas condiciones de operación.

Los parámetros usados para resolver el modelo a distintos valores de concentración de colorante en el influente (C_{A0}) se muestran en la Tabla 5.18; aquí, el único valor que se modifica en cada corrida al cambiar la concentración de colorante es el módulo de Thiele de segundo orden (Φ_2). El valor mostrado en la tabla corresponde a la corrida a C_{A0} de 250 mg/L, para una concentración de 100 mg/L fue igual a 0.714, para 400 mg/L fue 1.43 y para 500 mg/L fue 1.60. Esto indica que al aumentar la concentración de colorante en la entrada del reactor, la segunda etapa de la reacción disminuye en velocidad, por lo tanto ocasiona que se reduzca la eficiencia de reacción y en consecuencia, disminuye la remoción de colorante. Los resultados del cálculo del factor de efectividad se discutirán por separado.

La reducción de la remoción al aumentar la concentración del colorante se puede observar en la Figura 5.49; en ella se muestran las predicciones del perfil de concentración a lo largo del reactor (ζ), a distintas concentraciones colorante en el influente. En la Figura se observa una mayor caída de concentración en el primer tercio del reactor indicando una mayor actividad en la reacción de degradación, y posteriormente disminuye de forma asintótica a lo largo del reactor. Asimismo, se observa como éste efecto disminuye al aumentar C_{A0} .

Tabla 5.18. Parámetros utilizados en la solución del modelo a distintos valores de C_{A0} .

D_L , cm^2/min	423.45	Φ_1^2 *	1.061
u , cm/min	3.786	Φ_2^2 *	1.276
K_m , cm/min	0.984	Φ_1 **	1.030
D_{ep} , cm^2/min	2.58×10^{-5}	Φ_2 **	1.130
D_{eb} , cm^2/min	2.58×10^{-3}	β	2
k_1 , min^{-1}	3.046	α	100
k_2 , $\text{L}/\text{mg} \cdot \text{min}$	1.47×10^{-2}	Bi	34.27
a_{sb} , cm^2/cm^3	36.81	β_m	459.22
F_{op}	0.091	d_L	2.33
F_{ob}	36.404		

* Módulo de Wagner.

** Número de Thiele (en promedio 1.08).

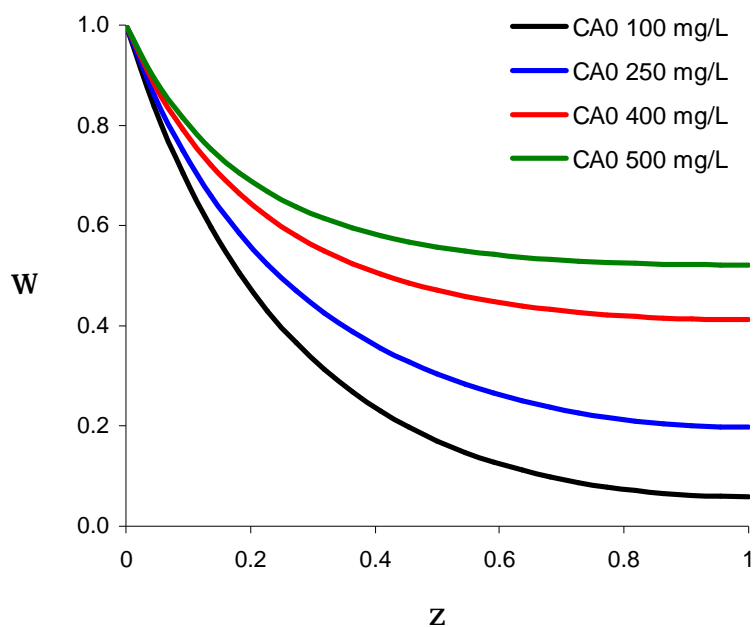


Figura 5.49. Predicción del perfil de concentración a lo largo del reactor a distintas concentraciones de entrada de colorante (C_{A0}).

La Figura 5.50 muestra el perfil de concentración en la biopartícula (carbón activado más biopelícula) para una concentración inicial de 250 mg/L; se separa con una línea la zona de CA y biopelícula. Es importante mencionar que el valor de grosor de biopelícula tomado fue de 0.03 cm. Este valor se tomó con base en la revisión bibliográfica realizada, ya que se encontró que para sistemas similares el grosor de biopelícula va de 0.01 a 0.03 cm (Wu y Hickey, 1997; Horn y Hempel, 1996; Alonso y col., 2000; Iliuta y Larachi, 2005). Algunos autores han reportado métodos para estimar este parámetro con base en un balance de biomasa, tomando la velocidad de crecimiento y desprendimiento de sólidos, así como la velocidad superficial de operación del reactor (Alonso y col., 2000), o mediante relaciones entre los volúmenes de las partículas y del biofilm (McCarty y Meyer, 2005), sin embargo son métodos muy inciertos y es complicado medir experimentalmente los parámetros. Debido a esto se tomó un valor constante de grosor de biopelícula en base a referencias.

Los perfiles observados predicen correctamente que las biopartículas cerca de la alimentación del reactor ($\zeta = 0.045$) contienen una mayor concentración de colorante que las del extremo de salida ($\zeta = 1$), las cuales se mantienen a una concentración cercana a la del efluente. Los perfiles de concentración de colorante en la biopartícula van cambiando respecto al tiempo (τ) a medida que ésta se va saturando y alcanza el equilibrio, sin embargo, en la región de la biopelícula se conserva un perfil curvo constante indicando la reacción. En el extremo de salida del reactor ($\zeta=1$) el perfil es más plano, la concentración se vuelve uniforme dentro de la biopartícula debido a que en esta zona la concentración de colorante es menor, y por lo tanto, es menos lo que reacciona.

El TR_m en el reactor no influyó de forma importante en la remoción de colorante de acuerdo a los resultados predichos por el modelo. En la Figura 5.51 se muestra el perfil de concentración a lo largo del reactor bajo distintas condiciones de TR_m , fijando la concentración de colorante en el influente en 250 mg/L; los parámetros ajustados para estas corridas se muestran en la Tabla 5.19. En la Figura se observa una ligera reducción de la concentración a lo largo del reactor al aumentar el TR_m . Sin embargo, el perfil de concentración en la biopartícula es afectado de distinta forma por el TR_m ; En las Figuras 5.52 y 5.53 (que presentan los perfiles en la biopartícula) se observa que al aumentar el TR_m la biopartícula se satura más rápido; esto se

debe a que el tiempo de contacto para la adsorción y reacción se incrementa y la transferencia de masa entre la fase líquida y la biopartícula se mejora.

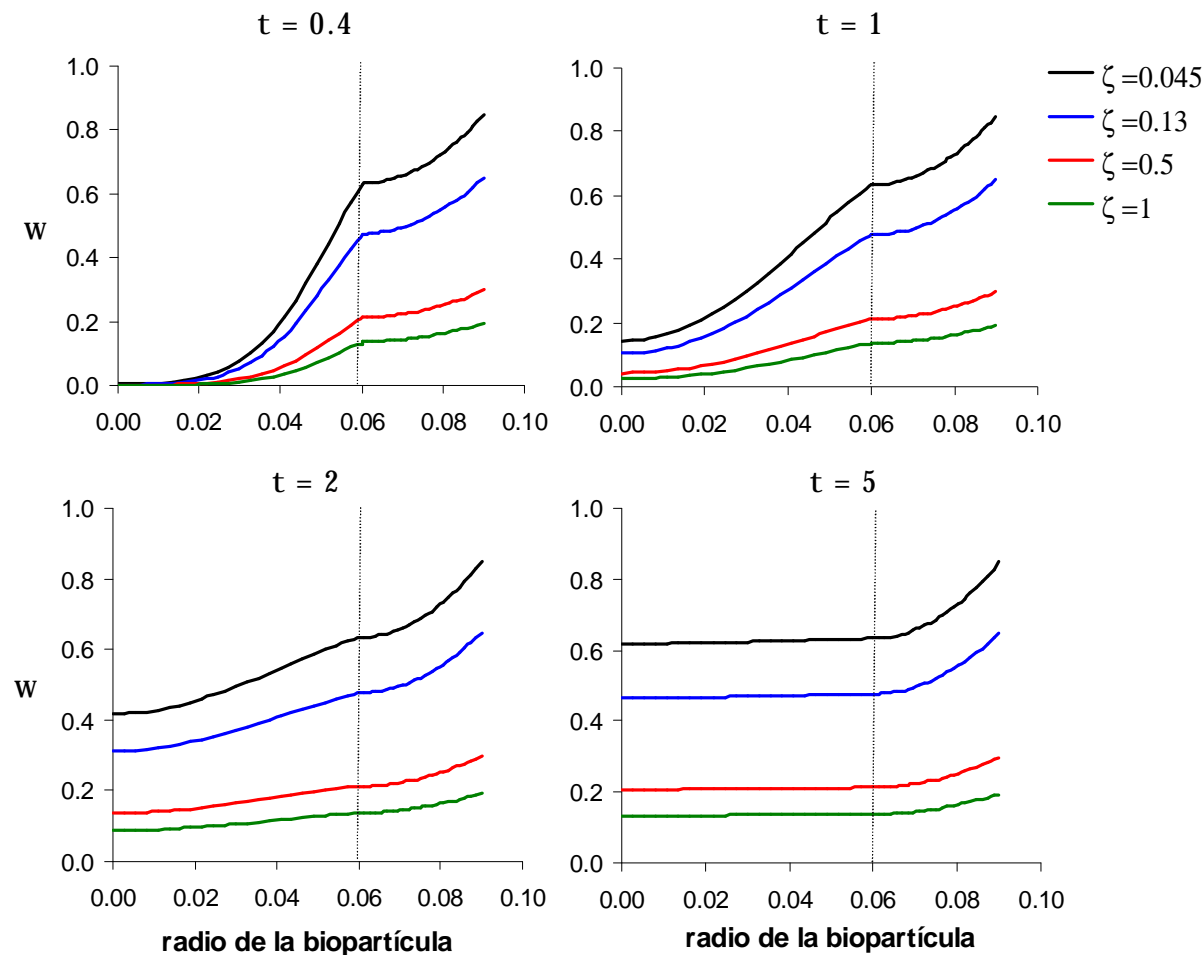


Figura 5.50. Perfiles de concentración en la biopartícula a diferente τ (tiempo adimensional) y ζ (longitud adimensional) en el lecho. Radio en cm.

El TR_m afecta entonces solamente a la velocidad de transferencia de masa en el reactor pero no a la velocidad de degradación, por lo tanto, no tiene una influencia notoria en el perfil de concentración a lo largo del reactor y consecuentemente en la eficiencia de remoción.

Analizando los perfiles expresados en las Figuras 5.49 a la 5.53, el principal factor que afecta la eficiencia de remoción es la concentración de colorante en el influente. Las predicciones coinciden con los resultados obtenidos mediante el diseño de experimentos para la operación del reactor en continuo (ver sección 5.4.2) en donde se concluyó que el factor con mayor

influencia en el porcentaje de remoción de color era la concentración de entrada de colorante y no el caudal de operación; en cambio para la remoción de DQO si fue el caudal de operación o tiempo de residencia en el reactor. Esto demuestra que el reactor predice correctamente el comportamiento del reactor.

Tabla 5.19. Parámetros usados en la solución del modelo a distintos TR_m .

TR_m , min	226.195	81.429	75.398	67.859	54.287
Q , cm^3/min	6.000	16.67	18.00	20.00	25.00
u , cm/min	1.117	3.102	3.351	3.723	4.654
K_m , cm/min	0.695	0.913	0.939	0.978	1.083
d_L	7.899	2.843	2.633	2.370	1.896
β_m	1099.8	519.7	495.1	464.4	411.5
F_{op}	0.308	0.111	0.103	0.093	0.074
F_{ob}	123.4	44.42	41.13	37.02	29.62
Bi	24.21	31.78	32.70	34.07	37.75

Nota: El resto de los parámetros permanecen igual a los mostrados en la Tabla 5.16.

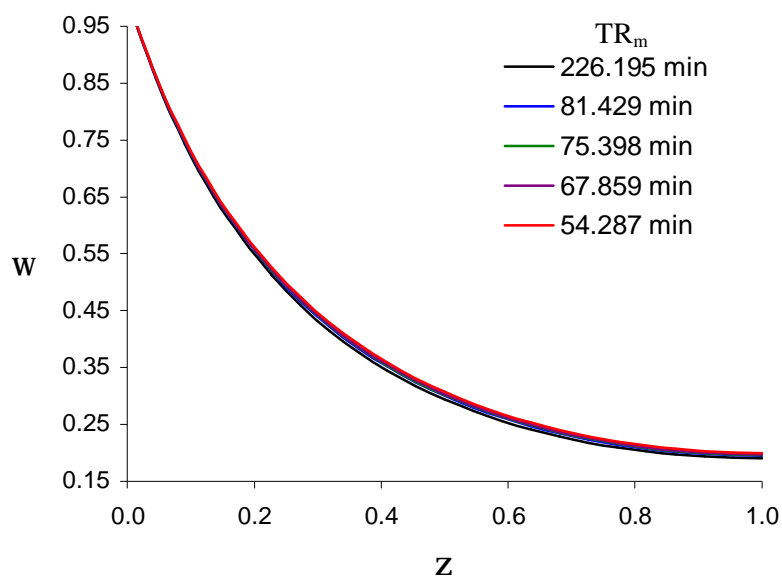


Figura 5.51. Predicción del perfil de concentración a lo largo del reactor a distintos TR_m .

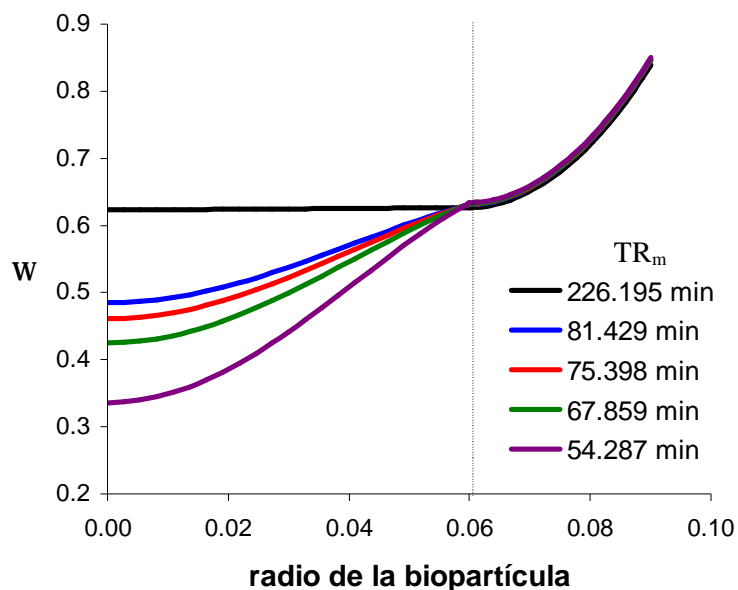


Figura 5.52. Predicción del perfil de concentración en la biopartícula a distintos TR_m , $\tau = 2$ y $\zeta = 0.045$ (cerca del influente) en el lecho. Radio en cm.

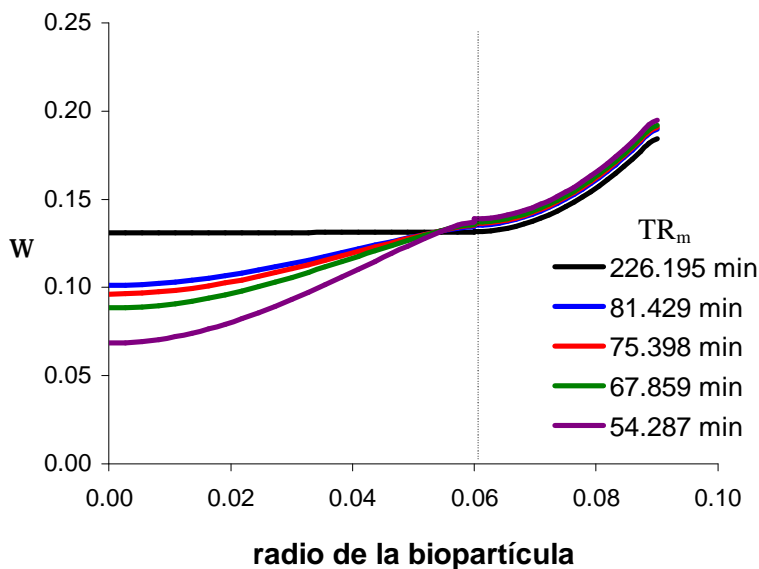


Figura 5.53. Predicción del perfil de concentración en la biopartícula a distintos TR_m , $\tau = 2$ y $\zeta = 1$ (a la salida) en el lecho. Radio en cm.

Resultados similares a los obtenidos fueron encontrados por otros autores. Mammarella y Rubiolo (2006) pudieron predecir los perfiles de concentración para la hidrólisis de lactosa en un reactor de lecho empacado con enzima inmovilizada bajo distintas condiciones de operación, y obtuvieron también un perfil asintótico para la conversión de lactosa a lo largo de

la altura del reactor; ellos lograron una mayor conversión al menor caudal de trabajo (100 mL/h), en contraste con los resultados presentados en donde el caudal de trabajo no presento gran influencia. Spigno y col (2004) presentaron un modelo matemático para la degradación de fenol en un reactor tipo biofiltro y obtuvieron el perfil de concentración de fenol a lo largo del reactor a dos concentraciones de entrada distintas; ellos encontraron el mismo perfil para ambas condiciones desplazado por un gradiente de concentración, mayor reducción a la menor concentración. Sin embargo, estos autores no incluyeron en su modelo la dinámica del compuesto a reducir dentro de la biopartícula.

Leitão y Rodrigues (1996) presentaron la influencia del grosor de la biopelícula en la remoción de un sustrato cuando el material de soporte es adsorbente y cuando no lo es, y obtuvieron el perfil de concentración dentro la biopartícula pero en ausencia de reacción; los perfiles mostraron la saturación de la biopartícula al incrementarse el tiempo de operación, y la concentración aumentó al engrosarse la biopelícula. Leitão y Rodrigues (1998) propusieron un modelo intrapartícula para biopelículas sobre un material de soporte incluyendo el flujo convectivo dentro de la biopartícula; con base en sus resultados, ellos concluyen que este tipo de biorreactores deben de ser operados bajo condiciones tales que permitan que el movimiento del líquido ocurra en los espacios vacíos de la biopelícula con el fin de mejorar la transferencia de masa y por lo tanto la eficiencia del proceso, lo que concuerda con los resultados presentados en la presente investigación donde se comprobó que mayores tiempos de residencia en el reactor benefician la transferencia de masa.

En las biopelículas, la hidrodinámica y la cinética del sistema están relacionadas con el hecho de que la mayoría de las reacciones son limitadas por la difusión, por lo tanto, la forma de los perfiles de concentración es determinada por la difusividad y la convección (Lewandowski y col, 1994). Comúnmente se considera que la biopelícula es una fase continua pero no lo es, las biopelículas están formadas por aglomeraciones, espacios vacíos y canales, por lo tanto, la convección en el sistema es importante y en consecuencia los coeficientes de difusión medidos son siempre aproximaciones. Esto se puede ver reflejado en las Figuras 5.52 y 5.53 por la forma que el TR_m afecta a la transferencia de masa en el reactor y por lo tanto al perfil de concentración dentro la biopartícula.

En el reactor, la concentración de sustrato se reduce al incrementarse la posición axial debido al consumo por biomasa; este consumo de biomasa se incrementa con el tiempo al aumentar la cantidad de biomasa en el reactor. En las primeras etapas de operación del reactor la biomasa se distribuye homogéneamente a lo largo de la columna, pero con el paso del tiempo y debido a que una mayor cantidad de sustrato está disponible en las zonas cercanas a la alimentación del reactor (parte baja), la velocidad de crecimiento y la concentración de biomasa es mayor en esta zona, y por lo tanto, también las primeras etapas de reducción del colorante y la mayor degradación, lo que explica una mayor pendiente en los perfiles de concentración a la entrada del reactor (ver Figuras 5.49 y 5.51).

Benthack y col. (2001) obtuvieron el perfil de concentración de sustrato respecto al tiempo de operación para un reactor de lecho fijo y determinaron que un mayor caudal de trabajo (menor tiempo de residencia) produce un perfil menos empinado a lo largo del reactor y una mayor concentración de sustrato a la salida. Ellos concluyen también que el tiempo de operación (tiempo al cual es necesario aplicar un retrolavado al reactor para incrementar la eficiencia), depende de la velocidad de crecimiento de biomasa al fondo del reactor y por lo tanto es casi independiente del caudal de trabajo, como también se observó en este trabajo.

El modelo matemático planteado para describir la degradación del colorante en el reactor anaerobio de flujo ascendente predice bien los perfiles de concentración dentro de éste. En comparación a otros modelos planteados para sistemas análogos, tiene la ventaja de predecir tanto el perfil de concentración a lo largo del reactor como en el interior de la biopartícula e incluir la reacción de reducción del colorante. Además, el modelo es capaz de describir como afectan los distintos parámetros de operación en el desempeño del reactor, como concentración de colorante y tiempo de residencia; de la misma manera se puede estudiar el efecto de la altura de lecho, parámetros cinéticos, entre otros, sin afectar el reactor experimental o se podría estudiar el efecto de los parámetros en reactores reales.

5.8.2 Factor de efectividad.

Se calculó el factor de efectividad (η) para concentraciones de colorante de entrada al reactor de 100 a 500 mg/L y para tiempos de residencia de 54.3 a 226.2 min como se hizo en la sección anterior, utilizando la ecuación 4.18. Cada cálculo se llevó a cabo tomando los valores de la concentración adimensional en la biopelícula y en líquido estimadas por el modelo, resolviendo para valores de $\tau = 2$.

Se encontró que la velocidad de reacción promedio y en la superficie, y en consecuencia el factor de efectividad, cambian respecto a la posición (altura) del reactor y depende principalmente de la concentración de colorante. Los resultados a distintas concentraciones se muestran en la Tabla 5.20 y a distintos TR_m en la Tabla 5.21.

Tabla 5.20. Valores del Factor de efectividad a distintas concentraciones de colorante.

C_{A0} , mg/l	z	w_L	$w_b _{x=1}$	$R_A _{x=1}$	$\overline{R_A}$	h
100	0.0455	0.8382	0.8244	31.6271	23.8782	0.7550
	0.1364	0.5962	0.5862	22.5320	17.2755	0.7667
	0.5000	0.1705	0.1675	6.4614	5.0965	0.7888
	1.0000	0.0593	0.0578	2.2318	1.7972	0.8053
					Promedio	0.7789
250	0.0455	0.8612	0.8482	32.2433	22.3889	0.6944
	0.1364	0.6593	0.6490	24.7535	17.7281	0.7162
	0.5000	0.3038	0.2988	11.4687	8.6993	0.7585
	1.0000	0.1977	0.1922	7.3753	5.7812	0.7839
					Promedio	0.7382
400	0.0455	0.8828	0.8705	32.8209	20.9943	0.6397
	0.1364	0.7207	0.7102	26.8769	17.8430	0.6639
	0.5000	0.4708	0.4635	17.6518	12.4575	0.7057
	1.0000	0.4123	0.4012	15.1619	11.0840	0.7310
					Promedio	0.6851
500	0.0455	0.8942	0.8823	33.1018	18.3187	0.5534
	0.1364	0.7529	0.7424	27.9572	14.7441	0.5274
	0.5000	0.5572	0.5490	20.7897	8.7838	0.4225
	1.0000	0.5211	0.5077	18.9753	7.2410	0.3816
					Promedio	0.4712

Tabla 5.21. Valores del Factor de efectividad a distintos TR_m . $C_{A0}=250$ mg/L.

TR_m , min	z	w_L	$w_b \Big _{x=1}$	$R_A \Big _{x=1}$	$\overline{R_A}$	h
226.195	0.0455	0.8572	0.8390	107.4324	74.7756	0.6960
	0.1364	0.6508	0.6365	81.8970	58.8457	0.7185
	0.5000	0.2936	0.2868	37.2383	28.3266	0.7607
	1.0000	0.1909	0.1843	23.9337	18.7967	0.7854
					Promedio	0.7402
81.429	0.0455	0.8599	0.8459	39.1935	27.2297	0.6948
	0.1364	0.6566	0.6455	30.0168	21.5163	0.7168
	0.5000	0.3005	0.2951	13.8205	10.4918	0.7591
	1.0000	0.1954	0.1897	8.8786	6.9636	0.7843
					Promedio	0.7388
75.398	0.0455	0.8606	0.8469	36.3521	25.2495	0.6946
	0.1364	0.6579	0.6471	27.8745	19.9729	0.7165
	0.5000	0.3021	0.2969	12.8735	9.7693	0.7589
	1.0000	0.1966	0.1909	8.2768	6.4899	0.7841
					Promedio	0.7385
67.859	0.0455	0.8611	0.8480	32.7804	22.7622	0.6944
	0.1364	0.6591	0.6487	25.1616	18.0212	0.7162
	0.5000	0.3036	0.2985	11.6521	8.8388	0.7586
	1.0000	0.1975	0.1920	7.4926	5.8734	0.7839
					Promedio	0.7383
54.287	0.0455	0.8625	0.8506	26.3450	18.2815	0.6939
	0.1364	0.6621	0.6526	20.2734	14.5050	0.7155
	0.5000	0.3071	0.3025	9.4520	7.1630	0.7578
	1.0000	0.2000	0.1948	6.0808	4.7634	0.7834
					Promedio	0.7376

El cambio de la velocidad de reacción respecto a la altura del reactor es entendible ya que se tiene una mayor cantidad de biomasa viable a la entrada del reactor, la concentración de colorante y nutrientes (dextrosa y extracto de levadura) siempre es mayor, por lo que existe mayor actividad siempre, y es en esta sección donde ocurre la mayor degradación, como se explica en la Figura 5.49.

El factor de efectividad calculado disminuyó de 0.7789 a 0.4712 al aumentar la concentración de colorante de 100 a 500 mg/L, comprobando que al aumentar la concentración de colorante,

la reacción es menos eficiente, o más bien, que la difusión del colorante a través de la biopelícula tiene una mayor influencia en la velocidad de reacción, lo que se refleja en una menor eficiencia de remoción de colorante.

Por el contrario, los cambios en el tiempo de residencia en el reactor manteniendo constante la concentración de colorante a la entrada, no tuvieron influencia en el factor de efectividad, variando de 0.7402 a 0.7376 al disminuir el TR_m de 226.195 a 54.287 min. Estos valores indican que se tiene un efecto moderado de la difusión sobre la velocidad de reacción.

5.8.3 *Análisis de discretización.*

Se realizó un análisis de los puntos de discretización en diferencias finitas para resolver el modelo con el fin de verificar si cambiaba la solución obtenida al variar el número de nodos y de esta manera comprobar que los resultados presentados anteriormente se obtuvieron bajo las condiciones de cálculo correctas y examinar la exactitud del modelo. Para esto se llevaron a cabo corridas utilizando 11, 21 y 31 nodos de discretización en dirección de ζ que es la longitud adimensional del reactor (NX) y en dirección de ξ , el radio adimensional de la biopartícula (NY). Para obtener los perfiles correspondientes a estas corridas se utilizaron los parámetros mostrados en la Tabla 5.18 utilizando como concentración inicial de colorante 250 mg/L (entrada al reactor).

En la Figura 5.54 se muestra el perfil de concentración obtenido a lo largo del reactor con los distintos puntos de discretización, los puntos obtenidos se encuentran sobre una misma línea; en la Figura 5.55 se hace un acortamiento de las escalas de la gráfica para observar el acercamiento de los puntos.

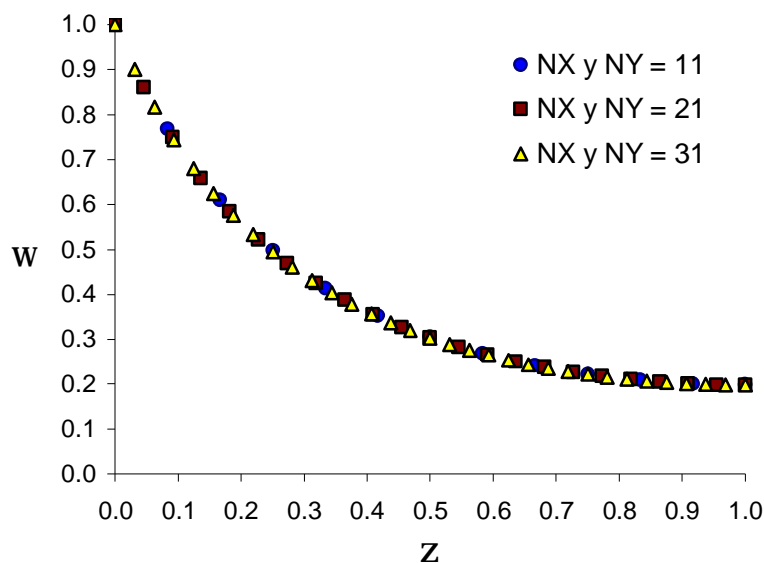


Figura 5.54. Predicción del perfil de concentración a lo largo del reactor utilizando distintos puntos de discretización.

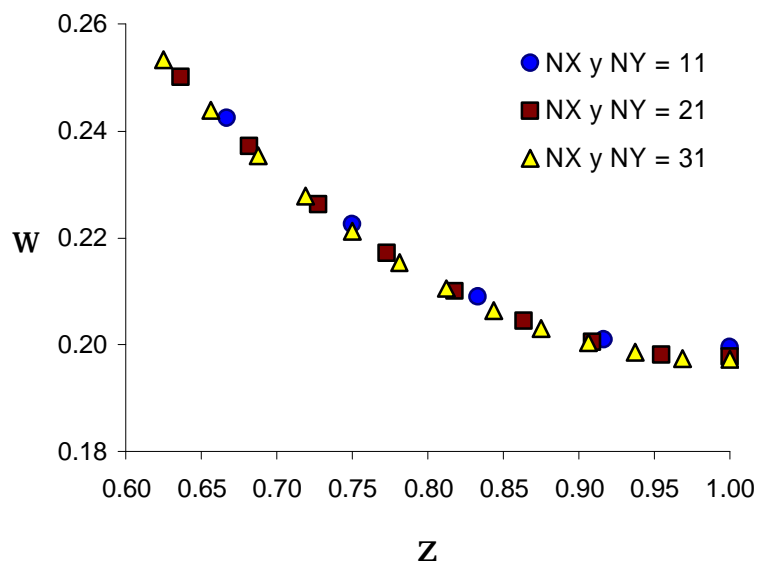


Figura 5.55. Predicción del perfil de concentración a lo largo del reactor utilizando distintos puntos de discretización. Reducción de la escala.

Los perfiles observados en las figuras anteriores indican que se llega al mismo resultado al variar los puntos de discretización, la diferencia radica el tiempo de computo para obtener la

solución del modelo y el error de truncamiento que se alcanza, a mayor número de nodos, mayor tiempo de cómputo y menor error de truncamiento alcanzado, por lo tanto mayor exactitud en el resultado, esto se observa en la Tabla 5.22. Las Figuras 5.56 y 5.57 muestran los perfiles obtenidos para la biopartícula utilizando 11 y 31 nodos de discretización respectivamente.

Analizando los perfiles mostrados en las Figuras 5.56 y 5.57 y comparando con los mostrados en la Figura 5.50, se concluye que el cambio en los puntos de discretización no ocasiona variaciones en los perfiles en la biopartícula.

Tabla 5.22. Efecto del tiempo de cómputo y error de truncamiento al variar el número de nodos.

No.de Nodos	Tiempo adimensional t	Tiempo de cómputo min	Error de truncamiento
11	2	0.8285	1.665×10^{-02}
	5	3.0083	1.225×10^{-03}
21	2	17.507	1.682×10^{-02}
	5	47.064	1.196×10^{-03}
31	2	89.945	1.689×10^{-02}
	5	187.44	1.201×10^{-03}

Al realizar corridas en el programa a tiempos grandes ($\tau = 100$), se alcanzó la estabilidad a un tiempo adimensional $\tau = 40$, al utilizar 11 y 21 nodos de discretización; para 31 nodos se alcanzo la estabilidad a un $\tau = 20$ en un tiempo mayor, de 17.028 h. Los resultados en la estabilidad con 11, 21 y 31 nodos se resumen en la Tabla 5.23. El tiempo de cómputo se multiplico 44 veces al aumentar el número de nodos de 11 a 21 y el error de truncamiento se redujo en 2 órdenes de magnitud.

En conclusión, a pesar de que se modifique el número de nodos, se llega al mismo tiempo de estabilidad del proceso, mismos resultados y se confirma que el cambio en la discretización del modelo afecta solamente al tiempo de cálculo y error alcanzado, lo que indica que el modelo esta bien planteado y es estable. Además, se comprueba que los resultados presentados

anteriormente en los perfiles de concentración fueron calculados de una forma confiable y con errores muy bajos.

