



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**MODELADO DE LA EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL REDOX DURANTE LA
REDUCCIÓN BIOLÓGICA DEL P-NITROFENOL AL P-AMINOFENOL**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.F.B. ERNESTO JOSÉ CALDERÓN CASTILLO



TUTOR: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ AÑO: 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO:

Presidente: DR. OCTAVIO TONATIUH RAMÍREZ REIVICH
Secretario: DR. VICTOR MANUEL LUNA PABELLO
Vocal: DR. BERNARDO ANTONIO FONTANA URIBE
1° suplente: DR. CARLOS FELIPE PEÑA MALACARA
2° suplente: DRA. NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS AVANZADOS DE
TRATAMIENTO DE AGUAS, UNIDAD ACADÉMICA JURQUILLA,
INSTITUTO DE INGENIERÍA DE LA UNAM**

DIRECTOR DE TESIS

DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Germán Buitrón Méndez, por aceptar ser mi tutor y brindarme su apoyo.

Al Dr. Alejandro Vargas Casillas por su orientación y apoyo durante la realización de la tesis.

Al Dr. José Luz González Chávez y Dr. José Luis Galván Madrid por su valiosa ayuda y revisión de la tesis.

Al M en C Mauro Cruz por apoyarme en la revisión y sugerencias de química orgánica.

A los Drs. Salvador Granados, Ricardo Martínez Gazca, Jorge Alcaráz Cienfuegos y Pedro Roquero Tejeda.

A los miembros del jurado por sus comentarios a la tesis.

ÍNDICE

GLOSARIO	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABLAS	VIII
RESUMEN	IX
INTRODUCCIÓN	X
CAPÍTULO 1	
1 ANTECEDENTES	1
1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LA REDUCCIÓN BIOLÓGICA DEL P-NITROFENOL	1
1.1.1 MECANISMOS ENCONTRADOS DE OTROS ESTUDIOS DE BIORREDUCCIÓN DEL PNF	2
1.1.2. USO DE MODELOS EN PROCESOS AMBIENTALES	9
CAPÍTULO 2	
2 OBJETIVOS Y MÉTODOS	12
2.1 JUSTIFICACIÓN	12
2.2 OBJETIVO GENERAL	13
2.3 OBJETIVOS PARTICULARES	13
2.4 HIPÓTESIS	13
2.5 METODOLOGÍA GENERAL	14
2.6 DATOS EXPERIMENTALES	14
CAPÍTULO 3	
3 MODELADO	16
3.1 OBTENCIÓN DEL MODELO CINÉTICO DE DEGRADACIÓN DEL PNF AL PAF	16
3.1.1 BALANCE ESTEQUIOMÉTRICO	16
3.1.2 MODELO DE HALDANE	19
3.2 PROPUESTA DEL MODELO PARA “POR” EN CONDICIONES NO IDEALES	20
3.2.1 INTRODUCCIÓN A LA ECUACIÓN DE NERNST	20
3.2.2 MEDICIÓN DEL POTENCIAL REDOX Y MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO CON FORMA DE LA ECUACIÓN DE NERNST	22

CAPÍTULO 4	
4 RESULTADOS	33
4.1 MODELO DINÁMICO	33
4.2 MODELO DE NERNST, GRÁFICAS DE POTENCIALES ÓXIDO-REDUCCIÓN Y DISCUSIÓN	37
4.3 MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO CON FORMA DE LA ECUACIÓN DE NERNST	39
4.4. COMPARACIÓN DE LAS TENDENCIAS DE “POR” CALCULADO Y “POR” EXPERIMENTAL	49
CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXO A OXIDACIÓN DEL ÁCIDO PROPIÓNICO	63
ANEXO B DATOS DE CONCENTRACIÓN DE PNF, PAF Y SUS FIGURAS	64
ANEXO C GRÁFICAS DEL COMPORTAMIENTO “POR” EN LA ETAPA ANAEROBIA DE OTROS ESTUDIOS	67
ANEXO D ESQUEMA DE REACTOR SBR Y DATOS CINÉTICOS	69
ANEXO E TENDENCIA DE HALDANE DE LAS CORRIDAS m1, m2, m3	72
ANEXO F FIGURAS DE LOS POTENCIALES REDOX CALCULADOS	75
ANEXO G PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR LAS CONSTANTES DE LA ECUACIÓN DE HALDANE	76

GLOSARIO

E_{ref} = Potencial de referencia, Ag/AgCl (222 mV/ENH, potencial normal de hidrógeno)

E = Potencial normal Volt, (V)

E° = Potencial estándar (Volt)

R = Constante universal de los gases 8.314 J/(K mol)

T = temperatura (K)

n = número de electrones

F = Constante de Faraday, 96,485 C/mol

(ox), (red) = concentración molar de la especie oxidada y reducida

Redox = óxido-reducción

POR = Potencial Oxido Reducción (POR, oxidation reduction potencial (ORP), en inglés)

AP = ácido propiónico

PNF = para-nitrofenol o p-nitrofenol

PAF = para-aminofenol o p-aminofenol

SBR = reactor discontinuo secuencial, (Sequencing Batch Reactor, en inglés).

SSV = Sólidos Volátiles en Suspensión (VSS, Volatile Suspended Solids, en inglés)

M = molar, mol/litro.

M_{PNF} = mol/litro de p-nitrofenol

M_{VSS} = mol/litro de sólidos volátiles en suspensión

$\mu([PNF])$ = es una función de velocidad de desaparición del p-nitrofenol

$\mu([PAF])$ = corresponde a la función de aparición del p-aminofenol

Índice de Figuras

Figura 1.1 Reducción electroquímica del grupo p-nitrofenol a p-aminofenol	3
Figura 1.2 Ruta propuesta para la degradación del PNF por <i>Arthobacter sp.</i>	4
Figura 1.3 Vía de degradación oxidativa del p-nitrofenol por <i>Moraxella sp</i> y <i>Arthrobacter sp.</i>	5
Figura 1.4 Ruta de degradación del PNP por <i>Pseudomonas</i> , <i>Nocardia</i> y <i>Arthrobacter</i> .y por <i>Arthrobacter protophormiae</i> cepa RKJ100	5
Figura 1.5 Vía preferencial de degradación para el 4-NP encontrada en bacterias gram-negativas como <i>Burkholderia spp.</i> and <i>Moraxella spp.</i>	6
Figura 1.6 Cinética de degradación del PNF, formación del PAF y evolución del POR en un reactor anaerobio-aerobio.	8
Figura 1.7 Cinética de transformación para el PNP durante un ciclo aerobio-anaerobio. Relación mg/L PNP:PA de 1:20. El círculo indica una inflexión hacia abajo en el POR, en la fase final de la etapa anaerobia ya no hay PNF	9
Figura 1.8 Bio-reducción del PNF a PAF en la etapa anaerobia donde se muestra el quiebre de nitrógeno, en un círculo	9
Figura 1.9 Escala de potenciales redox con respecto al potencial normal de hidrógeno de las especies involucradas (encontradas bibliográficamente)	9
Figura 1.10 Fundamentos del modelado	11
Figura 3.1 Esquema de una celda galvánica	23
Figura 3.2 Esquema para la medición del potencial redox que involucran las especies PNF/Red. Utilizando un electrodo indicador y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, donde se registra la diferencia de potencial en un voltímetro	25
Figura 3.3 Representación del comportamiento de la función de activación ante la variación de la potencia n en la ecuación de activación de $\sigma(\text{PNF})$, eje abscisas concentración PNF	30
Figura 3.4 Representación del comportamiento de la función de activación ante la variación de la potencia n en la ecuación de activación de $\sigma(\text{PAF})$, eje abscisas concentración PAF	30

Figura 4.1a Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del p-nitrofenol (PNF) promedio, con una desviación estándar de $6.95E-05$ y PNF calculado con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia para las corridas m1, m2 y m3	35
Figura 4.1b Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del p-nitrofenol (PNF) promedio, con una desviación estándar de $6.68E-05$ y PNF calculado con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia para las corridas m4, m5 y m6	35
Figura 4.2 Concentración en mg/L del p-nitrofenol, calculado con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia, para los datos de la Tabla B.2 del Anexo B	36
Figura 4.3 Datos cinéticos de p-nitrofenol (PNF) y p-aminofenol (PAF) experimental, corrida m1, sobre el eje derecho vertical la concentración en mmol/L, POR calculado con la ecuación de Nernst se ve como una línea cerca de los -350 mV escala sobre el eje izquierdo en mV y el tiempo en horas en la parte inferior.	38
Figura 4.4. Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m1 en función del tiempo, en la etapa anaerobia	41
Figura 4.5 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m2 en función del tiempo, en la etapa anaerobia	42
Figura 4.6 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m3 en función del tiempo, en la etapa anaerobia	42
Figura 4.7 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m4 en función del tiempo, en la etapa anaerobia	43
Figura 4.8 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m5 en función del tiempo, en la etapa anaerobia	44
Figura 4.9 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m6 en función del tiempo, en la etapa anaerobia	44
Figura 4.10. Primera derivada del POR en función del tiempo para las corridas m1, m2, m3 usando la ecuación 3.21 que involucra el término de activación del PNF y PAF	47
Figura 4.11. Primera derivada del POR en función del tiempo para las corridas m4, m5, m6 usando la ecuación 3.21 que involucra el término de activación del PNF y PAF	47
Figura 4.12 Segundas derivadas de las corridas m1, m2, m3, de los POR calculados con ec. 3.21 con sus respectivas relación de AP:PNF	48

Figura 4.13 Segundas derivadas de las corridas m4, m5, m6, de los POR calculados con ec. 3.21 con sus respectivas relación de AP:PNF	48
Figura 4.14 Concentración en mg/L del p-nitrofenol, calculado con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia, para los datos de la Tabla B.2 del Anexo B	50
Figura 4.15 Comparación de la concentración de PNF experimental y el calculado con la ecuación de Haldane, con una desviación estándar de ± 5.6 , en la etapa anaerobia	51
Figura 4.16 Comparación de la concentración de PNF experimental y el calculado con la ecuación de Haldane, con una desviación estándar de ± 6.7 , en la etapa anaerobia	51
Figura 4.17 Comparación de la concentración de PNF experimental y el calculado con la ecuación de Haldane, con una desviación estándar de ± 5.3 , en la etapa anaerobia	52
Figura 4.18 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 8.4 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	53
Figura 4.19 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 23.0 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	53
Figura 4.20 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 7.2 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	54
Figura 4.21 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 7.3 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	54
Figura 4.22 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 15.5 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	55
Figura 4.23 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 13.2 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	55
Figura 4.24 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 12.3 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	56
Figura 4.25 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 20.6 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	56
Figura 4.26 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 30.7 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21	57
Figura C.1 Concentración de p-nitrofenol y p-aminofenol calculado con la ecuación de Haldane, para el proceso de biorreducción del p-nitrofenol en condiciones anaerobias	67

Figura C.2 Potenciales redox experimental, de las corridas con una relación molar de ácido propiónico (AP) menor a 100, en la etapa anaerobia	67
Figura C.3 Potenciales redox experimental, de las corridas con una relación molar de ácido propiónico (AP) menor a 200, en la etapa anaerobia	68
Figura C.4 Datos de la etapa anaerobia de potenciales redox en mV y tiempo en h, de trabajos experimentales, donde se involucra el PNF	68
Figura E.1 Comportamiento de r_s del sustrato (PNF) en las diferentes muestras, usando las constantes calculadas del modelo de Haldane, ecuación 3.9. r_s es la velocidad de desaparición del sustrato.	72
Figura E.2 Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del PNF y PAF de la corrida m1, con los datos calculados con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia.	73
Figura E.3 Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del PNF y PAF de la corrida m2, con los datos calculados con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia	73
Figura E.4 Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del PNF y PAF de la corrida m3, con los datos calculados con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia	74

Lista de tablas

Tabla 2.1 Nomenclatura de los datos de la primera etapa de modelado	15
Tabla 2.2 Nomenclatura de los datos de la segunda etapa de modelado	15
Tabla 4.1 Parámetros cinéticos de la ecuación de Haldane para las diferentes relaciones de AP:PNF, obtenidos con el programa Matlab	34
Tabla 4.2. Consideraciones teóricas para fines de cálculo en el modelo de Nernst	37
Tabla 4.3. Valores modificados y ajustados: E_{o1} , E_{o2} , A, A2, Y, z. Todo para el segundo grupo de corridas, usando la ecuación 3.21	39
Tabla 4.4 Resumen del tiempo (h) de duración del cambio de POR calculado, las diferencias de potencial en mV de ese tiempo usando la ecuación 3.21, para cada una de las corridas en la etapa anaerobia	46

RESUMEN

MODELADO DE LA EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL REDOX DURANTE LA REDUCCIÓN BIOLÓGICA DEL P-NITROFENOL AL P-AMINOFENOL

La combinación de procesos anaerobios y aerobios es una alternativa viable para el tratamiento de compuestos tóxicos con carácter inhibitorio difíciles de tratar por procesos convencionales. Como un ejemplo, se ha estudiado la biorreducción del (PNF) que incluye una etapa anaerobia como aerobia. Se necesita de un modelo dinámico para representar la etapa anaerobia. Una manera de saber que se ha biotransformado el p-nitrofenol es a través del potencial de óxido reducción. Se ha observado que durante la etapa anóxica el cambio de potencial redox ocurre cuando el PNF se reduce totalmente y hay un aumento en la concentración de PAF. Este trabajo utiliza el modelo cinético de Haldane para describir la parte dinámica del proceso anaerobio. Para estimar el potencial redox se desarrolló un modelo matemático con forma de Nernst simplificado. Se hizo uso de software como el Matlab y Excel para ajustar ambos modelos. Tomando en cuenta sus condiciones experimentales se evaluaron los modelos con datos de PNF/PAF. Los resultados de este trabajo demuestran que se puede usar el modelo de Haldane para la parte dinámica del proceso anaerobio y luego la ecuación matemática propuesta permite modelar el POR del par PNF/PAF en la fase anaerobia. Se comparó la tendencia del salto de potencial redox calculado con las gráficas de POR de otros estudios experimentales. El presente trabajo pretende ser una herramienta adicional para el control de la etapa anaerobia. La importancia de usar las fases anaerobia y aerobia en procesos de biorreducción radica en la búsqueda de una mejor eficiencia a menor costo. Este trabajo se puede usar también para la optimización de este tipo de procesos.

Palabras clave: Modelado, POR, p-nitrofenol, Haldane, Nernst, anaerobio

INTRODUCCIÓN

Los procesos de tratamiento biológico de aguas residuales están encaminados a disminuir las concentraciones de compuestos orgánicos tóxicos, como los producidos en las industrias química y petroquímica. La combinación de procesos anaerobios y aerobios es una alternativa viable para el tratamiento de compuestos tóxicos con carácter inhibitorio difíciles de tratar por procesos convencionales. Como un ejemplo, se ha estudiado el problema de la remoción de compuesto nitrogenados como (PNF) y el *p-aminofenol* (PAF) en la etapa aerobia como anaerobia (Buitrón *et al*, 2005; García, 2004; Vargas *et al*, 2006).

Muchos procesos de biorreducción de compuestos nitros (nitrofenoles) toman desde horas hasta semana, algunos incluyen etapa aerobia (Charpentier *et al*, 1998; Cheng *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2002; García, 2004; Gerard, 1999; Melgoza, 2002; Tomei *et al*, 2003). Ya que no se encontraron estudios de modelado de potencial redox en la etapa anaerobia, este trabajo propone un modelado simple en esta etapa para la biorreducción del *p*-nitrofenol al *p*-aminofenol.

La importancia de usar las etapas anaerobia y aerobia en el proceso de biorreducción radica en la búsqueda de una mayor eficiencia por su menor costo.

Del proceso se considera importante conocer como se lleva a cabo la biorreducción en la etapa anaerobia para esto se requiere de un modelo

dinámico que lo represente. Se ha observado que durante la etapa anóxica hay cambios en el potencial de óxido-reducción (POR) cuando el PNF se reduce totalmente (Buitrón *et al*, 2003; García, 2004); una forma de saber que se ha biotransformado el *p-nitrofenol* es a través del potencial redox; para explicarlo y reproducirlo se hace uso de una herramienta matemática.

Se propone el modelo cinético de Haldane (Bastin, 1990; Tomei *et al*, 2003), para describir la parte dinámica del proceso anaerobio. Para estimar el potencial redox se hace de dos maneras: una haciendo uso de la ecuación de Nernst, que se aplica al equilibrio y la otra proponiendo una ecuación matemática que permita relacionar el POR. Tomando en cuenta sus condiciones experimentales se evaluará el modelo de Haldane con datos de PNF/PAF (Buitrón *et al*, 2003; García, 2004), y se comparará la tendencia del potencial redox calculado por el modelo matemático con datos experimentales (y figuras) de otros estudios (Buitrón *et al*, 2005; García, 2004; Vargas *et al*, 2006), como se describe en el capítulo 4.