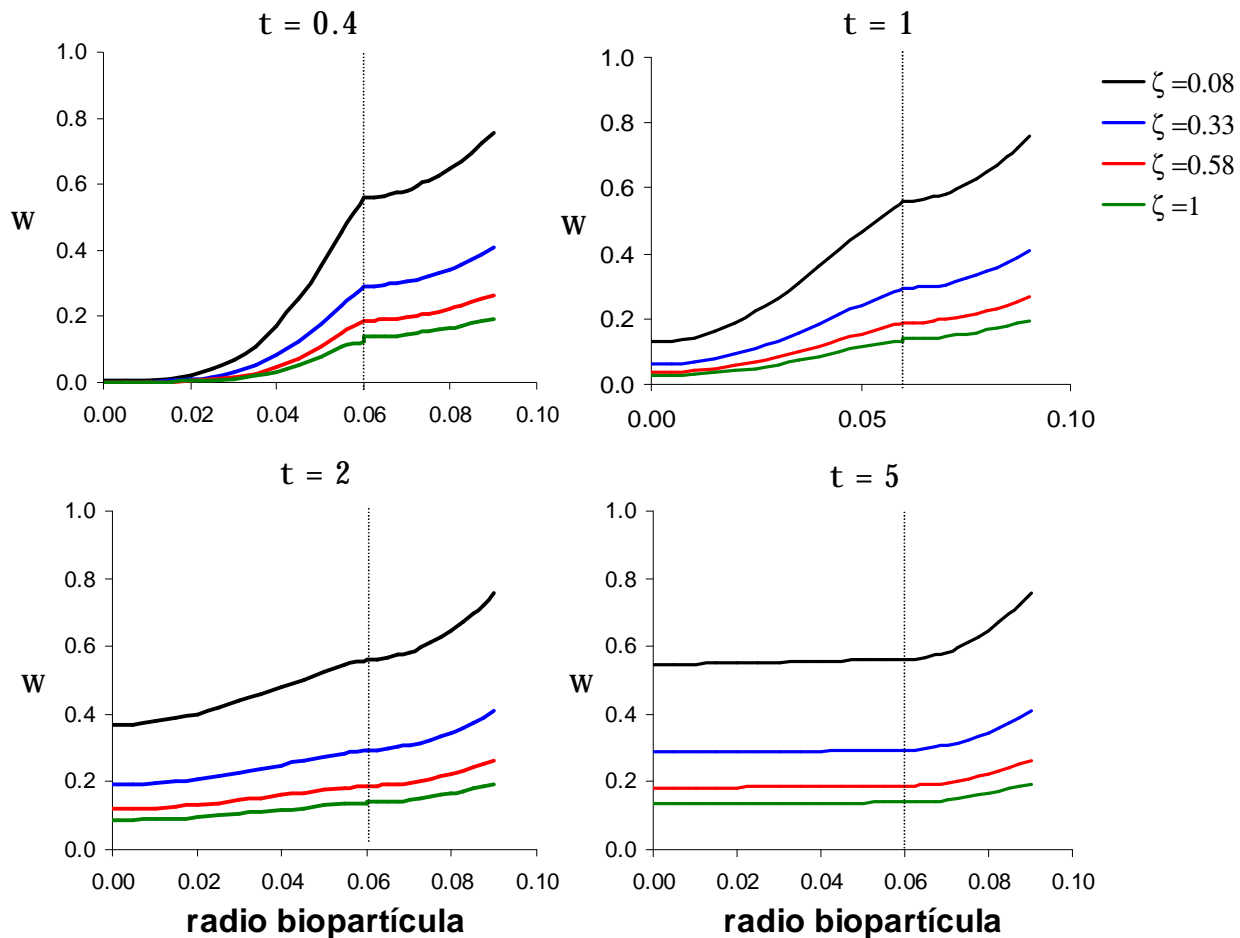


Figura 5.56. Perfiles de concentración en la biopartícula a diferente τ (tiempo adimensional) y ζ (longitud adimensional) en el lecho, utilizando 11 nodos de discretización.

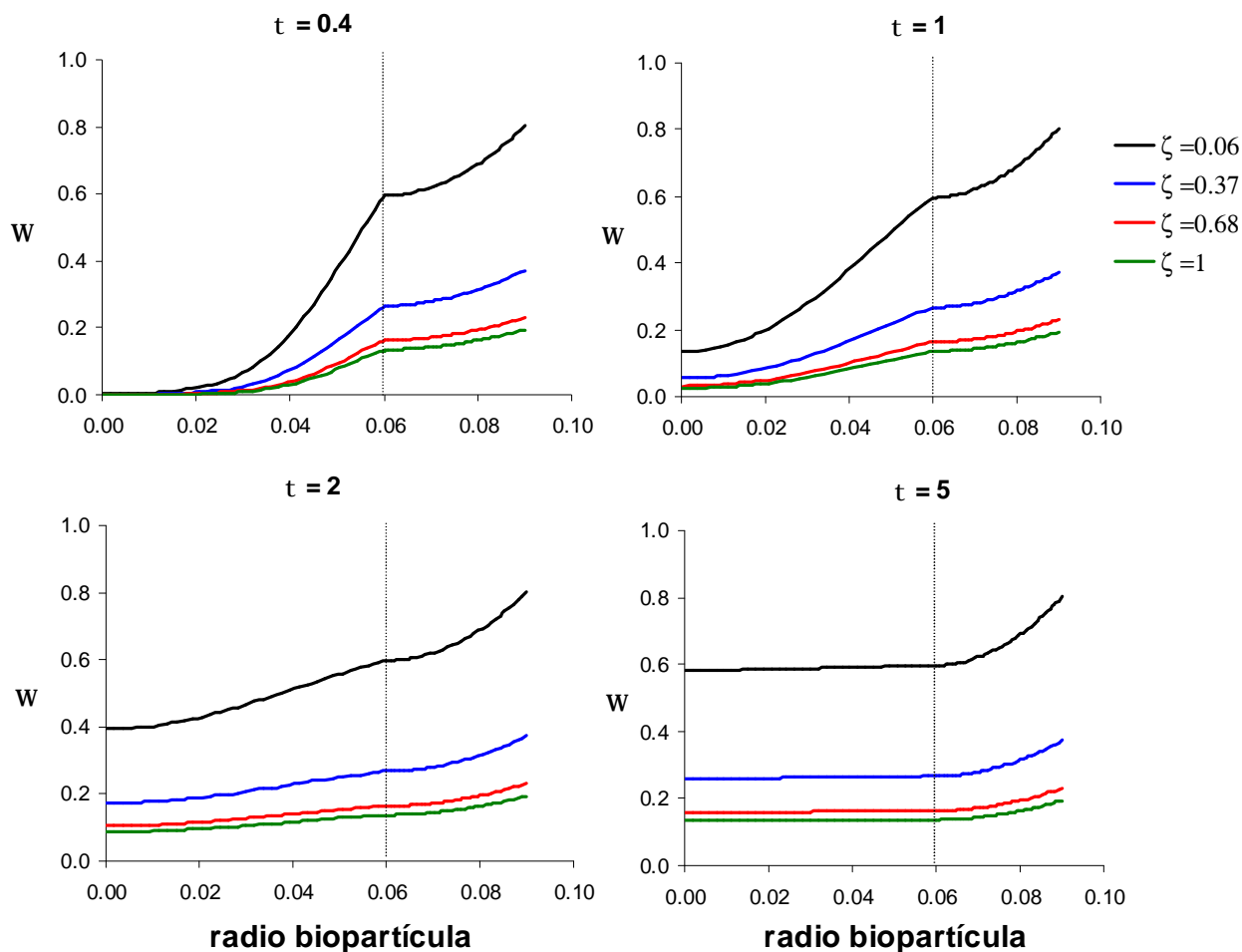


Figura 5.57. Perfiles de concentración en la biopartícula a diferente τ (tiempo adimensional) y ζ (longitud adimensional) en el lecho, utilizando 31 nodos de discretización.

Tabla 5.23. Efecto del número de nodos en los valores al llegar a la estabilidad.

No. Nodos	t	Tiempo de Cómputo min	Error de truncamiento	W_L	W_p	W_b
11	40	27.219	4.866×10^{-5}	0.1996	0.1394	0.1929
21	40	1202.1	9.846×10^{-7}	0.1977	0.1373	0.1923
31	20	1021.7	2.146×10^{-7}	0.1973	0.1368	0.1924

CONCLUSIONES

- Û Mediante el proceso anaerobio de flujo ascendente propuesto, se logró degradar el colorante rojo Lanazol CE o rojo reactivo 272 eficientemente, obteniendo hasta 99% de remoción.
- Û Los resultados de adsorción y la biomasa formada como biopelícula permitieron demostrar el fenómeno fisicoquímico y biológico que ocurre en la degradación, y declarar que el proceso es abiótico-biótico.
- Û Los resultados del análisis estadístico del diseño de experimentos en matraz demostraron que el carbón activado y la cantidad de inóculo utilizado (biomasa), son los factores que influyeron más en la degradación del colorante. En estos experimentos se logró degradar el colorante en concentraciones de 100 a 1000 mg/L.
- Û El carbón activado provee de una superficie adecuada para formar una biopelícula de microorganismos, pero se comprobó que además de esta función, participa en la reducción del colorante como mediador redox acelerando la reacción de degradación, lo que sucede gracias a su contenido de sitios ácidos (2.66 meq/g).
- Û Se demostró que el uso de Tetrahydroquinona acelera la reacción de degradación debido a su efecto de mediador redox, pero al utilizar carbón activado en el proceso, la THQ no es importante ya que el mismo efecto se consigue con el carbón, y éste es más benéfico al proceso y más económico. Por lo tanto, se recomienda utilizar carbón activado en procesos de degradación de colorantes en sustitución de quinonas usadas frecuentemente como catalizadores de la reducción.
- Û El pH del agua es un factor importante en la biodegradación del colorante y se demostró que se logra una mayor eficiencia a pH de 5.
- Û Se comprobó que la degradación del colorante es más rápida bajo las condiciones utilizadas: el método de adaptación del consorcio de microorganismos, el uso de carbón activado, dextrosa y extracto de levadura.

- Û Al operar el reactor en continuo se demostró que se puede degradar el colorante rojo reactivo más eficientemente y a mayores caudales que los reportados por otros autores para otros colorantes azoicos. La eficiencia de remoción alcanzada fue de 85 a 99% de color y de 10 a 56% de DQO, en condiciones de concentración de colorante rojo reactivo 272 entre 100 y 500 mg/L, con cargas orgánicas hasta de 44.3 kg/m³·d y manejando tiempos de residencia teóricos de 2 a 6 h.
- Û El análisis de varianza para la operación en continuo del reactor señaló que los factores que afectan la remoción de color son la concentración de colorante y dextrosa utilizada como sustrato, y para la remoción de DQO, el caudal de operación; por lo tanto, a menor caudal de operación (o mayor tiempo de residencia) se obtiene mayor reducción de DQO y en consiguiente un mayor grado de mineralización del colorante.
- Û La reducción del colorante sigue un modelo cinético con cambio en el orden de reacción, ya que el orden de reacción del colorante cambia respecto a su concentración, de primer a segundo orden. Además, al avanzar la reacción, la caída de concentración respecto al tiempo mostró un cambio marcado en el orden de reacción separando la reducción del colorante en dos etapas.
- Û Las velocidades específicas de reacción k_1 y k_2 se incrementaron con el uso de dextrosa como sustrato primario para la reducción anaerobia, y ambas disminuyeron cuando la concentración de colorante se incrementó en el agua a tratar. Esto demostró que la velocidad de reacción se reduce gradualmente al aumentar el colorante en solución.
- Û La constante k_2 es al menos tres órdenes de magnitud menor que k_1 , por lo tanto, la etapa de segundo orden en la reducción de colorante es la etapa controlante de la reacción.
- Û La remoción de colorante en general se incrementó con el uso de dextrosa como sustrato, ya que actúa como donador de equivalentes reductores (electrones) en la reducción del enlace azo, además, a través de su digestión por parte de los microorganismos anaerobios, se generan grupos y radicales que son utilizados en la degradación y mineralización parcial del colorante.
- Û Los principales productos de la degradación de colorante encontrados en el efluente del reactor fueron ácidos carboxílicos, amidas y alcoholes. Sin embargo, altas concentraciones

de colorante y tiempos de residencia no suficientes en el reactor dan lugar a una mayor cantidad de compuestos aromáticos en el efluente como fenoles y naftalenos, que pueden ser tóxicos.

- Ü A pesar de los numerosos compuestos aromáticos encontrados, no se identificaron aminas aromáticas en ninguna de las muestras analizadas, lo que demuestra que el proceso es eficiente y seguro ya que se logra degradar el colorante a un mayor grado que la simple reducción de la molécula, lo que brinda una ventaja más al proceso.
- Ü Con base en los compuestos de degradación identificados se dedujo que el mecanismo de mineralización parcial del colorante involucra reacciones enzimáticas específicas mediante radicales, que consisten en la transferencia de electrones (reacciones oxido-reducción), grupos hidroxilo y carbonilo, además de la adición de moléculas de fumarato o succinato.
- Ü El análisis de distribución de tiempos de residencia definió al reactor como de flujo pistón con dispersión axial; la forma de los picos de distribución de tiempos indicó que existe transferencia de masa entre el flujo dinámico y zonas estáticas en el reactor. El aumento del caudal de trabajo disminuye las canalizaciones ya que beneficia el flujo de biogás atrapado; esto se refleja en picos más definidos y delgados.
- Ü El modelo matemático propuesto para la zona de lecho fijo del biorreactor representó los perfiles de concentración de colorante a lo largo del reactor y dentro de la biopartícula perfectamente utilizando la cinética propuesta con cambio de orden. Los perfiles obtenidos al variar la concentración de colorante a la entrada del reactor reflejaron la disminución de la eficiencia de remoción al aumentar la concentración. Por el contrario, el tiempo de residencia en el reactor no afectó los perfiles en el reactor.
- Ü Los perfiles de concentración dentro de la biopartícula mostraron el punto de saturación de ésta y reflejaron la zona de reacción en la biopelícula; estos perfiles fueron distintos dependiendo de la zona de reacción a lo largo del reactor, confirmando la definición como flujo pistón del reactor.
- Ü El modelo matemático permitió predecir que la velocidad de saturación de las biopartículas cambia respecto al tiempo de residencia; así, a tiempos grandes la transferencia de masa es más eficiente y las biopartículas se saturan más rápido, sin afectar la reacción.

- Ü Los resultados obtenidos en el cálculo del Factor de efectividad mostraron que éste al igual que la velocidad de reacción, cambian respecto a la posición en el reactor, y se comprobó que la velocidad de reacción es más dependiente de la difusión al aumentar la concentración de colorante.
- Ü El análisis de discretización aplicado al modelo reflejó que está bien especificado y se resolvió de forma adecuada, ya que al aumentar el número de nodos no cambió el resultado más que en precisión, sin embargo se incrementa muchísimo el tiempo de cálculo.
- Ü Con base en todos los resultados obtenidos con la reducción del colorante rojo reactivo 272, se afirma que el proceso propuesto para degradar colorantes azo es factible, eficiente y es posible escalarlo a problemas reales. Las ventajas principales de éste son que se tienen buenas eficiencias aún a con caudales altos, no produce aminas aromáticas, y puede controlarse la cantidad de aromáticos en la salida manteniendo valores de remoción de DQO arriba del 50%. Sin embargo, es necesario realizar lavados de sólidos en el reactor (aumentando el caudal) para evitar que la acumulación de estos disminuya la eficiencia, y resembrados, en periodos de 6 meses al menos.

RECOMENDACIONES

Al principio del proyecto se diseñó un reactor para desarrollar el mismo, pero no fue posible llevar a cabo su fabricación y el proyecto se desarrollo con el material y equipo con el que se cuenta en el Instituto, y el reactor con el se trabajó no contaba con puertos de muestreo suficientes. Es importante trabajar este tipo de reactores de flujo ascendente y lecho fijo con puertos de muestreo a distintas alturas del reactor y de preferencia con la interfase lecho-clarificador señalada para que pueda tomarse muestra en ese punto también; con el fin de que pueda seguirse con mayor precisión la reducción y mecanismo de degradación del colorante, y sea más fácil verificar el error obtenido en las predicciones del modelo matemático y el ajuste de parámetros.

Debido a que la degradación del colorante se da mediante reacciones oxido-reducción, sería conveniente contar con electrodos redox en cada zona del reactor para medir el potencial redox del medio y así monitorear la reacción.

En cuanto a la cinética de reducción del colorante, sería interesante analizarla a distintas condiciones de temperatura y pH, y hacer un análisis más completo acerca de como cambia esta cinética en relación a la edad de la biomasa adaptada, ya que se observó en las pruebas realizadas que a mayores tiempos de adaptación de lodos, las constantes cinéticas obtenidas aumentaban, a pesar de que se conservaban las mismas condiciones.

Para la obtención del mecanismo de degradación sería importante realizar análisis mediante resonancia magnética nuclear y buscar otras técnicas de tal manera que se obtengan rutas más detalladas y exactas.

Respecto al modelo matemático propuesto, se aplica solamente para la parte del lecho fijo; para completar todo el proceso podría incluirse un balance más incluyendo el término de dispersión y convección para el clarificador. Otro punto interesante a incluir en el modelo matemático es la dinámica de biomasa. Para esto, debe incluirse en el modelo matemático un balance para la concentración de biomasa respecto al tiempo en el reactor, y que incluya la

cinética de crecimiento y decaimiento de los microorganismos, y del transporte de los sólidos arrastrados.

En el planteamiento del modelo es necesario verificar las condiciones de frontera ya que éstas al ser de tipo Danckwerts son aproximaciones, por lo que sería interesante realizar un estudio más completo a partir de balances macroscópicos para obtener condiciones de frontera más adecuadas. Asimismo, es importante resolver el modelo para obtener la curva de rompimiento del reactor. Queda pendiente realizar un ajuste de parámetros por métodos matemáticos y un análisis de la influencia de cada uno en las predicciones del modelo.

Se sugiere también para investigaciones futuras calcular la permeabilidad del medio en el lecho fijo, para analizar más a fondo el transporte de masa del colorante en las biopartículas.

Por último, se recomienda realizar una caracterización exhaustiva y un análisis bio-molecular del consorcio microbiano adaptado para la reducción del colorante rojo (u otros colorantes que se analicen), de tal manera de que se conozca el género e incluso identificar las cepas de los microorganismos involucrados en la degradación, con el fin de que sea posible utilizar los microorganismos en posteriores investigaciones y para el escalamiento de estos procesos.

NOMENCLATURA

a	Parámetro de Gompertz, incremento en la concentración de biomasa a $t \rightarrow \infty$.
a_S	Área superficial del sólido poroso (carbón activado), m^2/kg
a_{sb}	Área específica de las partículas, cm^2/cm^3
C, C_A	Concentración de colorante o trazador, mg/L
C_0, C_{A0}	Concentración inicial de colorante o trazador, mg/L
C_m	Concentración media, mg/L
C_B	Concentración de biomasa, mg/L de sólidos, peso seco
C_{B0}	Concentración inicial de biomasa, mg/L de sólidos, peso seco
C_e	Concentración en el equilibrio, mg/L
CR	Carga removida, $mg/L \cdot h$
d	Número de dispersión
D	Coefficiente de dispersión axial, cm^2/s
D_e	Coefficiente de difusividad efectiva, cm^2/s
Dex	Dextrosa
DQO	Demanda química de oxígeno, mg/L
K	Constante de Langmuir, L/mg
K_m	Coefficiente de transferencia de masa, cm/s
k	Constante de Freundlich
k_B	Velocidad de crecimiento específica, h^{-1}
k_1	Velocidad específica de reacción de 1er orden, h^{-1}
k_2	velocidad específica de reacción de 2do orden, $L/mg \cdot h$
L	Longitud, cm
M	Masa de carbón activado, g
MDI	Índice de dispersión de Morrill
n	Número de muestras
$1/n$	Intensidad de adsorción en el modelo de Freundlich
q	Cantidad de masa adsorbida, mg/g
q_m	Máxima masa adsorbida como parámetro de Langmuir, mg/g
Q	Caudal de trabajo
r	Radio promedio de poro (carbón activado), m
r_A	Velocidad de reacción, $mg/L \cdot h$
R_B	Radio de la biopartícula, cm
R_C	Radio de la partícula de carbón, cm

R_i	Radio interno del reactor, cm
S	Área transversal al flujo, cm^2
SSV	Sólidos suspendidos volátiles, mg/L
TRH	Tiempo de retención hidráulico
t	Tiempo
t_C	Tiempo requerido para alcanzar la máxima velocidad de crecimiento, h
t_m, TR_m	Tiempo de residencia medio
u	Velocidad superficial
V	Volumen, L
V_p	Volumen de poro(carbón activado), m^3/kg
ρ	Densidad, g/cm^3
μ	Viscosidad del agua, cp
ε	porosidad
δ	Espesor de la biopelícula
ζ	Longitud normalizada
ξ	Radio de la partícula normalizado
ω	Concentración normalizada
τ	Tiempo adimensional
Fo	Número de Fourier
Bi	Número de Biot
Φ^2	Modulo de Thiele, 1 para el término de 1er orden, 2 el de 2do orden
β_m	Parámetro adimensional
α	Parámetro adimensional
β	Parámetro adimensional
Subíndices	
b	Biopelícula
C	Clarificador
ca	Carbón activado
f	Final
i	Concentración o volumen de la muestra i
L	Lecho fijo
p	Partícula de carbón activado
s	Salida
sa	Sitios activos
0	Inicial

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abd El-Rahim, W. M., Moawad, H., Khalafallah, M. 2003. Microflora involved in textile dye waste removal. *J. Basic Microbiol.*, 43(3), 167–174.
- Aksu, Z. 2003. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochem.* 38, 1437-1444.
- Albuquerque, M. G. E., Lopes, A. T., Serralheiro, M. L., Novais, J. M., Pinheiro, H. M. 2005. Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic–aerobic sequencing batch reactors. *Enzyme Microb. Technol.*, 36, 790–799.
- Alonso, C., Zhu, X., Suidan, M. T. 2000. Parameter estimation in biofilter systems. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2318-2323.
- Attia, A. A., Rashwan, W. E., Khedr, S. A. 2006. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments*, 69, 128-136.
- APHA-AWWA-WPCF. 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17va Edición. Editada por: Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Trussell, R. R., American Public Health Association, Estados Unidos de América.
- Bandosz T. J., Jagiello J. y Schwarz J., 1992 Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons. *Anal. Chem.*, 64, 891-895.
- Barragán, B. E., Costa, C., Márquez, M. C. 2006. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. *Dyes and Pigments* (artículo en prensa), 1-9.
- Bell, J. y Buckley, C. A. 2003. Treatment of a textile dye in the anaerobic baffled reactor. *Water SA*, 29(2), 129-133.
- Benthack, C., Srinivasan, B., Bonvin, D. 2001. An Optimal Operating Strategy for Fixed-Bed Bioreactors Used in Wastewater Treatment. *Biotechnol. Bioeng.*, 72(1), 34-40.
- Beyenal, H. y Lewandowski, Z. 2002. Internal and external mass transfer in biofilms grown at various flow velocities. *Biotechnol. Prog.*, 18, 55-61.
- Beydilli, M. I. Y Pavlostasthis, S. G. 2005. Decolorization kinetics of the azo dye Reactive Red 2 under methanogenic conditions: effect of long-term culture acclimation. *Biodegradation.*, 16, 135–146.

- Bhatt, N., Patel, K. C., Keharia, H., Madamwar, D. 2005. Decolorization of diazo-dye Reactive Blue 172 by *Pseudomonas aeruginosa* NBAR12. *J. Basic Microbiol.* 45(6), 407-418.
- Bitton, G. 2005. Wastewater Microbiology, 3ra Edición. Ed. John Wiley and Sons (Wiley-Liss). Estados Unidos de América.
- Boehm, H. P., 1970, Chemical identification of surface groups. Heidelberg, Germany.
- Boehm, H. P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Bolle, W. L., van Breugel, J., van Eybergen, G. C., Kossen, N. W. F., van Gils, W. 1986a. Kinetics of anaerobic purification of industrial wastewater. *Biotech. Bioeng.*, 28, 542-548.
- Bolle, W. L., van Breugel, J., van Eybergen, G. C., Kossen, N. W. F., van Gils, W. 1986b. An integral dynamic model for the UASB reactor. *Biotech. Bioeng.*, 28, 1621-1636.
- Brás, R., Gomes, A., Ferra, M. I. A., Pinheiro, H. M., Gonçalves, I. C. 2005. Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. *J. Biotechnol.* 115, 57-66.
- Buckel, W. y Golding, B. T., 2006. Radical Enzymes in anaerobes, *Annu. Rev. Microbiol.*, 60, 27-49.
- Büyükkamaci, N. y Filibeli, A. 2002. Determination of kinetic constants of an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochem.*, 38, 73-79.
- Castillo L. Ramón I. 2000. Diseño de un birreactor anaerobio de flujo ascendente (UASB) para el tratamiento de efluentes provenientes de rastros avícolas. M. C. Tesis, Instituto Tecnológico de Celaya.
- Cervantes, F. J., Van der Zee, F. P., Lettinga, G., Field, J. A. 2001. Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with Quinones as redox mediators. *Wat. Sci. Tech.*, 44(4), 123-128.
- Cervantes, F. J., Duong-Dac, T., Roest, K., Akkermans A. D. L., Lettinga, G., Field, J. A. 2003. Enrichment and immobilization of quinone-respiring bacteria in anaerobic granular sludge. *Water Sci. Technol.*, 48(6), 9-16.
- Chacón, J. M., Leal, M. T., Sánchez, M., Bandala, E. R. 2002. Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México.

- Chang, J-S., Chou, C., Lin, Y-C., Lin, P-J., Ho, J-Y., Hu, T-L. 2001. Kinetic characteristics of bacterial azo-dye Decolorization by *Pseudomonas luteola*. *Water Res.*, 35(12), 2841–2850.
- Chapra, S. C. y Canale, R. P. 1999. Métodos Numéricos, 3ra edición. Ed. McGraw-Hill. México.
- Chen, B-Y. 2002. Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and kinetics. *Process Biochem.*, 38, 437-446.
- Chen, B-Y., Chen, S-Y., Chang, J. S. 2005. Immobilized cell fixed-bed bioreactor for wastewater decolorization. *Process Biochem.*, 40, 3434–3440.
- Chen, B-Y., Chen, S-Y., Lin, M-Y., Chang, J-S. 2006. Exploring bioaugmentation strategies for azo-dye decolorization using a mixed consortium of *Pseudomonas luteola* and *Escherichia coli*. *Process Biochem.*, 41(7), 1574-1581.
- Chen, K-C., Wu, J-Y., Yang, W-B., Hwang, S-C. J. 2003. Evaluation of Effective Diffusion Coefficient and Intrinsic Kinetic Parameters on Azo Dye Biodegradation Using PVA-Immobilized Cell Beads. *Biotechnol. Bioeng.*, 83(7), 821-832.
- Cheremisinoff, N. P. 2002. Handbook of water and wastewater treatment technologies. Ed. Butterworth-Heinemann. Estados Unidos de América.
- Claus, H., Faber, G., König, H. 2002. Redox-mediated decolorization of synthetic dyes by fungal laccases. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 59, 672-678.
- Cooney, D. O. 1999. Adsorption design for wastewater treatment. Ed. CRC Press, Lewis publishers. Estados Unidos de América.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.*, 97, 1061–1085.
- Cruz, A. y Buitrón, G. 2001. Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters, *Wat. Sci. Tech.*, 44 (4), 159-166.
- Danckwerts, P. V. 1953. Continuous flow systems. *Chem. Eng. Sci.*, 2(1), 1-13.
- Davies, L. C., Carias, C. C., Novais, J. M., Martins-Dias, S. 2005. Phytoremediation of textile effluents containing azo dye by using *Phragmites australis* in a vertical flow intermittent feeding constructed wetland. *Ecological Engineering*, 25(5),594-605.
- Di Iaconi, C., Ramadori, R., Lopez, A., Pasión, R. 2005. Hydraulic shear stress calculation in a sequencing batch biofilm reactor with granular biomass. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 889-894.

- Dolfing, J. 1986. Granulation in UASB reactors. *Wat. Sci. Techn.*, 18 (12), 15-25.
- Donlon, B. A., Razo-Flores, E., Lettinga, G., Field, J. A. 1996. Continuous detoxification, transformation, and degradation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotech. Bioeng.*, 51, 439-449.
- Droste, R. L. 1997. Theory and practice of water and wastewater treatment. Jhon Wiley and Sons. Estados Unidos de América.
- dos Santos, A. B., de Madrid, M. P., Stams, A. J. M., van Lier, J. B., Cervantes, F. J. 2005. Azo dye reduction by mesophilic and thermophilic anaerobic consortia. *Biotechnol. Prog.*, 21, 1140-1145.
- dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., Yaya-Beas, R. E., van Lier, J. B. 2003. Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. *Enzyme Microb. Technol.*, 33 942-951.
- Escamilla-Silva, E. M., Gutierrez, G. F., Dendooven, L., Jimenez-Islas, H., Ochoa-Tapia, J. A. 2001. A Method to Evaluate the Isothermal Effectiveness Factor for Dynamic Oxygen into Mycelial Pellets in Submerged Cultures. *Biotechnol. Prog.*, 17(1), 95-103.
- Fan, L. S., Fujie, K., Long, T. R., Tang, W. T. 1987. Characteristics of draft tube gas-liquid-solid fluidized-bed bioreactor with immobilized living cells for phenol degradation. *Biotechnol. Bioeng.*, 30, 498-504.
- Fan, L.-S., Leyva-Ramos, R., Wisecarver, K. D., Zehner, B. J. 1990. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized-bed bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.*, 35, 279-286.
- Fernández, N., Fdz-Polanco, F., Montalvo, S. J., Toledano, D. 2001. Use of activated carbon and natural zeolite as support materials, in an anaerobic fluidised bed reactor, for vinasse treatment. *Water Sci. Technol.*, 44(4), 1-6.
- Ferrante, L., Bompadre, S., Leone, L., Montanari, M. P. 2005. A Stochastic Formulation of the Gompertzian Growth Model for in vitro Bactericidal Kinetics: Parameter Estimation and Extinction Probability. *Biometrical Journal*, 47(3), 309-318.
- Field, J. A. 2002. Limits of anaerobic biodegradation. *Water Sci. Technol.*, 45(10), 9-18.
- Field, J. A. y Brady, J. 2003. Rivoflavin as a redox mediator accelerating the reduction of the azo dye Mordant Yellow 10 dye anaerobic granular sludge. *Water Sci. Technol.*, 48(6), 187-193.
- Field, J. A., Cervantes, F. J., Van der Zee, F. P., Lettinga, G. 2000. Role of quinones in the biodegradation of priority pollutants: a review. *Water Sci. Technol.*, 42(5-6), 215-222.

- Fogler, H. S. 1999. Elements of chemical reaction engineering, 3er Edición. Ed. Prentice Hall PTR. Estados Unidos de América.
- Frijters, C. T. M. J., Vos, R. H., Scheffer, G., Mulder, R. 2006. Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system. *Water Res.*, 40, 1249 -1257.
- Fu, Y. y TViraraghavan, T. 2003. Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass. *Water SA*, 29(4), 465-472.
- Gaudy, A. F. y Gaudy, E. T. 1988. Elements of bioenvironmental engineering. Ed. Engineering press. Estados Unidos de América.
- Gerardi, M. H. 2006. Wastewater bacteria. Wastewater microbiology series, Ed. Wiley-Interscience. Estados Unidos de América.
- Gerardi, M. H. y Zimmerman, M. C. 2005. Wastewater pathogens. Wastewater microbiology series. Ed. Wiley-Interscience. Estados Unidos de América.
- Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H., Meckenstock, R., 2004. Combined application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer, *Environ. Sci. Technol*, 38, 617-631.
- Gutiérrez, M. A., Seghezzi, L., Trupiano, A. P., Cuevas, C. M. 2001. Efecto de la descarga de lodo y el tiempo de retención hidráulica en la remoción de sólidos suspendidos en un reactor UASB (reactor anaerobio de flujo ascendente y manto de lodos). *Avances en energías renovables y medio ambiente*, 5, 06.19-06.22.
- Guiannuzzi, L., Pinotti, A., Zaritzky, N. 1997. Modelling of Microbial Growth in Potato Homogenate. *J. Sci. Food Agric.*, 73, 425-431.
- Hernandez, M. E. y Newman, D. K. 2001. Extracellular electron transfer. *Cell. Mol. Life Sci.*, 58, 1562-1571.
- Heertjes, P. M. y Kuijvenhoven, L. J. 1982. Fluid Flow Pattern in upflow reactors for anaerobic Treatment of beet sugar factory wastewater. *Biotechnol. Bioeng.*, 24, 443-459.
- HeFang, HuWenrong, LiYuezhong. 2004. Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium. *Chemosphere*, 57, 293-301.
- Herzberg, M., Dosoretz, C. G., Tarre, S., Green, M. 2003. Patchy biofilm coverage can explain the potencial advantage of BGAC reactors. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4274-4280.

- Hines, A. L. y Maddox, R. N. 1987. Transferencia de masa, fundamentos y aplicaciones. Prentice.Hall hispanoamericana, México.
- Horton, H. R., Moran, L. A., Ochs, R. S., Rawn, J. D., Scrimgeour, K. G. 1995. Bioquímica. Pearson educación. México.
- Horn, H. y Hempel, D. C. 1995. Mass transfer coefficients for an autotrophic and a heterotrophic biofilm system. *Wat. Sci. Tech.*, 32(8), 199-204.
- Hu, T. L. 1998. Degradation of azo dye RP₂B by *Pseudomonas Luteola*. *Wat. Sci. Tech.*, 38(4-5), 299-306.
- Hu, T. L. 2001. kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by *Pseudomonas Luteola*. *Wat. Sci. Tech.*, 43(2), 261-269.
- Huang, J-S. y Jih, Ch-G. 1997. Deep-biofilm kinetics of substrate utilization in anaerobic filters. *Water Res.*, 31(9), 2309-2317.
- Hung, C-H., Chlang, P-C., Yuan, C., Chou, C-Y. 2001. Photocatalytic degradation of azo dye in TiO₂ suspended solution. *Wat. Sci. Tech.*, 43(2), 313-320.
- Iliuta, I. and Larachi, F. 2005. Modeling simultaneous biological clogging and physical plugging in trickle-bed bioreactors for wastewater treatment. *Chem. Eng. Sci.*, 60, 1477-1489.
- Iliuta, I, Thyron, F. C., Muntean, O., Giot, M. 1996. Residence time distribution of the liquid in gas-liquid cocurrent upflow fixed-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 51(20), 4579-4593.
- Işik, M. y Sponza, D. T. 2005. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. *Bioresour. Technol.*, 96, 633-643.
- Işik, M. y Sponza, D. T. 2006. Biological treatment of acid dyeing wastewater using a sequential anaerobic/aerobic reactor system. *Enzyme Microb. Technol.*, 38, 887-892.
- Jahn, M. K., Haderlein, S. B., Meckenstock, R. U., 2005. Anaerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene in sediment-free iron-reducing enrichment cultures, *Appl. Environ. Microbiol.*, 71(6), 3355-3358.
- Jimenez I., H. 1999. Modelamiento matemático de los procesos de transferencia de momentum, calor y masa en medios porosos. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana.
- Joannis-Cassan, C., Delia, M-L., Riba, J-P. 2005. Limitation phenomena induced by biofilm formation during hydrocarbon biodegradation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80(1), 99-106.

- Kalyuzhnyi, S. V., Fedorovich, V. V., Lens, P. 2006. Dispersed plug flow model for upflow anaerobic sludge bed reactors with focus on granular sludge dynamics. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 33, 221–237.
- Kapdan, I. K. y Ozturk, R. 2005. Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: Sludge age and initial dyestuff concentration. *Journal of Hazardous Materials B123*, 217–222.
- Khehra, M. S., Saini, H. S., Sharma, D. K., Chadha, B. S., Chimni, S. S. 2005. Decolorization of various azo dyes by bacterial consortium. *Dyes and Pigments*, 67, 55-61.
- Khehra, M. S., Saini, H. S., Sharma, D. K., Chadha, B.S., Chimni, S. S. 2006. Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor. *Dyes and Pigments.*, 70, 1-7.
- Kemmer, F. N. y McCallion, J. 1989. NALCO, Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Tomo III. McGraw-Hill, México.
- Kim, G-Y., Lee, K-B., Cho, S-H., Shim, J., Moon, S-H. 2005. Electroenzymatic degradation of azo dye using an immobilized peroxidase enzyme. *Journal of Hazardous Materials B126*, 183–188.
- Klančnik, M. 2000. Hydrolysis and methanolysis reactions of a homobifunctional reactive dye. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 14(7), 87-93.
- Kleerebezem, R., Ivalo, M., Hulshoff Pol, L. W., Lettinga, G. 1999. High-rate treatment of terephthalate in anaerobic hybrid reactors. *Biotechnol. Prog.*, 15, 347-357.
- Kodam, K. M., Soojhawon, I., Lokhande, P.D., Gawai, K.R. 2005. Microbial decolorization of reactive azo dyes under aerobic conditions. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 21, 367–370.
- Kudlich, M., Hetheridge, M. J., Knackmuss, H-J., Stolz, A. 1999. Autoxidation Reactions of Different Aromatic o-Aminohydroxynaphthalenes That Are Formed during the Anaerobic Reduction of Sulfonated Azo Dyes. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 896-901.
- Kulkarni, R. R., Wood, J., Winterbottom, J. M., Stitt, E. H. 2005. Effect of Fines and Porous Catalyst on Hydrodynamics of Trickle Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*,44(25), 9497-9501.
- Kumar, K., Devi, S. S., Krishnamurthi, K., Gampawar, S., Mishra, N., Pandya, G. H., Chakrabarti, T. 2006. Decolorisation, biodegradation and detoxification of benzidine based azo dye. *Bioresource Technology*, 97, 407–413.

- Kuppusamy, L.I. y Briones, R. 1997. Tratamiento anaerobio del agua residual de la industria textil mediante un reactor tipo EGSB a escala laboratorio y piloto. XI Congreso nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, Zacatecas, México.
- Lee, J-W, Choi, S-P, Thiruvengkatachari, R., Shim, W-G, Moon, He. 2006. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69, 196-203.
- Leitão, A. y Rodrigues, A. 1996. Modeling of biodegradation/adsorption combined processes in fixed-bed biofilm reactors: effects of the intraparticle convective flow. *Chemical Engineering Science*, 51(20), 4595-4604.
- Leitão, A. y Rodrigues, A. 1998. Dynamic behavior of a fixed-bed biofilm reactor: analysis of the role of the intraparticle convective flow under biofilm growth. *Journal Biochemical Engineering Journal*, 2, 1-9
- Lettinga, G., van Velsen, A. F. M., Hobma, S. W., de Zeeuw, W., Klapwijk, A. 1980. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 22, 699-734.
- Levenspiel, O. 2004. Ingeniería de las reacciones químicas. 3a Ed., Limusa Wiley. México.
- Lewandowski, Z., Stoodley, P., Altobelli, S., Fukushima, E. 1994. Hydrodynamics and kinetics in biofilm systems-recent advances and new problems. *Wat. Sci. Tech.*, 29(10-11), 223-229.
- Li, J. y Bishop, P.L. 2004. Adsorption and biodegradation of azo dye in biofilm processes. *Wat. Sci. Tech.*, 49(11-12), 237-245.
- Libra, J. A., Borchert, M., Vigelahn, L., Storm, T. 2004. Two stage biological treatment of a diazo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. *Chemosphere*, 56, 167-180.
- Luong, H. T. 1982. Determination of effectiveness factor for immobilized cells on solid supports. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 18, 249-453.
- Maas, R. y Chaudhari, S. 2005. Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors. *Process Biochem.*, 40, 699-705.
- McCarty, P. L. y Meyer, T. E. 2005. Numerical model for biological fluidized-bed reactor treatment of perchlorate-contaminated groundwater. *Environ. Sci Technol.*, 39, 850-858.
- Mammarella, E. J. y Rubiolo, A. C. 2006. Predicting the packed-bed reactor performance with immobilized microbial laccase. *Process Biochem.*, 41, 1627-1636.

- Maradiya, H. R. y Patel, V. S. 2001. Síntesis and dyening performance of some novel heterocyclic azo disperse dyes. *J. Braz. Chem. Soc.*, 12(6), 710-714.
- Marchaim, U. 1992. Biogas processes for sustainable development. FAO United nations, Italy.
- Martins, M. A. M., Lima, N., Silvestre, A. J. D., Queiroz, M. J. 2003. Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. *Chemosphere* 52, 967-973.
- Meckenstock, R. U., Safinowski, M., Griebler, C., 2004. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 49, 27-36.
- Megonigal, P., Weiss, J., Neubauer, S., Emerson, D. 2003. ESA Annual meeting. Sesión oral No. 27.
- Méndez-Paz, D., Omil, F., Lema, J. M. 2003. Modeling of the Acid Orange 7 anaerobic degradation. *Wat. Sci. Tech.*, 48(6), 133-139.
- Mesa, M. M., Macías, M., Cantero, D. 2002. Mathematical model of the oxidation of ferrous iron by a biofilm of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol. Prog.*, 18, 679-685.
- Metcalf y Eddy, Inc. 2003. Wastewater engineering, treatment and reuse, 4ta Edición. Ed. McGraw-Hill, Estados Unidos de América.
- Milán, Z., Sanchez. E., Borja, R., Weiland, P., Cruz, M. 2001a. Synergistic effects of natural and modified zeolites on the methanogenesis of acetate and methanol. *Biotechnol. Lett.*, 23, 559-562.
- Milán, Z., Sánchez, E., Weiland, P., Borja, R., Martín, A., Ilangovan, K. 2001b. Influence of different natural zeolite concentrations on the anaerobic digestion of piggery waste. *Biores. Technol.*, 80, 37-43.
- Miller, B. 1998. Advanced Organic Chemistry: reactions and mechanisms. Prentice Hall, Estados Unidos de América.
- Morales-Félix, V. J. y Jiménez-Islas, H. 2005. PAR-FIN 2: Programa para resolver sistemas de EDP parabólicas no lineales por diferencias finitas centrales. Instituto Tecnológico de Celaya.
- Nicollela, C., van Loosdrecht, M. C. M., Heijnen, S. J. 2000. Particle-based biofilm reactor technology. *TIBTECH*, vol 18.
- Nilsson, I., Möler, A., Mattiasson, B., Rubindamayugi, M. S. T., Welander, U. 2006. Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi *Enzyme Microb. Technol.*, 38, 94-100.

- Nikolova, N. y Nenov, V. 2004. Azo dye Schwarz GRS bioconversion under various conditions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 4, 137–146.
- Parkin, G. F. y Owen, W. F. 1986. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *J. Environ. Eng.*, 867-920.
- Picanco, A. P., Vallero, M. V. G., Gianotti, E. P., Zaiat, M., Blundi, C. E. 2001. Influence of porosity and composition of supports on the methanogenic biofilm characteristics developed in a fixed bed anaerobic reactor. *Water Sci. Technol.*, 44(4), 197-204.
- Prescott, L. M., Harley, J. P., Klein, D. A., 2005. Microbiology. 6ta. Edición, Editorial McGraw Hill. Singapore.
- Plum, A. y Rehorek, A. 2005. Strategies for continuous on-line high performance liquid chromatography coupled with diode array detection and electrospray tandem mass spectrometry for process monitoring of sulphonated azo dyes and their intermediates in anaerobic-aerobic bioreactors. *J. Chromatogr. A*, 1084, 119–133.
- Ramalho, P. A., Cardoso, M. H., Cavaco-Paulo, A., Ramalho, M. T. 2004. Characterization of azo reduction activity in a novel ascomycete yeast strain. *Appl. Environ. Microbiol.*, 70, 2279-2288.
- Rau, J., Knackmuss, H-J., Stolz, A. 2002. Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dyes by bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1497-1504.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G., Field, J. 1997. Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions. *Wat. Sci. Tech.*, 36(6-7), 65-72.
- Razo-Flores, E., Lettinga, G., Field, J. A. 1999. Biotransformation and biodegradation of selected nitroaromatics under anaerobic conditions. *Biotechnol. Prog.*, 15, 358-365.
- Renganathan, S., Thilagaraj, W. R., Miranda, L. R., Gautam, P., Velan, M. 2005. Accumulation of Acid Orange 7, Acid Red 18 and Reactive Black 5 by growing *Schizophyllum commune*. *Bioresour. Technol.*, en prensa.
- Rice, R. G. y Do, D. D. 1995. Applied mathematics and modeling for chemical engineers. Ed. John Wiley and sons. Estados Unidos.
- Rubinson, K. A. y Rubinson, J. F. 2001. Análisis instrumental. Ed. Prentice Hall, Pearson Education, España.
- Russ, R., Rau, J., Stolz, A. 2000. The Function of Cytoplasmic Flavin Reductases in the Reduction of Azo Dyes by Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(4),1429–1434.
- Sanghi, R., Dixit, A., Guha, S. 2006. Sequential batch culture studies for the decolorisation of reactive dye by *Coriolus versicolor*. *Bioresour. Technol.*, 97, 396–400.

- Schink, B. 2006. Microbially driven redox reactions in anoxic environments: pathways, energetics, and biochemical consequences. *Eng. Life Sci.*, 6(3), 228-233.
- Senan, R. C., Shaffiq, T. S., Roy, J. J., Abraham, T. E. 2003. Aerobic Degradation of a Mixture of Azo Dyes in a Packed Bed Reactor Having Bacteria-Coated Laterite Pebbles. *Biotechnol. Prog.*, 19, 647-651.
- Seok, J. y Komisar, S. J. 2003. Integrated Modeling of Anaerobic Fluidized Bed Bioreactor for Deicing Waste Treatment. I: Model Derivation. *Journal of Environmental Engineering*, Febrero. 100-109.
- Smith, L. C., Elliot, D. J., James, A. 1996. Mixing in upflow anaerobic filters and its influence on performance and scale-up. *Water Res.*, 30(12), 3061-3073.
- Souza, M. E. 1986. Criteria for the utilization, design and operation of UASB reactors. *Wat. Sci. Tech.*, 18(12), 55-69.
- Spigno, G., Zilli, M., Nicollela, C. 2004. Mathematical modelling and simulation of phenol degradation in biofilters. *Biochemical Engineering Journal*, 19, 267-275.
- Sponza, D. T. y Işik, M. 2004. Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. *Enzyme Microb. Technol.*, 34, 147-158.
- Sponza, D. T. y Işik, M. 2005a. Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequentials, *Process Biochem.*, 40, 35-44.
- Sponza, D. T. y Işik, M. 2005b. Toxicity and intermediates of C.I. Direct Red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic treatment, *Process Biochem.*, 40, 2735-2744.
- Subramanian, V., Kamat, P. V., Wolf, E. E. 2003. Mass-Transfer and Kinetic Studies during the Photocatalytic Degradation of an Azo Dye on Optically Transparent Electrode Thin Film. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2131-2138.
- Sundstrom, D. W. y Klei, H. E. 1979. Wastewater treatment. Prentice-Hall, Estados Unidos de América.
- Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S. Delia, M-L., Strehaino, P. 2004. Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chem. Eng. J.*, 99, 169-176.
- Tan, N. C. G., Borger, A., Slenders, P., Svitelskaya, A., Lettinga, G., Field, J. A. 2000. Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor. *Water Sci. Technol.*, 42(5), 337-344.

- Tauber, M. M., Guebitz, G. M., Rehorek, A. 2005. Degradation of Azo Dyes by Laccase and Ultrasound Treatment. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71, 2600–2607.
- Tervo, J., Vauhkonen, M., Vauhkonen, P. J., Kaipio, J. P. 2000. A Three-dimensional Finite Element Model for the Control of certain Non-linear Bioreactors. *Math. Meth. Appl. Sci.*, 23, 357-377.
- The Gazette of India. 1996. Ecomark criteria for textiles. Extraordinary, Part II-Section 3(i), No. 322, Oct. 8. Internet.
- Trnovec, W. y Britz, T. J. 1998. Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the efficiency of a UASB bioreactor treating canning factory effluent. *Water SA*, 24 (2), 1147-1152.
- Vaghela, S. S., Jethva A. D., Mehta, B. B., Dave, S: P., Adimurthy, S., Ramachandraiah, G. 2005. Laboratory studies of electrochemical treatment of industrial azo dye effluent. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2848-2855.
- van der Zee, F.P. 2002. Anaerobic azo dye reduction. Tesis Doctoral, Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, 142 pag.
- van der Zee, F. P., Bisschops, I. A. E., Lettinga, G. 2003. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 402-408.
- van der Zee, F. P., Bouwman, R. H. M., Strip, D. P. B. T. B., Lettinga, G., Field, J. A. 2001. Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnol. Biong.*, 75, 691-701.
- van der Zee, F. P., Lettinga, G., Field, J. A. 2000. The role of (auto)catálisis in the mechanism of an anaerobic azo reduction. *Water Sci. Technol.*, 42(5-6), 301-308.
- van der Zee, F. P. y Villaverde, S. 2005. Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes— A short review of bioreactor studies. *Water Res.*, 39, 1425–1440.
- Wade, L. G. 2004. Química Orgánica. 5ta. Ed., Pearson Prentice Hall. España.
- Wang, Y. y Gu, J-D. 2005. Influence of temperature, salinity and pH on the growth of environmental *Aeromonas* and *Vibrio* species isolated from Mai Po and the Inner Deep Bay Nature Reserve Ramsar Site of Hong Kong. *J. Basic Microbiol.*, 45(1), 83– 93.
- Wäsche, S., Horn, H., Hempel, D. C. 2000. Mass transfer phenomena in biofilm systems. *Water Sci Technol*, 41(4-5), 357-360.

- Willetts, J. R. M., Ashbolt, N. J., Moosbrugger, R. E., Aslam, M. R. 2000. The use of a thermophilic anaerobic system for pretreatment of textile dye wastewater. *Water Sci. Technol.*, 42(5-6), 309-316.
- Wingrove, A. S. y Caret, R. L. 1999. *Química Orgánica*. Oxford University Press. México.
- Wu, M. M. y Hickey, R. F. 1997. Dynamic model for UASB reactor including reactor hydraulics, reaction, and diffusion. *Journal of environmental engineering*, Marzo. 244-252.
- Wu, M., Wilson, F., Tay, J. H. 2000. Influence of media packing ratio on performance of anaerobic hybrid reactors. *Bioresour. Technol.*, 71, 151-157.
- Xie, Y. B. y Li, X. Z. 2006. Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO₂-Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 95, 39-50.
- Yang, Q., Yang, M., Pritsch, K., Yediler, A., Hagn, A., Schloter, M., Kettrup, A. 2003. Decolorization of synthetic dyes and production of manganese-dependent peroxidase by new fungal isolates. *Biotechnology Letters*, 25, 709-713.
- Yatmaz, H. C., Akyol, A., Bayramoglu, M. 2004. Kinetics of the Photocatalytic Decolorization of an azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 43, pp. 6035-6039.
- Ye, J., Singh, A., Ward, O. P. 2004. Biodegradation of Nitroaromatics and other Nitrogen-containing Xenobiotics. *World Journal of microbiology and biotechnology*, 20, 117-135.
- Yoo, E. S. 2000. Biological and chemical mechanisms of reductive decolorization of azo dyes. Tesis Doctor en Ingeniería, Universidad Tecnológica de Berlin.
- Zhao, X., Lu, Y., Hardin, I. 2005. Determination of biodegradation products from sulfonated dyes by *Pleurotus ostreatus* using capillary electrophoresis coupled with mass spectrometry. *Biotechnology Letters*, 27, 69-72.
- Zeng, Y., Mu, S. J., Lou, S. J., Tartakovsky, B., Guiot, S. R., Wu, P. 2005. Hydraulic modeling and axial dispersion analysis of UASB reactor. *Biochem. Eng. J.*, 25, 113-123.
- Zille, A., Ramalho, P., Tzanov, T., Millward, R., Aires, V., Cardoso, M. H., Ramalho, M. T., Gübitz, G. M., Cavaco-Paulo, A. 2004. Predicting dye biodegradation from redox potentials. *Bioechnol. Prog.*, 20, 1588-1592.

APÉNDICE I

Datos Tabulados de las Figuras de resultados

Tabla A.1.1. Datos de la Figura 5.1. Crecimiento de sólidos en consorcio.

Tiempo, día	SSV, mg/L	Tiempo, día	SSV, mg/L
0	110	29	7350
2	150	40	7400
5	700	47	7800
9	1140	54	11000
12	2740	61	13800
15	5800	68	10300
18	800	75	10300
20	6700	82	11900
21	9050	89	12000
27	6100		

Tabla A.1.2. Datos de las Figuras 5.10-5.12. Isotermas de adsorción.

Ce, mg/L	q, mg/g CA	
	Sin control de pH	Con control de pH a 5
1.63085	8.41592	7.78983
37.4644	60.4100	64.2245
331.217	149.614	127.412
601.918	177.670	175.527
775.300	194.095	173.283

Tabla A.1.3. Datos de la Figura 5.13 y 5.14. Remoción de negro Realán.

Tiempo, día	DQO		% Remoción	
	NR2	NR3	NR2	NR3
0	1152.0	1536.0	00.00	00.00
2	1075.2	844.80	06.67	45.00
4	844.80	614.40	26.67	60.00
6	614.40	537.60	46.67	65.00
13	271.07	342.40	76.47	77.71
20	228.27	228.27	80.19	85.14

Tabla A.1.4. Datos de la Figura 5.21. Etapa de adsorción de colorante.

Tiempo, día	q, mg/g	Tiempo, día	q, mg/g
0	1.2121	6	0.1445
1	0.2479	7	0.0220
2	0.0663	9	0.3724
3	0.0143	10	0.1099
4	0.0015	11	0.0109
5	0.5263		

Tabla A.1.5. Datos de las Figuras 5.22 y 5.23. Variación de SS y DQO en periodo de adaptación.

Tiempo, día	DQO tanque, mg/L	DQO salida, mg/L	SS tanque, mg/L	SS salida, mg/L
0			5160	2420
1			3000	
2	6505.6	2910.4	440	320
2.5	5136.0	2910.4	460	260
3	1455.2	2910.4	440	280
3.5	941.60	3937.6		
4	4108.8	3937.6	220	240
5	2568.0	2225.6	380	300
6	1883.2	856.00	120	
7	856.00	513.60		
8	342.40	513.60		

Tabla A.1.6. Datos de la Figura 5.24. Adsorción de biomasa en el reactor.

Tiempo adimensional	Concentración adimensional de sólidos en el reactor
0	1
0.1667	0.5814
0.3333	0.0853
0.4167	0.0891
0.5000	0.0853
0.6667	0.0426
0.8333	0.0736
1	0.0233

Tabla A.1.7. Datos de la Figura 5.26. Crecimiento de microorganismos.

Tiempo, h	$\log_{10}(C_B/C_{B0})$
0	0.0000
3	0.0248
6	0.0529
12	0.1498
24	0.2289

Tabla A.1.8. Datos de la Figura 5.27. Dinámica de sólidos respecto al tiempo en matraz.

Tiempo, día	S S sin dextrosa, Mg/L	S S con dextrosa, Mg/L
0	680	710
3	680	710
6	760	760
12	790	830
24	810	840
48	800	820
72	800	890
168	710	950

S S: Sólidos Suspendidos.

Tabla A.1.9. Datos de la Figura 5.29. Ajuste del modelo cinético para pruebas en matraz.

Tiempo, día	C_0 250, mg/L	C_0 500, mg/L
0	1.0000	1.0000
3	0.3637	0.5965
3	0.4219	0.6650
6	0.2708	0.4733
6	0.2947	0.5712
12	0.1564	0.3772
12	0.1773	0.4302
24	0.0584	0.2497
24	0.0625	0.3148
48	0.0128	0.1426
48	0.0143	0.1949
72	0.0069	0.0833
72	0.0134	0.1229
96		0.0513

Tabla A.1.10. Datos de la Figura 5.30 y 5.31. Efecto de la concentración inicial y dextrosa en las constantes cinéticas.

C ₀ , mg/L	k ₁ , h ⁻¹		k ₂ , L/mg·h	
	Sin Dex	Con Dex	Sin Dex	Con Dex
100	1.164	1.551	10.300	13.630
250	0.451	0.403	1.680	1.490
300	0.349	0.356	1.080	1.090
400	0.201	0.228	0.540	0.589
500	0.155	0.252	0.333	0.564

APENDICE II

Datos experimentales de los estudios de degradación de colorante

Tabla A.2.1. Datos del diseño de experimentos sin control de pH, con réplica.
Mediciones de DQO.

No. Muestra	Tiempo, Día				
	0	0.5	1	2	4
RL1-1	2439.6	941.60	513.60	188.32	119.84
RL2-1	2910.4	1369.6	941.60	513.60	205.44
RL3-1	5136.0	1712.0	1626.4	1112.8	496.48
RL4-1	2568.0	428.00	642.00	342.40	205.44
RL5-1	3210.0	1198.4	856.00	856.00	256.80
RL6-1	3424.0	1712.0	1626.4	1712.0	1540.8
RL7-1	1712.0	941.60	727.60	513.60	256.80
RL8-1	3638.0	1626.4	1498.0	1112.8	1241.2
RL9-1	2568.0	2140.0	1540.8	1369.6	1284.0
RL1-2	2268.4	856.00	599.20	205.44	205.44
RL2-2	2568.0	1369.6	1027.2	856.00	308.16
RL3-2	4066.0	1712.0	1284.0	1112.8	410.88
RL4-2	2568.0	770.40	642.00	342.40	136.96
RL5-2	2568.0	856.00	770.40	770.40	171.20
RL6-2	3852.0	1369.6	1712.0	1112.8	1412.4
RL7-2	2140.0	599.20	941.60	513.60	385.20
RL8-2	2568.0	1712.0	1412.4	1198.4	1198.4
RL9-2	3424.0	1712.0	1626.4	1455.2	1455.2

Tabla A.2.2. Datos del diseño de experimentos con control de pH, con réplica. Mediciones de DQO.

No. Muestra	Tiempo, Día				
	0	0.5	1	2	4
RL1-1	2311.2	856.00	599.20	410.88	342.40
RL2-1	3252.8	770.40	684.80	342.40	205.44
RL3-1	4023.2	1626.40	1112.80	513.60	513.60
RL4-1	2782.0	342.40	256.80	85.60	85.60
RL5-1	3852.0	1112.80	556.40	299.60	256.80
RL6-1	5136.0	1455.20	1198.40	856.00	770.40
RL7-1	2782.0	342.40	171.20	171.20	205.44
RL8-1	2996.0	1369.60	1112.80	856.00	479.36
RL9-1	3852.0	1198.40	856.00	428.00	205.44
RL1-2	2311.2	599.20	599.20	359.52	188.32
RL2-2	3595.2	984.40	642.00	445.12	410.88
RL3-2	4280.0	1626.40	1155.60	813.20	684.80
RL4-2	2568.0	342.40	256.80	171.20	85.60
RL5-2	4066.0	941.60	385.20	428.00	214.00
RL6-2	4280.0	1540.80	1112.80	941.60	813.20
RL7-2	2140.0	513.60	128.40	188.32	188.32
RL8-2	3424.0	856.00	684.80	599.20	342.40
RL9-2	4708.0	684.80	813.20	684.80	556.40

Tabla A.2.3. Datos de las isotermas de adsorción.

Sin control de pH						
No. Exp	Maza, g	V ₀ , mL	C ₀ , mg/L	V _f , mL	C _f , mg/L	q, mg/g
IARL 10	0.5182	490	10.641	460	1.6309	8.416
IARL 100	0.5132	490	101.69	460	37.464	60.41
IARL 500	0.5152	490	490.56	460	331.22	149.61
IARL 800	0.5188	490	792.07	460	601.92	177.67
IARL 1000	0.5201	490	983.40	460	775.30	194.10
Con control de pH a 5						
IARL 10	0.5146	490	9.8611	460	1.5723	7.7898
IARL 100	0.5191	490	97.917	460	28.812	64.225
IARL 500	0.5126	490	486.35	460	351.435	127.41
IARL 800	0.5123	490	777.90	460	592.362	175.53
IARL 1000	0.5210	490	951.02	460	764.444	173.28

Tabla A.2.4. Datos experimentales de las pruebas cinéticas en matraz sin dextrosa. Con réplica y la adimensionalización.

A $C_0 = 100$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	110.11	110.11	1.0000	1.0000
3	22.865	19.495	0.2077	0.1770
6	19.813	15.441	0.1799	0.1402
12	6.4180	4.6399	0.0583	0.0421
24	1.4023	0.9578	0.0127	0.0087
48	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
A $C_0 = 250$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	242.331	242.331	1.0000	1.0000
0.2	208.832	204.966	0.8618	0.8458
3	127.269	132.770	0.5252	0.5479
6	91.187	95.472	0.3763	0.3940
12	62.135	65.297	0.2564	0.2695
24	41.898	46.595	0.1729	0.1923
48	35.534	40.178	0.1466	0.1658
72	4.7009	7.2852	0.0194	0.0301
A $C_0 = 300$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	297.551	297.551	1.0000	1.0000
3	179.354	182.042	0.8618	0.8458
6	138.535	138.648	0.5252	0.5479
12	101.089	109.604	0.3763	0.3940
24	68.0529	66.1104	0.2564	0.2695
48	33.0413	36.4740	0.1729	0.1923
72	12.3457	14.2683	0.1466	0.1658
A $C_0 = 400$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	401.9218	401.9218	1.0000	1.0000
3	228.2028	237.3565	0.5678	0.5906
6	179.8823	186.8845	0.4476	0.4650
12	134.8690	155.2476	0.3356	0.3863
24	91.6130	103.6798	0.2279	0.2580
48	51.1231	61.7267	0.1272	0.1536
72	34.2991	40.3258	0.0853	0.1003
96	21.8648	25.9205	0.0544	0.0645

Continuación Tabla A.2.4.

A $C_0 = 500$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	503.614	503.614	1.0000	1.0000
3	300.430	334.906	0.5965	0.6650
6	238.359	287.668	0.4733	0.5712
12	189.951	216.631	0.3772	0.4302
24	125.735	158.548	0.2497	0.3148
48	71.8358	98.1609	0.1426	0.1949
72	41.9761	61.8803	0.0833	0.1229
96	25.8336		0.0513	

Tabla A.2.5. Datos experimentales de las pruebas cinéticas en matraz con dextrosa. Con réplica y la adimensionalización.

A $C_0 = 100$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	110.06	110.06	1.0000	1.0000
3	17.358	16.947	0.1577	0.1540
6	11.493	12.236	0.1044	0.1112
12	2.7955	3.7177	0.0254	0.0338
24	0.7720	0.8118	0.0070	0.0074
48	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
A $C_0 = 250$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	250.20	250.20	1.0000	1.0000
3	121.11	128.67	0.4841	0.5143
6	99.960	100.50	0.3995	0.4017
12	54.077	58.402	0.2161	0.2334
24	22.317	27.993	0.0892	0.1119
48	7.3490	10.7700	0.0294	0.0430
72	3.9744	4.1593	0.0159	0.0166
96	0.0000	0.1374	0.0000	0.0005

Continuación Tabla A.2.5.

A $C_0 = 400$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	399.74	399.74	1.0000	1.0000
3	219.11	211.79	0.5481	0.5298
6	177.39	188.53	0.4438	0.4716
12	110.32	125.07	0.2760	0.3129
24	71.593	86.906	0.1791	0.2174
48	33.420		0.0836	
72	18.949	27.764	0.0474	0.0695
96	12.477	19.816	0.0312	0.0496
A $C_0 = 500$ mg/L				
Tiempo, h	C_1	C_2	C_1/C_0	C_2/C_0
0	498.34	498.34	1.0000	1.0000
3	230.79	228.35	0.4631	0.4582
6	214.73	224.07	0.4309	0.4496
12	181.37	198.15	0.3639	0.3976
24	118.92	136.88	0.2386	0.2747
48	57.710	75.165	0.1158	0.1508
72	32.339	56.480	0.0649	0.1133
96	20.606	35.174	0.0413	0.0706

APÉNDICE III

Datos de la medición de sitios activos

a) Determinación de sitios activos utilizando Na_2CO_3 0.1 N como solución neutralizante. Esto indica la cantidad de sitios ácidos como número de sitios carboxílicos y lactónicos.

Tabla A.3.1. Datos de la titulación de la muestra SA-1.