Al entender este tipo de procesos anaerobios se puede tener herramientas para mejorar el tratamiento de este tipo de compuestos tóxicos.

CAPITULO 1

1. ANTECEDENTES

1.1 Revisión bibliográfica de la reducción biológica del p-nitrofenol.

Existen trabajos que estudian la conversión del p-nitrofenol a p-aminofenol, las cuales se han tomado como punto de partida para realizar los cálculos (Buitrón *et al*, 2003; Bruhn *et al*, 1987; Chen *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2006; Charpentier *et al*, 1998; García, 2004; Lee *et al*, 2000; Melgoza, 2002; Michael *et al*, 2004; Shengshui *et al*, 2001; Spain 1995; Sponza y Kuscu 2005; Tomei *et al*, 2003; Zipper *et al*, 1998; Yu *et al*, 1997).

La mayoría de los compuestos nitro aromáticos que son liberados a la biosfera son de fuentes antropogénicas (Zipper *et al*, 1998). La mayoría de estos compuestos son altamente tóxicos para los microorganismos y pueden afectar los procesos en los sistemas de tratamiento de aguas residuales por efecto de la inhibición (Bruhn *et al*, 1987). Los nitro aromáticos son considerados como importantes mutágenos y carcinógenos en el ambiente (Matsushita *et al*, 1986). La reacción más común del grupo nitro en sistemas biológicos es la reducción.

Los grupos nitro y amino son relativamente estables, pero la secuencia de reacciones involucradas en la reducción de grupo nitro a amino produce intermediarios muy reactivos como grupos nitrosos e hidroxilaminas (Zipper *et al*, 1998).

La utilización de energía química en organismos vivos involucra reacciones de oxidación y reducción. En estas reacciones redox se involucra la transferencia de electrones y protones. En la célula esta transferencia se lleva a cabo mediante uno o más intermediarios que actúan como transportadores (ejemplo las flavoproteínas) y algunos de los intermediarios están unidos a la membrana celular (Michael *et al*, 2004). Intermediarios como el NAD^+/NADH (deshidrogenasas), como el $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$, tienen un potencial redox de -0.32 V (Michael *et al*, 2004; Spain y Gibson, 1991).

1.1.1 Mecanismos encontrados de otros estudios de biorreducción del PNF.

Los esquemas que se presentan en esta sección (figuras 1.1 a la 1.5) son descritos por los autores previamente citados, donde se incluyen algunos comentarios. La finalidad de mostrar estos esquemas es para comentar que el p-nitrofenol es usado como fuente de carbono para algunos microorganismos mencionados en las figuras 1.2 a la 1.5.

La figura 1.1 es un punto de vista químico de la reducción del p-nitrofenol al p-aminofenol. Se puede observar que el total de electrones involucrados es de 6, en el sistema redox en medio acuoso es de una relación molar uno a uno. Además se muestran los pasos que se llevan a cabo en la reducción del p-nitrofenol a p-aminofenol. Hay una deshidratación del p-hidroxilaminofenol catalizada por ácido o base para dar un intermediario del tipo quinona (iminoquinona), el que posteriormente se reduce a la amina. Este tipo de compuesto, como la iminoquinona, puede ser una fuente de carbono para algunos microorganismos.

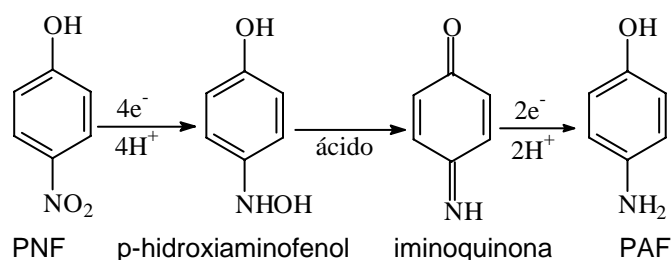


Figura 1.1. Reducción electroquímica del grupo p-nitrofenol a p-aminofenol (Fry, 1972).

La reducción del grupo nitro del núcleo aromático produciendo nitritos, se ha demostrado con varias bacterias y en la degradación de varios compuestos nitro aromáticos. Algunos microorganismos que utilizan compuestos nitro aromáticos como sustrato son *Pseudomonas putida* y un *Arthrobacter sp.* (Mattozzi *et al.* 2006; Spain *et al.*, 1984), *Phototrophic Bacterium Rhodobacter capsulatus EIFi* (Blasco y Castillo, 1992), *Arthrobacter Aurescens* TW17, *Moraxela sp.*, *Nocardia sp. cepa* TW12, *Pseudomonas sp.* (Khursheed y Gupta, 2002; Khursheed y Gupta, 2003; Rakeshk *et al.* 1994; Shengshui *et al.*, 2001; Wataru *et al.*, 2004).

A continuación se presentan esquemas de biodegradación del p-nitrofenol, donde hay microorganismos involucrados figuras 1.2 a la 1.5.

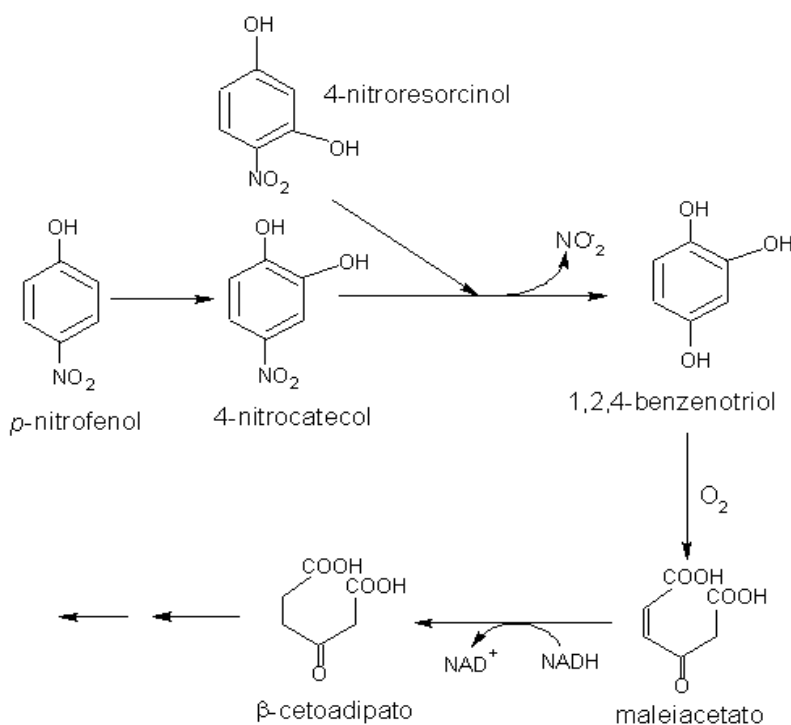


Figura 1.2. Ruta propuesta para la degradación del *p*-nitrofenol por *Arthobacter sp.* (Rakeshk *et al.* 1994).

En la figura 1.2 se observa la ruta donde el 4-nitroresorcinol y 4-nitrocatecol están presentes. Ambas especies pueden ser producidas por el microorganismo a partir del mismo *p*-aminofenol y oxígeno, posteriormente se produce una desnitrificación que da lugar al benzenotriol, el que en presencia de las especies O_2 oxidante y NADH/NAD^+ reductoras, produce la degradación del anillo aromático generando especies como el β -cetoadipato y otros precursores que sirven como fuente de energía al microorganismo.

En la ruta de la figura 1.3, se presenta la vía de degradación del *p*-nitrofenol por los microorganismos *Moraxella sp* y *Arthrobacter sp*, que tienen la misma fuente de sustrato, y que las especies $\text{NADPH}/\text{NADP}^+/\text{O}_2/\text{NAD}^+/\text{NADH}$ son las que reducen al PNF e intermediarios para producir 1,2,3-benzenotriol y β -cetoadipato como subproductos.

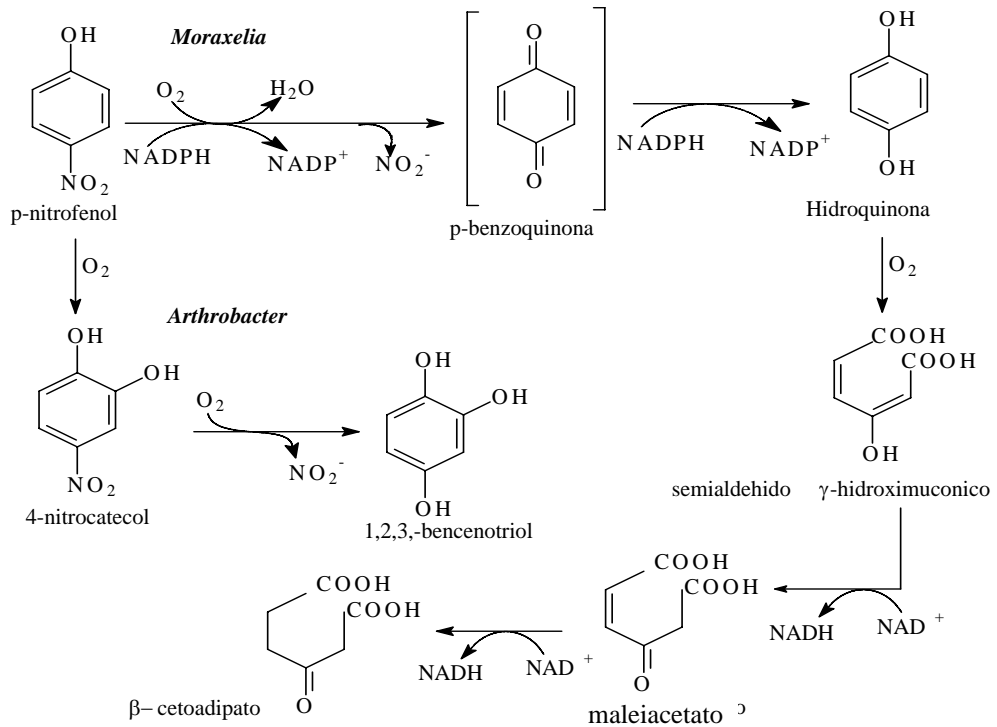


Figura 1.3. Vía de degradación oxidativa del p-nitrofenol por *Moraxella* sp y *Arthrobacter* sp. (Spain 1995)

En la figura 1.4 se muestra que la conversión del p-nitrofenol fue preferencialmente encontrada por la vía de la hidroquinona en bacterias *Pseudomonas*, *Nocardia* y *Arthrobacter*.

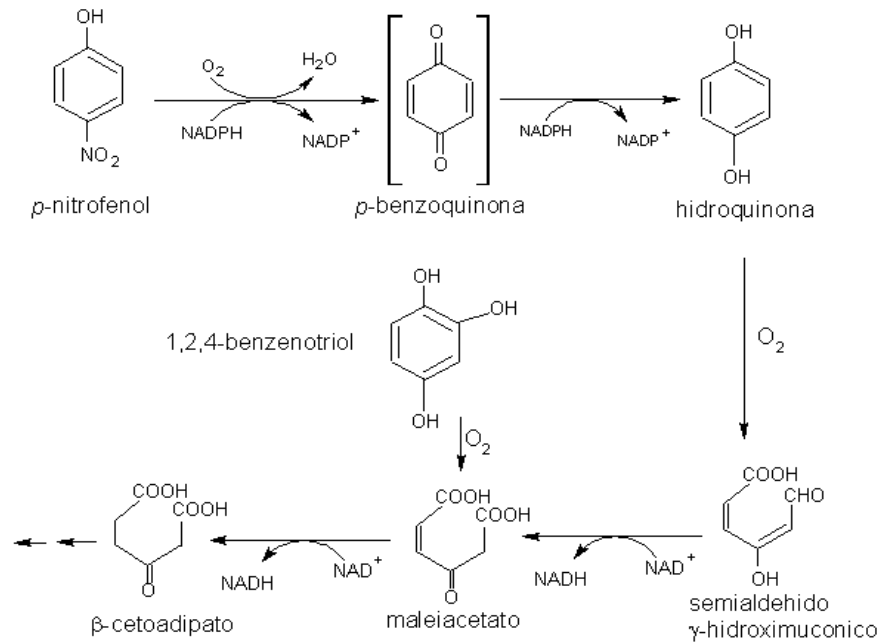


Figura 1.4. Ruta de degradación del p-nitrofenol por *Pseudomonas*, *Nocardia* y *Arthrobacter*. (Crawford, 1995) y por *Arthrobacter protophormiae* cepa RKJ100 (Ashvini et al, 2000).

En la figura 1.5, la ruta preferencial fue por el 4-nitrocatecol que se encontró en bacterias gram(+) como *Bacillus spp.* y *Arthrobacter spp.*, *Burkholderia spp.* y *Moraxella spp.*

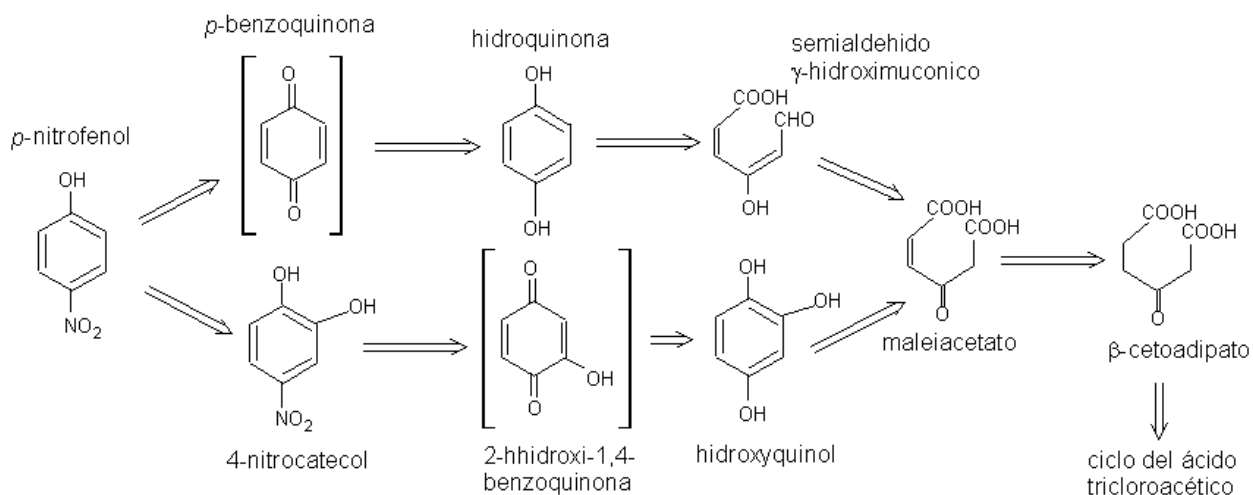


Figura 1.5. Vía preferencial de degradación para el 4-nitrofenol encontrada en bacterias gram-negativas como *Burkholderia spp.* y *Moraxella spp.* (Wataru et al, 2004).

Como se ha visto en las figuras 1.2 a la 1.5, el p-nitrofenol es una fuente de sustrato para ciertos microorganismos en su biodegradación, donde el oxígeno del medio actúa como oxidante y especies NADPH/NADP⁺, NAD⁺/NADH como reductores.

La reducción electroquímica de compuestos nitro aromáticos es uno de los procesos de electrosíntesis más estudiados. El curso de la reducción de estos compuestos y los productos de la electrólisis son muy diferentes en medio ácido y alcalino (Shengshui et al, 2001).

En varios artículos publicados se ha mostrado el uso del POR para monitorear procesos de decoloración (Chen-Nang et al, 1996), nitrificación/desnitrificación junto con la medición de pH en sistemas de reactor por lotes (Melgoza, 2002). También muestran que el perfil de POR presenta una diferencia de potencial, llamado “inflexión” hacia

abajo, (Buitrón *et al*, 2003; Buitrón *et al*, 2005; Charpentier, 1998; Cheng *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2002; García, 2004; Gerard, 1999; Melgoza, 2002; Tomei *et al*, 2003; Vargas *et al*, 2006). Este cambio en las pendiente indica el fin de la fase anaerobia (Melgoza, 2002). Dicho perfil puede además representar características dinámicas del sistema y sus medidas se pueden usar como parámetros de control (Melgoza, 2002; Buitrón *et al*, 2003). Otro estudio hace uso de una ecuación modificada de Nernst basada en valores de POR y pH para identificar posibles relaciones entre NaOH y POR con la finalidad de realizar tratamientos previos de aguas residuales (Cheng *et al*, 2002).