Volumen, mL	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}^2 / \Delta V^2$
0	10.89			
0.5	10.67	0.5	-0.22	0
1	10.47	0.5	-0.2	0
1.5	10.33	0.5	-0.14	0
2	10.13	0.5	-0.2	0
2.3	10.05	0.3	-0.08	0
2.5	9.96	0.2	-0.09	0
2.8	9.85	0.3	-0.11	0
3	9.75	0.2	-0.1	0
3.2	9.68	0.2	-0.07	0
3.4	9.58	0.2	-0.1	0
3.6	9.46	0.2	-0.12	0
3.8	9.33	0.2	-0.13	0
4	9.14	0.2	-0.19	1
4.2	8.94	0.2	-0.2	1
4.4	8.65	0.2	-0.29	2
4.6	8	0.2	-0.65	11
4.65	7.87	0.05	-0.13	7
4.7	7.74	0.05	-0.13	7
4.8	7.6	0.1	-0.14	2
4.85	7.49	0.05	-0.11	5
4.9	7.44	0.05	-0.05	1
5	7.33	0.1	-0.11	1
5.1	7.24	0.1	-0.09	1
5.2	7.14	0.1	-0.1	1
5.3	7.09	0.1	-0.05	0
5.4	7.04	0.1	-0.05	0
5.45	7.02	0.05	-0.02	0
5.5	6.97	0.05	-0.05	1
5.6	6.92	0.1	-0.05	0
5.7	6.87	0.1	-0.05	0
5.8	6.83	0.1	-0.04	0
6	6.7	0.2	-0.13	0
6.5	6.45	0.5	-0.25	0
7	6.22	0.5	-0.23	0
8	5.8	1	-0.42	0

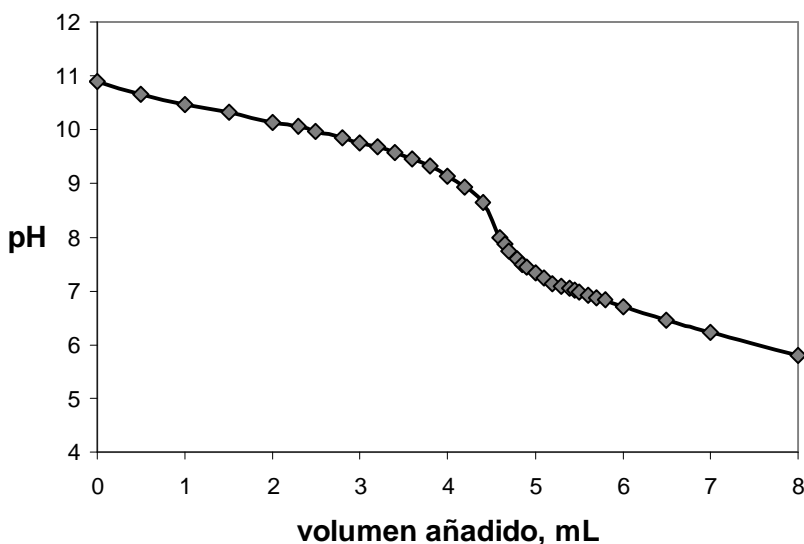


Figura A.3.1. Curva de titulación de la muestra SA-1 en el cálculo de sitios ácidos.

El valor mayor de la segunda deriva indica el punto de neutralización a pH de 8 donde se gastaron 4.6 mL de Na_2CO_3 0.1 N, este valor se utiliza en los cálculos para determinar la concentración final de la solución. La concentración de sitios se calcula mediante la ecuación 3.7. Este mismo procedimiento de cálculo se siguió en todas las muestras tanto para sitios ácidos como para sitios básicos.

Cálculo:

Concentración de la solución neutralizante, N =	0.1
Volumen gastado para neutralizar. mL =	4.6
Volumen de la muestra, mL =	10
Concentración final, meq/g =	$(4.6)(0.1)/(10) = 0.046$
Concentración inicial de la muestra, N =	0.1
Masa de carbón activado, g =	1.024
Volumen inicial, L =	0.05
Concentración de sitios ácidos, meq/g =	2.636

Tabla A.3.2. Datos de la titulación de la muestra SA-2.

Volumen, mL	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}^2 / \Delta V^2$
0	10.88			
1	10.48	1	-0.4	0
2	10.12	1	-0.36	0
2.5	9.9	0.5	-0.22	0
3	9.7	0.5	-0.2	0
3.5	9.38	0.5	-0.32	0
4	8.77	0.5	-0.61	1
4.2	8.22	0.2	-0.55	8
4.4	7.61	0.2	-0.61	9
4.5	7.45	0.1	-0.16	3
4.6	7.31	0.1	-0.14	2
4.7	7.2	0.1	-0.11	1
4.8	7.12	0.1	-0.08	1
4.9	7.06	0.1	-0.06	0
5	6.99	0.1	-0.07	0
5.1	6.92	0.1	-0.07	0
5.2	6.88	0.1	-0.04	0
5.3	6.82	0.1	-0.06	0
5.4	6.78	0.1	-0.04	0
5.5	6.71	0.1	-0.07	0
6	6.45	0.5	-0.26	0
7	6	1	-0.45	0
8.1	5.41	1.1	-0.59	0

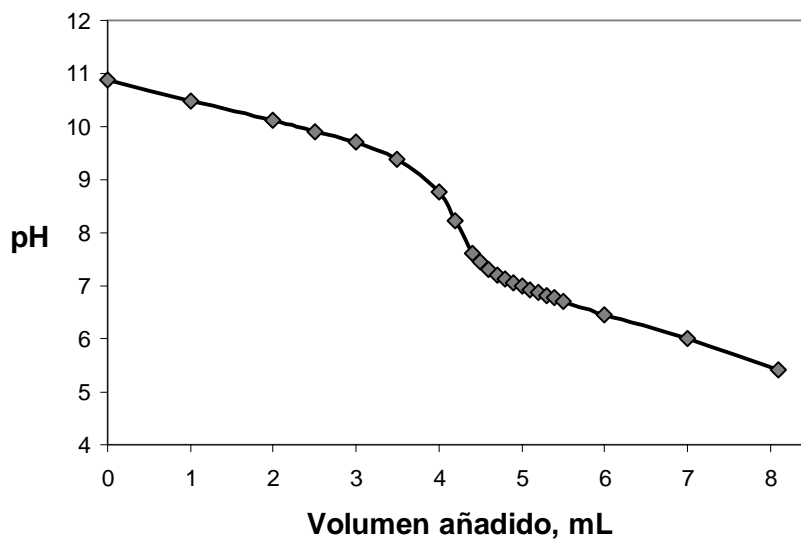


Figura A.3.2. Curva de titulación de la muestra SA-2 en el cálculo de sitios ácidos.

La concentración de sitios ácidos fue: **2.692 meq/g**. Tomando el promedio, la concentración de sitios ácidos en la muestra es: $C_{sa} = 2.664 \text{ meq/g}$

b) Determinación de sitios activos utilizando HCl 0.1 N como solución neutralizante. Esto da como resultado la cantidad de sitios básicos.

Tabla A.3.3. Datos de la titulación de la muestra SB-1.

Volumen, mL	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}^2 / \Delta V^2$
0	0.92			
1	0.9	1	-0.02	0
2	0.95	1	0.05	0
3	1.02	1	0.07	0
4	1.1	1	0.08	0
5	1.22	1	0.12	0
6	1.38	0.5	0.16	0
6.5	1.48	0.5	0.1	0
7	1.58	0.5	0.1	0
7.5	1.72	0.5	0.14	0
8	1.92	0.1	0.2	4
8.1	1.99	0.1	0.07	0
8.2	2.04	0.1	0.05	0
8.3	2.1	0.1	0.06	0
8.4	2.17	0.1	0.07	0
8.5	2.23	0.1	0.06	0
8.6	2.33	0.1	0.1	1
8.7	2.44	0.1	0.11	1
8.8	2.6	0.1	0.16	3
8.9	2.81	0.1	0.21	4
9	3.18	0.1	0.37	14
9.1	4	0.1	0.82	67
9.2	4.33	0.1	0.33	11
9.3	4.45	0.1	0.12	1
9.4	4.58	0.1	0.13	2
9.5	5.25	0.1	0.67	45
9.6	6.53	0.1	1.28	164
9.7	8.26	0.1	1.73	299
9.8	9.62	0.1	1.36	185
9.9	10.24	0.1	0.62	38
10	10.64	0.1	0.4	16
10.1	10.93	0.1	0.29	8
10.2	11.18	0.1	0.25	6
10.3	11.22	0.1	0.04	0
10.4	11.3	0.1	0.08	1
10.5	11.4	0.1	0.1	1
10.6	11.48	0.1	0.08	1

Continuación de la Tabla A.3.3.

Volumen, mL	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}^2 / \Delta V^2$
10.7	11.53	0.1	0.05	0
10.8	11.61	0.1	0.08	1
10.9	11.64	0.1	0.03	0
11	11.68	0.5	0.04	0
11.5	11.81	0.5	0.13	0
12	11.93	0.5	0.12	0
12.5	12	-12.5	0.07	0

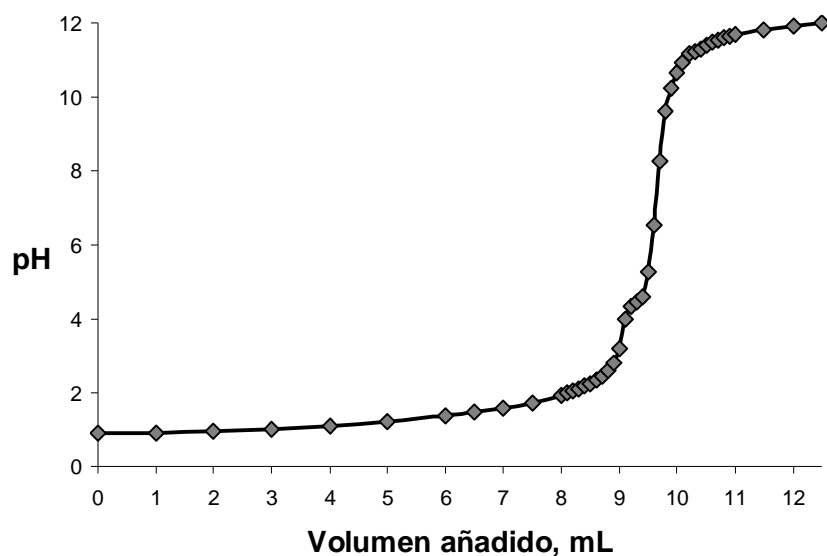


Figura A.3.3. Curva de titulación de la muestra SB-1 en el cálculo de sitios básicos.

La concentración de sitios básicos fue: **0.147 meq/g**.

Tabla A.3.4. Datos de la titulación de la muestra SB-2.

Volumen, mL	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}^2 / \Delta V^2$
0	0.87			
1	0.9	1	0.03	0
2	0.94	1	0.04	0
3	1	1	0.06	0
4	1.11	1	0.11	0
5	1.21	1	0.1	0
6	1.37	0.5	0.16	0
6.5	1.47	0.5	0.1	0
7	1.58	0.5	0.11	0
7.5	1.73	0.5	0.15	0
8	1.93	0.1	0.2	4

Continuación de la Tabla A.3.4.

Volumen, mL	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}^2 / \Delta V^2$
8.1	1.98	0.1	0.05	0
8.2	2.04	0.1	0.06	0
8.3	2.11	0.1	0.07	0
8.4	2.17	0.1	0.06	0
8.5	2.26	0.1	0.09	1
8.6	2.35	0.1	0.09	1
8.7	2.47	0.1	0.12	1
8.8	2.6	0.1	0.13	2
8.9	2.82	0.1	0.22	5
9	3.32	0.1	0.5	25
9.1	3.96	0.1	0.64	41
9.2	4.33	0.1	0.37	14
9.3	4.48	0.1	0.15	2
9.4	4.65	0.1	0.17	3
9.5	5.23	0.1	0.58	34
9.6	6.37	0.1	1.14	130
9.7	8.12	0.1	1.75	306
9.8	9.7	0.1	1.58	250
9.9	10.45	0.1	0.75	56
10	10.74	0.1	0.29	8
10.1	11	0.1	0.26	7
10.2	11.13	0.2	0.13	0
10.4	11.31	0.2	0.18	1
10.6	11.47	0.2	0.16	1
10.8	11.58	0.2	0.11	0
11	11.66	0.5	0.08	0
11.5	11.78	0.5	0.12	0
12	11.88	0.5	0.1	0
12.5	11.96	0.5	0.08	0
13	12	-13	0.04	0

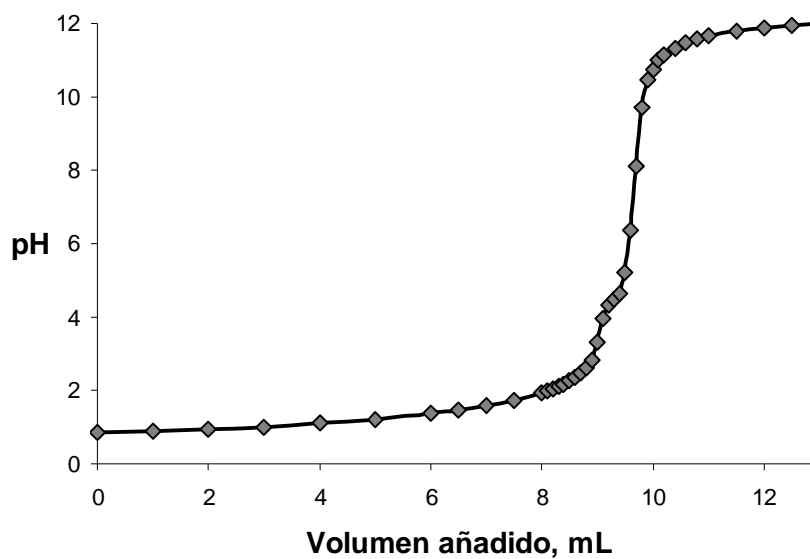


Figura A.3.4. Curva de titulación de la muestra SB-2 en el cálculo de sitios básicos.

La concentración de sitios básicos fue: **0.147 meq/g**. Tomando el promedio, la concentración de sitios ácidos en la muestra es: $C_{sb} = 0.147 \text{ meq/g}$

APÉNDICE IV

Espectros Infrarrojo de las muestras en la identificación de compuestos

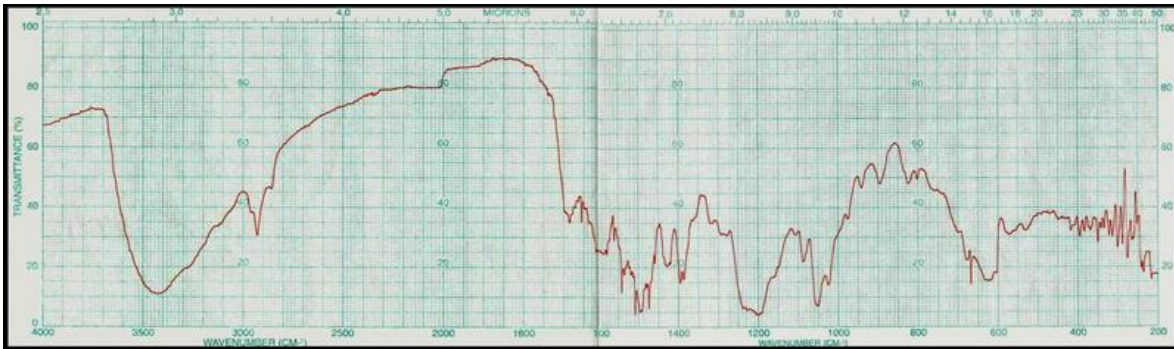


Figura A.4.1. Espectro infrarrojo del colorante rojo reactivo 272.

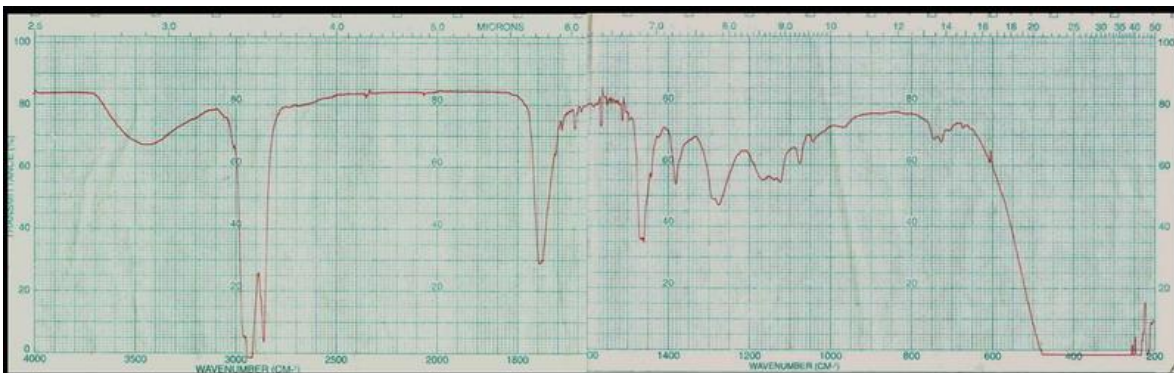


Figura A.4.2. Espectro infrarrojo de la muestra RL7-2 (diseño de experimentos sin control de pH)

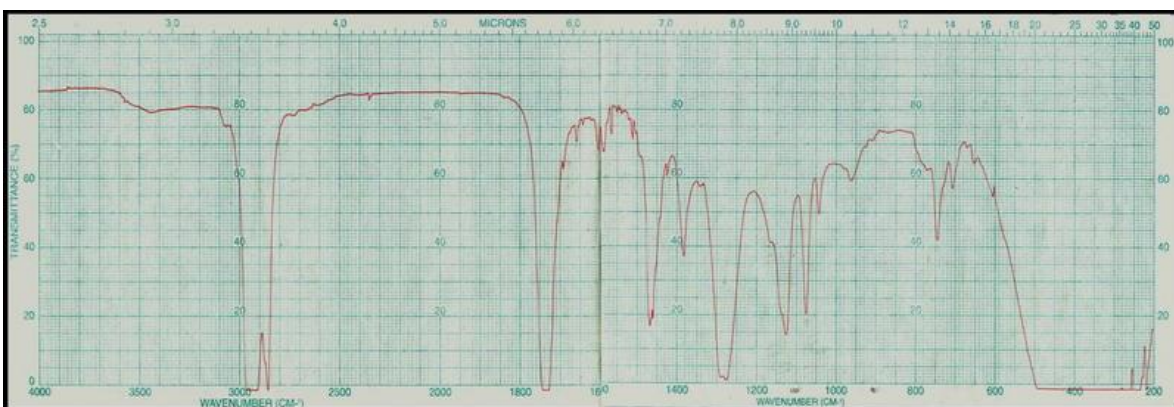


Figura A.4.3. Espectro infrarrojo de la muestra RL4-2 (diseño de experimentos con control de pH a 5).

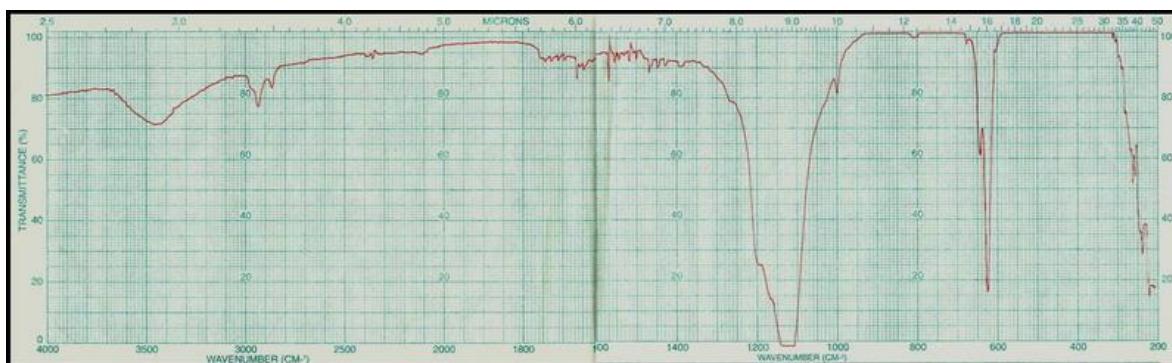


Figura A.4.4. Espectro infrarrojo del residuo en el carbón activado.

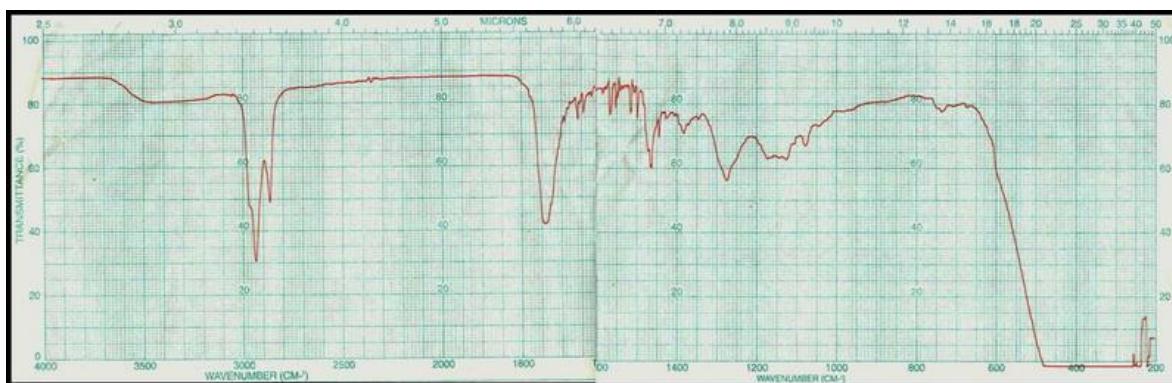


Figura A.4.5. Espectro infrarrojo de la muestra C1-2 (diseño de experimentos en continuo).
Se refiere a corrida 1, carga 2.

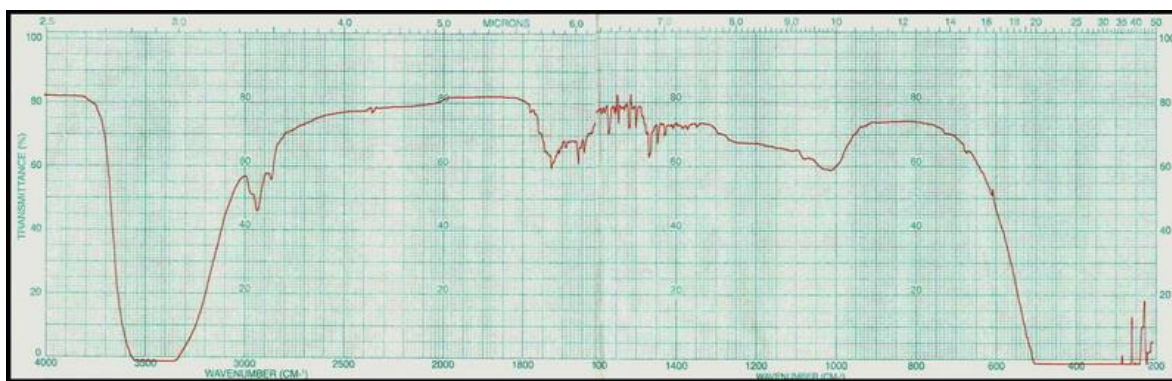


Figura A.4.6. Espectro infrarrojo de la muestra C2-1 (diseño de experimentos en continuo).

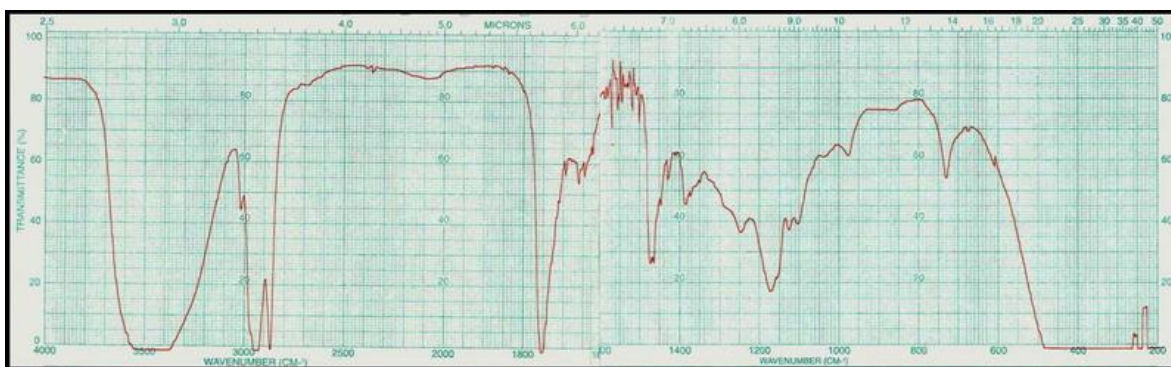


Figura A.4.7. Espectro infrarrojo de la muestra C2-2 (diseño de experimentos en continuo).

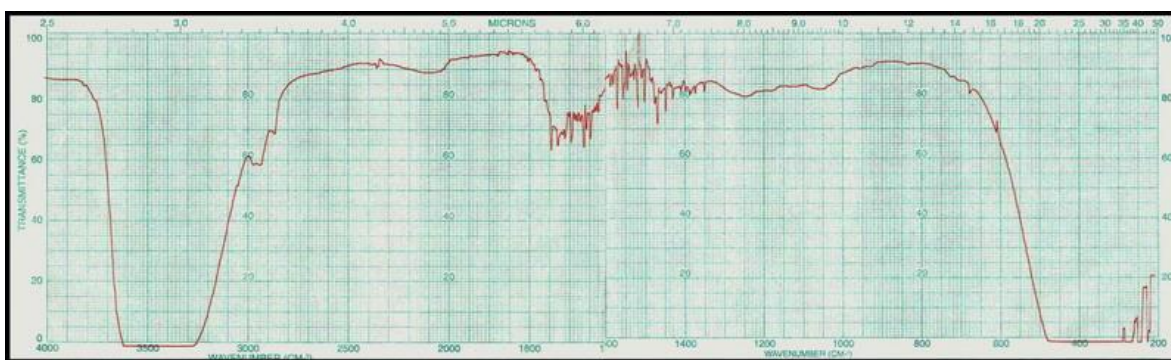


Figura A.4.8. Espectro infrarrojo de la muestra C3-1 (diseño de experimentos en continuo).

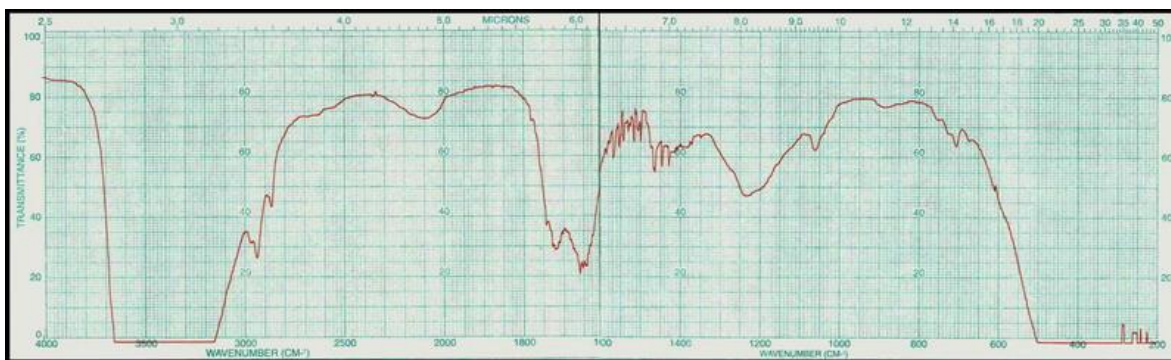


Figura A.4.9. Espectro infrarrojo de la muestra C3-2 (diseño de experimentos en continuo).

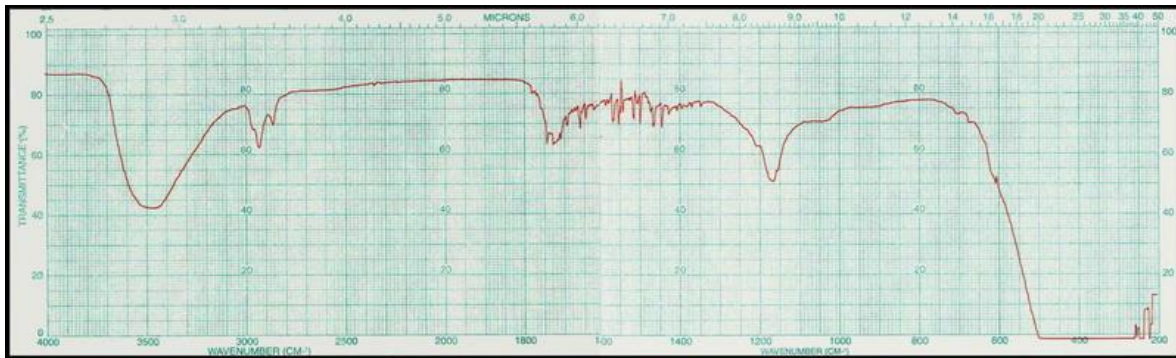


Figura A.4.10. Espectro infrarrojo de la muestra C4-1 (diseño de experimentos en continuo).

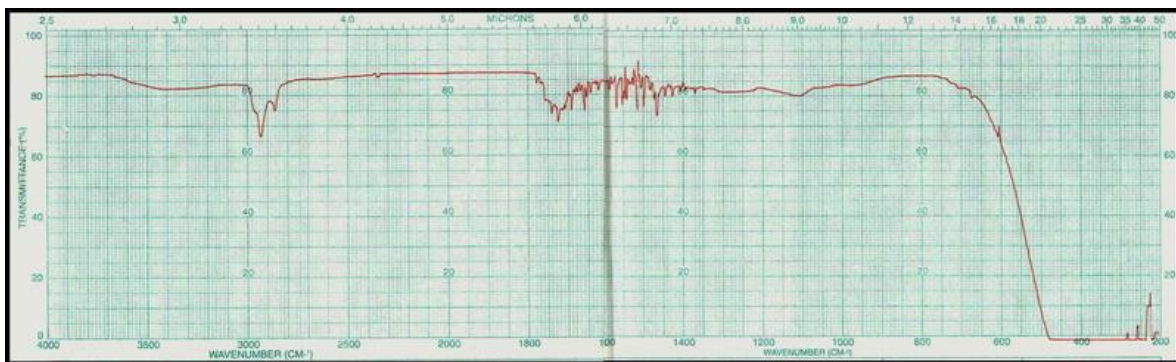


Figura A.4.11. Espectro infrarrojo de la muestra C4-2 (diseño de experimentos en continuo).

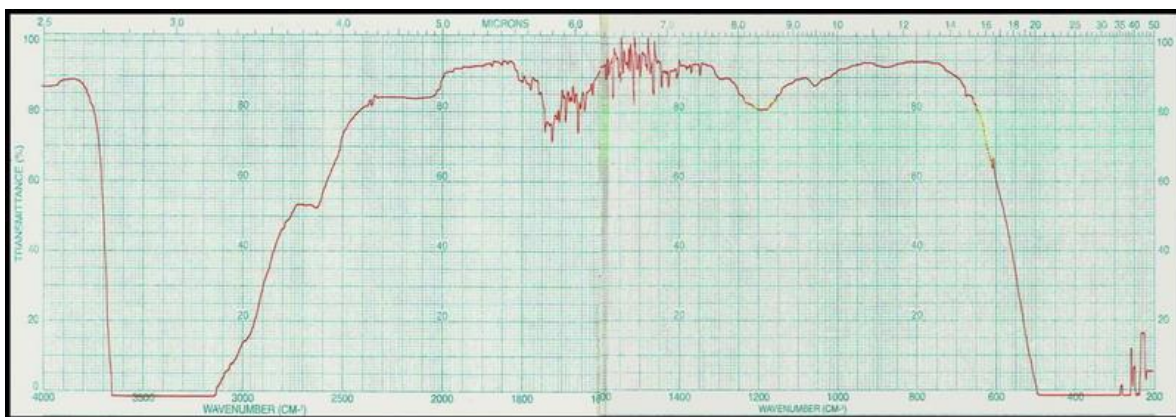


Figura A.4.12. Espectro infrarrojo de la muestra C5-1 (diseño de experimentos en continuo).

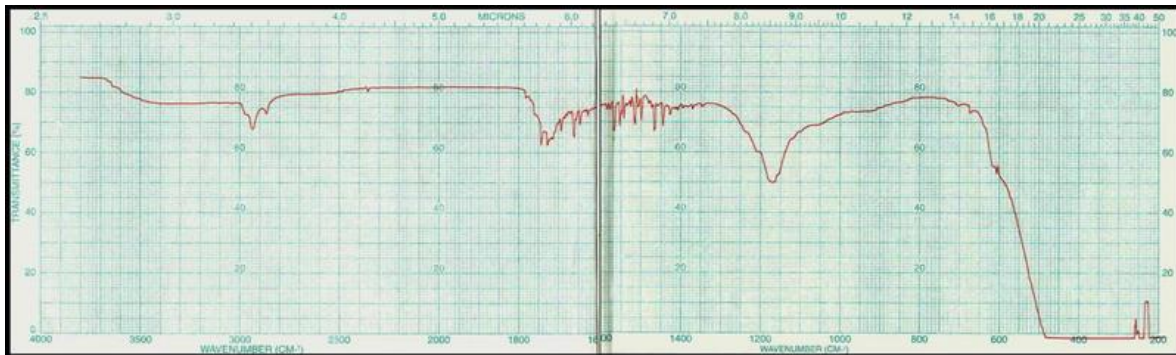


Figura A.4.13. Espectro infrarrojo de la muestra C5-2 (diseño de experimentos en continuo).