Por ejemplo, la planta de tratamiento Yffiniac (Charpentier *et al*, 1998) que durante 15 años de experiencia, ha demostrado la importancia del monitoreo de compuestos nitrogenados mediante el potencial de óxido reducción, lo que confirma el éxito que ha tenido con el uso del potencial redox; en este campo el sistema de medición del POR depende de la instalación y mantenimiento (Charpentier *et al*, 1998). En la remoción de los contaminantes nitrogenados, se ha encontrado un valor de potencial con electrodo de Ag/AgCl cercano a +200 mV hasta el final del ciclo de aireación (Charpentier *et al*, 1998). Se han determinado experimentalmente valores de potencial óxido reducción involucrando al p-nitrofenol entre -300 y -200 mV (Day y Underwood, 1989). También se han encontrado valores de POR determinados experimentalmente por voltametría cíclica en la determinación del 4-nitrofenol en el proceso de reducción de +0.6 a -1.0 V con un electrodo saturado de calomel (SCE) (Shengshui *et al*, 2001; Spain, 1995). En otro estudio se han observado variaciones de POR entre -0.21 y -0.25 V en condiciones anaeróbicas (Khursheed y Gupta, 2003).

A continuación se muestran las siguientes figuras (de 1.6 a la 1.8) que presentan una inflexión hacia abajo en el potencial redox, encerrado en un círculo, durante la etapa anaerobia (también ver anexo C).

En la figura 1.6 apenas se observa una ligera inflexión hacia abajo, en la etapa anaerobia, esto se debe a la escala de potencial redox que presenta de 0 a -500 mV, Pero en la figura 1.7 esta inflexión es más notoria, debido a la escala que tiene entre -400 a -500 mV, en la figura 1.8 se percibe aún la inflexión hacia abajo que hace el potencial redox.

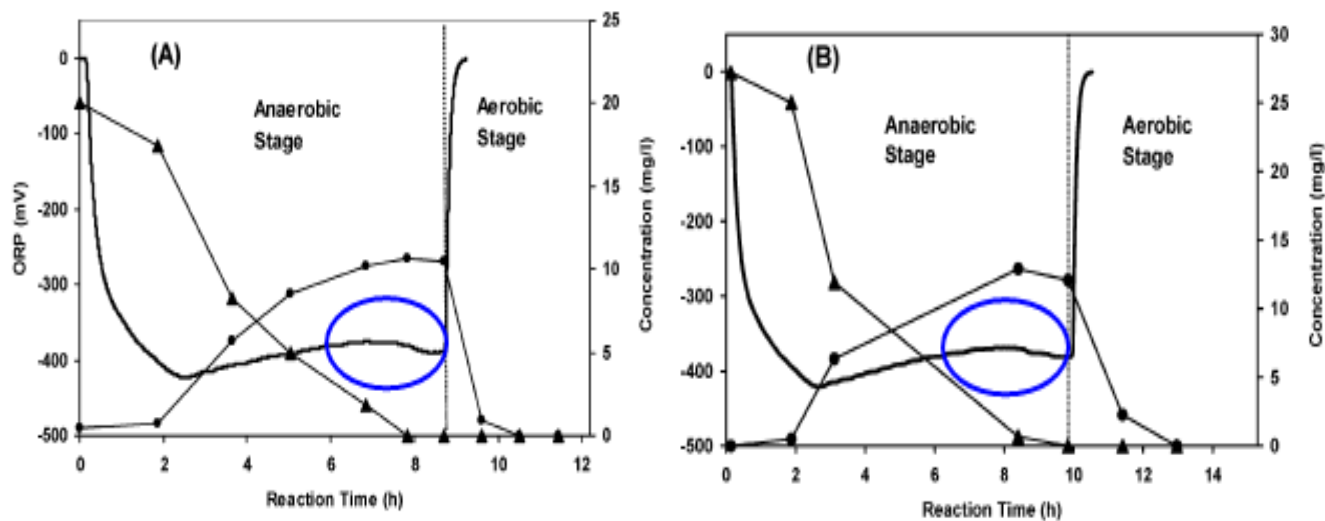


Figura 1.6 Cinética de degradación del PNF, formación del PAF y evolución del POR en un reactor anaerobio-aerobio (Buitrón *et al*, 2003)

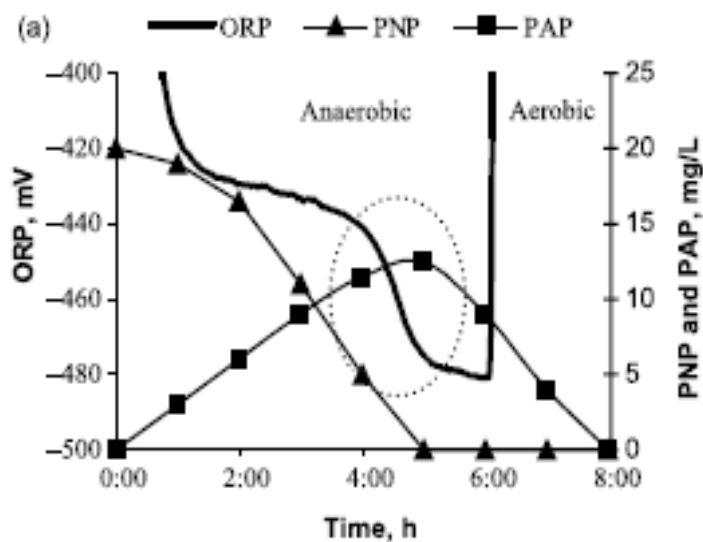


Figura 1.7 Cinética de transformación para el PNP durante un ciclo aerobio-anaerobio. Relación mg/L PNP:PA de 1:20. El círculo indica una inflexión hacia abajo en el POR, en la fase final de la etapa anaerobia ya no hay PNF. (Buitrón *et al*, 2005)

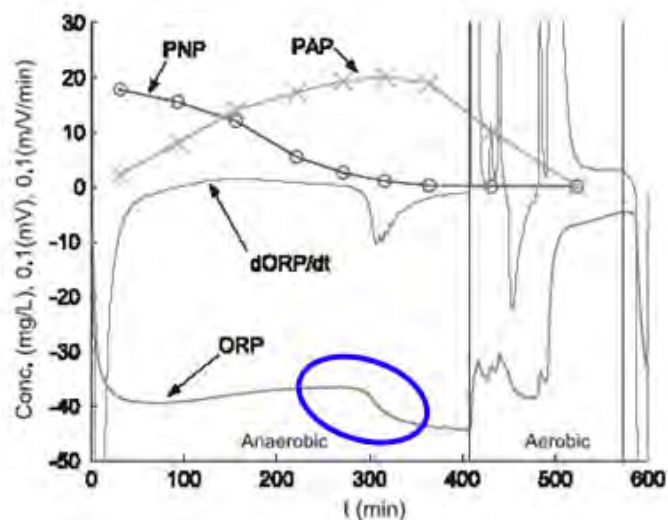


Figura 1.8 Bioreducción del PNF a PAF en la etapa anaerobia donde se muestra una inflexión hacia abajo, en un círculo. (Vargas *et al*, 2006).

En la figura 1.9 donde se muestran las especies redox encontradas bibliográficamente (Crow, 1994; Michael *et al*, 2004; Spain y Gibson, 1991), sobre una escala de potencial en volt. También se sabe que la membrana en los microorganismos tiene un potencial redox de -0.32 V (Michael *et al*, 2004; Spain y Gibson, 1991). También se propone la oxidación del ácido propiónico, ver anexo A.

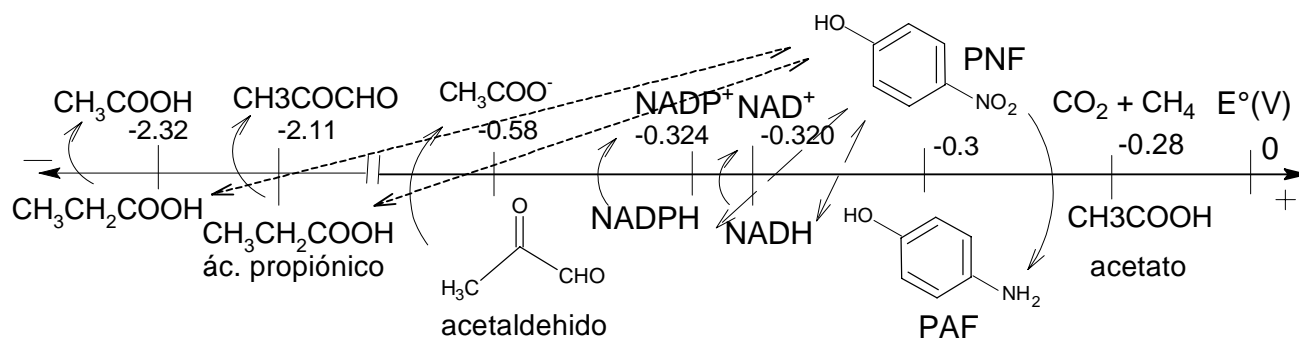


Figura 1.9. Escala de potenciales redox con respecto al potencial normal de hidrógeno de las especies involucradas (Buitrón *et al*, 2003; Bruhn *et al*, 1987; Chen *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2006; Charpentier *et al*, 1998; Day y Underwood, 1989; Khursheed y Gupta, 2003; Lee *et al*, 2000; Melgoza, 2002; Michael *et al*, 2004; Shengshui *et al*, 2001; Spain 1995; Spain y Gibson, 1991; Sponza y Kuscu 2005; Tomei *et al*, 2003; Zipper *et al*, 1998; Yu *et al*, 1997).

1.1.2 Uso de modelos en procesos ambientales.

El modelado de los procesos ambientales y el manejo de contaminantes se han convertido en una labor esencial para el ingeniero y el científico modernos. Hay una variedad de problemas de ingeniería que pueden abordarse mediante el modelado. Pueden crearse modelos o existen modelos diseñados en paquetes de programa, para casi cada tarea que se pueda plantear, ya sea el tratamiento de aguas residuales, la optimización de las rutas para los camiones municipales de transporte de residuos sólidos, la identificación de una localización óptima para el vertido de aguas residuales, con el objeto de maximizar la mezcla y la dilución o por supuesto, el modelado de la calidad del aire. Los modelos físicos tradicionales se han sustituido mayoritariamente por modelos informáticos, principalmente debido a su bajo costo, a la facilidad y la gran velocidad con la que los problemas se pueden solucionar a partir de datos diferentes (Gerard, 1999).

Generalmente el proceso de modelado matemático se puede simplificar como se muestra en la figura 1.10 (Gerard, 1999).

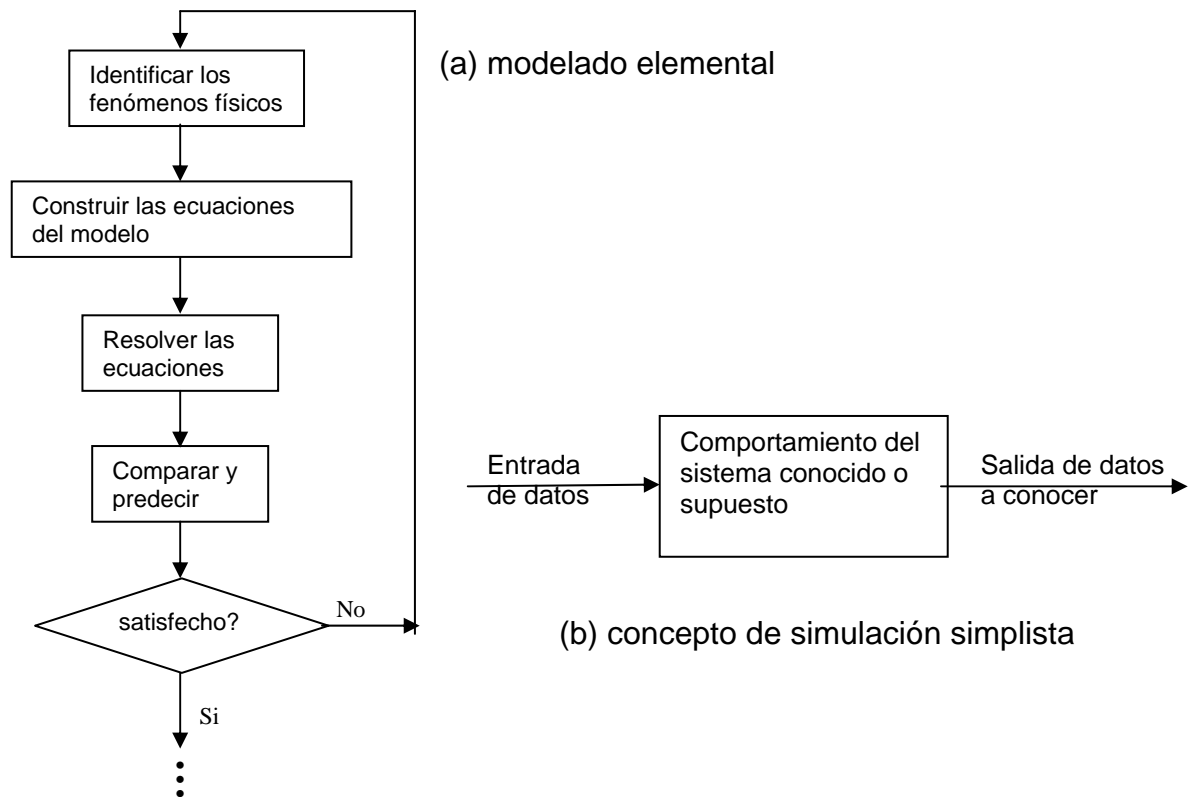


Figura 1.10. Fundamentos del modelado (Gerard, 1999).

La tarea de modelado es predecir los resultados, las condiciones de la que podrían ocurrir a partir de un conjunto de datos de entrada. El nivel de sofisticación varía enormemente, desde los sencillos modelos de caja negra hasta más sofisticados de primeros principios. La sofisticación del modelo dependerá del nivel de comprensión y entendimiento del sistema en sí y del equipo disponible. Muchos problemas presentan condiciones que cambian con el tiempo y tales modelos, donde $dx/dt \neq 0$, requieren técnicas de solución numéricas (Gerard, 1999).

CAPITULO 2

2 OBJETIVOS Y MÉTODOS

2.1 JUSTIFICACIÓN

Este trabajo busca modelar la biorreducción de PNF a PAF en la etapa anaerobia con la ecuación de Haldane, con datos de estudios experimentales y considerando las condiciones del proceso (Buitrón *et al*, 2003) y (García, 2004).

Lo novedoso del presente trabajo es el plantear un modelo matemático con forma de la ecuación de Nernst, para visualizar una diferencia de potencial calculado, y la adición de un valor numérico en la parte logarítmica que evita el cero. Además, se adicionó una función de activación tal que al calcular el potencial redox se puede observar una diferencia de POR o también llamado "inflexión" hacia abajo, ya reportado en otros trabajos (Buitrón *et al*, 2003; Buitrón *et al*, 2005; Charpentier, 1998; Cheng *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2002; García, 2004; Gerard, 1999; Melgoza, 2002; Tomei *et al*, 2003; Vargas *et al*, 2006). Mediante estas modificaciones en el modelo propuesto se pueden relacionar las concentraciones del PNF y PAF en condiciones anaerobias, a pesar de que se trate de un sistema complejo.

Con esta ecuación propuesta podemos comparar la tendencia del potencial redox calculado con el POR reportado en otros trabajos, presentando una "inflexión" hacia abajo (Buitrón *et al*, 2003; Buitrón *et al*, 2005; Charpentier, 1998; Cheng *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2002; García, 2004; Gerard, 1999; Melgoza, 2002; Tomei *et al*, 2003; Vargas *et al*, 2006).

2.2 Objetivo general.

Seleccionar un modelo que describa el proceso anaerobio utilizando las ecuaciones de Haldane y la de Nernst.

2.3 Objetivos particulares.

Los objetivos de esta investigación son:

- Evaluar la factibilidad del uso del modelo de Haldane.
- Evaluar la ecuación de Nernst utilizando datos experimentales previamente obtenidos.
- Buscar o desarrollar un modelo matemático que describa la biotransformación del p-nitrofenol a p-aminofenol en el proceso anaerobio.
- Proponer un modelo matemático que estime el POR para compararse con gráficas de potenciales redox de otros estudios.

2.4 Hipótesis.

- Es posible predecir las concentraciones de las especies PNF y PAF presentes en el sistema de biorreducción mediante un modelo cinético.
- El modelo desarrollado podrá predecir el comportamiento del potencial de óxido reducción (POR) del proceso de degradación de PNF.