APÉNDICE V

Espectros de Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas de las muestras en la identificación de compuestos

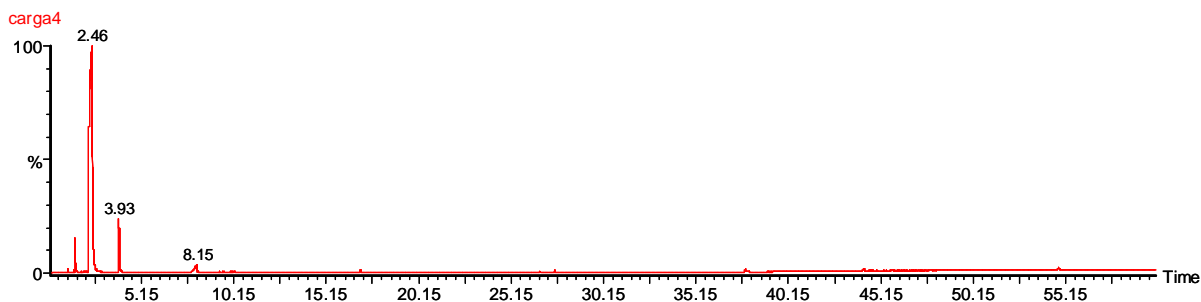


Figura A.5.1. Espectros CG-EM de la muestra de la carga 4. Operación en continuo.

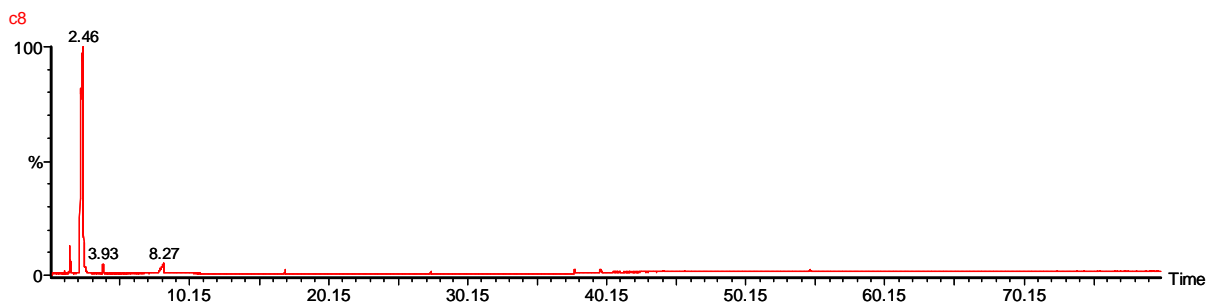


Figura A.5.2. Espectros CG-EM de la muestra de la carga 8. Operación en continuo.

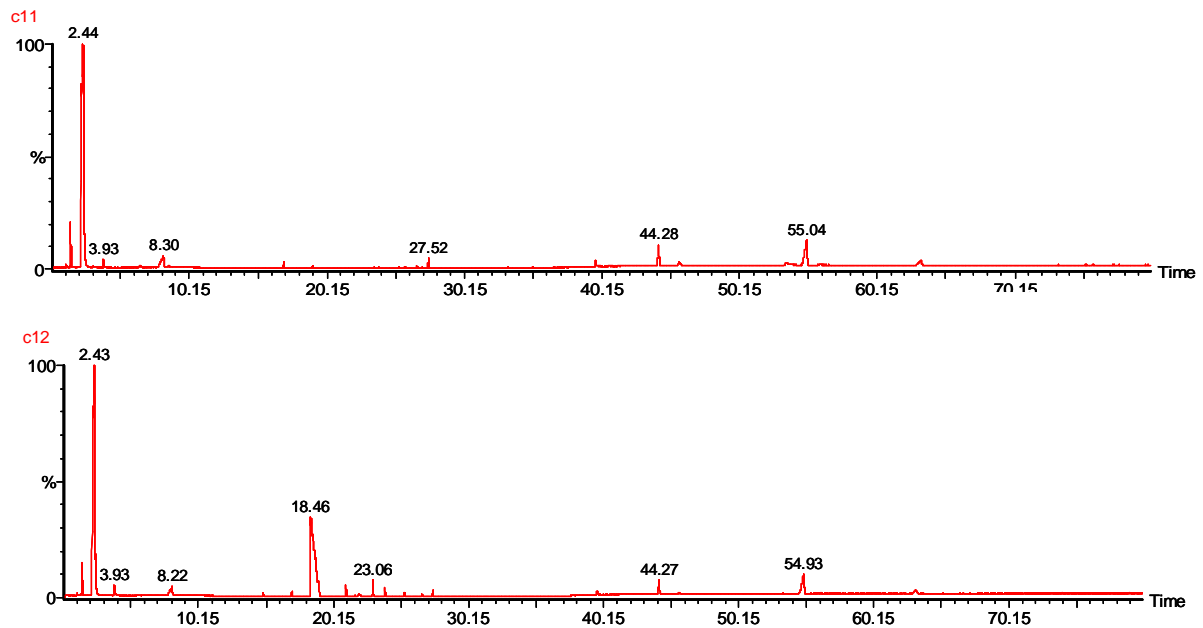


Figura A.5.3. Espectros CG-EM de la muestra C1 (Diseño de experimentos en continuo). Se refiere a corrida 1 (muestra 1 y 2).

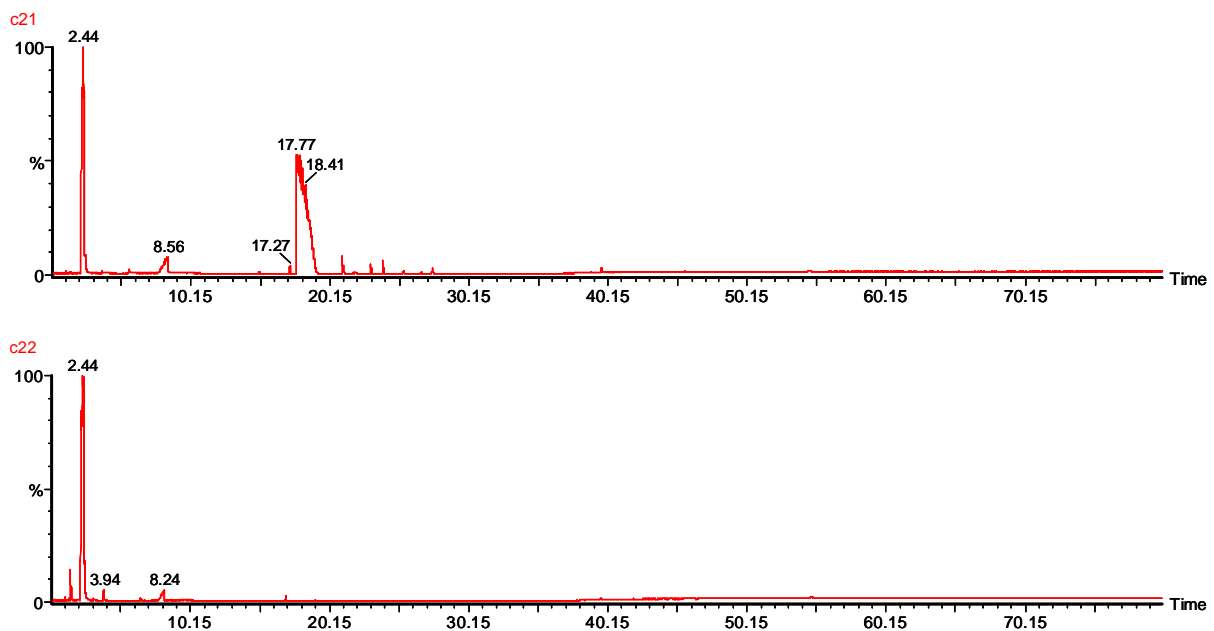


Figura A.5.4. Espectros CG-EM de la muestra C2 (Diseño de experimentos en continuo).

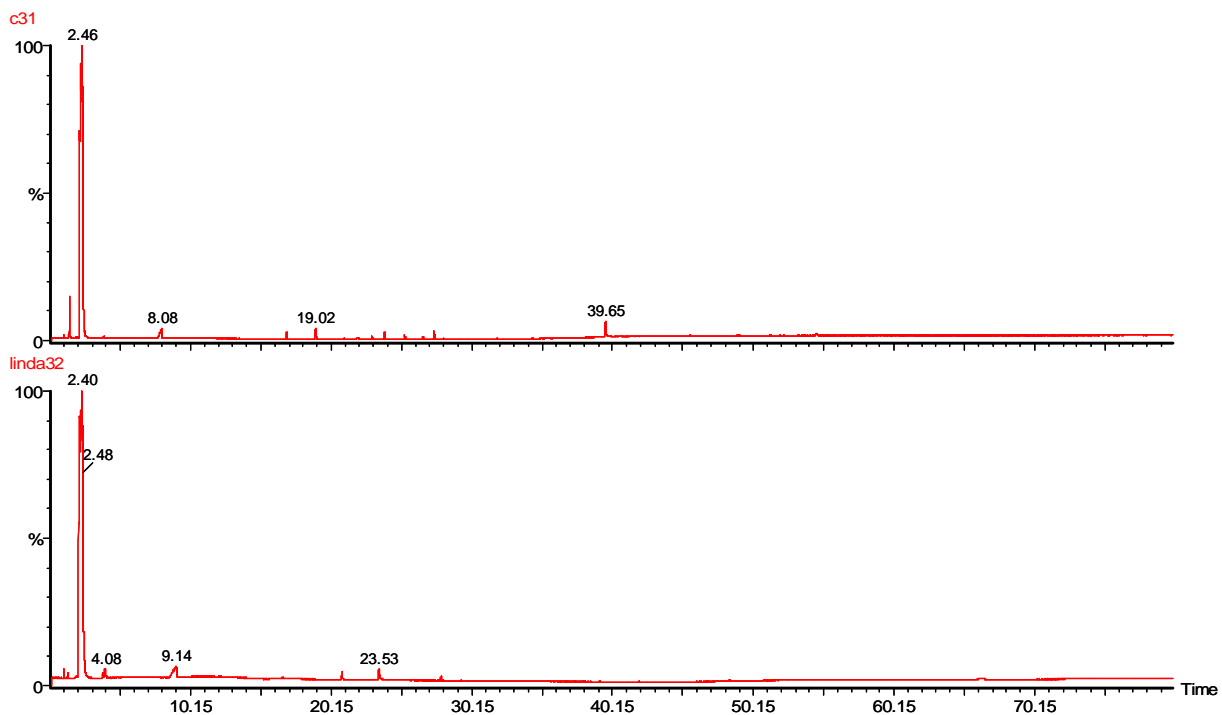


Figura A.5.5. Espectros CG-EM de la muestra C3 (Diseño de experimentos en continuo).

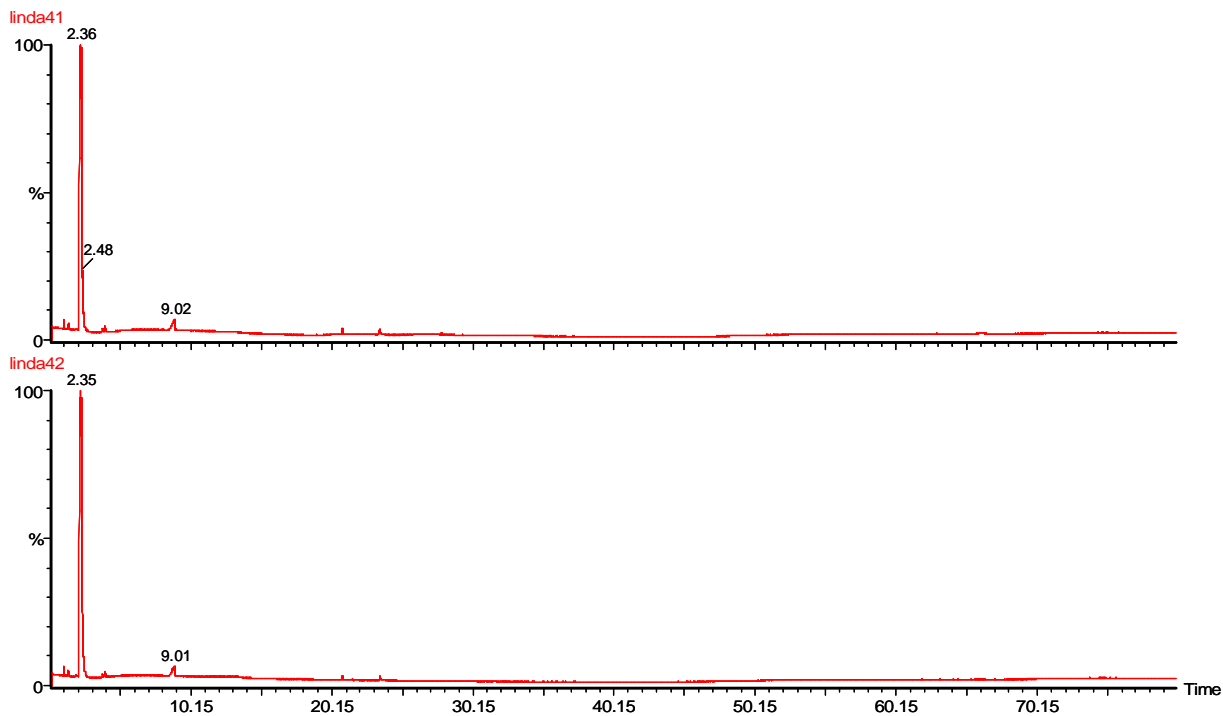


Figura A.5.6. Espectros CG-EM de la muestra C4 (Diseño de experimentos en continuo).

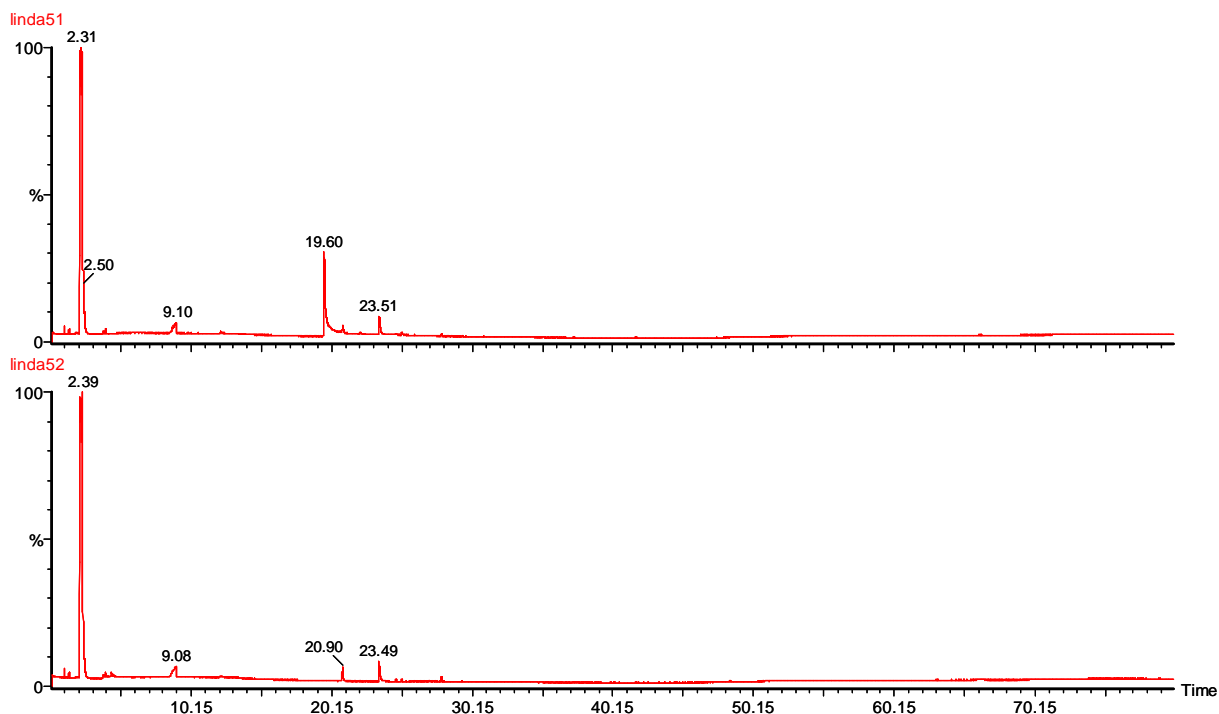


Figura A.5.7. Espectros CG-EM de la muestra C5 (Diseño de experimentos en continuo).

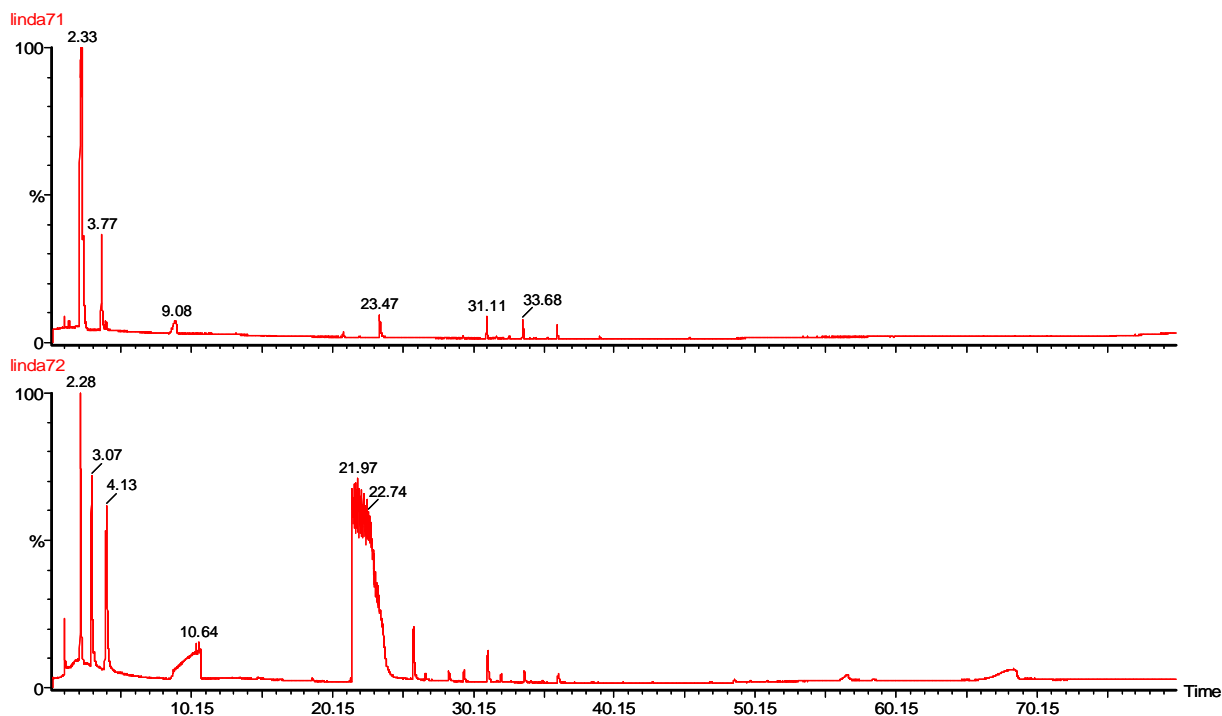


Figura A.5.8. Espectros CG-EM de la muestra C7 (Diseño de experimentos en continuo).

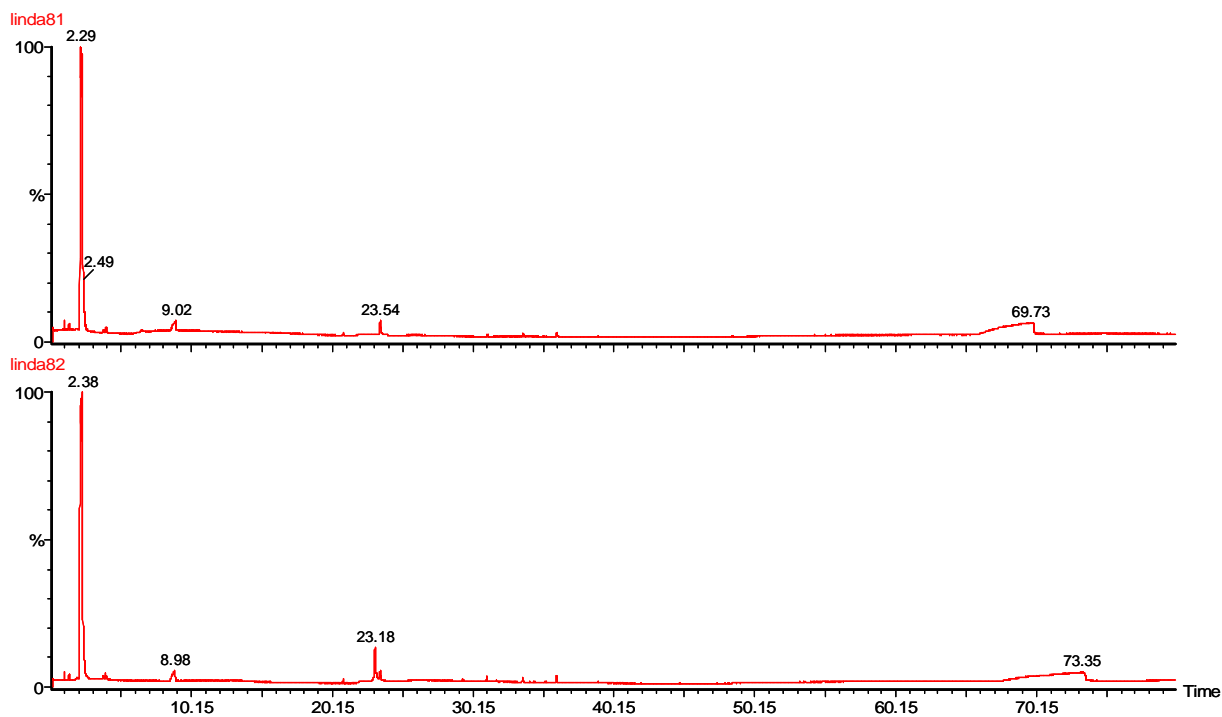


Figura A.5.9. Espectros CG-EM de la muestra C8 (Diseño de experimentos en continuo).

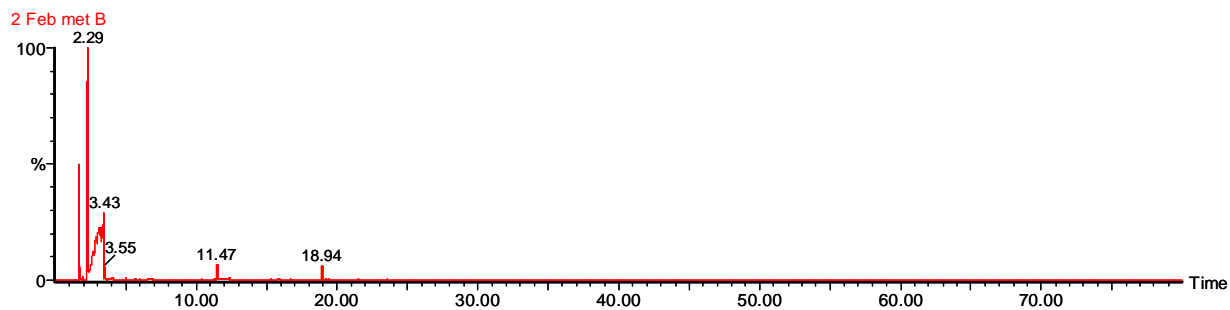


Figura A.5.10. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=250$ mg/L y $TR_m=4.04$ h (pruebas de cinética en reactor).

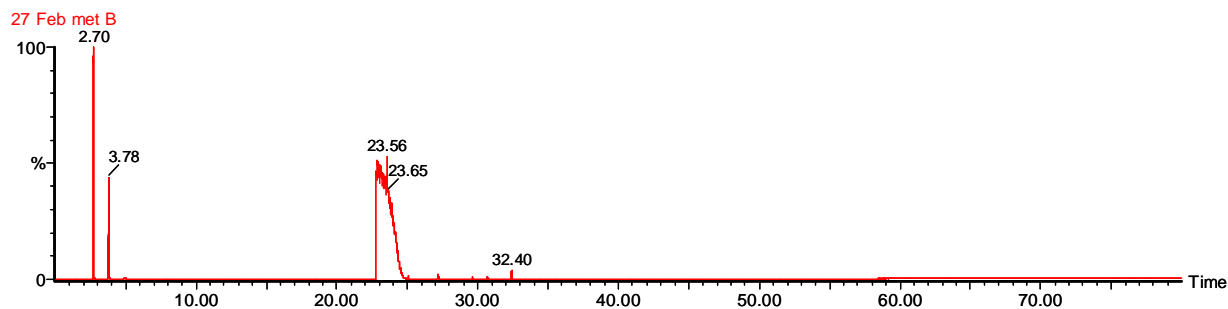


Figura A.5.11. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=250$ mg/L y $TR_m=4.04$ h (pruebas de cinética en reactor).

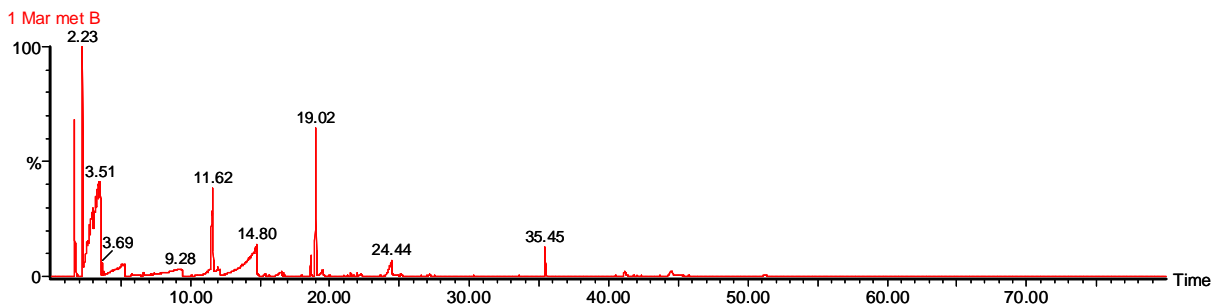


Figura A.5.12. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=300$ mg/L y $TR_m=4.321$ h (pruebas de cinética en reactor).

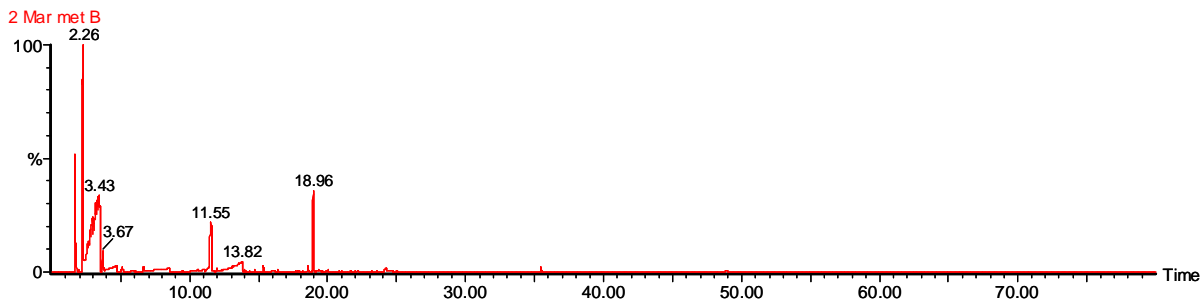


Figura A.5.13. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=300$ mg/L y $TR_m=4.321$ h (pruebas de cinética en reactor).

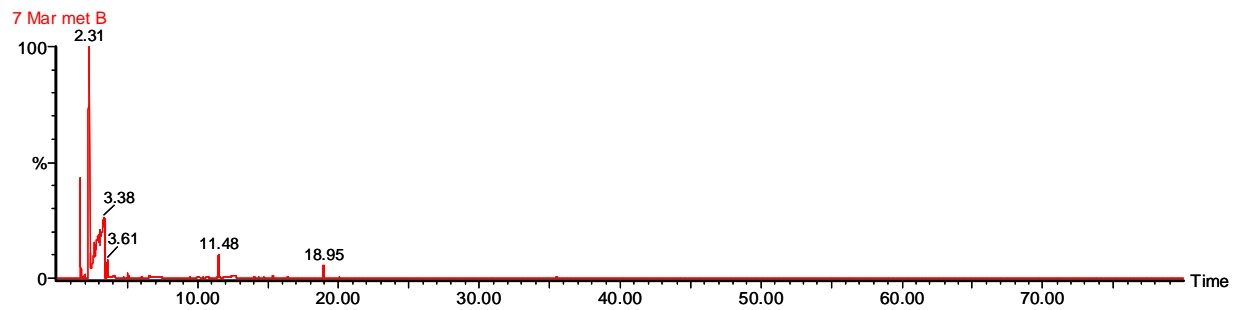


Figura A.5.14. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=350$ mg/L y $TR_m=4.583$ h (pruebas de cinética en reactor).

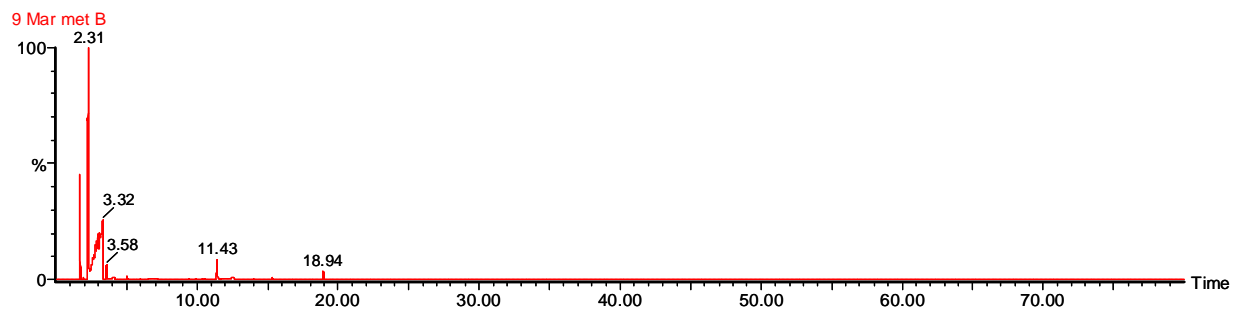


Figura A.5.15. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=350$ mg/L y $TR_m=5.500$ h (pruebas de cinética en reactor).

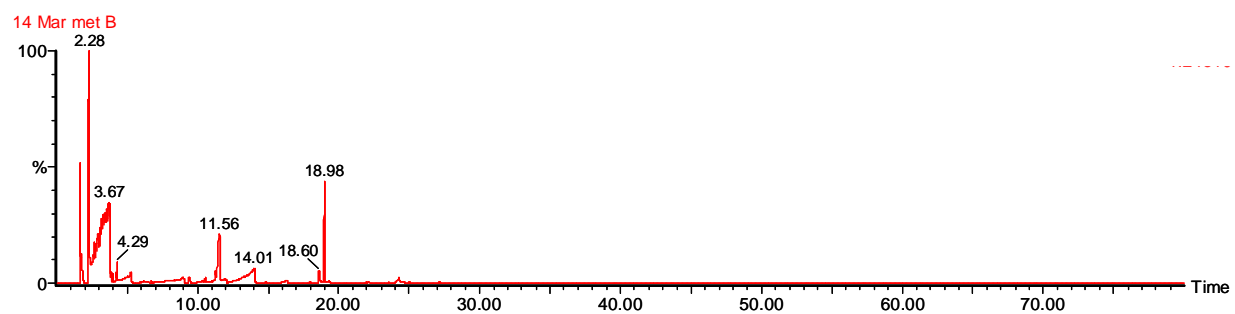


Figura A.5.16. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=400$ mg/L y $TR_m=5.500$ h (pruebas de cinética en reactor).

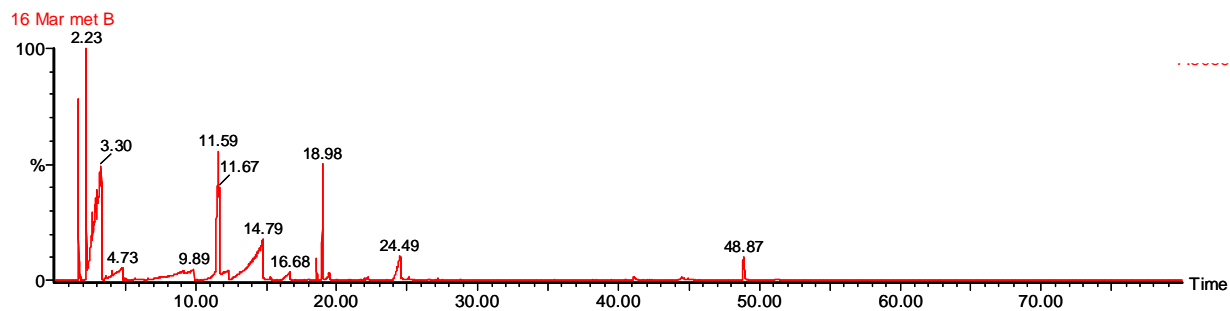


Figura A.5.17. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=400$ mg/L y $TR_m=5.864$ h (pruebas de cinética en reactor).