2.5 Metodología general.

A continuación se mencionarán los pasos para realizar este trabajo:

- Para el desarrollo de la tesis primeramente se propusieron las ecuaciones químicas de la reducción del PNF al PAF.
- Obtener de la literatura datos experimentales con condiciones del proceso en el reactor biológico durante la etapa anaerobia y con las concentraciones de PNF y PAF (García, 2004).
- Buscar un modelo cinético que describa la reducción del PNF en la etapa anaerobia.
- Cotejar los datos experimentales (García, 2004) con los datos calculados a partir del modelo encontrado en el paso anterior, para las especies PNF y PAF.
- Desarrollar una función matemática que relacione la parte cinética y el POR calculado.
- Calcular el POR con la ecuación matemática con forma de la ecuación de Nernst.
- Comparar la tendencia del POR calculado con el POR de otros estudios experimentales (Buitrón *et al*, 2003; Buitrón *et al*, 2005; Charpentier, 1998; Cheng *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2002; Gerard, 1999; García, 2004; Melgoza, 2002; Tomei *et al*, 2003; Vargas *et al*, 2006).

2.6 Datos experimentales.

Las condiciones del proceso de biodegradación del PNF y de concentración de PNF, PAF se obtuvieron de un trabajo experimental (Buitrón *et al*, 2003; García, 2004; ver anexo B). Las gráficas de POR durante la biorreducción del PNF se obtuvieron de otros artículos para comparar la tendencia del potencial redox con el POR calculado (Buitrón

et al, 2003; Buitrón *et al*, 2005; Charpentier, 1998; Cheng *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2002; García, 2004; Gerard, 1999; Melgoza, 2002; Tomei *et al*, 2003; Vargas *et al*, 2006).

El anexo B presenta los datos experimentales utilizados en este estudio. Hubo dos etapas, en la primera se obtuvieron los datos de las corridas m1, m2 y m3, y se empezó el trabajo teórico para la parte cinética con estos datos, cuando se terminó la primera etapa, se obtuvieron los datos de la segunda etapa, m4, m5, m6, y entonces se usaron todos los datos para trabajar la parte del modelo matemático.

Las tablas 2.1 y 2.2 presentan las corridas experimentales bajo las cuales se obtuvieron los datos y la nomenclatura utilizada en este trabajo.

Tabla 2.1 Nomenclatura de los datos de la primera etapa de modelado (García, 2004):

Relación de ác. propiónico y PNF	Corridas experimentales
20:1	m1
50:1	m2
50:2	m3

Tabla 2.2 Nomenclatura de los datos de la segunda etapa de modelado (García, 2004):

Relación de conc. ác. propiónico y PNF en mg/l.	Corridas experimentales
1a etapa 20:1	m1
1a etapa 50:1	m2
1a etapa 50:2	m3
150:1	m4
200:1	m5
200:2	m6

Hay que tomar en cuenta que el trabajo de modelado es para el PNF, en etapa anaerobia, por lo que sólo se tomarán en cuenta los datos de PNF y PAF que están en esta etapa en un pH 7 a una temperatura constante de 27 °C, tanto para la parte cinética como para el cálculo de POR usando una ecuación matemática con forma de la ecuación de Nernst.

CAPITULO 3

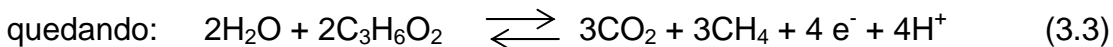
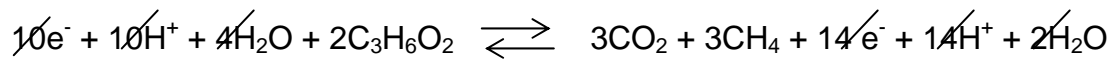
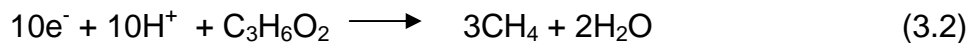
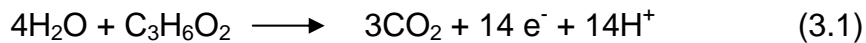
3 MODELADO

3.1 Obtención del modelo cinético de degradación del PNF al PAF.

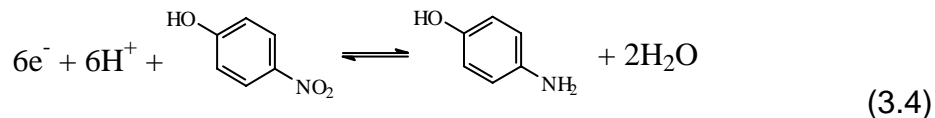
3.1.1 Balance estequiométrico.

Utilizando un proceso anaerobio el PNF se transforma en PAF. En este proceso se utiliza el ácido propiónico como donador de electrones. Se propone la siguiente secuencia de reacciones para el ácido propiónico.

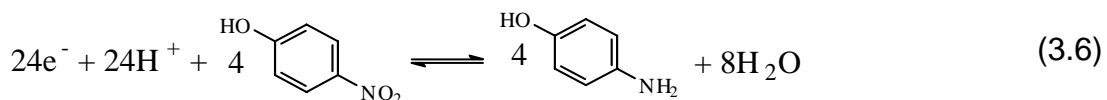
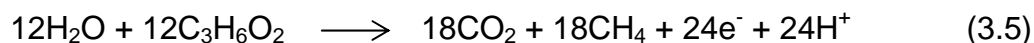
Semi reacciones del ácido propiónico:



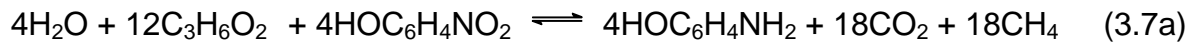
semi reacción del p-nitrofenol – p-aminofenol :



Combinando las dos últimas semi reacciones y multiplicando arriba por 6 y abajo por 4 para balancear los electrones y eliminarlos en ambos términos:



así :



dividiendo entre 4:



La relación molar de la reducción de PNF y PAF es uno a uno; también ocurre que simultáneamente ciertos grupos de microorganismos consumen el PNF, usándolo como fuente de carbono, hasta su degradación total a CO_2 (Blasco y Castillo, 1992; Khursheed y Gupta, 2002; Khursheed y Gupta, 2003; Rakeshk et al. 1994; Spain et al, 1984; Shengshui et al, 2001; Wataru et al, 2004).

Como el sistema es reversible, experimentalmente el cosustrato se agrega en exceso en una relación mg/L de 20:1, ácido propiónico:p-nitrofenol.

Se tomaron datos de potenciales redox de trabajos previos (Michael *et al*, 2004) como valores iniciales para empezar los cálculos con el modelo de la ecuación matemática. Algunos de los transportadores de electrones están en la membrana celular o citocromos, otros se difunden dentro de la célula a cualquier otra parte, como el NAD^+/NADH y el $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ que son transportadores de protones (Spain y Gibson, 1991; Michael *et al*, 2004).

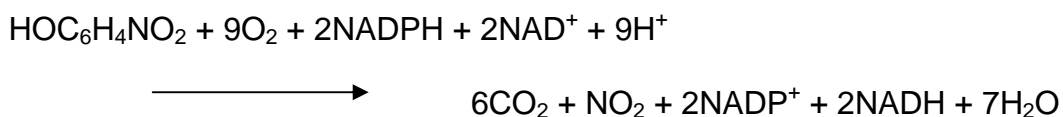
El ácido propiónico lo usan los microorganismos para proporcionar los H^+ y e^- que se requiere en la reducción del PNF.

El balance general queda:



El rendimiento del proceso de p-nitrofenol a p-aminofenol es del 80 % en condiciones anaerobias (García, 2004), ya que el 20 % restante se debe a que los microorganismos consumen directamente el PNF (Spain et al, 1984; Blasco y Castillo, 1992; Rakeshk et al. 1994; Shengshui et al, 2001; Khursheed y Gupta, 2002; Khursheed y Gupta, 2003; Wataru et al, 2004; ver figuras 1.2 a 1.5).

Se puede proponer el siguiente balance de biodegradación del PNF hasta su oxidación total (Melgoza, 2002):



donde los H^+ y O_2 son tomados del medio.

El siguiente paso fue buscar qué tipo de cinética sigue la biorreducción del PNF. Para esto se considera la ecuación de Haldane (Bastin, 1990; Tomei *et al*, 2003).

3.1.2 Modelo de Haldane.

La estequiometría en condiciones anaerobias donde los microorganismos reducen el PNF a PAF se puede describir a través del modelo de Haldane (Bastin, 1990; Tomei *et al*, 2003):

$$r_s = k_1 X \frac{[PNF]}{k_2 + [PNF] + [PNF]^2/k_3} \quad (3.8)$$

donde k_1 es la constante de velocidad de remoción (reducción) del PNF en $M_{PNF}/(M_{VSS} t)$, donde M_{PNF} es mol/L de p-nitrofenol, M_{VSS} es mol/L de volumen de sólidos volátiles en suspensión, t es el tiempo en h, X es la concentración de biomasa (M =mol/L), $[PNF]$ es la concentración del PNF (M), k_2 es la constante de saturación (M) y k_3 la constante de inhibición (M).

En este proceso, la concentración inicial de la biomasa es suficientemente alta, para que el crecimiento de microorganismos, al final de un ciclo, sea proporcionalmente bajo, entonces X se considera como un valor que casi no cambia (se mantiene constante), $k_1 X = k'_1$, la ecuación 3.8 se puede escribir como 3.9 :

$$r_s = k'_1 \frac{[PNF]}{k_2 + [PNF] + [PNF]^2/k_3} \quad (3.9)$$

sin embargo $r = -\frac{d[PNF]}{dt}$ entonces:
$$\frac{d[PNF]}{dt} = -\frac{k'_1 [PNF]}{[PNF] + k_2 + \frac{[PNF]^2}{k_3}} \quad (3.10)$$

Entonces se tiene el modelo dinámico donde $\mu_1([PNF])$ es una función de velocidad de desaparición del p-nitrofenol con: $\mu_1([PNF]) = -d[PNF]/dt$

La ecuación (3.9 y/o 3.10) puede usarse para calcular el comportamiento cinético de remoción del PNF, considerando las condiciones iniciales del proceso. Para la concentración del PAF la función $\mu_2([PAF])$ corresponde a la función de aparición del p-aminofenol: $\mu_2([PAF]) = k_4\mu_1([PNF])$

donde k_4 es la constante de velocidad de formación del PAF.

Existen herramientas de cómputo, como MATLAB, que facilitan la solución numérica de los modelos propuestos. También se puede usar para ajustar los parámetros del modelo mediante técnicas de mínimos cuadrados sobre funciones dinámicas no lineales.

3.2 Propuesta del modelo matemático para "POR" en condiciones no ideales.

3.2.1 Introducción a la ecuación de Nernst.

La oxidación es la pérdida de uno o más electrones de un átomo, ion o molécula y la reducción es la ganancia de electrones. En un sistema redox la pérdida de electrones de una especie química está acompañada por una ganancia de electrones de otra especie, al estar juntas puede llevarse a cabo una reacción de óxido reducción en una disolución. Por lo general las reacciones redox tienen lugar en disolución por lo que las

sustancias se comportan como electrolitos. Así, las reacciones suelen escribirse en forma iónica (Crow, 1994; Day y Underwood, 1989). El estado estándar de un ion en solución es cuando su actividad es igual a la unidad ($a=1$) pero se considera que un ion está en su estado estándar a 25 °C, cuando su concentración sea 1 M. La actividad de un ión (a_i) es igual al coeficiente de actividad (f_i) por la concentración molar del ion (C_i), $a_i = f_i C_i$ (Fritz, 1979).

La diferencia entre a_i y C_i es mínima en soluciones diluidas, pero aumenta con la concentración. Por lo tanto, si ambas formas del par redox son solubles, los coeficientes de actividad suelen anularse entre sí cuando se aplica la ecuación de Nernst. Al emplear las concentraciones en lugar de actividades en soluciones diluidas, se incurre en un error mínimo (Fritz, 1979). Sean a_{ox} , a_{red} las actividades del oxidante y reductor respectivamente, y $[ox]$, $[red]$ las concentraciones de las especies oxidante y reductor respectivamente.

$$E_{sol} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{red}} \approx E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (3.11)$$

Donde E° es el potencial normal de par redox en V, $T= 298$ K con un valor de $R = 8.314$ J K⁻¹ mol⁻¹ y $F = 96,485$ C mol⁻¹, n es el número de electrones involucrados, el término logarítmico involucra una razón de términos característicos de la forma oxidada y de la forma reducida. La ecuación 3.11 puede expresarse como:

$$E_{eq} \approx E^{\circ} + \frac{0.0256}{n} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{o como} \quad E_{eq} \approx E^{\circ} + \frac{0.05913}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (3.12)$$

Éstas son las formas de la ecuación de Nernst, en que E_{eq} se usa para enfatizar el potencial de equilibrio refiriéndose a la posición de un equilibrio dinámico entre las

formas oxidada y reducida que se establece rápidamente en la superficie del electrodo (Crow, 1994; Day y Underwood, 1989; Fritz, 1979).

3.2.2 Medición del potencial redox y modelo matemático propuesto con forma de la ecuación de Nernst.

El potencial real de un electrodo depende de la proporción de las formas oxidada y reducida en la solución. La forma oxidada de un par redox, reaccionará con la forma reducida de otro par redox, si tiene un potencial más negativo. La forma oxidada de un par redox no reaccionará con la forma reducida de un par que tenga un potencial más positivo. Las etapas redox se utilizan para establecer las secuencias de óxido reducción que preceden las mediciones en muchos análisis. La combinación de las dos semi-reacciones parciales se hace de forma que los electrones de dichas semi reacciones se anulen. Mientras mayor sea el valor de E° para la reacción redox completa, mayor será la probabilidad de que dicha reacción se efectúe. Cuando E° es negativo para una reacción completa, la reacción no se llevará a cabo en forma espontánea; por el contrario, la reacción tenderá a efectuarse en sentido contrario (Fritz, 1979).

A continuación veremos un ejemplo esquemático de un sistema de electrodos para medir el potencial electroquímico:

Si combinamos dos electrodos únicos podemos formar una celda, donde tendremos un sistema para realizar mediciones. Por ejemplo en la figura 3.1, los alambres unidos a

las tiras de metal están conectados a un amperímetro (o voltímetro). El circuito se cierra conectando las dos soluciones con un puente salino, un tubo invertido en forma de U que contiene una sal como cloruro de potasio (KCl), y en cada extremo un tapón de agar. Los electrones (e^-) en exceso que permanecen sobre el electrodo de zinc cuando el Zn^{2+} penetra en la solución, pueden viajar a través del alambre hasta el electrodo de cobre, en donde pueden consumirse para reducir el Cu^{2+} .

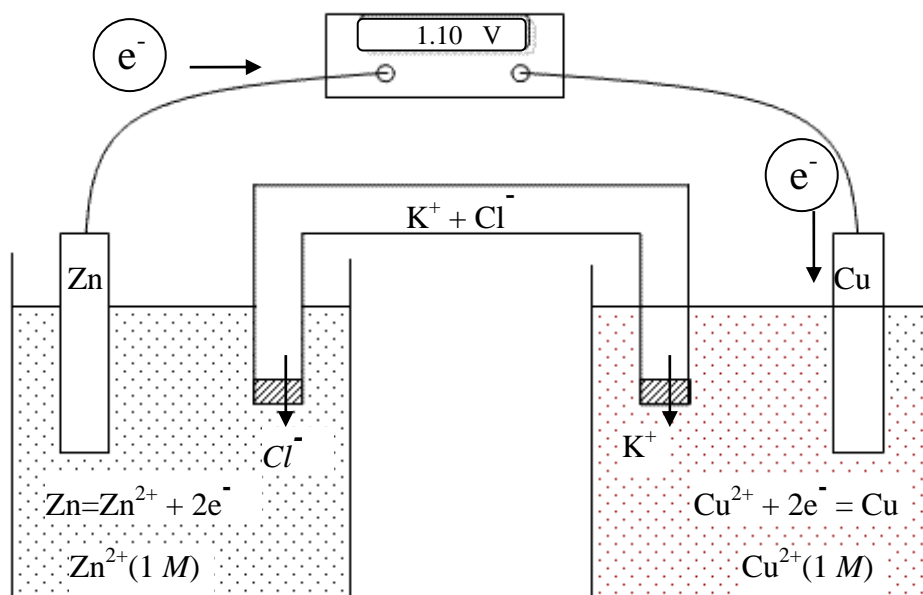
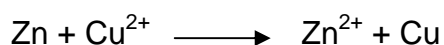


Figura 3.1. Esquema de una celda galvánica. (Day y Underwood, 1989)

Las dos soluciones deben permanecer eléctricamente neutras y aquí es donde el puente salino actúa, completando el circuito eléctrico dentro de la celda. Los iones cloruros, Cl^- , se difunden dentro del electrodo de la izquierda (Zn) y los K^+ en el de la derecha (Cu). Fluye una corriente a través de todo el sistema, que en los conductores metálicos está formada por los electrones y en la solución se lleva a cabo por la migración iónica. Este sistema de dos electrodos es una celda electroquímica y es un ejemplo de celda galvánica. Dicha celda es aquella en la cual algo de la energía que se libera en forma espontánea durante una reacción química se convierte en energía

eléctrica y con eso se hace posible realizar un trabajo. Al hacer la medición encontraremos cuál de los electrodos es positivo y cuál es el negativo (esto es la polaridad de los electrodos). Esta información nos dirá en qué dirección fluyen los electrones cuando la celda descarga espontáneamente. En la figura 3.1, nuestro voltímetro nos daría una lectura de 1.10 V y encontraríamos que el electrodo de zinc es negativo y el de cobre positivo. Si permitimos que la celda descargue, los electrones fluirán a través del medidor desde el polo negativo al positivo, por lo que la reacción espontánea será (Day y Underwood, 1989):



En esta reacción el zinc se oxida y el cobre se reduce. Al electrodo en el que ocurre la oxidación se le llama ánodo y en el cual sucede la reducción se llama cátodo. En la celda galvánica el ánodo es (-) y el cátodo es (+) (Day y Underwood, 1989).