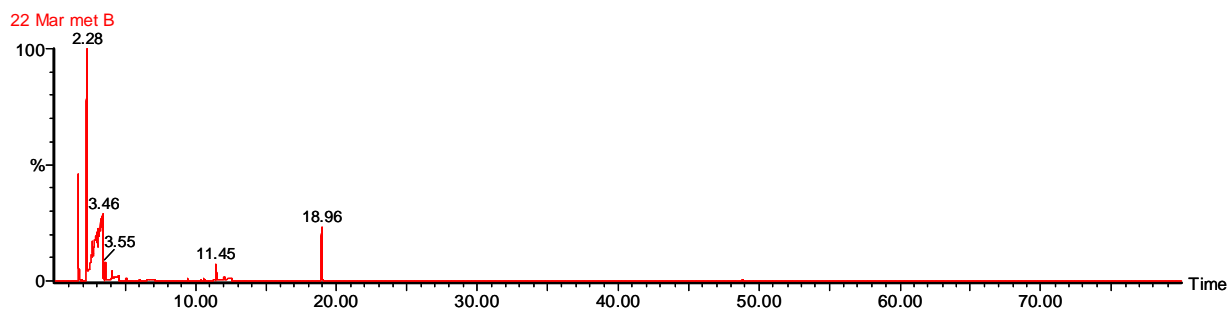


Figura A.5.18. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=450$ mg/L y $TR_m=5.864$ h (pruebas de cinética en reactor).

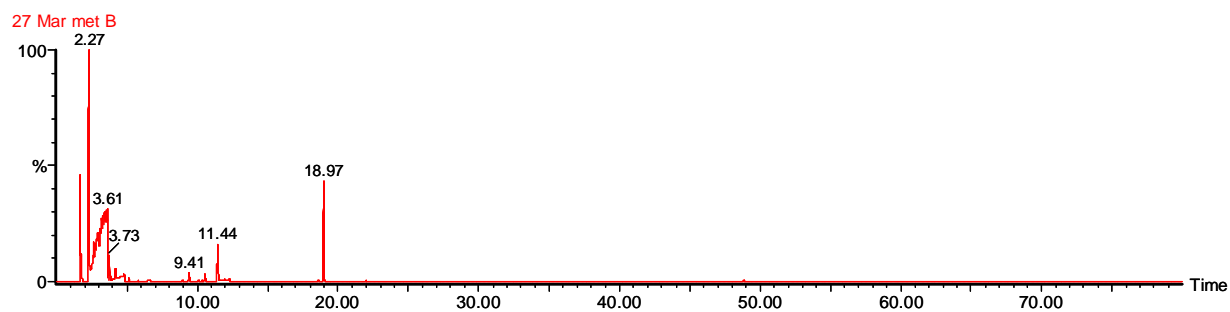


Figura A.5.19. Espectros CG-EM de la muestra a $C_0=500$ mg/L y $TR_m=5.864$ h (pruebas de cinética en reactor).

APÉNDICE VI

Compuestos identificados en los Espectros de CG-EM

Tabla A.6.1. Muestra C4 (proceso en continuo).

Compuesto	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	1.16	5265976	0.00092
2) 2-pentanol,4-metil	1.48	5252941	0.00092
3) Butanamida,3-Metil	2.44	5739615232	1.00000
4) Diclorometano	3.93	344902080	0.06009
5) 2-pentanona,4-hidroxi-4-metil	17.01	17856734	0.00311
6) Acido pentanoico	25.39	1945902	0.00034
7) Acido pentanoico, 4-metil	26.69	8173544	0.00142
8) Acido hexanoico	27.52	19022672	0.00331
9) Acido benzoico	37.81	42206888	0.00735
10) Acido hexanedioico, bis(2-etil-hexil)ester	44.22	16435205	0.00286
11) Acido 1,2-bencendicarboxilico, mono(2-etil-hexil)ester	54.78	42240808	0.00736

Tabla A.6.2. Muestra C8 (proceso en continuo).

Compuesto	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	1.16	4740436	0.00086
2) 2-pentanol,4-metil	1.48	4532615	0.00082
3) Butanamida,3-metil	2.45	5515018240	1.00000
4) Diclorometano	3.93	65420304	0.01186
5) Agua o amonio	8.27	275082048	0.04988
6) 2-Pentanone,4-hidroxi-4-metil	17.01	30361280	0.00551
7) Pentadecano,2,6,10-trimetil	26.32	1624408	0.00029
8) Acido pentanoico, 4-metil	26.7	4800330	0.00087
9) Acido Hexanoico	27.52	18642194	0.00338
10) Acido benzoico	37.82	64254704	0.01165
11) Acido bencenacético	39.68	55401904	0.01005
12) No identificado	40.65	7882234	0.00143
13) Acido Hexanedioico, bis(2-etil-hexil)ester	44.24	16900244	0.00306
14) Acido N-hexadecanoico	45.75	18231704	0.00331
15) Eter secbutil isopropil	46.76	5959409	0.00108
16) Acido 1,2-bencendicarboxilico, mono(2-etil-hexil)ester	54.79	40071316	0.00727

Tabla A.6.3. Muestra C1-1 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	1.16	7011881	0.00126
2) Monoclorometil isopentanoato	1.25	4796045	0.00086
3) 2-pentanol,4-metil	1.48	5359704	0.00096
4) Butanamide, 3-metil	2.44	5560590336	1.00000
5) Acetato de etilo	3.19	20606234	0.00371
6) Diclorometano	3.93	57795320	0.01039
7) Agua o amonio	8.29	330651232	0.05946
8) Hexanal	8.66	25146278	0.00452
9) 2-pentanona,4-metil	17.05	39787708	0.00716
10) Acido Acético	19.09	13969417	0.00251
11) Acido pentanoico, 4-metil	26.7	17630202	0.00317
12) Acido pentanoico	27.52	59779816	0.01075
13) Acido bencenacético	39.68	73830224	0.01328
14) No identificado	44.28	212295216	0.03818
15) Acido hexadecanoico	45.76	78000096	0.01403
16) Acido oleico	53.57	108255832	0.01947
17) Acido 1,2-bencendicarboxilico, mono(2-etil-hexil)ester	55.04	596659584	0.10730
18) No identificado	63.3	135870832	0.02443

Tabla A.6.4. Muestra C1-2 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) 2-pentanol,4-metil	1.48	6743117	0.00124
2) Butanamida, 3-metil	2.46	5434342400	1.00000
3) 2-butanona,3-hidroxi	14.95	19155648	0.00352
4) 2-pentanona,4-metil	17.09	32848416	0.00604
5) Acido Acético	18.48	3379119360	0.62181
6) Acido propanoico	21.08	69264160	0.01275
7) Acido propanoico, 2-metil	21.75	10272413	0.00189
8) 2,3-Butanediol	22.04	41132532	0.00757
9) Acido butanoico	23.07	111408720	0.02050
10) No identificado	23.96	62968352	0.01159
11) Acido pentanoico	25.39	24037916	0.00442
12) Acido Pentanoico, 4-metil	26.7	14171322	0.00261
13) Acido hexanoico	27.52	40711860	0.00749
14) Acido Bencenacético	39.68	34203668	0.00629
15) Acido bencenpropanoico	40.64	7318844	0.00135
16) Acido Hexanedioico, bis(1,3-dimetil-butil)ester	44.27	139559552	0.02568
17) Acido N-Hexadecanoico	45.76	10980616	0.00202
18) Acido 1,2-bencendicarboxilico, mono(2-etil-hexil)ester	54.93	386477632	0.07112
19) Acido bromoacético, 2-etil-hexil ester	63.25	90220616	0.01660

Tabla A.6.5. Muestra C2-1 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) 2-pentanol,4-metil	1.48	6743117	0.00059
2) Butanamida, 3-metil	2.41	4858677504	0.42233
3) 1,3-Dioxolano,2,2,4,5-Tetrametil-,trans-	3.77	25784216	0.00224
4) Acetona etil metil acetal	5.74	57616504	0.00501
5) Acido acético, butil ester	8.55	786357504	0.06835
6) 2-Butanona,3-Hidroxi	15.07	17294490	0.00150
7) 2-Pentanona,4-hidroxi-4-metil	17.26	65536084	0.00570
8) Acido acético	17.77	11504575488	1.00000
9) Acido propanoico	21.06	178708960	0.01553
10) 1-Metoxi-2-propilacetato	21.67	2481236	0.00022
11) Acido propanoico, 2-metil	21.79	17783730	0.00155
12) Acetato de etilo	21.94	11039126	0.00096
13) 2,3-Butanediol	22.01	14916126	0.00130
14) 1,3-Dioxolano-4-Metanol,2,2-Dimetil	22.74	4359477	0.00038
15) Acido Butanoico	23.08	92936544	0.00808
16) No identificado	23.96	107985024	0.00939
17) Acido pentanoico	25.4	34213012	0.00297
18) Acido pentanoico,4-metil	26.72	20900362	0.00182
19) Acido Hexanoico	27.53	60602460	0.00527
20) 2-Furancarboxialdehido,5-(Hidroxi-metil)-	38.91	9576866	0.00083
21) Acido Bencenacético	39.67	72333272	0.00629
22) Acido 1,2-Bencendicaboxilico, mono(2-etil-hexil)ester	54.64	23456302	0.00204

Tabla A.6.6. Muestra C2-2 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) Metil Isocianoacetato	1.16	4949390	0.00088
2) 2-Pentanol,4-metil	1.48	5224023	0.00093
3) Butanamida, 3-metil	2.43	5633466880	1.00000
4) Acetato de etilo	3.2	17855216	0.00317
5) Diclorometano	3.94	76339160	0.01355
6) Cloroformo	6.57	14582114	0.00259
7) Agua o amonio	8.24	243402320	0.04321
8) 2-Pentanona,4-hidroxi-4-metil	17.01	28713936	0.00510
9) Acido acético	19.11	7536365	0.00134
10) Acido Bencenacético	39.6	2487325	0.00044
11) Acido 1,2-Bencendicaboxilico, mono(2-etil-hexil)ester	54.79	30191912	0.00536

Tabla A.6.7. Muestra C3-1 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	1.16	5151231	0.00090
2) 1-propanol,2-(1-metil-etoxi)-	1.48	6419605	0.00113
3) Butanamida, 3-metil	2.45	5704873984	1.00000
4) No identificado	4.01	17664726	0.00310
5) Agua o amonio	8.08	122243992	0.02143
6) 2-Pentanona,4-hidroxi-4-metil	16.98	33922736	0.00595
7) Acido acetico	19.02	64938148	0.01138
8) Acido propanoico	21.1	5876505	0.00103
9) Propanol, metoxi-acetato	21.67	570679	0.00010
10) Acido propanoico, 2-metil	21.73	1437866	0.00025
11) 2-3-Butanediol	22	20354468	0.00357
12) Acido butanoico	23.06	19446352	0.00341
13) 4,5-octanediol	23.29	2890414	0.00051
14) No identificado	23.94	36793256	0.00645
15) Acido pentanoico	25.36	22332612	0.00391
16) Acido pentanoico, 4-metil	26.67	10171363	0.00178
17) Acido hexanoico	27.49	37732704	0.00661
18) No identificado	28.18	4569872	0.00080
19) Butil hidroxitolueno	28.78	4569872	0.00080
20) Fenol,4-metil	31.98	4885413	0.00086
21) 2-Furancarboxialdehido,5-hidroximetil	38.9	7840336	0.00137
22) Acido Bencenacético	39.65	112317672	0.01969
23) Acido Bencenpropanoico	40.61	10959434	0.00192
24) Acido 1,2-Bencendicaboxilico, mono(2-etil-hexil)ester	54.63	26744702	0.00469

Tabla A.6.8. Muestra C3-2 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	28	1.16	14474470	0.00179
2) Diisopropil eter	102	1.457	27156462	0.00335
3) Butanamida 3,3-dimetil	101	2.4	8098320384	1.00000
4) 4-penten-2-ol, 2-butanol-3-metil	88	3.92	37293612	0.00461
5) Etanol	46	4.04	55412512	0.00684
6) agua, amonio	18	9.14	346067712	0.04273
7) 2-pentanona,4-hidroxi,4-metil	116	20.92	58110012	0.00718
8) Acido acético	60	23.57	119470656	0.01475
9) 1,3-Dioxolano,4-metanol,2,2-dimetil (s)	132	27.94	25167970	0.00311
10) No identificado	235	47.46	6965241	0.00086
11) Acido bencenacético	136	48.47	18663298	0.00230
12) Acido 1,2-bencendicarboxílico,mono(2-etil-hexil)ester	278	66.37	48277604	0.00596

Tabla A.6.9. Muestra C4-1 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	28	1.15	12958351	0.00210
2) Diisopropil eter	102	1.45	16528769	0.00268
3) Butanamida 3-metil	101	2.36	6166080512	1.00000
4) 4-penten-2-ol, 2-butanol-3-metil	88	3.88	31817416	0.00516
5) Etanol	46	4.06	42215856	0.00685
6) agua, amonio	18	9.02	270520256	0.04387
7) 2-Pentanona,4-hidroxi,4-metil	116	20.88	53037052	0.00860
8) Acido acético	60	23.54	50197192	0.00814
9) (R)-(-)-2,2-Dimetil, 1,3-dioxolano,4-metanol	132	27.92	13573658	0.00220
10) Acido 1,2-bencendicarboxílico,mono(2-etil-hexil)ester	278	66.18	39133044	0.00635

Tabla A.6.10. Muestra C4-2 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	28	1.15	13088759	0.00206
2) Diisopropil eter	102	1.45	17814528	0.00281
3) Butanamida 3,3-dimetil	115	2.35	6345550336	1.00000
4) 4-penten-2-ol	87	3.88	29941758	0.00472
5) Etanol	46	4.06	40481456	0.00638
6) agua, amonio	18	9.01	246116064	0.03879
7) 2-Pentanona,4-hidroxi,4-metil	116	20.88	25643628	0.00404
8) No identificado		21.63	561348	0.00009
9) Acido acético	60	23.57	35312756	0.00556

Tabla A.6.11. Muestra C5-1 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	28	1.15	11919580	0.00206
2) Diisopropil eter	102	1.45	18287570	0.00317
3) Butanamida 3,3-dimetil	115	2.31	5777584640	1.00000
4) 4-penten-2-ol	86	3.9	21963578	0.00380
5) Etanol	46	4.07	31527570	0.00546
6) agua, amonio	18	9.1	260392336	0.04507
7) 2-Penten-2-ona,4-metil	99	12.24	40646328	0.00704
8) 1,4,7,10,13,16-hexa-oxa-ciclooctadecano	264	19.61	1194285184	0.20671
		20.92	55878376	0.00967
9) 2-Pentanona,4-hidroxi,4-metil	101	22.16	10571244	0.00183
10) No identificado	251	23.51	180771072	0.03129
11) Acido acético	60	24.72	10412953	0.00180
12) No identificado	203	25.13	19362200	0.00335
13) No identificado	175	27.96	15452011	0.00267
14) 1,3-Dioxolano,4-metanol,2,2-dimetil (s)	132	30.94	884595	0.00015
15) No identificado				
16) Acido heptanoico	130	36.1	4982489	0.00086
17) N-Acetil,D-fenilalanina	206	41.77	3916413	0.00068
18) Acido bencenacético	136	48.49	11849493	0.00205

Tabla A.6.12. Muestra C5-2 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	28	1.15	12863068	0.00212
2) Diisopropil eter	102	1.45	16865628	0.00279
3) Butanamida 3-metil	101	2.31	6053944320	1.00000
4) 4-penten-2-ol	86	3.9	33476434	0.00553
5) Etanol	46	4.07	80146496	0.01324
6) Trietilenglicol	150	4.48	126109608	0.02083
7) agua o amonio	18	9.08	295584832	0.04883
8) 2-Pentanona,4-hidroxi,4-metil	101	20.9	92063944	0.01521
9) Acido acético	60	23.5	207731584	0.03431
10) No identificado	157-177	24.7	10218085	0.00169
11) No identificado	157	25.11	14800332	0.00244
12) 1,3-Dioxolano,4-metanol,2,2-dimetil (s)	132	27.93	22925334	0.00379
13) Acido heptanoico	130	36.08	3740960	0.00062
14) N-Acetil,D-fenilalanina	206	41.76	7663899	0.00127
15) Acido bencenacético	136	48.45	19906364	0.00329

Tabla A.6.13. Muestra C7-1 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	28	1.14	26375478	0.00403
2) 1-Propanol,2-(1-metil-etoxi)	117	1.45	25277670	0.00386
3) Butanamida 3-metil	101	2.33	6549716480	1.00000
4) Diclorometano	88	3.77	532775104	0.08134
5) Etanol	46	4.05	50722272	0.00774
6) agua o amonio	18	9.07	351170400	0.05362
7) 2-Pentanona,4-hidroxi,4-metil	101	20.9	35021780	0.00535
8) Acido acético	60	23.47	223698592	0.03415
9) No identificado	102	29.41	15591339	0.00238
10) Acido Pentanoico	102	31.1	135106272	0.02063
11) Acido Pentanoico 2-metil	116	31.79	13422841	0.00205
12) No identificado	355	32.22	3877944	0.00059
13) Acido pentanoico, 4-metil	116	32.68	13962411	0.00213
14) Acido hexanoico	116	33.68	109076088	0.01665
15) Acido Heptanoico,2-metil	144	34.19	6021614	0.00092
16) No identificado	173	34.44	2765158	0.00042
17) heptadecano2,6,10,15 tetrametil	296	34.6	2862252	0.00044
18) Alcohol fenil etil	122	35.39	8121780	0.00124
19) Acido Heptanoico	130	36.17	88012696	0.01344
20) Fenol 4-metil	108	39.1	13648313	0.00208
21) No identificado	272	45.48	8246213	0.00126
22) Acido hexanedioico, dioctil ester	370	58.62	48479900	0.00740

Tabla A.6.14. Muestra C7-2 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) CO ₂	44	1.17	140291904	0.00501
2) Metanamina NN-dimetil, N-oxido	75	2.28	2771728640	0.09899
3) No identificado	89	3.07	1403875072	0.05014
4) Similar al etanol	46	4.13	1875643648	0.06699
5) Agua o amonio	18	10.64	3486876416	0.12453
6) Acido propanoico, 2-oxo, metil ester	102	14.84	52626248	0.00188
7) 2-Butanona,3-Hidroxi	88	18.73	18587022	0.00066
8) Acido Propanedioico	87	21.97	2.7999E+10	1.00000
9) Acido propionico	74	25.9	408065984	0.01457
10) Acido propanoico, 2-metil	88	26.74	45486540	0.00162
11) Acido Butanoico	88	28.43	70302080	0.00251
12) similar al acido hexanoico	101	29.47	72921888	0.00260
13) Acido pentanoico	102	31.17	255668112	0.00913
14) Acido pentanoico, 4-metil	116	32.81	11590604	0.00041
15) Acido hexanoico	116	33.77	91765160	0.00328
16) Diacetamida	101	35.07	12321768	0.00044
17) Alcohol fenil etil	122	35.35	2945920	0.00011
18) Acido Heptanoico	130	36.18	80090688	0.00286
19) Fenol	94	37.34	4964239	0.00018
20) Acido Octanoico	144	38.6	18069548	0.00065
21) Fenol 4-metil	108	39	6431480	0.00023
22) Acido Nonanoico	158	40.8	10728635	0.00038
23) No identificado	155-207	42.89	13335623	0.00048
24) 2,5 Pirrolidinadiona	99	46.99	15005635	0.00054
25) Acido Bencenacético	136	48.68	57467544	0.00205
26) Acido bencilmalónico	194	49.84	21374740	0.00076
27) Acido tetradecanoico	228	50.98	15113468	0.00054
28) Similar al acido palmitico	256	56.66	262716912	0.00938
29) No identificado	140	58.5	19894800	0.00071
30) Acido bencendicarboxílico, mono(2-etil-hexil)ester	278	68.47	1612184832	0.05758

Tabla A.6.15. Muestra C8-1 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	28	1.15	12389891	0.00218
2) Diisopropileter	102	1.45	16018280	0.00282
3) Butanamida 3,3-dimetil	101	2.29	5681922560	1.00000
4) 4-Penten,2-ol	86	3.89	22952374	0.00404
5) Etanol	46	4.06	34601664	0.00609
6) Agua o amonio	18	9.02	215022992	0.03784
7) 2-Pentanona,4-hidroxi,4-metil	101	20.92	23284028	0.00410
8) Acido acético	60	23.54	151371424	0.02664
9) Acido Pentanoico	102	31.14	10787140	0.00190
10) Eter, bis(2-butoxi-etil)	218	32.61	6109696	0.00108
11) Acido hexanoico	116	33.68	20067474	0.00353
12) Acido heptanoico	130	36.1	29667722	0.00522
13) Fenol 4-metil	108	38.99	7774244	0.00137
14) Acido bencenacético	136	48.52	13001699	0.00229
15) Acido bencendicarboxílico, mono(2-etil-hexil)ester	278	69.73	2838635008	0.49959

Tabla A.6.16. Muestra C8-2 (diseño de experimentos en continuo).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) C=O	88	1.15	13457086	0.00219
2) Diisopropileter	102	1.45	17580814	0.00287
3) Similar a butanamida 3,3-dimetil	101	2.29	6132544512	1.00000
4) 4-Penten,2-ol	86	3.88	25043060	0.00408
5) Etanol	46	4.04	34545404	0.00563
6) Agua o amonio	18	8.98	219765776	0.03584
7) 2-Pentanona,4-hidroxi,4-metil	101	20.9	29372806	0.00479
8) Hexa-etilenglicol	282	23.18	322756736	0.05263
9) Acido acético	60	23.52	68180872	0.01112
10) Similar al Acido hexanoico	133	29.41	15529239	0.00253
11) Acido pentanoico	102	31.1	29928646	0.00488
12) No identificado	147-221	31.77	8458251	0.00138
13) Eter, bis(2-butoxi-etil)	218	32.61	9187646	0.00150
14) Acido Hexanoico	116	33.65	28217798	0.00460
15) Alcohol fenil-etil	122	35.35	4704009	0.00077
16) Acido Heptanoico	130	36.07	42135936	0.00687
17) Fenol 4-metil	108	39	9638597	0.00157
18) Tetradecanol	214	44.83	6824817	0.00111
19) Acido bencenacético	136	48.58	10239300	0.00167
20) Acido bencendicarboxílico, mono(2-etil-hexil)ester	278	73.35	3198157312	0.52151

Tabla A.6.17. Muestra C₀=250 ppm, TR_m= 4.044 h (cinética en reactor).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) No identificado		1.68	229195392	0.26208
2) No identificado		2.28	874522368	1.00000
3) No identificado		5.01	4600583	0.00526
4) probablemente Alo o Neo - inositol	180	5.44	2359455	0.00270
5) No identificado		5.64	3071632	0.00351
6) No identificado		5.87	784931	0.00090
7) No identificado		5.98	1857303	0.00212
8) Acido pentanoico-butanoico	88-102	6.63-	11614990	0.01328
9) posible Acido pentanoico	158	6.94	553623	0.00063
10) ,1-dimetil-2[2-metil-1-(metoxi-carbonil)prop-2-YL]hidrazina	174	7.01	955272	0.00109
11) Acido 2-metilheptanoico		7.52	6167247	0.00705
12) No identificado		10.36	3730796	0.00427
13) 1,2-Ethanediol dipropanoate	174	11.27	44024908	0.05034
14) Acido Hexanoico	116	11.47	28414716	0.03249
15) Benceno 1,3,5-trimetil	120	12.35	241094	0.00028
16) No identificado		14.34	621922	0.00071
17) Benceno, 1-etil, 3-metil	120	14.69	1446121	0.00165
18) Acido Heptanoico-Hexanoico	130	15.33	7230882	0.00827
19) No identificado		15.77	690674	0.00079
20) Acido nonanoico metilester/Acido 2-metilheptanoico	172	16.38	2669996	0.00305
21) No identificado		16.71	277036078	0.31679
22) Acido heptanoico	130	18.94	3468804	0.00397
23) Acido heptanoico ethyl ester	158	19.23	2448849	0.00280
24) No identificado		19.43	881807	0.00101
25) No identificado		19.92	253645	0.00029
26) Acido Octanoico, 2 metil	158	20.04	280740	0.00032
27) Acido Bencenacético, metil ester	150	20.31	4020506	0.00460
28) No identificado		21.48	524690	0.00060
29) No identificado		22.66	153295	0.00018
30) No identificado		23.09	149834	0.00017
31) Acido Bencenacético, etil ester	164	23.46	1322076	0.00151
32) Acido Bencenpropanoico, metil ester	164	23.59	588390	0.00067
33) Acido Nonanoico etil ester	186	24.49	125395	0.00014
		25.58		

Tabla A.6.18. Muestra C₀=300 ppm, TR_m= 4.231 h (cinética en reactor).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) Etanol pentametil	116	1.68	263713312	0.16662
2) Acido propanoico,3-mercapto, etil- ester	134	2.23	307426848	0.19423
3) Acidos carboxilicos		2.6	172928976	0.10926
4) Acidos carboxilicos		2.77	188980352	0.11940
5) Acidos carboxilicos		2.97	538940608	0.34051
6) Acidos carboxilicos		3.36	1582763520	1.00000
7) posible derivado de acido pentanoico	102	3.69	12199296	0.00771
8) posible derivado de acido pentanoico	102	3.8	3102029	0.00196
9) No identificado		5.22	317701216	0.20073
10) 3-penten-2-ona.4-metil	98	5.78	5715530	0.00361
11) Acido acético, butil ester	116	6.65	7471136	0.00472
12) Acido butanoico	88	9.27	314998432	0.19902
13) No identificado		10.06	2067407	0.00131
14) posible Etanol 2-Butoxi	118	11.61	564094272	0.35640
15) No identificado		11.95	70452752	0.04451
16) Acido Pentanoico	102	14.79	1047991616	0.66213
17) No identificado		15.36	5624122	0.00355
18) Hexanoic acid	116	16.52	32738408	0.02068
19) acido 2-metilheptanoico	144	16.72	4484131	0.00283
20) No identificado		17.99	1934895	0.00122
21) Fenol, 4-metil	108	18.62	43234360	0.02732
22) 2-isobutoxietil acetato	160	19.01	397427232	0.25110
23) Acido Heptanoico	130	19.45	41377652	0.02614
24) No identificado		19.94	1574608	0.00099
25) Benceno 1,2,3,4-tetrametil	134	20.06	1060035	0.00067
26) Acido Octanoico, metil ester	158	20.32	423821	0.00027
27) 1H-Indeno,2,3-dihidro-4-metil o indano 1-metil	132	20.86	830820	0.00052
28) Benceno 1-etil, 2,4-dimetil	134	21.04	1150937	0.00073
29) Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro	132	21.15	215679	0.00014
30) No identificado		21.24	628888	0.00040
31) Acido bencenacético, metil ester	150	21.49	5369747	0.00339
32) Naftaleno	128	21.7	3668439	0.00232

Continuación de la Tabla A.6.18.

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
33) ester		21.97	4743631	0.00300
34) Acido Octanoico	144	22.26	10771115	0.00681
35) Etanona 1-(4-etil-fenil)	148	22.57	695909	0.00044
36) Acido formico, octil ester	158	23.09	429630	0.00027
37) amina o amida		23.44	518448	0.00033
38) Acido Bencenacético, etil ester	164	23.6	1507470	0.00095
39) Acido Bencenacético	136	24.43	149053104	0.09417
40) posible acido nonanoico	158	25.11	6969053	0.00440
41) Acido Bencenpropanoico	150	26.53	3085104	0.00195
42) Acido propanoico,2-metil,2,2-dimetil-1-(2-hidroxi-1-metil-etil)propil ester	216	26.99	818560	0.00052
43) posible etanol 2(2-butoxi-etoxi) acetato	204	27.12	2167268	0.00137
44) ester		27.18	3947487	0.00249
45) Acido propanoico,2-metil,3-hidroxi-2,4,4-trimetil pentil ester	216	27.52	1161646	0.00073
46) No identificado		28.8	1020483	0.00064
47) Acido Propanoico,2-metil-1-(1,1-dimetil-etil)-2-metil-1,3-propanediil ester	286	30.12 30.33	755171 1491414	0.00048 0.00094
48) No identificado		32.48	781395	0.00049
49) Acido dodecanoico	200	32.48	781395	0.00049
50) No identificado		33.57	1045836	0.00066
51) Cadena larga probablemente con sustituciones no lineales		33.75	398048	0.00025
52) cadena larga con insaturaciones		35.45	53259080	0.03365
53) Acido o alcohol de cadena larga		36.96	892001	0.00056
54) 2-Etil-hexil salicilato	250	37.76	468155	0.00030
55) Acido hexadecanoico	256	41.13	20294024	0.01282
56) No identificado		41.82	3845102	0.00243
57) No identificado		42.04	1231547	0.00078
58) Isopropil palmitato	298	42.4	1013866	0.00064
59) Acido Oleico	282	44.5	56608288	0.03577
48) Acido bencendicarboxílico, mono(2-etil-hexil)ester	278	51.21	8063225	0.00509

Tabla A.6.19. Muestra C₀=300 ppm, TR_m= 4.231 h (cinética en reactor).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) Propano 2-Metil 2-(1-metil-etoxi)	116	1.67	265723360	0.19260
2) Acidos carboxilicos		2.25	579609152	0.42012
3) Acidos carboxilicos		2.62	139151968	0.10086
4) Acidos carboxilicos		2.77	186897680	0.13547
5) Acidos carboxilicos		2.93	432570528	0.31354
6) Acidos carboxilicos		3.31	1379640064	1.00000
7) Acido propanoico 1-metil-propil ester	130	3.6	10949092	0.00794
8) Acido Carbámico hidroxil-etil-ester	105	3.67	27442692	0.01989
		3.73	7036908	0.00510
9) No identificado		4.71	129475928	0.09385
10) Acido Propanoico	128	5	4138213	0.00300
11) Oxirano 2-(1,1-dimetil-etil)-3-etil-cis		5.08	15668269	0.01136
		5.78	2411367	0.00175
12) No identificado				
13) No identificado				
14) Acido acetico butil-ester	116	6.63	16615781	0.01204
15) Acido butanoico	88	8.5	133378048	0.09668
16) Acido butanoico, 2-metil, etil-ester	130	8.72	599358	0.00043
17) Etilbenceno	106	8.94	992332	0.00072
18) p-Xileno	106	9.45	3852758	0.00279
19) 1-Butanol,3-metil,acetato o acido heptanoico	130	10.08	2324685	0.00168
20) Estireno				
21) o-Xileno o m-Xileno	104	10.39	5578326	0.00404
22) Acido Pentanoico,3-metil	106	10.58	9677038	0.00701
23) n-butyl eter	116	11.1	25597550	0.01855
24) Acido propanoico,2-oxo,3-metil-butyl ester	130	11.55	359984992	0.26093
	158	11.95	9099331	0.00660
25) Acido Hexanoico	116	13.82	324297952	0.23506
26) Benceno, 1-etil, 3-metil	120	13.99	4051470	0.00294
27) Benceno, 1,2,3-trimetil	120	14.33	3427897	0.00248
28) Benceno, 1-etil, 2 o 4-metil	120	14.69	5301749	0.00384
29) Benceno, 1,2,4 o 5-trimetil	120	15.32	16282097	0.01180

Continuación Tabla A.6.19.

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) Acido Hexanoico o heptanoico	115	16.12	11047343	0.00801
2) Benceno, 1,2,4 o 5-trimetil	120	16.38	5242575	0.00380
3) Benceno, 1-metil-3-1metil-etil	134	16.56	592993	0.00043
4) Benceno, 1-metil-4-1metil-etil	134	16.66		0.00000
5) Indano	118	16.74	764094	0.00055
6) Benceno 1,3-dietil	134	17.57	657365	0.00048
7) Benceno 1-metil-3-propil	134	17.67	1742338	0.00126
8) No identificado		17.79	1740425	0.00126
9) Benceno 2-etil-2,4-dimetil	134	17.94	2044550	0.00148
10) Benceno 1-metil-2-propil	134	18.18	1386215	0.00100
11) Fenol, 4-metil	108	18.55	17772376	0.01288
12) No identificado		18.95	175578864	0.12726
13) Acido Heptanoico	130	19.32	5514666	0.00400
14) D-Alosa	180	19.41	778499	0.00056
15) Benceno 2-etil-1,4-dimetil	134	19.49	1316651	0.00095
16) posible Benceno, 1,3-dietil,5-metil	148	19.59	513829	0.00037
17) Benceno, 1-etil, 3,5-dimetil	134	19.93	1629306	0.00118
18) No identificado		20.03	3590398	0.00260
19) 1H-Indeno,2,3-dihidro-5-metil o Benceno,1-metil,2-(2-Propenil)	132	20.53	834879	0.00061
20) Benceno,1-metil-4-(1-metilpropil)	148	20.68	686015	0.00050
21) 1-Fenil-1-buteno	132	20.84	1082380	0.00078
22) Benceno,2,4-dietil-1-metil	148	20.9	945431	0.00069
23) Benceno,1,2,3,4-tetrametil	134	21.02	2429323	0.00176
24) Naftaleno,1234-tetrahidro	132	21.13	475475	0.00034
25) Benceno,1-metil-4-(2-metilpropil)	148	21.21	738443	0.00054
26) No identificado		21.31	566289	0.00041
27) No identificado		21.47	1024269	0.00074
28) Naftaleno	128	21.69	2976287	0.00216
29) No identificado	148	21.87	513651	0.00037
30) No identificado		21.96	990429	0.00072
31) Acido Octanoico	144	22.18	4623915	0.00335
32) No identificado		22.31	1026592	0.00074
33) No identificado		23.23	1016804	0.00074

Continuación Tabla A.6.19.