Se utiliza un electrodo de referencia (E_{ref}) de Ag/AgCl, cuya simbología es $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(sat)}||$ y la reacción que se da en este electrodo es:



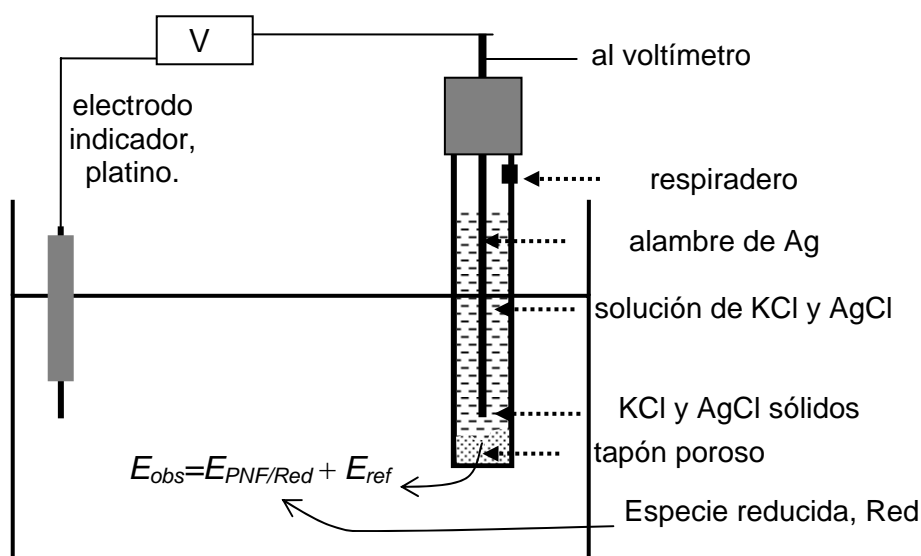


Figura 3.2 Esquema para la medición del potencial redox que involucran las especies PNF/Red. Utilizando un electrodo indicador y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, donde se registra la diferencia de potencial en un voltímetro.

La especie reducida (Red) puede ser $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, NADH, NADPH, PAF (Michael *et al*, 2004; Spain y Gibson, 1991). Como ejemplo se tienen los datos del trabajo experimental (Buitrón *et al*, 2003), donde la relación mg/L de sustrato (PNF) a co-sustrato (ácido propiónico: AP) es de 1:10 (Buitrón *et al*, 2003), considerando que la oxidación del ácido propiónico es total, al tener un exceso del co-sustrato éste es una fuente de C para los microorganismos, que como consecuencia de su metabolismo, puedan actuar como reductor. Se representará a la parte reductora como Red al coexistir en el medio con el PNF, que es un oxidante, entonces se establece una reacción química del tipo redox, haciendo que las especies involucradas cambien con el consecuente cambio en el potencial eléctrico en el medio. Este cambio se mide a través de un electrodo indicador (Pt, platino) y un electrodo de referencia (E_{ref}) como el de Ag/AgCl. (Crow, 1994; Day y Underwood, 1989; Fritz, 1979).

Por lo que el potencial redox inicial queda dado por $E_{PNF/RH}$, entonces

$$E_{obs} = E_{PNF/Red} + E_{ref}$$

La ecuación de Nernst usa al equilibrio en condiciones ideales, ecuación 3.11 ó 3.12, sin embargo en este caso se empleará fuera del equilibrio, y por lo tanto requiere de ajustes necesarios, para aplicarlo de manera teórica y poder calcular el potencial del par redox involucrado en este estudio (Crow, 1994).

Ecuación para el par PNF/PAF:

$$E_{eq} = E_{PNF/PAF}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[PNF]}{[PAF]} \right] \quad (3.14)$$

Donde $E_{PNF/PAF}^{\circ}$ es el potencial estándar de par redox (PNF/PAF) cuyo valor es -300 mV, n es el número de electrones involucrados en el proceso redox de dichas especies, tiene un valor de 6 de acuerdo a la semireacción del PNF/PAF de la ec. 3.4. (Crow, 1994).

En la ecuación de Nernst se toma en cuenta al ácido propiónico como donador de H^+ ; aunque otras especies como, $NAD^+/NADH$ y $NADP^+/NADPH$ (Spain y Gibson, 1991; Michael *et al*, 2004), provenientes de los microorganismo involucrados también pueden serlo, sección 3.1.1. En la ecuación E_t es el potencial redox total del sistema, así:

$$E_T = E_{PNF/PAF}^{\circ} + \frac{RT \cdot 2.303}{6F} \log \left[\frac{[PNF]}{[PAF]} \right] + \frac{RT \cdot 2.303}{6F} (-\log[H^+]) \quad (3.15)$$

ya que $-\log(H^+) = pH$ entonces

$$E_T = E_{PNF/PAF}^{\circ} + \frac{RT \cdot 2.303}{6F} \log \left[\frac{[PNF]}{[PAF]} \right] + \frac{RT \cdot 2.303}{6F} pH \quad (3.16)$$

Si el ácido propiónico está en exceso el compuesto limitante es el p-nitrofenol. En la ecuación se incluye el pH, $((RT2.303)/6F pH)$, en el término de $E_{PNF/PAF}^{o'}$ para fines de simplicidad ya que es constante el pH durante el proceso; por lo que iniciando los cálculos queda:

$$E_T = E_{PNF/PAF}^{o'} + \frac{RT2.303}{6F} \log \frac{[PNF]}{[PAF]} \quad (3.17)$$

El valor de $E_{PNF/PAF}^{o'} = -300$ mV, se tomó de los reportados en las referencias bibliográficas (Crow, 1994; Fry, 1972), para iniciar los cálculos, PNF_0 y PAF_0 son términos que se agregan para evitar que el numerador y denominador lleguen a cero, quedando la ecuación.

$$E_T = E_{PNF/PAF}^{o'} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[PNF + PNF_0]}{[PAF + PAF_0]} \quad (3.18)$$

Como la ecuación de Nernst no reproduce el cambio de potencial observado, se plantea la discusión y diseño de un modelo matemático que con base en una forma de la ecuación de Nernst, incorpore parámetros que permitan visualizar el salto de potencial. Es importante hacer notar que tales parámetros tienen la función específica de reproducir teóricamente el comportamiento real del sistema, por lo que no es factible asignarles una interpretación física razonable.

A continuación se tiene los siguientes pasos y explicación para llegar al modelo matemático con forma de la ecuación de Nernst.

Se consideran dos sistemas, ya que se tiene un POR inicial y luego hay una inflexión hacia abajo, después presenta otro potencial (Buitrón *et al*, 2003; Buitrón *et al*, 2005; Charpentier, 1998; Cheng *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2002; García, 2004; Gerard, 1999;

Melgoza, 2002; Tomei *et al*, 2003; Vargas *et al*, 2006). En el primer sistema está presente el par PNF/PAF, cuando la concentración de PNF >>> PAF; la ecuación es:

$$E_1 = E_01 + A * \ln \left[\frac{\alpha (PNF + 1 \times 10^{-6})}{\beta (PAF + 1 \times 10^{-6})} \right] \quad (3.19)$$

E_1 es el potencial redox calculado, E_01 , A , α y β son parámetros de ajuste del modelo matemático.

El cambio de potencial ocurre cuando se está reduciendo todo el PNF a PAF, entonces se continúa con el segundo sistema, en esta parte sólo se tiene la concentración de PAF. Este potencial redox está dado por la siguiente ecuación 3.20:

$$E_2 = E_02 + A2 * \ln(\beta(PAF + 1 \times 10^{-6})) \quad (3.20)$$

E_2 es el potencial redox calculado en el segundo sistema. E_02 , $A2$ y β son parámetros de ajuste del modelo matemático.

El potencial óxido reducción total calculado, E_c , está dado por el potencial del primer sistema E_1 y el potencial del segundo sistema E_2 .

Para hacer la transición del par redox presente en las condiciones iniciales al par redox después de la reducción se propone una función de activación $\sigma(x)$, donde x es una variable. Esta tiene como objeto destacar el cambio del potencial observado.

La función de activación general es

$$\sigma(x) = \frac{(\bar{Y})^z}{1 + (\bar{Y})^z} \quad (3.21)$$

Donde $\bar{Y} = X/Y$, x se va a sustituir en un caso a [PNF], y en un segundo caso a [PAF], "Y" es un factor de escala, cuyo valor se ajusta de acuerdo a cada caso. "z" indica que tan pronunciada será la curva o transición.

Se hicieron las gráficas para encontrar los valores adecuados de "Y" y z para la función de activación en ambos casos, lo cual su efecto se verá en el modelo propuesto.

La función de activación representa el comportamiento en cada caso, dicha función queda así:

$$\text{para el primer caso } \sigma(PNF) = \frac{\left(\frac{PNF}{Y}\right)^z}{1 + \left(\frac{PNF}{Y}\right)^z}$$
$$\text{y para el segundo caso } \sigma(PAF) = \frac{\left(\frac{PAF}{Y}\right)^z}{1 + \left(\frac{PAF}{Y}\right)^z}$$

La figura 3.3 presenta el comportamiento de la función de activación $\sigma(x)$ en función de la concentración de PNF. Se observa que a medida que la concentración de PNF disminuye la función de activación también disminuye. En la figura 3.4 la concentración de PAF aumenta a medida que aumenta la función de activación. En ambos casos, cuando $\sigma(x)$ está al 50 % por interpolación se obtiene el valor de "Y".

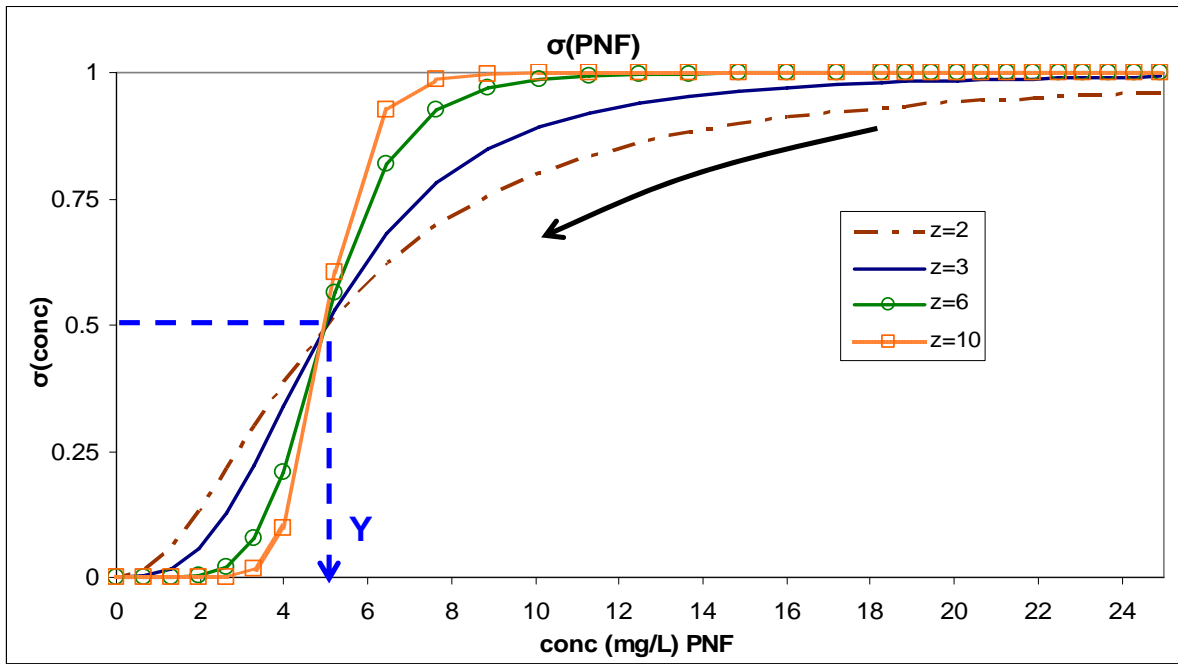


Figura 3.3. Representación del comportamiento de la función de activación ante la variación de la potencia z en la ecuación de activación de $\sigma(\text{PNF})$, eje abscisas concentración de PNF.

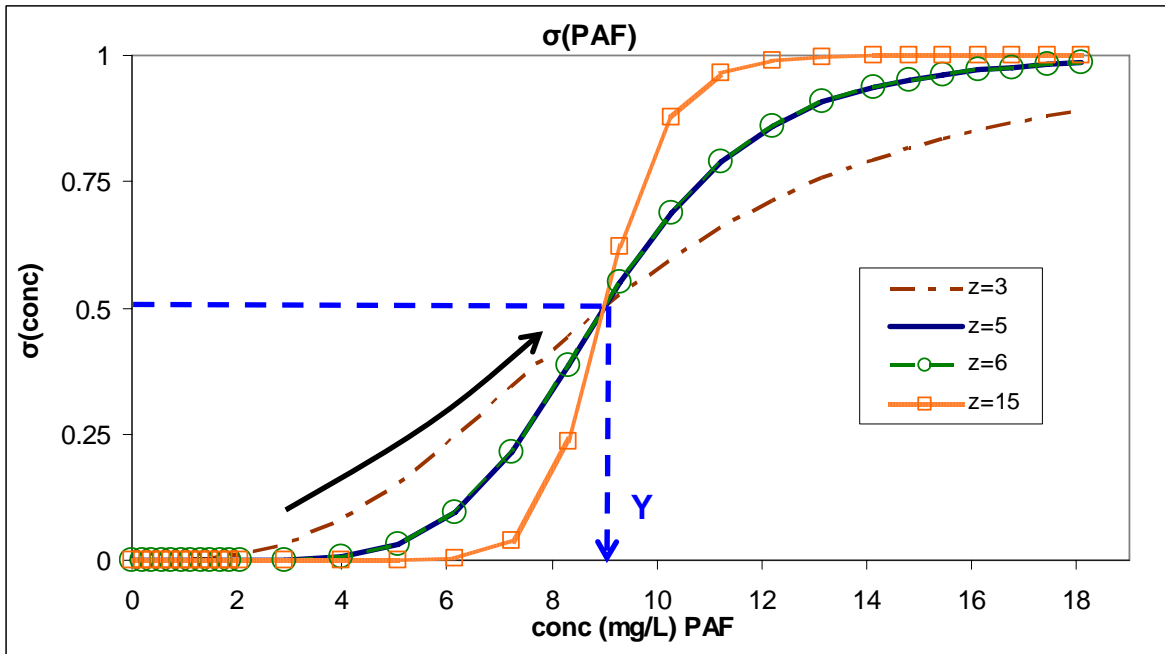


Figura 3.4. Representación del comportamiento de la función de activación ante la variación de la potencia z en la ecuación de activación de $\sigma(\text{PAF})$, eje abscisas concentración de PAF.

Juntando las ecuaciones 3.19 y 3.20, queda así:

$$E_c = \left[E_0 1 + A * \ln \left[\frac{\alpha (PNF + 1 \times 10^{-4})}{\beta (PAF + 1 \times 10^{-4})} \right] \right] + E_0 2 + A 2 * \ln \left[\beta (PAF + 1e^{-4}) \right] - E_{ref}$$

Ahora se incorporará la función de activación $\sigma(x)$ para cada caso en la ecuación anterior de " E_c ", el modelo general simplificado que se obtiene es el de la ecuación

3.21.

$$E_c = \left(\left(E_0 1 + A \ln \left(\frac{\alpha (PNF + 1e^{-4})}{\beta (PAF + 1e^{-4})} \right) \right) \sigma (PNF) \right) + \left(E_0 2 + A 2 * \ln (\beta (PAF + 1e^{-4})) \right) \sigma (PAF) - E_{ref} \quad (3.21)$$

Como una simplificación también puede remplazarse $\sigma(PAF)$ por $1 - \sigma(PNF)$ ya que en este caso $\sigma(PNF) + \sigma(PAF) = 1$, de tal manera que el modelo tenga dos parámetros menos, tal que la concentración del segundo sistema se dé por la disminución de PNF y no por el aumento del PAF. Por lo tanto la ecuación 3.21 queda:

$$E_c = \left(\left(E_0 1 + A \ln \left(\frac{\alpha (PNF + 1e^{-4})}{\beta (PAF + 1e^{-4})} \right) \right) \sigma (PNF) \right) + \left(E_0 2 + A 2 * \ln (\beta (PAF + 1e^{-4})) \right) (1 - \sigma (PNF)) - E_{ref} \quad (3.23)$$

De manera similar, otra simplificación es reemplazar $\sigma(PNF)$ por $1 - \sigma(PAF)$ en la ecuación 3.23 y entonces se tiene:

$$E_c = \left(\left(E_0 1 + A \ln \left(\frac{\alpha (PNF + 1e^{-4})}{\beta (PAF + 1e^{-4})} \right) \right) (1 - \sigma (PAF)) \right) + \left(E_0 2 + A 2 * \ln (\beta (PAF + 1e^{-4})) \right) \sigma (PAF) - E_{ref} \quad (3.24)$$

El efecto de los parámetros $\sigma(PNF)= 1- \sigma(PAF)$ y $\sigma(PAF)= 1- \sigma(PNF)$ se verán más adelante; ahora, la finalidad es elegir la función de activación en el modelo matemático propuesto con forma de la ecuación de Nernst, que permita visualizar el cambio de potencial redox y que se pueda comparar la tendencia del POR con los resultados reportados experimentalmente.

CAPITULO 4

4. Resultados

4.1 Modelo dinámico

Es importante conocer la parte anaerobia del proceso para modelarlo y sólo se tomarán los valores correspondientes; es decir la concentración de las especies involucradas en su intervalo de tiempo. Dado que los datos experimentales (Buitrón *et al*, 2003) (García, 2004) no ajustan ninguna de las ecuaciones cinéticas de orden cero, primer orden y segundo orden del par redox PNF/PAF (ver anexo D), entonces se propone un modelo de Haldane (Tomei *et al*, 2003) para explicar su comportamiento. Para esto se siguen los siguientes pasos:

- Para cada conjunto de datos cinéticos se ajustaron primero los parámetros del modelo propuesto con $\mu_1(C_{PNF}) = -dC_{PNP}/dt$. ec. 3.10; sabiendo que $dC_{PAF}/dt = -k_4 \mu_1(C_{PNF})$, usando una técnica de mínimos cuadrados usando MatLab. $\mu_1(C_{PNF})$ es una función de la concentración del PNF, dC_{PNP} derivada de la concentración del PNF, dC_{PAF} derivada de la concentración del PAF.
- Una vez encontradas dichas parámetros se calcularon las concentraciones de PNF y PAF.
- Se comparan los datos calculados y los datos experimentales gráficamente.
- Se calculó la función de activación $\sigma(x)$ para cada caso: el PNF y el PAF de los datos cinéticos;
- Una vez encontrados los parámetros de la función de activación para las especies PNF/PAF, se usó la ecuación 3.21 del modelo matemático propuesto para ver su comportamiento en el sistema con los datos experimentales.

De acuerdo con los datos encontrados experimentalmente, se tienen las siguientes ecuaciones

$$X1 = C_{PNF} \text{ (mmol/l)} \quad t = \text{min}$$

$$X2 = C_{PAF} \text{ (mmol/l)}$$

$$\frac{dC_{PNF}}{dt} = -\mu(C_{PNF})$$

$$\frac{dC_{PAF}}{dt} = k_4 \mu(C_{PNF})$$

Se desarrolló el procedimiento para realizar los cálculos con el fin de determinar los parámetros cinéticos de la ecuación de Haldane (Bastin y Dochain, 1990; Tomei *et al*, 2003). En el anexo G se presenta el pseudocódigo.

Los resultados obtenidos del ajuste con Matlab para los parámetros cinéticos se presentan en la tabla 4.1 y figuras 4.1 a 4.2 para cada corrida de la primera fase, donde las unidades de k1 es $M_{PNF}/(M_{vss} t)$, para k2 y k3 es M. Cabe mencionar que cada corrida tiene diferentes relaciones AP:PNF, por lo que se espera que los parámetros cinéticos cambien ya que estos valores son dependientes de la relación.

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos de la ecuación de Haldane para las diferentes relaciones de AP:PNF, obtenidos con el programa Matlab.

	m1	m2	m3	intervalo
k1	0.0161	0.0314	0.0729	0.01 – 0.08
k2	1.7701	2.2881	2.4183	0.1 - 4
k3	0.0067	0.0062	0.0017	0.001 – 0.8

Con los parámetros calculados y los datos experimentales se utilizó el modelo de Haldane, ecuación 3.10, para tener una concentración ajustada por dicho modelo y así

se compara gráficamente con los datos experimentales; se evaluó el modelo de Haldane con las corridas m1, m2 y m3, y se observó que los datos presentan la tendencia de dicho modelo, ver anexo E, en la columna de intervalos se encuentran los valores límites que ajustan dicha ecuación.

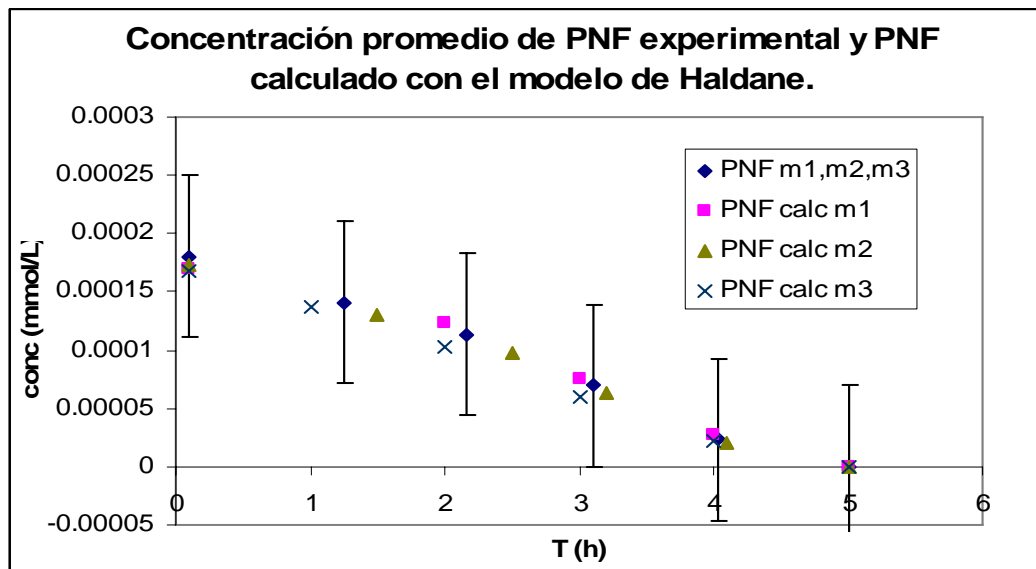


Figura 4.1a Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del p-nitrofenol (PNF) promedio, con una desviación estándar de $6.95E-05$ y PNF calculado con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia para las corridas m1, m2 y m3 (García, 2004).

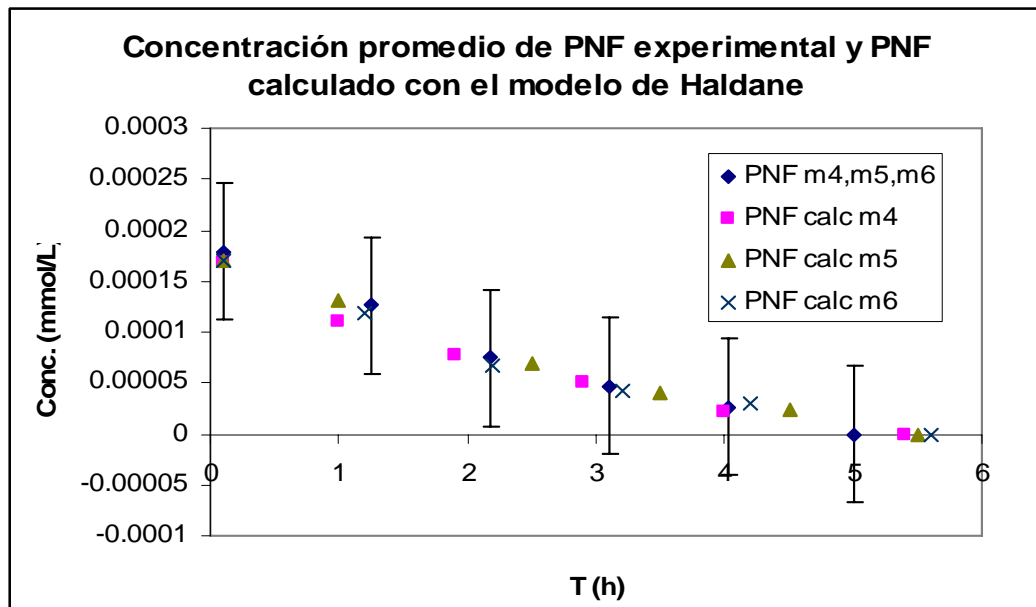


Figura 4.1b Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del p-nitrofenol (PNF) promedio, con una desviación estándar de $6.68E-05$ y PNF calculado con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia para las corridas m4, m5 y m6 (García, 2004).

Las figuras 4.1a y 4.1b presentan el ajuste del modelo a los datos experimentales, para las corridas m1, m2, m3, m4, m5 y m6 todos de la fase anaerobia. Se puede observar que las concentraciones promedio de los datos experimentales para las corridas m1, m2, m3 que tienen una relación de ácido propiónico:PNF (AP:PNF), menor a 100 de AP con una desviación estándar de $\pm 6.95E-05$ y de las concentraciones calculadas con el modelo de Haldane se ajustan, lo mismo ocurre con las muestras m4, m5, m6 que tienen una relación de ácido propiónico:PNF (AP:PNF), menor a 200 de AP con una desviación estándar de $\pm 6.68E-05$ y de las concentraciones calculadas con el mismo modelo, por lo que es posible decir que ambas son representativas del proceso de biorreducción del PNF a PAF en la etapa anaerobia.

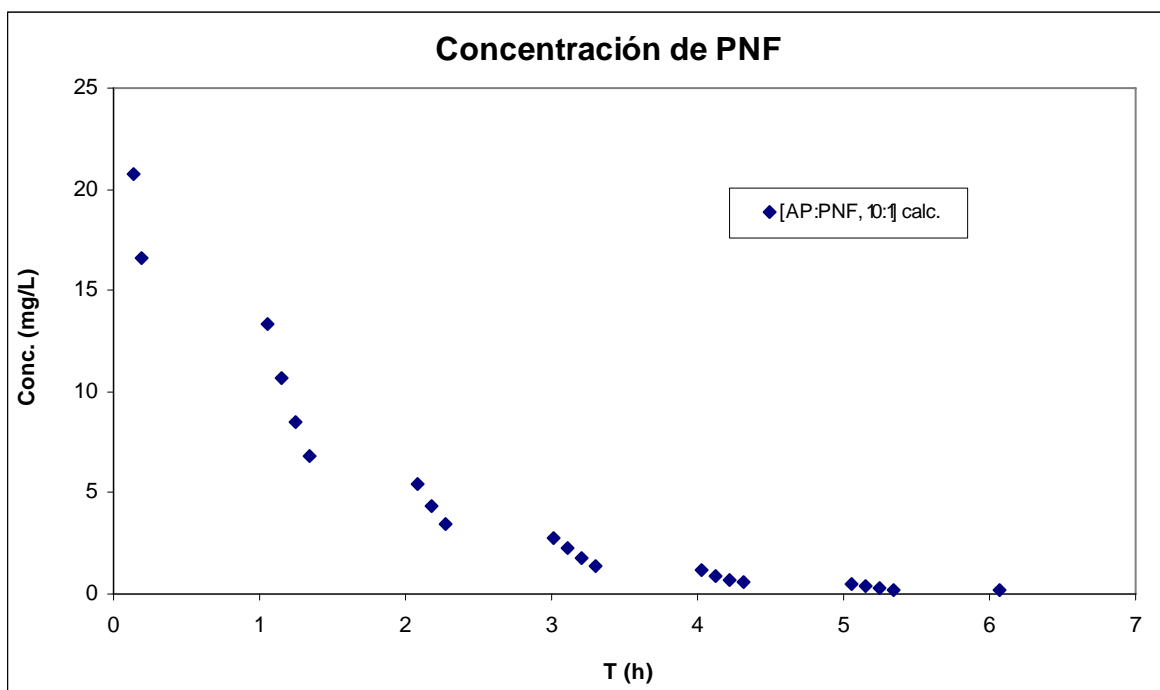


Figura 4.2 Concentración en mg/L del p-nitrofenol, calculado con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia, para los datos de la Tabla B.2 del Anexo B

En la figura 4.2 se presenta el cálculo de concentración del p-nitrofenol en mg/L para la etapa anaerobia, usando el modelo de Haldane, los parámetros de dicho modelo fueron

encontrados en el intervalo que se muestra en la tabla 4.1. Estos valores de concentración se usarán con la ecuación 3.21 y los datos de la Tabla B.2 del anexo B, el resultado se verá en la sección 4.4.

4.2 Modelo de Nernst, gráficas de potenciales óxido-reducción y discusión

La tabla 4.2 presenta las condiciones usadas para evaluar el modelo de Nernst. La consideración inicial fue de 27 mg PNF/L.

Tabla 4.2. Consideraciones teóricas para fines de cálculo en el modelo de Nernst (Buitrón *et al*, 2003; García, 2004).

Condiciones iniciales (unidades)	valores
Temperatura (K)	300.15
PM PNF (g/mol)	139.00
PM PAF (g/mol)	109.00
R (J/(K mol))=	8.314
n=	6
F (C/mol) =	96,485
Co PNF (g/l)	0.0275
E° de referencia (V)=	0.222 AgCl/Ag
E° _{PNF/PAF} (V)	Entre -0.1 y -1.5
Co PNF (mmol/L inicial)	0.00019784
pH=	7

Utilizando la ecuación de Nernst (3.18) se obtuvo que $E^{\circ}_{PNF/PAF} = -300$ mV (este valor puede variar entre -350 y 1500 mV) y el término $(RT \cdot 2.303)/(nF) = 0.00992397$

En la figura 4.3 se muestra un ejemplo del potencial redox, calculado usando la ecuación de Nernst propuesta con los datos experimentales del par redox PNF y PAF,

mostrando que dicho potencial se mantiene constante en las muestra del proceso anaerobio y no se aprecia algún cambio significativo, puesto que los valores calculados de POR van de - 355 a - 348 mV en la etapa anaerobia (aparece como una línea continua en 350 mV). Lo mismo ocurre las corridas m2 y m3, ver anexo F.

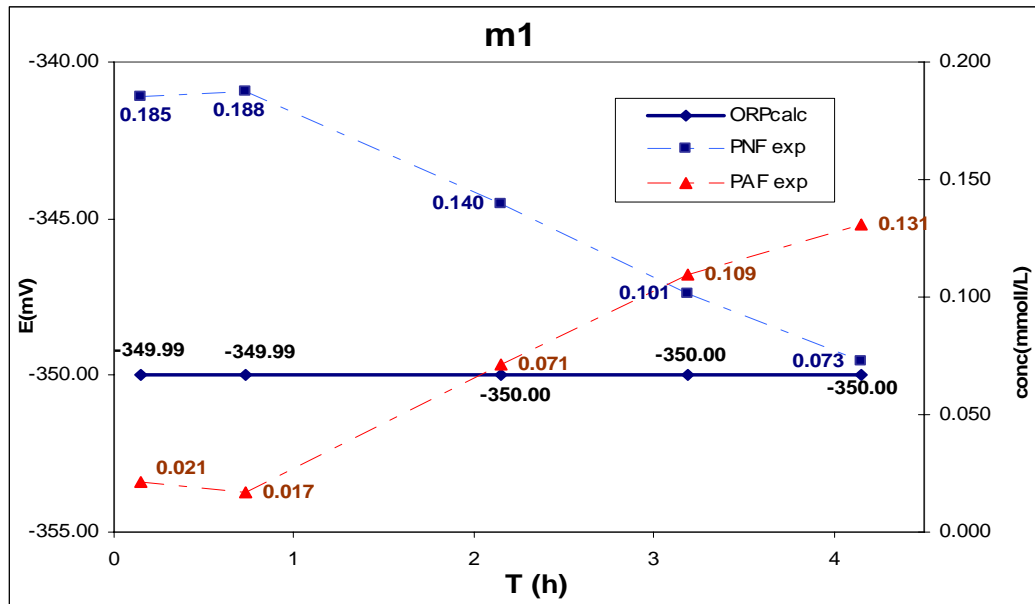


Figura 4.3. Datos cinéticos de p-nitrofenol (PNF) y p-aminofenol (PAF) experimental, corrida m1, sobre el eje derecho vertical la concentración en mmol/L, POR calculado con la ecuación de Nernst se ve como una línea cerca de los -350 mV escala sobre el eje izquierdo en mV y el tiempo en horas en la parte inferior.