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) Acido bencenacético, etil-ester	164	23.59	1709364	0.00124
2) Acido Bencenacético	136	24.23	40201252	0.02914
3) No identificado		27.5	613449	0.00116
4) No identificado		28.7	332339	0.00063
5) No identificado	188	33.75	430464	0.00081
6) No identificado		35.45	10835410	0.02046
7) Dodecano 1-fluoro	188	41.81	840906	0.00159
8) Acido Ciclohexanobutanoico	170	42.03	431320	0.00081
9) Acido hexanedioico bis(2-etil-hexil)ester	370	48.85	8730764	0.01648
10) Acido bencendicarboxílico, mono(2-etil-hexil)ester	278	51.22	2936865	0.00554

Tabla A.6.20. Muestra $C_0=400$ ppm, $TR_m= 5.5$ h (cinética en reactor).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) Propano 2-Metil 2-(1-metil-etoxi)	116	1.68	363494112	0.15594
2) No identificado		2.27	831295232	0.35663
3) Acidos carboxílicos		2.62	77673384	0.03332
4) Acidos carboxílicos		2.76	124506584	0.05341
5) Acidos carboxílicos		2.93	362273632	0.15542
6) Acidos carboxílicos		3.78	2330981120	1.00000
7) Acido Pentanoico	102	3.96	13074895	0.00561
8) No identificado		4.3	40847224	0.01752
9) No identificado		5.27	205892304	0.08833
10) 2-Penteno-4,4-dimetil (cadena no lineal con insaturaciones)		5.9	3664777	0.00157
11) Acido Butanoico, etil ester	116	6.19	12608578	0.00541
12) ester lineal		6.54	10923112	0.00469
13) Acido acético, butil ester	116	6.7	7034560	0.00302
14) Acido Hexanoico		8.92	253919248	0.10893
15) o-xileno (p- o m)	106	9.38	30296188	0.01300
16) Estireno	104	10.28	6673340	0.00286

Continuación Tabla A.6.20.

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) p o m-xileno o Etilbenceno	106	10.53	25782786	0.01106
2) ester-ácido caraboxílico, lineal prob		11.26	45796012	0.01965
3) Acido propanoico, 2-metil-propil ester	130	11.55	389559552	0.16712
4) ester o alcohol ramificado		11.93	30956380	0.01328
5) Acido Hexanoico	116	14.05	546506752	0.23445
6) Acido Pentanoico, 2-metil	116	14.88	3553681	0.00152
7) Acido fosfónico, (P-hidroxi-fenil) o fenol	174 (94)	15.11	905102	0.00039
8) Benceno 1,3,5-trimetil o 1-etil-3-metil	120	15.31	406456	0.00017
9) Acido Hexanoico o pentanoico	116 (102)	16.33	29564514	0.01268
10) Acido hexanoico,2-metil	130	17.97	2621158	0.00112
11) No identificado		18.17	433809	0.00019
12) Fenol,4-metil	108	18.6	37048552	0.01589
13) ester-acido carboxílico		18.98	316250176	0.13567
14) Acido Heptanoico		19.36	14477636	0.00621
15) Benceno 1,2,3,5-tetrametil	130	19.93	830519	0.00036
16) Benceno 1,2,3,4-tetrametil	134	20.04	832509	0.00036
17) No identificado		2.23	333667	0.00014
18) Naftaleno		21.7	934029	0.00040
19) Ester no lineal	128	21.96	2003865	0.00086
20) Acido Octanoico		22.18	5147124	0.00221
21) Acido Bencenacético, etil ester	144	23.59	3295494	0.00141
22) Acido acético, metoxi-2-fenil-etil ester	164	23.94	655321	0.00028
23) Acido Bencenacético	194	24.28	51941988	0.02228
24) Acido Bencenacético	136	24.52	7754286	0.00333
25) Acido nonanoico	136	25.04	1649545	0.00071
26) Etanol,2-(2-butoxi-etoxi)-acetato	158	27.12	2114649	0.00091
27) Ester no lineal, posible acido butanoico,2-metil-2-metil-propil ester	204	27.17	986106	0.00042

Continuación Tabla A.6.20.

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
28) eter o cetona ciclico		28.78	897255	0.00038
29) Acido 2-propenoico, n-dodecil ester	240	35.46	1439373	0.00062
30) estructura o cadena de oxido de silicio		35.98	603705	0.00026
31) No identificado		39.45	571891	0.00025
32) Acido hexanedioico bis(2-etil-hexil)ester	370	48.46	627501	0.00027
33) Acido bencendicarboxílico, mono(2-etil-hexil)ester	278	51.22	1941821	0.00083

Tabla A.6.21. Muestra C₀=500 ppm, TR_m= 5.864 h (cinética en reactor).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) Propano 2-Metil 2-(1-metil-etoxi)	116	1.68	319459136	0.20665
2) No identificado		2.27	814980864	0.52719
3) Acidos carboxílicos		2.62	113214336	0.07324
4) Acidos carboxílicos		2.92	596672832	0.38597
5) Acidos carboxílicos		3.59	1545904512	1.00000
6) Acido propiónico,2-mercapto-alil ester	146	3.73	33487672	0.02166
7) eter o cetona		4.14	9340362	0.00604
8) eter o cetona		4.18	16479911	0.01066
9) Acido propanoico	74	4.77	123336616	0.07978
10) No identificado		5.13	11545907	0.00747
11) 3-Penten-2-ona,4-metil	98	5.8	1828253	0.00118
12) Acido butanoico	88	6.65	15632089	0.01011
13) 2-Hexanol,2-metil	116	7.39	1650333	0.00107
14) Etilbenceno	106	8.94	6153629	0.00398
15) p-Xileno, (o- o m-)	106	9.41	38724188	0.02505
16) Acido propanoico,2-oxo,3-metilbutil ester	158	10.07	2225819	0.00144
17) Estireno	104	10.37	4836693	0.00313
18) p-Xileno, (o- o m-)	106	10.55	26943518	0.01743

Tabla A.6.21. Muestra C₀=500 ppm, TR_m= 5.864 h (cinética en reactor).

Compuesto	Peso molecular	Tiempo min	Área	Área relativa (al pico mayor)
1) Acido propanoico, 2-metil-propil ester	130	11.44	139142864	0.09001
2) ester de cadena no lineal		11.96	9187378	0.00594
3) Acido pentanoico	102	12.26	14938527	0.00966
4) Benzaldehido	106	13.18	335826	0.00022
5) Benceno 1-etil,2-metil	120	14	769451	0.00050
6) Benceno 1,2,4-trimetil	120	15.34	350794	0.00023
7) Acido Hexanoico	116	15.64	1272480	0.00082
8) Acido heptanoico	130	15.77	835052	0.00054
9) No identificado		16.32	372894	0.00024
10) Fenol,4-metil	108	18.61	3119035	0.00202
11) 2-Butoxietilacetato	160	18.97	294072928	0.19023
12) Benceno 1-etil, 2,4-dimetil	134	19.93	711115	0.00046
13) Benceno, 1,2,3,5-tetrametil	134	20.05	628801	0.00041
14) No identificado		21.22	643349	0.00042
15) Naftaleno	128	21.7	593095	0.00038
16) Acido propanoico,2,2-dimetil-metil ester	116	21.96	1226833	0.00079
17) Etanol,2-(2-butoxi-etoxi)-acetate	204	27.14	1973918	0.00128
18) Acido n-hexadecanoico	256	41.11	3844496	0.00249
19) Acido Oleico	282	44.48	3159218	0.00204
20) Acido de cadena larga, probablemente insaturado		44.94	793137	0.00051
21) Acido hexanedioico bis(2-etil-hexil)ester	370	48.86	6294589	0.00407

APÉNDICE VII

Espectros de masas de los principales compuestos identificados en el efluente del reactor

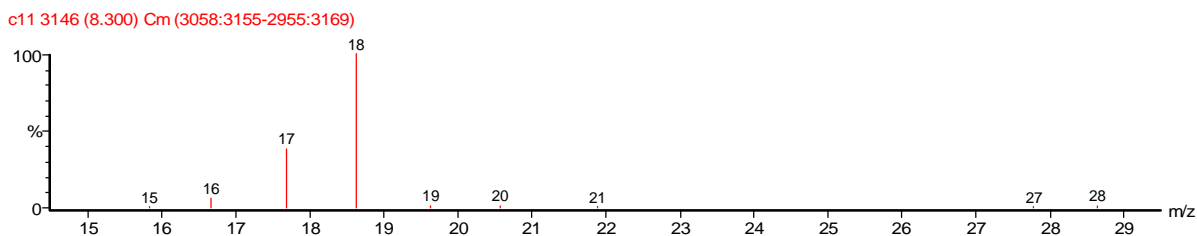


Figura A.7.1. Espectro de masas del Agua.

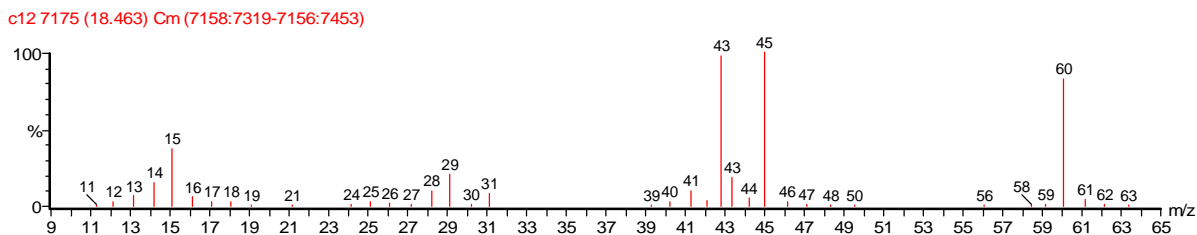


Figura A.7.2. Espectro de masas del Acido acético.

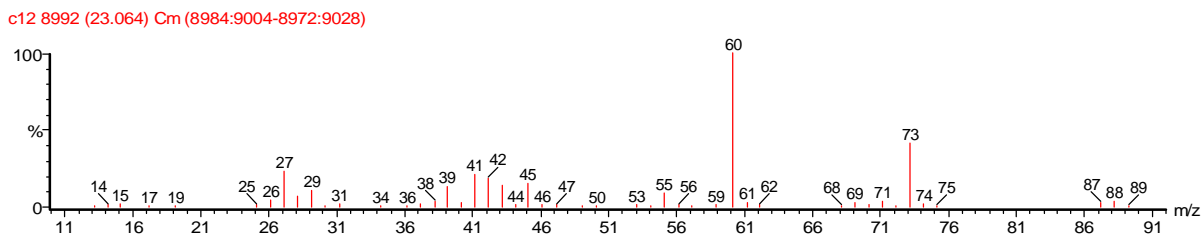


Figura A.7.3. Espectro de masas del Acido butanoico.

c12 15536 (39.685) Cm (15523:15549-15505:15575)

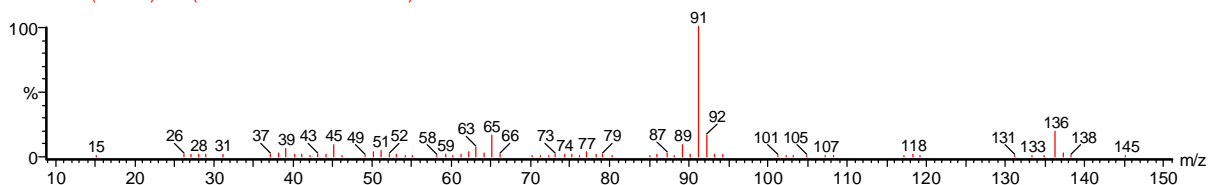


Figura A.7.4. Espectro de masas del Acido bencilacético.

c12 10752 (27.525) Cm (10741:10760-10726:10778)

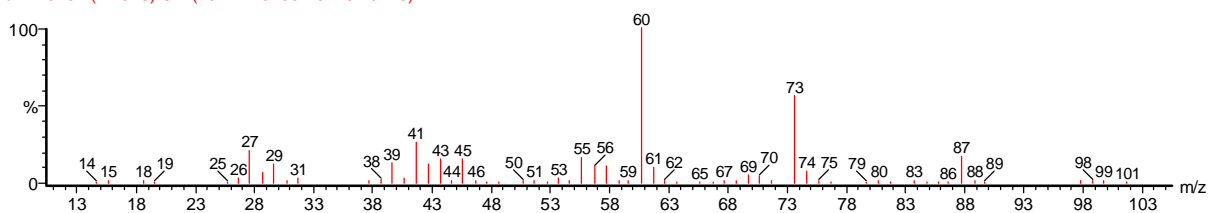


Figura A.7.5. Espectro de masas del Acido Hexanoico.

c11 10708 (27.519) Cm (10698:10718-10683:10738)

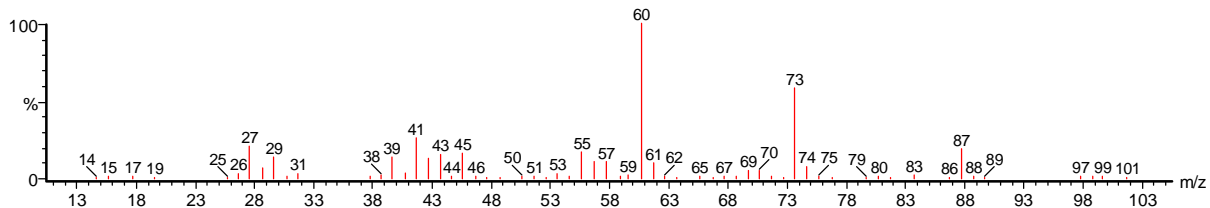


Figura A.7.6. Espectro de masas del Acido Pentanoico.

c31 8217 (21.097) Cm (8207:8227-8196:8241)

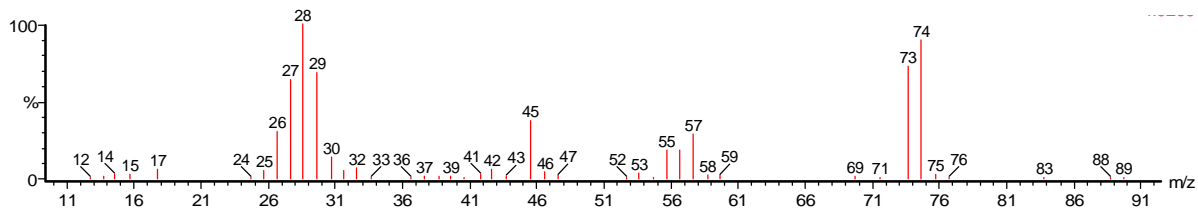


Figura A.7.7. Espectro de masas del Acido Propanoico.

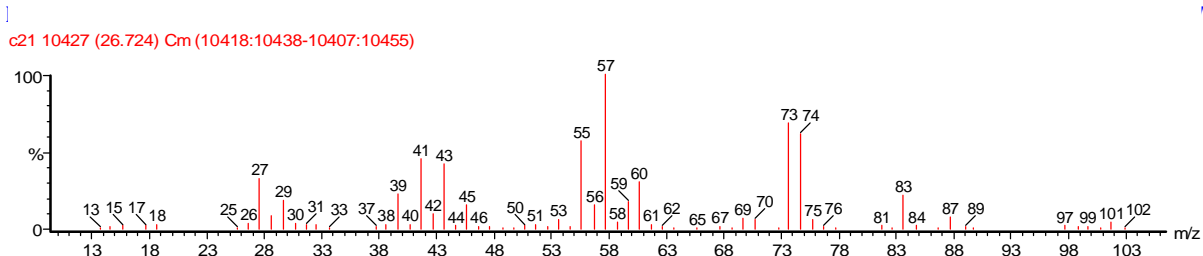


Figura A.7.8. Espectro de masas del Acido 4-metil pentanoico.

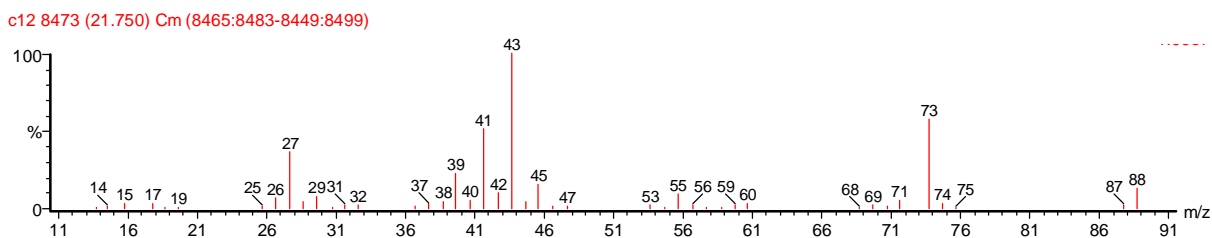


Figura A.7.9. Espectro de masas del Acido 2-metil propanoico.

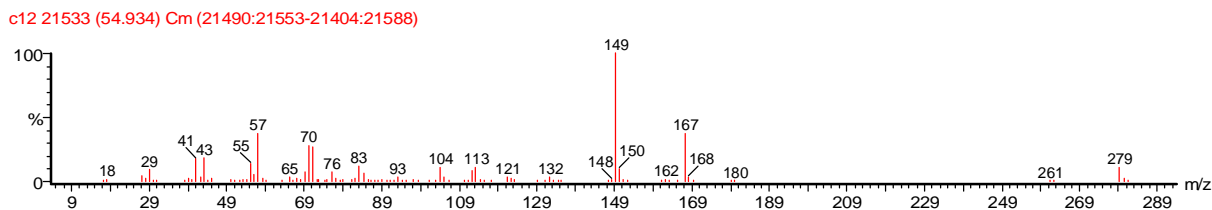


Figura A.7.10. Espectro de masas del Acido bencendicarboxilico mono(2-etil-hexil)ester.

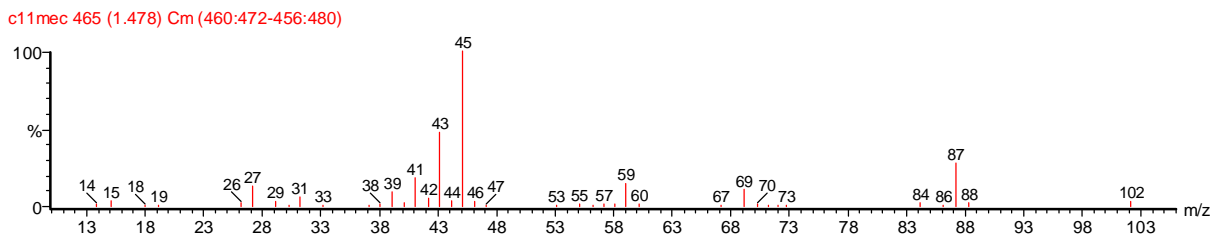


Figura A.7.11. Espectro de masas del 4-metil,2-Pentanol.

linda41 1407 (3.880) Cm (1394:1428-1385:1447)

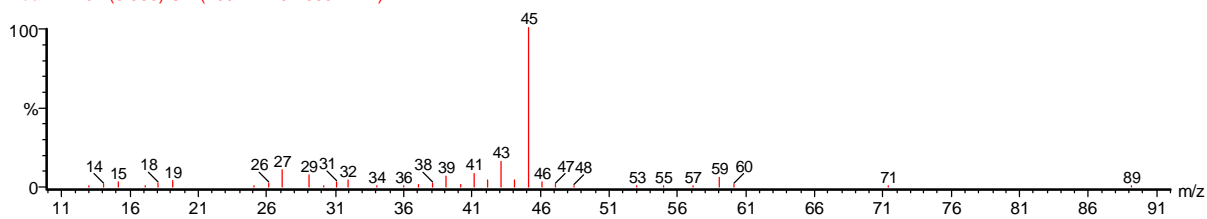


Figura A.7.12. Espectro de masas del 4-Penten-2-ol.

linda42 1479 (4.063) Cm (1464:1491-1457:1521)

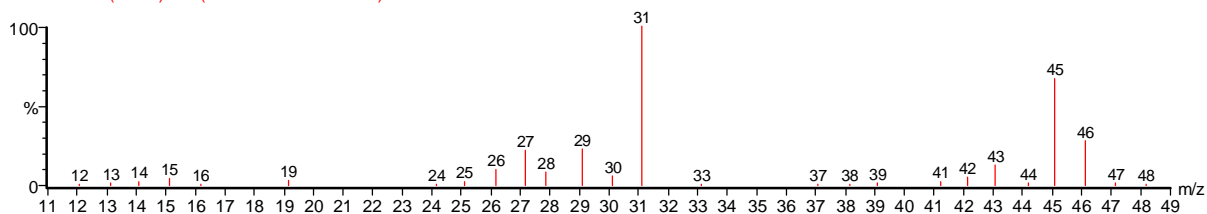


Figura A.7.13. Espectro de masas de Etanol.

linda72 7243 (18.726) Cm (7234:7257-7220:7273)

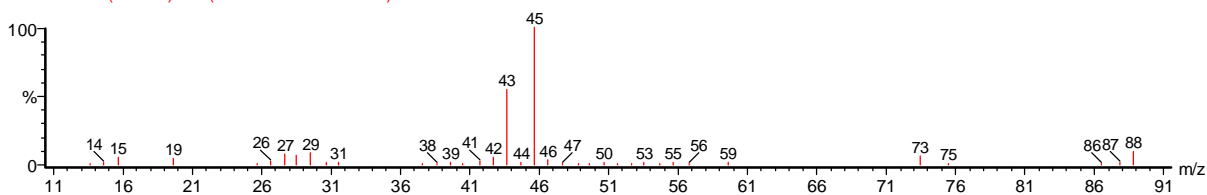


Figura A.7.14. Espectro de masas de 3-Hidroxi-2-Butanona.

linda82 8104 (20.909) Cm (8094:8120-8081:8145)

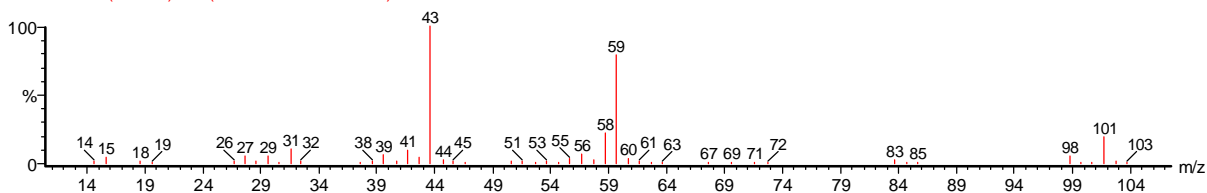


Figura A.7.15. Espectro de masas de 4-Hidroxi-4-Metil-2-Pentanona.

linda52 820 (2.386) Cm (753:838-744:935)

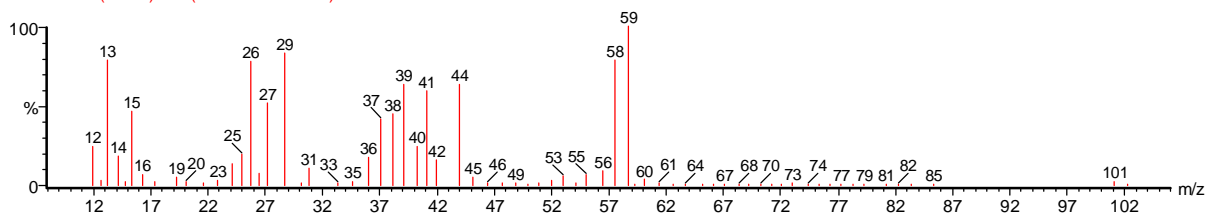


Figura A.7.16. Espectro de masas de 3-Metil Butanamida.

linda42 805 (2.348) Cm (750:841-743:903)

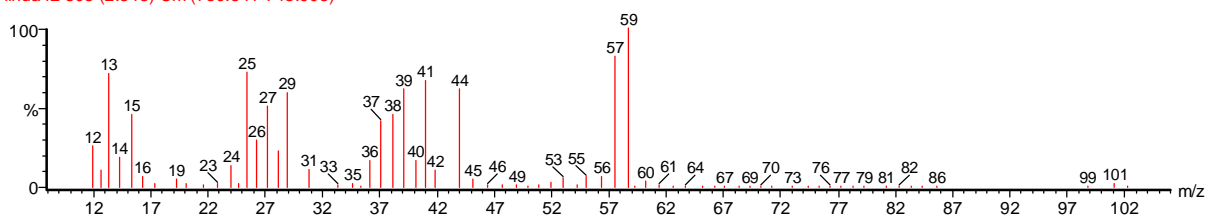


Figura A.7.17. Espectro de masas de 3,3-dimetil Butanamida.

linda51 453 (1.452) Cm (450:461-446:474)

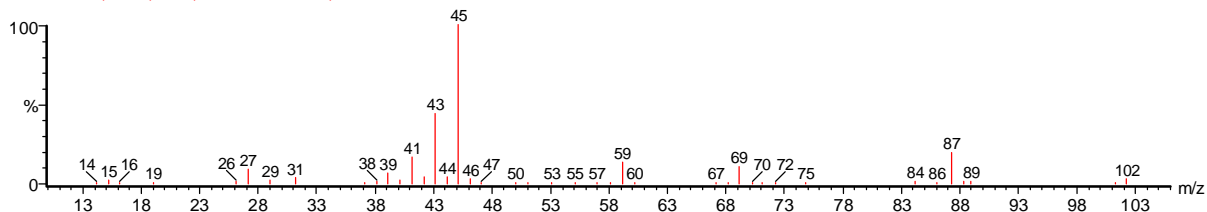


Figura A.7.18. Espectro de masas de Diisopropil eter.

c22 337 (1.157) Cm (335:339-331:345)

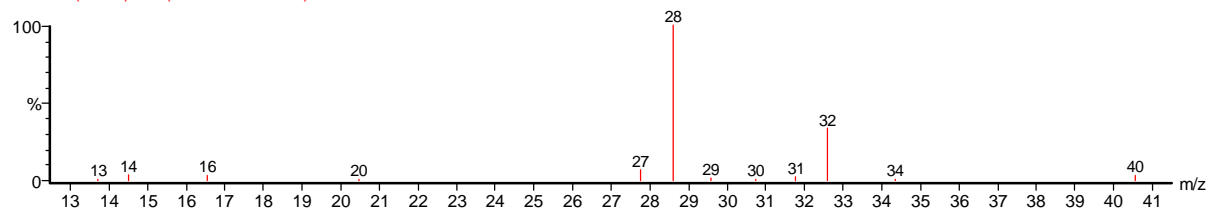


Figura A.7.19. Espectro de masas del C=O.

linda72 341 (1.167) Cm (338:344-331:362)

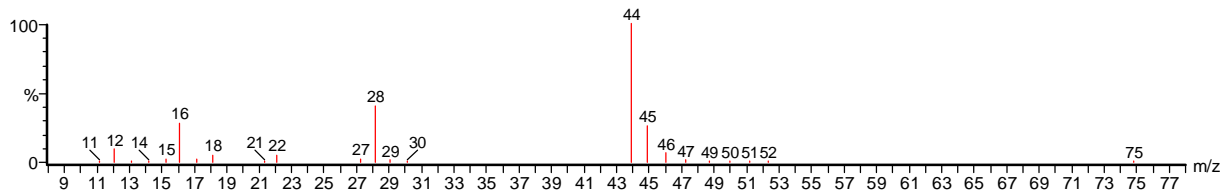


Figura A.7.20. Espectro de masas de CO₂

linda72 13775 (35.349) Cm (13765:13788-13755:13798)

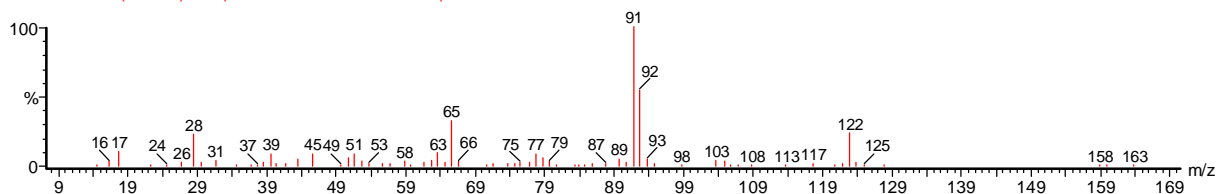


Figura A.7.21. Espectro de masas del Alcohol fenil-etílico

1 Mar met B 3704 (18.621) Cm (3698:3709-3692:3719)

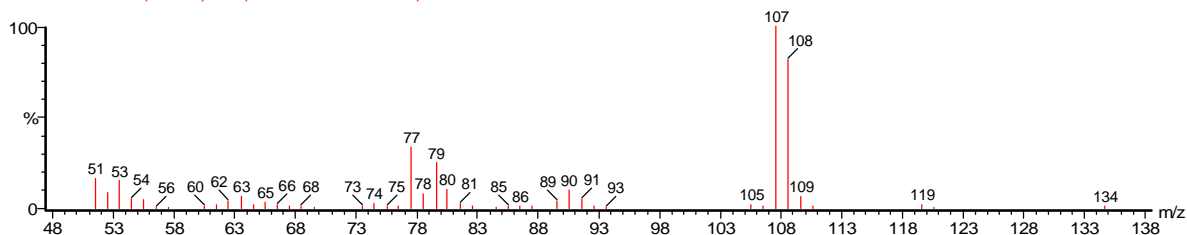


Figura A.7.22. Espectro de masas del Fenol, 4-metil.

linda72 19474 (49.841) Cm (19445:19495-19429:19521)

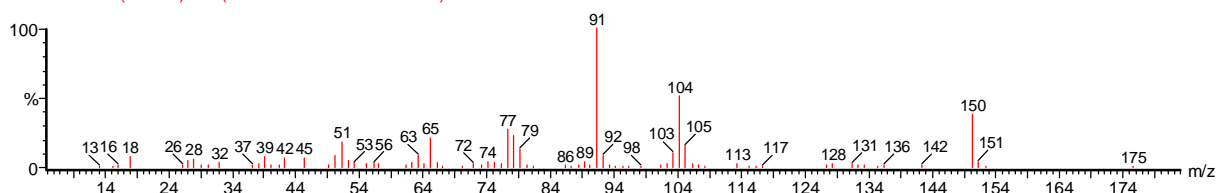


Figura A.7.23. Espectro de masas del Acido bencilmalónico.

linda52 16302 (41.758) Cm (16290:16314-16274:16325)

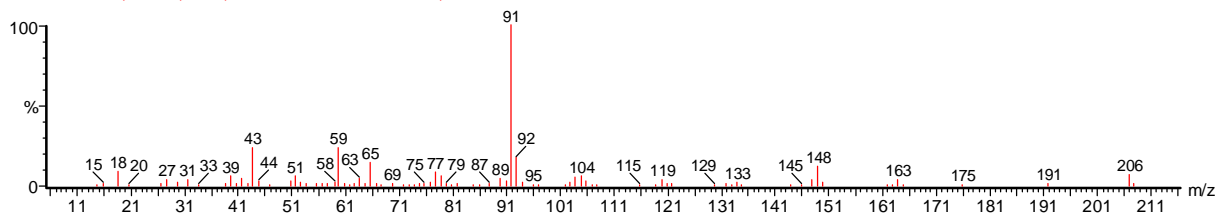


Figura A.7.24. Espectro de masas de N-Acetil,D-fenilalanina.

1 Mar met B 4318 (21.708) Cm (4311:4322-4291:4333)

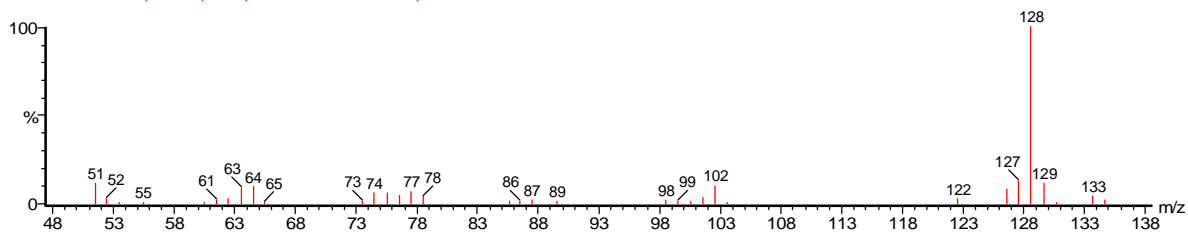


Figura A.7.25. Espectro de masas de Naftaleno.