Al usar la ecuación de Nernst 3.17 como tal y, considerando las condiciones iniciales, se observó que el potencial redox calculado no es el esperado, pues no presenta una inflexión hacia abajo que se observa en otros estudios mencionados en este trabajo; cuando la concentración del PNF tiende a cero y la concentración del PAF ha alcanzado un máximo (Buitrón *et al*, 2003; Charpentier, 1998; Cheng *et al*, 1996; Cheng *et al*, 2002; García, 2004; Gerard, 1999; Melgoza, 2002; Tomei *et al*, 2003; Vargas *et al*, 2006).

4.3 Modelo matemático propuesto con forma de la ecuación de Nernst.

En referencia con el párrafo anterior, en esta sección se procede a usar las ecuaciones 3.21, 3.23 y 3.24, cuyos parámetros de la ecuación matemática propuesta y las funciones de activación para cada caso, $\sigma(\text{PNF})$ y $\sigma(\text{PAF})$ son ajustadas con la finalidad de poder relacionar el cambio de potencial en función de la concentración del par redox PNF/PAF.

En la tabla 4.3 se presentan los valores encontrados por ajuste, que fueron usados en las ecuaciones 3.21, 3.23 y 3.24, con sus respectivos límites de “Y” y “z” de los términos de activación de la ecuación 3.20, para calcular el POR, se muestran más adelante sus gráficas. Para todas las corridas se tienen los valores en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores modificados y ajustados: E_{o1} , E_{o2} , A, A2, Y, z. Todo para el segundo grupo de corridas, usando la ecuación 3.21.

Valores		
	min	máx.
$E_{ref} =$	222	-
$E_{o1} =$	-230	-50
$E_{o2} =$	-300	10
A =	-50	-10
A2=	10	40

Datos para	$\sigma(\text{PNF})$ $\sigma(\text{PAF})$	
	Y	z
$\sigma(\text{PNF})$	7	1.5
$\sigma(\text{PAF})$	9.5	1.4

Continuación de la tabla 4.3		
Valores límites de y, z		
	y	z
$\sigma(\text{PNF})$	2-11	1-11
$\sigma(\text{PAF})$	2-11	1-7

Valores límites de α, β	
α	0.01 - 3
β	0.1 - 5

En las figuras 4.4 a la 4.9 se integra el comportamiento del POR calculado con los datos de la corrida experimental ($m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6$) en este estudio y los valores de potenciales redox experimentales con una relación de concentración de AP:PNF (Anexo B, Tabla B.2). Se describe a continuación las escalas de E, Concentración y tiempo en las figuras, en el eje de las ordenadas del lado izquierdo está la escala del potencial redox en mV, en lado derecho de la figura está la escala de concentración en mg/L y en el eje de la abcisa, parte inferior está la escala de tiempo en horas, $t(\text{h})$, con la finalidad de buscar una comparación entre el potencial calculado y el potencial experimental. Las líneas con triángulo (—▲—) corresponden al ajuste utilizando la ecuación 3.21, la cual considera el término de activación para el par PAF y PNF, las líneas con cuadrado (—■—) a la ecuación 3.23 en la que el término de activación está en función de PNF y para el PAF se consideró $1-\sigma(\text{PNF})$. La línea punteada (—⋯—) corresponde al ajuste utilizando la ecuación 3.24 para la cual el término de activación para el PNF se reemplaza por $1-\sigma(\text{PAF})$ y el PAF, esto corresponde a la etapa anaerobia.

En la figuras¹ 4.4, 4.5 se ve que se mantiene un potencial redox calculado arriba de los 400 mV hasta 2 h, donde la concentración de PNF>>PAF, va disminuyendo el PNF y el PAF aumenta, en la figura¹ 4.6 se mantiene arriba de 400 mV, cerca de una hora y media, entonces ocurre un cambio de potencial, este cambio dura alrededor de 2.0 ± 0.5 h, durante esta etapa hay una disminución del POR hasta que la concentración de PAF>>PNF en donde predomina el PAF y el PNF se hace cero, el modelo lo considera como 1×10^{-6} mmol/L; en ese momento que hay un espacio extra de aproximadamente de 30 min, donde automáticamente cambia el sistema a la etapa aerobia. El cambio de potencial redox calculado es similar usando las ecuaciones 3.21 y 3.23, que en la ecuación 3.24 cuyo cambio de potencial es diferente, presenta una curvatura hacia abajo. Nótese que en la ecuación 3.23 se usa el término $1-\sigma(\text{PNF})$ en lugar de $\sigma(\text{PAF})$, que permite obtener un parámetro menos en la ecuación de Nernst modificada 3.21.

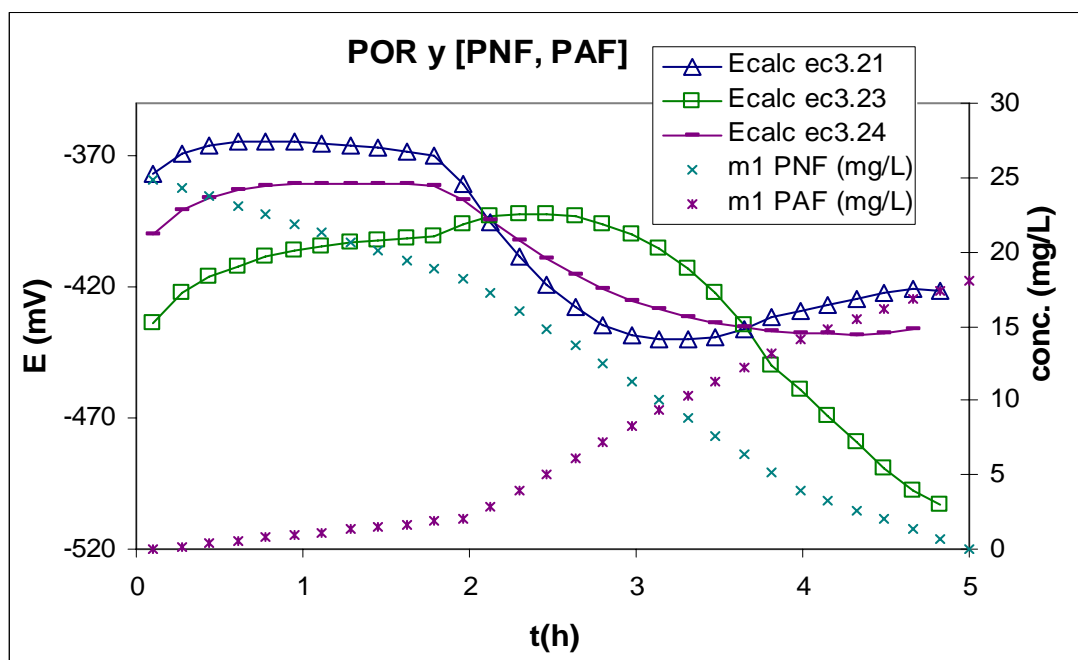


Figura 4.4 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m1 en función del tiempo, en la etapa anaerobia (García, 2004).

¹ Datos de la primera etapa.

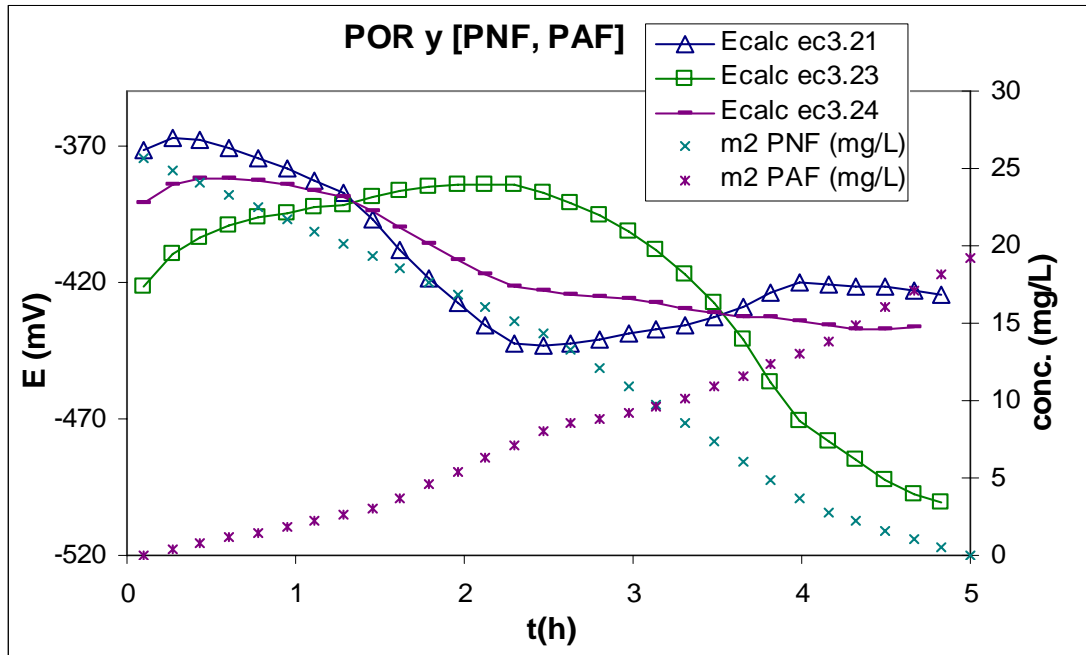


Figura 4.5 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m2 en función del tiempo, en la etapa anaerobia (García, 2004).

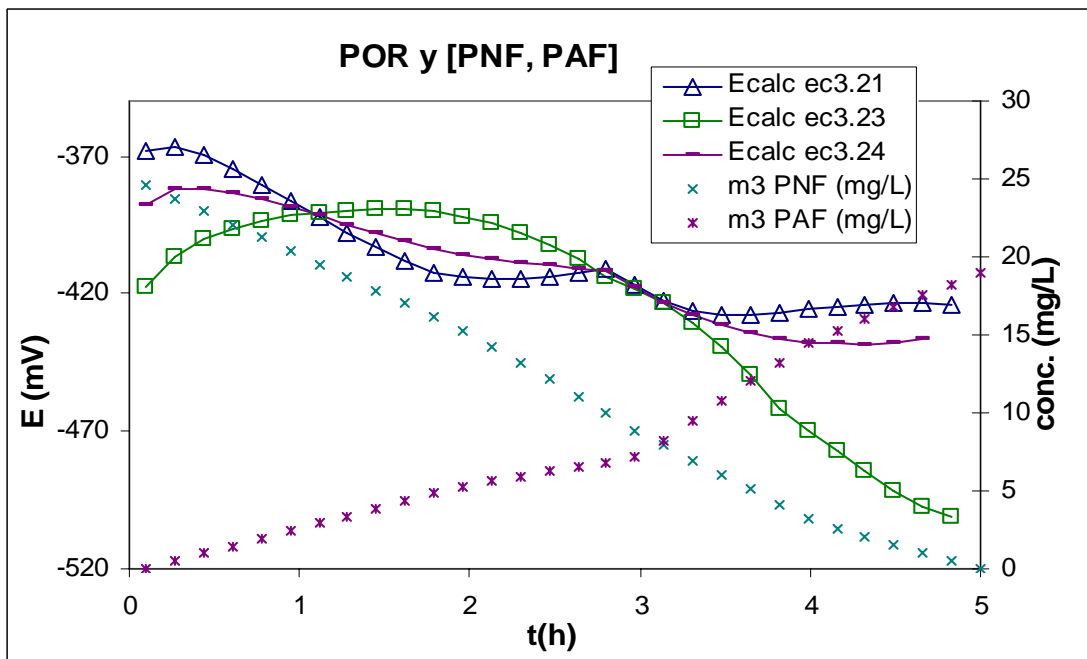


Figura 4.6 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m3 en función del tiempo, en la etapa anaerobia (García, 2004).

Hasta aquí se ha relacionado las corridas m1, m2 y m3 porque la relación mg/L de AP:PNF es menor a 100 de AP, como se muestran en la tabla 2.1 (sección 2.6) y sus potenciales redox son calculados.

En las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 hecha con los datos experimentales de la segunda etapa, como en las figuras anteriores, el potencial redox calculado está arriba de 400 mV en la primera hora para la figura 4.7, y en las figuras 4.8 y 4.9 se mantiene arriba de 400 mV, alrededor de la primeras 2.0 h, donde se ve que la concentración de PNF disminuye por su reducción a PAF. A medida que disminuye el PNF, se va haciendo mayor esta diferencia de potencial, el tiempo que dura es de alrededor de 3.0 ± 0.5 h. De igual manera que en las gráficas anteriores de la primera etapa, la inflexión hacia abajo del potencial redox calculado son similares usando las ecuación 3.23.

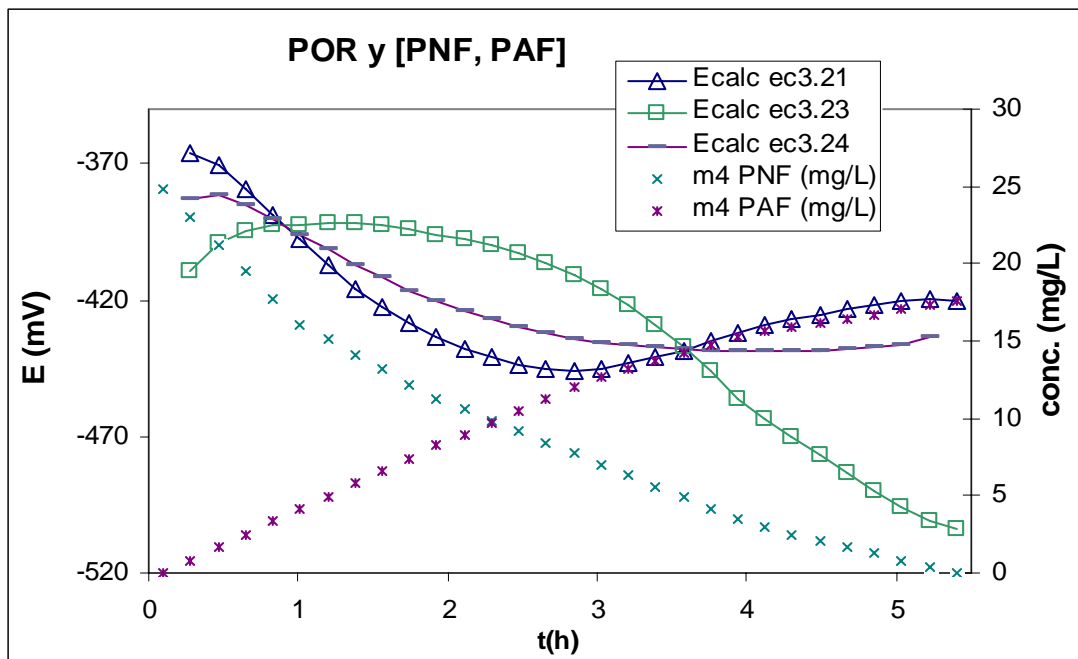


Figura 4.7 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m4 en función del tiempo, en la etapa anaerobia (García, 2004).