1 Mar met B 4206 (21.145) Cm (4202:4210-4197:4214)

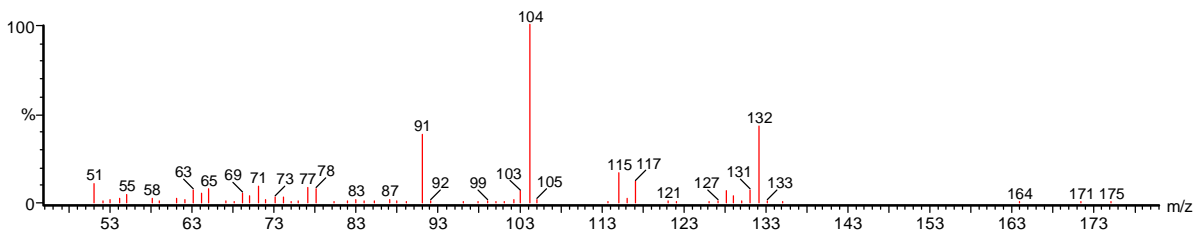


Figura A.7.26. Espectro de masas de Naftaleno 1,2,3,4-tetrahidro.

2 Mar met B 4343 (21.872) Cm (4338:4348-4329:4352)

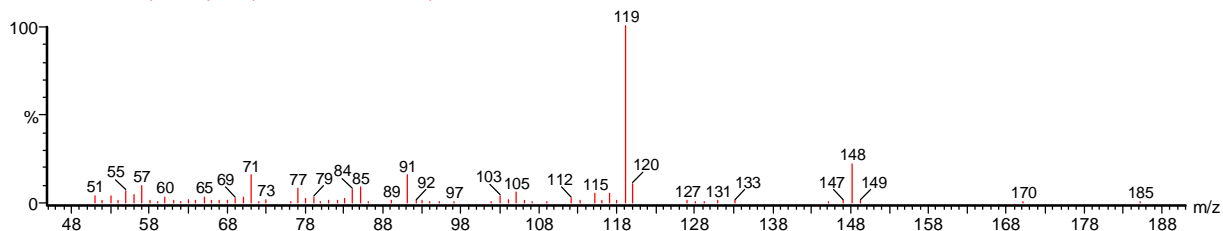


Figura A.7.27. Espectro de masas de Benceno,1-metil-4-(1-metil-propil).

27 Mar met B 1778 (8.941) Cm (1772:1786-1765:1799)

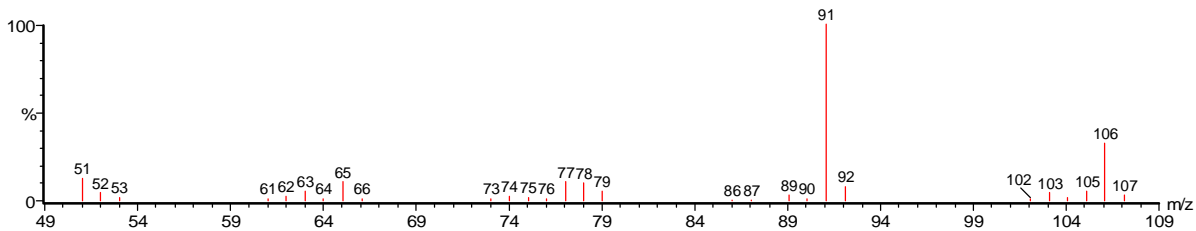


Figura A.7.28. Espectro de masas de Etilbenceno.

14 Mar met B 1866 (9.384) Cm (1858:1877-1848:1898)

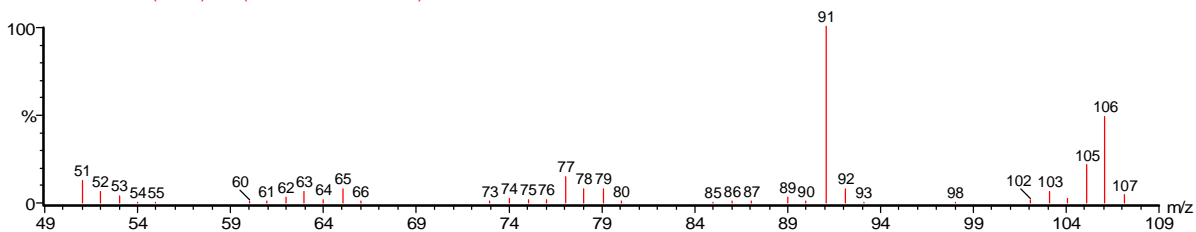


Figura A.7.29. Espectro de masas de o-Xileno, (p- o m-).

14 Mar met B 3046 (15.315) Cm (3038:3052-3031:3057)

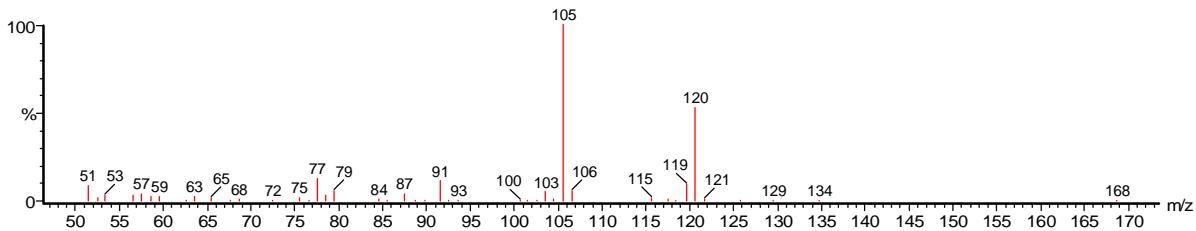


Figura A.7.30. Espectro de masas de Benceno,1-etil-3-metil.

1 Mar met B 4489 (22.568) Cm (4484:4503-4478:4503)

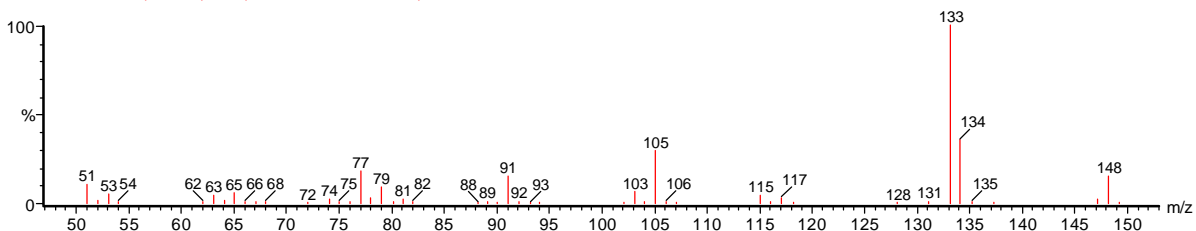


Figura A.7.31. Espectro de masas de Etanona 1-(4-etilfenil).

1 Mar met B 4694 (23.599) Cm (4689:4699-4677:4717)

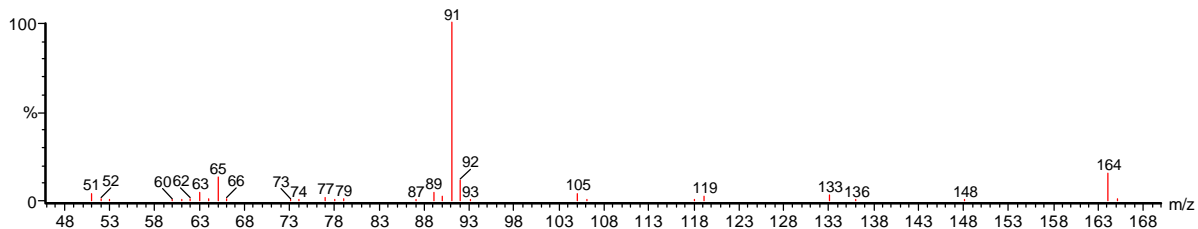


Figura A.7.32. Espectro de masas del ácido bencenacético etil ester.

1 Mar met B 5280 (26.545) Cm (5256:5299-5247:5321)

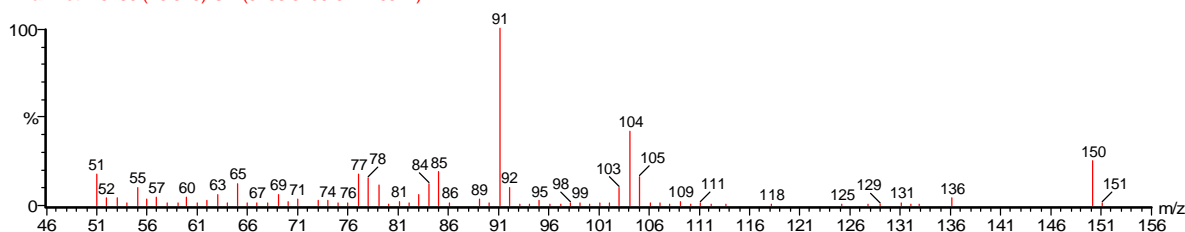


Figura A.7.33. Espectro de masas del Acido Bencenpropanoico.

27 Mar met B 3964 (19.928) Cm (3960:3971-3951:3977)

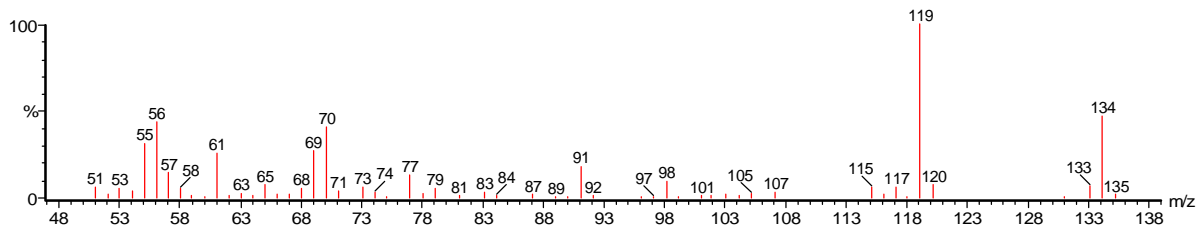


Figura A.7.34. Espectro de masas del Benceno,1-etil, 2,4-dimetil.

27 Mar met B 3988 (20.049) Cm (3984:3993-3977:3998)

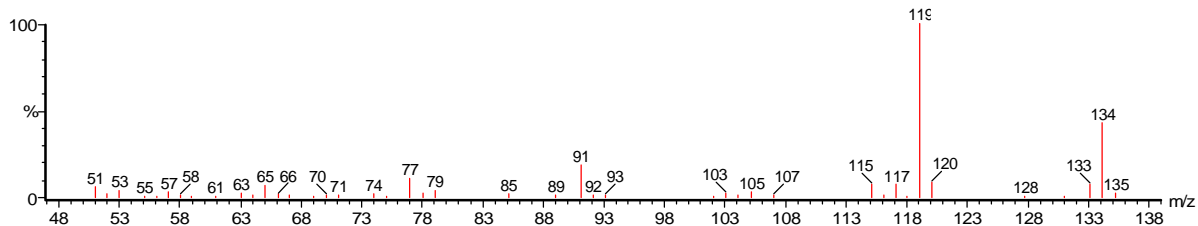


Figura A.7.35. Espectro de masas del Benceno,1,2,3,4-tetrametil (y combinaciones).

APÉNDICE VIII

Datos Tabulados del Estudio de Distribución de Tiempos de Residencia en el Reactor

$$E(t) = \frac{C_i}{\sum C_i \Delta t}$$

$E(t) \cdot \Delta t$ = Fracción que sale al tiempo i

$t_i \cdot E(t) \cdot \Delta t$ = Tiempo en que sale la fracción i .

$$P(t) = \frac{C - C_0}{C_{max} - C_0}$$

Tabla A.8.1. Resultados de la corrida TRH1. $Q=23.7$ mL/min, $TR_m=125.86$ min.

t_i Tiempo min	C_i LiCl mg/L	$E(t) \cdot \Delta t$	$t_i \cdot E(t) \cdot \Delta t$	Fracción acumulada	$P(t)$
0	0.500	0.00527	0.00000	0.00527	0.00000
30	0.500	0.00527	0.15803	0.01054	0.00000
60	3.650	0.03845	2.30728	0.04899	0.24739
90	11.133	0.11729	10.5563	0.16628	0.83507
120	13.233	0.13942	16.7300	0.30570	1.00000
150	11.567	0.12186	18.2797	0.42756	0.86916
180	9.400	0.09903	17.8261	0.52660	0.69897
210	7.725	0.08139	17.0913	0.60798	0.56742
240	6.667	0.07024	16.8577	0.67822	0.48433
270	5.467	0.05760	15.5514	0.73582	0.39009
300	4.333	0.04565	13.6951	0.78147	0.30103
330	3.467	0.03653	12.0538	0.81800	0.23302
360	2.333	0.02458	8.84857	0.84258	0.14396
390	2.567	0.02704	10.5474	0.86962	0.16233
420	2.250	0.02370	9.95607	0.89333	0.13744
450	1.967	0.02072	9.32552	0.91405	0.11521
480	1.833	0.01931	9.26957	0.93336	0.10469
510	1.500	0.01580	8.05967	0.94917	0.07854
540	1.300	0.01370	7.39594	0.96286	0.06283
570	1.550	0.01633	9.30813	0.97919	0.08246
600	1.975	0.02081	12.4846	1.00000	0.11584
Total	94.917	1.00000	226.30 TRH		

Tabla A.8.2. Resultados de la corrida TRH2. $Q=20.5$ mL/min, $TR_m=145.51$ min.

t_i Tiempo min	C_i LiCl mg/L	$E(t) \cdot \Delta t$	$t_i \cdot E(t) \cdot \Delta t$	Fracción acumulada	$P(t)$
0	0.700	0.00655	0.00000	0.00655	0.00000
30	1.450	0.01357	0.40718	0.02013	0.06550
60	3.340	0.03126	1.87585	0.05139	0.23057
90	7.450	0.06974	6.27623	0.12113	0.58952
120	10.060	0.09417	11.3000	0.21529	0.81747
150	10.700	0.10016	15.0236	0.31545	0.87336
180	12.150	0.11373	20.4714	0.42918	1.00000
210	9.620	0.09005	18.9101	0.51923	0.77904
240	8.480	0.07938	19.0505	0.59861	0.67948
270	6.725	0.06295	16.9964	0.66155	0.52620
300	5.550	0.05195	15.5853	0.71351	0.42358
330	4.517	0.04228	13.9520	0.75578	0.33334
360	4.650	0.04353	15.6695	0.79931	0.34498
390	3.880	0.03632	14.1643	0.83563	0.27773
420	3.600	0.03370	14.1531	0.86933	0.25328
450	2.720	0.02546	11.4573	0.89479	0.17642
480	2.900	0.02715	13.0298	0.92193	0.19214
510	1.960	0.01835	9.35677	0.94028	0.11004
540	1.880	0.01760	9.50280	0.95788	0.10306
570	2.567	0.02403	13.6962	0.98191	0.16306
600	1.933	0.01809	10.8563	1.00000	0.10769
Total	106.83	1.00000	251.73 TRH		

Tabla A.8.3. Resultados de la corrida TRH3. $Q=20.5$ mL/min, $TR_m=145.51$ min.

t_i Tiempo min	C_i LiCl mg/L	$E(t) \cdot \Delta t$	$t_i \cdot E(t) \cdot \Delta t$	Fracción acumulada	$P(t)$
0	0.250	0.00124	0.00000	0.00124	0.00000
15	0.300	0.00149	0.02229	0.00272	0.00422
30	0.775	0.00384	0.11515	0.00656	0.04430
45	0.875	0.00433	0.19502	0.01090	0.05274
60	1.375	0.00681	0.40861	0.01771	0.09494
75	3.200	0.01585	1.18870	0.03356	0.24895
90	5.425	0.02687	2.41825	0.06043	0.43671
105	9.280	0.04596	4.82610	0.10639	0.76203
120	10.500	0.05201	6.24065	0.15839	0.86498
135	11.330	0.05612	7.57571	0.21451	0.93502
150	12.100	0.05993	8.98951	0.27444	1.00000
165	11.350	0.05622	9.27554	0.33066	0.93671
180	11.250	0.05572	10.0296	0.38638	0.92827
210	10.330	0.10233	21.4886	0.48870	0.85063
240	8.750	0.08668	20.8022	0.57538	0.71730
270	6.900	0.06835	18.4545	0.64373	0.56118
300	5.767	0.05713	17.1380	0.70085	0.46557
330	4.100	0.04061	13.4025	0.74147	0.32489
360	4.200	0.04160	14.9776	0.78307	0.33333
390	3.400	0.03368	13.1351	0.81675	0.26582
420	3.233	0.03203	13.4507	0.84878	0.25173
450	3.033	0.03004	13.5199	0.87882	0.23485
480	1.333	0.01320	6.33812	0.89203	0.09139
510	2.150	0.02130	10.8617	0.91332	0.16034
540	1.900	0.01882	10.1633	0.93215	0.13924
570	1.600	0.01585	9.03409	0.94799	0.11392
600	1.250	0.01238	7.42935	0.96038	0.08439
630	0.800	0.00792	4.99252	0.96830	0.04641
660	0.900	0.00892	5.88404	0.97722	0.05485
690	1.050	0.01040	7.17675	0.98762	0.06751
720	1.250	0.01238	8.91522	1.00000	0.08439
Total	139.96	1.00000	268.45 TRH		

Tabla A.8.4. Resultados de la corrida TRH4. $Q=32$ mL/min, $TR_m=93.22$ min.

t_i Tiempo min	C_i LiCl mg/L	$E(t) \cdot \Delta t$	$t_i \cdot E(t) \cdot \Delta t$	Fracción acumulada	$P(t)$
0	0.505	0.00269	0.00000	0.00269	0.00000
15	0.595	0.00317	0.04762	0.00587	0.00427
30	1.660	0.00886	0.26573	0.01473	0.05479
45	7.625	0.04069	1.83089	0.05541	0.33774
60	14.774	0.07883	4.72998	0.13425	0.67687
75	20.000	0.10672	8.00388	0.24096	0.92477
90	21.586	0.11518	10.3663	0.35615	1.00000
105	19.914	0.10626	11.1573	0.46241	0.92069
120	19.123	0.10204	12.2447	0.56444	0.88316
135	14.646	0.07815	10.5502	0.64259	0.67079
150	12.202	0.06511	9.76634	0.70770	0.55486
165	9.123	0.04868	8.03214	0.75638	0.40880
180	7.144	0.03812	6.86157	0.79450	0.31493
210	4.640	0.04952	10.3987	0.84402	0.19615
240	2.710	0.02892	6.94097	0.87294	0.10460
270	1.684	0.01797	4.85227	0.89091	0.05593
300	1.606	0.01714	5.14170	0.90805	0.05223
330	1.396	0.01490	4.91631	0.92295	0.04227
360	0.817	0.00872	3.13880	0.93167	0.01480
390	0.938	0.01001	3.90397	0.94168	0.02054
420	0.805	0.00859	3.60815	0.95027	0.01423
450	0.813	0.00868	3.90429	0.95895	0.01461
480	0.675	0.00720	3.45768	0.96615	0.00806
510	0.826	0.00881	4.49562	0.97496	0.01523
540	0.868	0.00926	5.00211	0.98423	0.01722
570	0.823	0.00878	5.00627	0.99301	0.01508
600	0.655	0.00699	4.19404	1.00000	0.00712
Total	168.15	1.00000	152.82 TRH		

Tabla A.8.5. Resultados de la corrida TRH5. Q=32 mL/min, TR_m=93.22 min.

t _i Tiempo min	C _i LiCl mg/L	E(t)· Δt	t _i ·E(t)·Δt	Fracción acumulada	P(t)
0	0.100	0.00053	0.00000	0.00053	0.00000
15	0.273	0.00146	0.02189	0.00199	0.00777
30	2.092	0.01119	0.33566	0.01318	0.08947
45	12.694	0.06789	3.05511	0.08107	0.56564
60	19.722	0.10548	6.32866	0.18655	0.88128
75	22.365	0.11961	8.97111	0.30617	1.00000
90	21.936	0.11732	10.55884	0.42349	0.98073
105	19.268	0.10305	10.82054	0.52654	0.86092
120	16.895	0.09036	10.84316	0.61690	0.75432
135	13.445	0.07191	9.70758	0.68881	0.59937
150	12.062	0.06451	9.67645	0.75332	0.53724
165	10.382	0.05552	9.16154	0.80884	0.46179
180	7.790	0.04166	7.49939	0.85051	0.34539
210	4.923	0.05266	11.05825	0.90316	0.21661
240	2.650	0.02835	6.80304	0.93151	0.11453
270	1.817	0.01944	5.24765	0.95095	0.07712
300	1.337	0.01430	4.28945	0.96524	0.05554
330	0.625	0.00669	2.20618	0.97193	0.02358
360	0.902	0.00965	3.47340	0.98158	0.03602
390	0.305	0.00326	1.27236	0.98484	0.00921
420	0.227	0.00243	1.01981	0.98727	0.00570
450	0.235	0.00251	1.13117	0.98978	0.00606
480	0.258	0.00276	1.32621	0.99254	0.00711
510	0.467	0.00500	2.54761	0.99754	0.01648
540	0.130	0.00139	0.75090	0.99893	0.00135
570	0.100	0.00107	0.60971	1.00000	0.00000
Total	173.00	1.00000	128.72 TRH		

Tabla A.8.6. Resultados de la corrida TRH6. Q=32 mL/min, TR_m=93.22 min.

t _i Tiempo min	C _i LiCl mg/L	E(t)· Δt	t _i ·E(t)·Δt	Fracción acumulada	P(t)
0	0.000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15	0.000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
30	0.548	0.00379	0.11375	0.00379	0.02247
45	8.100	0.05604	2.52202	0.05984	0.33217
60	16.514	0.11426	6.85574	0.17410	0.67722
75	22.575	0.15620	11.7149	0.33030	0.92577
90	24.385	0.16872	15.1850	0.49902	1.00000
105	21.572	0.14926	15.6720	0.64828	0.88463
120	16.438	0.11374	13.6484	0.76201	0.67410
135	11.515	0.07967	10.7559	0.84169	0.47222
150	7.327	0.05070	7.60446	0.89238	0.30047
165	5.515	0.03816	6.29622	0.93054	0.22616
180	4.133	0.02860	5.14741	0.95914	0.16949
210	1.636	0.02264	4.75426	0.98178	0.06709
240	0.826	0.01143	2.74329	0.99321	0.03387
270	0.347	0.00480	1.29538	0.99801	0.01422
300	0.144	0.00199	0.59781	1.00000	0.00591
330	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
360	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
390	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
420	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
450	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
480	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
510	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
540	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
570	0.000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
Total	141.57	1.00000	104.91 TRH		

APÉNDICE IX

Métodos numéricos aplicados en la solución del modelo matemático

A.9.1. Método de diferencias finitas.

Esta es un método de aproximación para resolver ecuaciones diferenciales parciales. Esta técnica involucra el reemplazo de las variables continuas del proceso por variables discretas, por lo tanto, en lugar de obtener una solución continua en el dominio de interés, se obtienen valores en puntos discretos del dominio, que son escogidos por el analista (Rice y Do, 1995). Estos puntos discretos se refieren al número de nodos en que se divide el dominio; si el modelo matemático está bien especificado, se espera que al aumentar el número de nodos (mallas más finas), aumente la precisión del resultado, pero también se incrementa el costo computacional por ser mayor el número de ecuaciones a resolver (Jiménez, 1999). Mientras el tamaño de malla sea escogido correctamente, el método va a conducir a condiciones estables. Este método puede ser aplicado tanto como para ecuaciones diferenciales parciales lineales como para no lineales como en el caso del modelo presentado en este proyecto. El método de discretización se describe a continuación (Rice y Do, 1995).

Tomando la serie de Taylor como una función de $y(x+Dx)$ evaluada alrededor del punto x :

$$y(x + \Delta x) = y(x) + \frac{dy(x)}{dx} \Delta x + \frac{d^2 y(x)}{dx^2} (\Delta x)^2 + \dots \quad \text{A.9.1}$$

Truncando la serie a partir del término de segundo orden se obtiene:

$$\frac{dy(x)}{dx} \approx \frac{y(x + \Delta x) - y(x)}{\Delta x} \quad \text{A.9.2}$$

Esto indica que la pendiente de la función y en el punto x es aproximada por la pendiente de la línea uniendo los dos puntos $(x, y(x))$ y $(x+Dx, y(x+Dx))$. Por lo tanto la primera derivada es calculada usando los puntos locales discretos.

De manera similar tomando la serie de Taylor para $y(x-Dx)$ se obtiene para los puntos discretos $(x, y(x))$ y $(x-Dx, y(x-Dx))$:

$$\frac{dy(x)}{dx} \approx \frac{y(x) - y(x - \Delta x)}{\Delta x} \quad \text{A.9.3}$$

Y otra formula para aproximar la primera derivada se obtiene de la sustracción de las ecuaciones A.9.2 y A.9.3, esta fórmula es más exacta que las dos anteriores:

$$\frac{dy(x)}{dx} \approx \frac{y(x + \Delta x) - y(x - \Delta x)}{2\Delta x} \quad \text{A.9.4}$$

Para obtener la formula de discretización para la derivada de segundo orden se trunca la serie de Taylor a partir del término de tercer orden y se combinan para $y(x + \Delta x)$ y $y(x - \Delta x)$:

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} \approx \frac{y(x + \Delta x) - 2y(x) + y(x - \Delta x)}{(\Delta x)^2} \quad \text{A.9.5}$$

En resumen la notación para aproximar la primera y segunda derivada es:

$$\text{Diferencias hacia delante} \quad \left(\frac{dy}{dx} \right)_i \approx \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x} \quad \text{A.9.6}$$

$$\text{Diferencias hacia atrás} \quad \left(\frac{dy}{dx} \right)_i \approx \frac{y_i - y_{i-1}}{\Delta x} \quad \text{A.9.7}$$

$$\text{Diferencias centrales} \quad \left(\frac{dy}{dx} \right)_i \approx \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2\Delta x} \quad \text{A.9.8}$$

$$\text{Segunda derivada} \quad \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_i \approx \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{(\Delta x)^2} \quad \text{A.9.9}$$

Para resolver un problema determinado, el dominio $[a, b]$ debe normalizarse a $[0, 1]$. Si el dominio se divide en N intervalos iguales y siendo la longitud de cada intervalo Δx (tamaño de malla), que es igual a la expresión dada por la ecuación A.9.10.

$$\Delta x = \frac{1}{N} \quad \text{A.9.10}$$

En la Figura A.9.1 se muestra un esquema del malleo para discretizar ecuaciones diferenciales parciales parabólicas en dos dimensiones.

Para resolver una ecuación diferencial, se aplican las fórmulas A.9.6 a la A.9.9 para los $i=2, \dots, N-1$ nodos. Para los nodos 1 y N se evalúan las condiciones de frontera y se aplican las ecuaciones de tal manera que se obtienen N ecuaciones algebraicas lineales con N variables discretas por resolver. Para esto se utilizan distintos métodos.

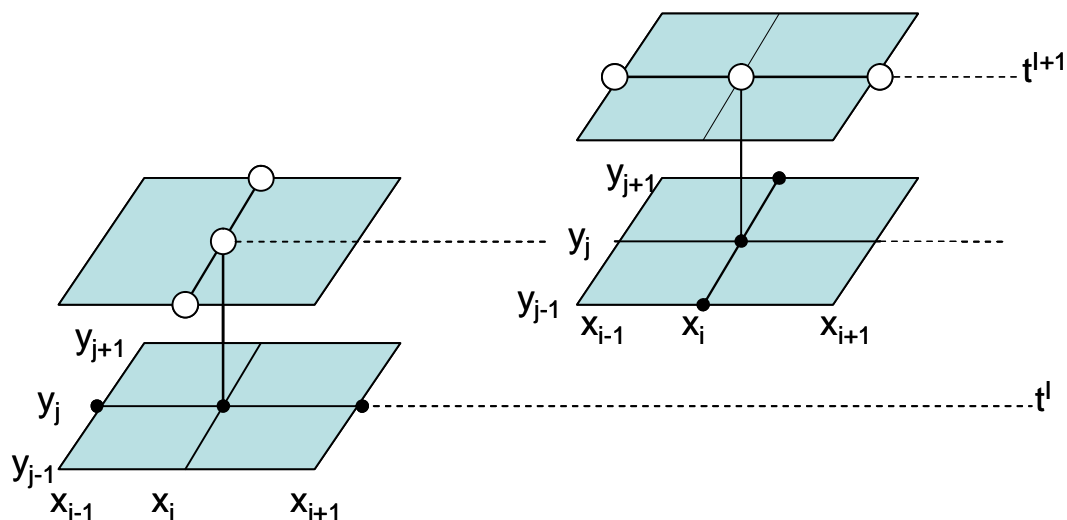


Figura A.9.1. Esquema de discretización para ecuaciones diferenciales parábolicas en dos dimensiones.

A.9.2. Método de Runge-Kutta-Fehlberg

Para resolver las ecuaciones generadas por la discretización por diferencias finitas se utilizó el método de Runge-Kutta-Fehlberg de quinto orden, ya que en este caso las ecuaciones se arreglaron como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

De forma general el método de Runge-Kutta consiste en lo siguiente (Chapra y Canale, 1999). Considerando la ecuación diferencial:

$$y' = f(x, y) \tag{A.9.11}$$

Se calcula el valor de y_{i+1} dado un valor de y_i :

$$y_{i+1} = y_i + f(x_i, y_i, h)h \tag{A.9.12}$$

Donde $f(x_i, y_i, h)$ es la “función incremento” que se interpreta como una pendiente representativa sobre el intervalo. Esta función incremento se describe en como:

$$f = a_1k_1 + a_2k_2 + \mathbf{L} + a_nk_n \tag{A.9.13}$$

Donde a son constantes y k son relaciones de recurrencia:

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad \text{A.9.14}$$

$$k_2 = f(x_i + p_1 h, y_i + q_{11} k_1 h)$$

$$k_3 = f(x_i + p_2 h, y_i + q_{21} k_1 h + q_{22} k_2 h)$$

M

$$k_n = f(x_i + p_{n-1} h, y_i + q_{n-1,1} k_1 h + q_{n-1,2} k_2 h + \dots + q_{n-1,n-1} k_{n-1} h)$$

El método y exactitud del resultado depende del número de términos en la función incremento que es igual al orden del método (n). Una vez que se elige el orden se evalúan las constantes a , p y q igualando la ecuación A.9.12 a los términos en la serie de expansión de Taylor.

El método de Runge-Kutta-Fehlberg es un método adaptativo de Runge-Kutta que presenta una estrategia para estimar el error calculando dos predicciones de Runge-Kutta de distinto orden, sin embargo implica un aumento en el esfuerzo computacional. Este método utiliza un Runge-Kutta de quinto orden que emplea las evaluaciones de la función a partir de un método de cuarto orden. Las estimaciones de cuarto y quinto orden se obtienen mediante las siguientes fórmulas:

$$y_{i+1} = y_i + \left(\frac{37}{378} k_1 + \frac{250}{621} k_3 + \frac{125}{594} k_4 + \frac{512}{1771} k_6 \right) h \quad \text{A.9.15}$$

$$y_{i+1} = y_i + \left(\frac{2825}{27648} k_1 + \frac{18575}{48384} k_3 + \frac{13525}{55296} k_4 + \frac{277}{14336} k_5 + \frac{1}{4} k_6 \right) h \quad \text{A.9.16}$$

Donde:

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad \text{A.9.14}$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{5} h, y_i + \frac{1}{5} k_1 h\right)$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{3}{10} h, y_i + \frac{3}{40} k_1 h + \frac{9}{40} k_2 h\right)$$

$$k_4 = f\left(x_i + \frac{3}{5} h, y_i + \frac{3}{10} k_1 h - \frac{9}{10} k_2 h + \frac{6}{5} k_3 h\right)$$

$$k_5 = f\left(x_i + h, y_i - \frac{11}{54} k_1 h + \frac{5}{2} k_2 h - \frac{70}{27} k_3 h + \frac{35}{27} k_4 h\right)$$

$$k_6 = f\left(x_i + \frac{7}{8} h, y_i + \frac{1631}{55296} k_1 h + \frac{175}{512} k_2 h + \frac{575}{13824} k_3 h + \frac{44275}{110592} k_4 h + \frac{253}{4096} k_5 h\right)$$

De esta manera la ecuación diferencial ordinaria se resuelve mediante la ecuación A.9.16 y el error se estima como la diferencia de las estimaciones de quinto y cuarto orden. Los

coeficientes usados fueron desarrollados por Cash y Karp por lo que también se le llama método de *Runge-Kutta-Cash-Karp* (Chapra y Canale, 1999).