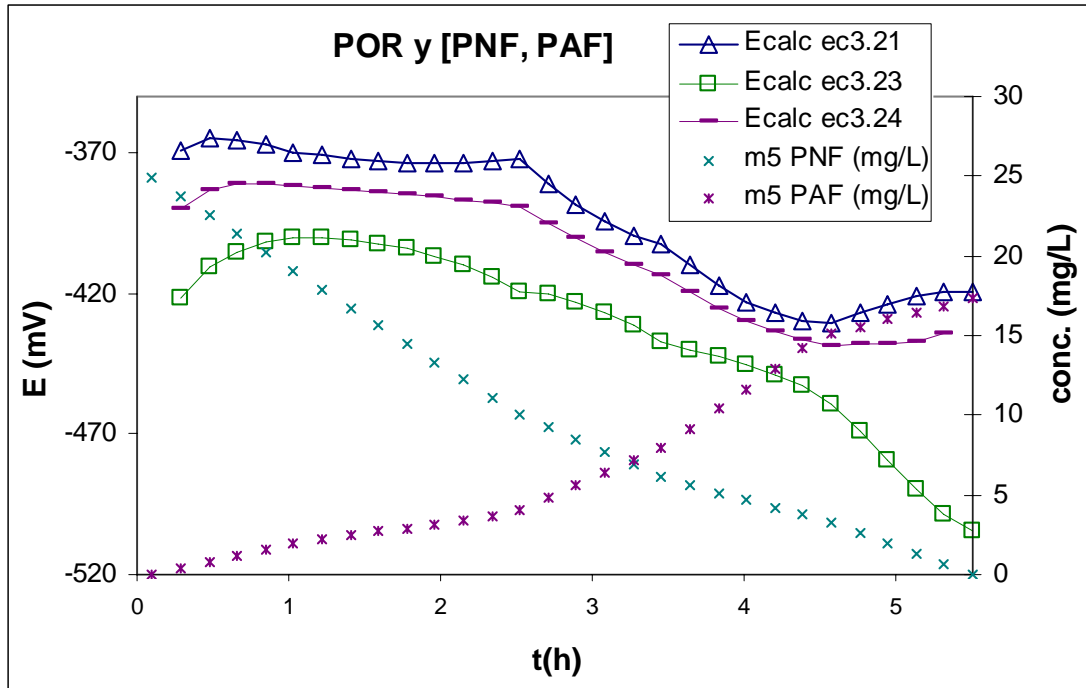


Figura 4.8 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m5 en función del tiempo, en la etapa anaerobia (García, 2004).

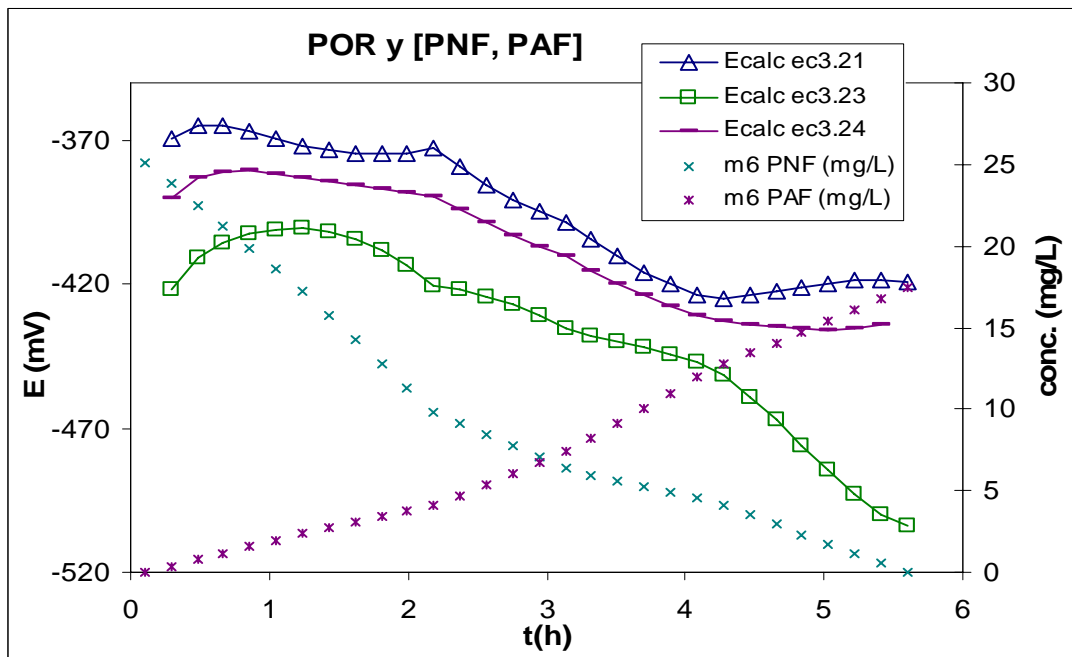


Figura 4.9 Variación del POR calculado y la concentración de PNF y PAF de la corrida m6 en función del tiempo, en la etapa anaerobia (García, 2004).

Es necesario tomar en cuenta que las figuras de cada corrida experimental tienen diferentes relaciones de concentraciones (mg/L) de ácido propiónico:PNF y a pesar de esto, el modelo matemático propuesto en las ecuaciones 3.21 y 3.24 puede calcular el POR y ver que el cambio de potencial calculado es similar. Este potencial redox calculado se compara con el de otros estudios más adelante. Aunque estas diferencias se producen a diferentes tiempos, el tiempo que transcurre desde el comienzo del cambio de potencial redox, hasta el final, que dura alrededor de 3 h, como se puede ver en las figuras anteriores.

El término de activación en la ecuación 3.23 está en función de PNF, y su tendencia hacia abajo al final del tiempo es más notoria en las figuras 4.4 a la 4.9, esto se debe a que no hay PNF al final.

Los términos de activación de la ecuación 3.21 y 3.24 en la ecuación de Nernst en las figuras 4.5 a 4.10 tienen el mismo efecto, se puede usar de manera indistinta. Debido a que en algunas figuras (4.4 al 4.9) se aprecian un quiebre muy suave o con pendiente poco pronunciada, se procedió a calcular su primera derivada del cálculo de POR para todas las corridas.

Para obtener la primera derivada se usaron los datos de los potenciales redox calculados en mV para cada corrida usando la ecuación 3.21, también se calculó la segunda derivada para ver el mejor cambio, estos valores se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.4. Resumen del tiempo (h) del cambio de POR calculado, usando la ecuación 3.21, para cada una de las corridas en la etapa anaerobia.

Corrida	1a. derivada del POR calc. con ecuación 3.21, valor mínimo		tiempo (h) 2a. derivada, (abscisa=0)
m1	-84.6	2.1 h	2.1
m2	-67.4	1.6 h	1.6
m3	-37.7	2.9 h	2.6
m4	-51.9	1.0 h	≅1
m5	-45.9	2.5 h	2.5
m6	-33.6	2.9	2.7

En la tabla 4.4 se presenta los valores mínimos de la primera derivada con sus respectivos tiempos, indicando donde termina la reducción del PNF, para la segunda derivada se presentan los cruces con el eje del tiempo de un valor negativo a un valor positivo, coincidiendo con los tiempos de las primera derivada, excepto para la corrida m4, cuyo mínimo valor de la 1ª derivada aparece cerca de 1 h, pero en la 2ª derivada aparecen dos cruces de valores con el eje x, uno cercano a la 1 h, luego otro valor cercano a 3.5 h, lo que indica que al principio esta dado por el PNF y segundo se asocia a el aumento del PAF.

En las siguientes figuras 4.10 y 4.11 se muestran las primeras derivadas del potencial redox calculado para visualizar en este caso el mínimo de dicha función, que representa el cambio de potencial, indicando que las reacciones han concluido, para todas las corridas del segundo grupo en estudio (ver anexo B).

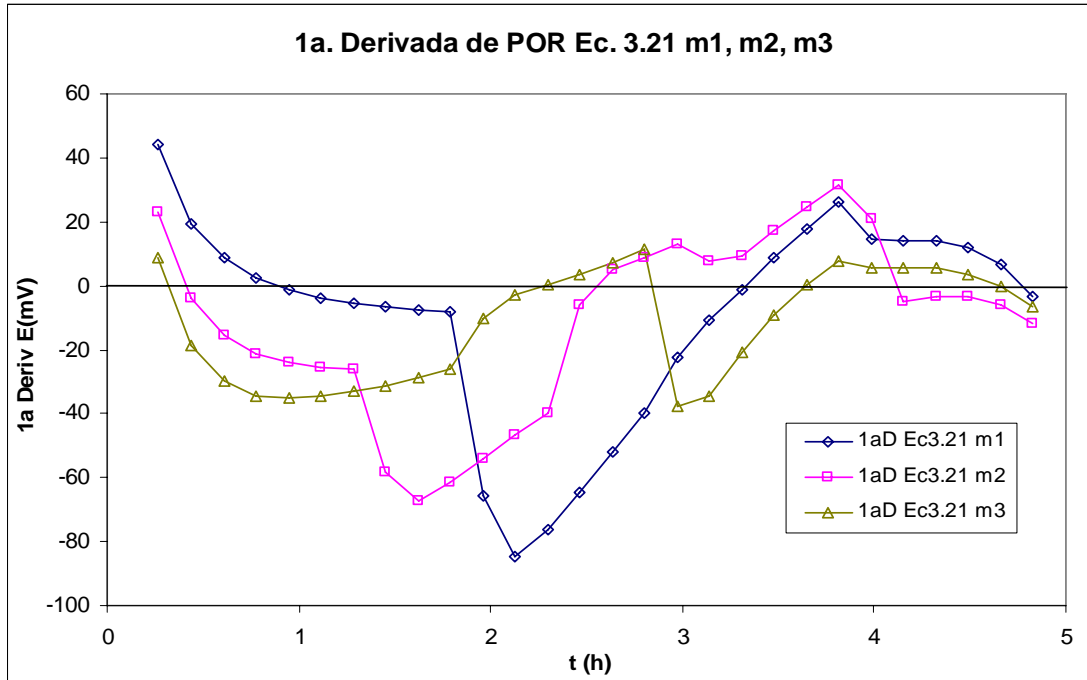


Figura 4.10. Primera derivada del POR en función del tiempo para las corridas m1, m2, m3 usando la ecuación 3.21 que involucra el término de activación del PNF y PAF.

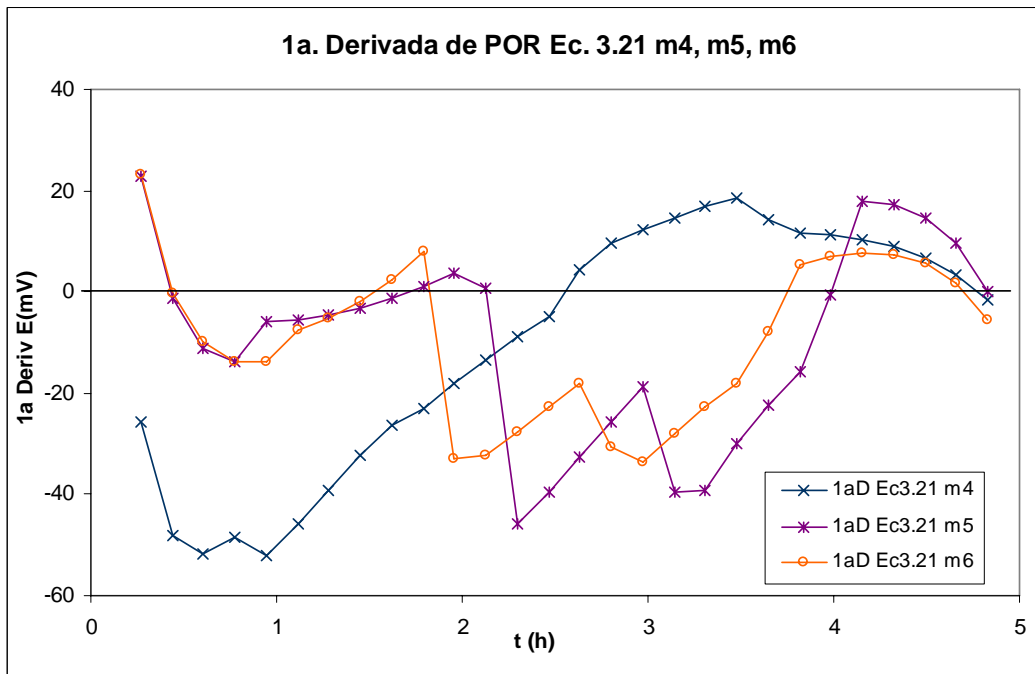


Figura 4.11. Primera derivada del POR en función del tiempo para las corridas m4, m5, m6 usando la ecuación 3.21 que involucra el término de activación del PNF y PAF.

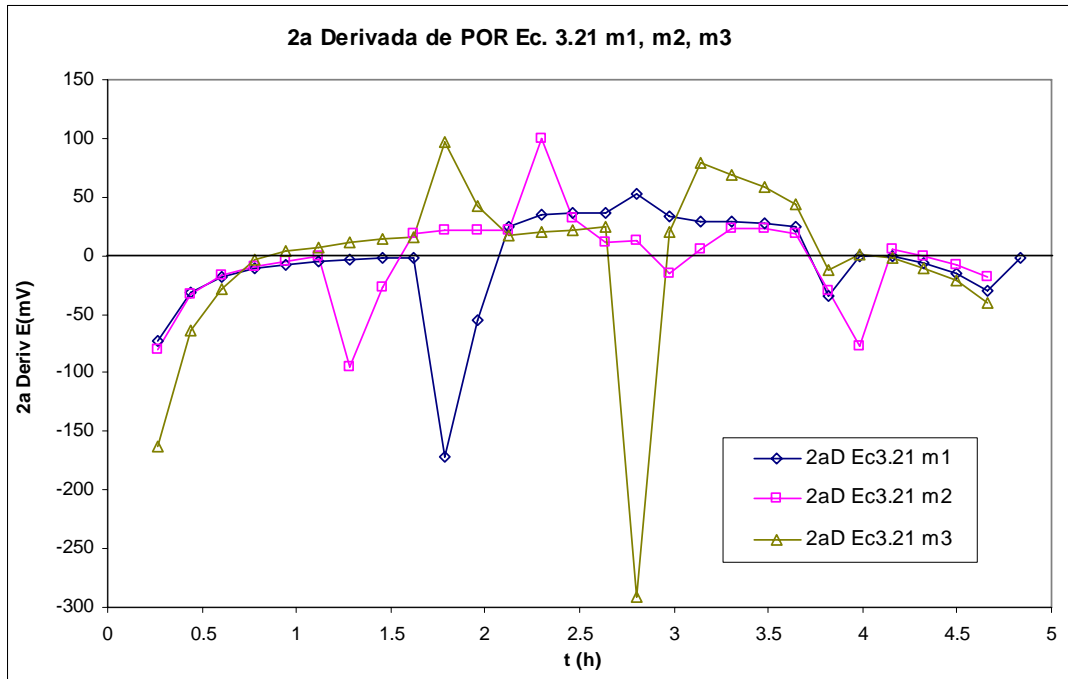


Figura 4.12. Segundas derivadas de las corridas m1, m2, m3, de los POR calculados con ec. 3.21 con sus respectivas relación de AP:PNF.

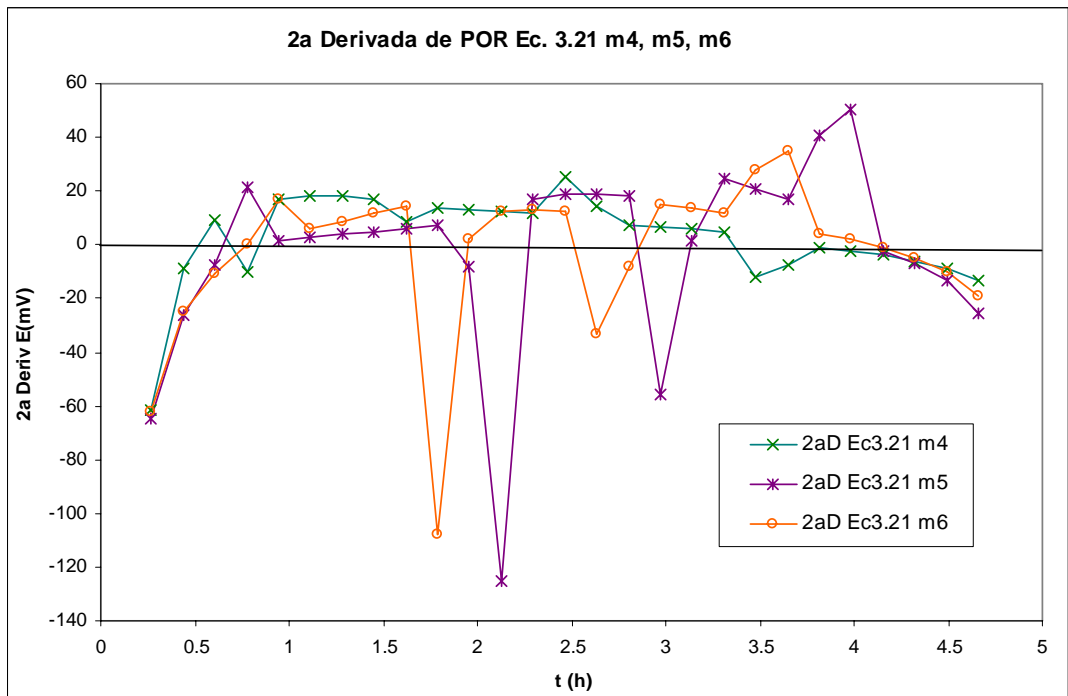


Figura 4.13. Segundas derivadas de las corridas m4, m5, m6, de los POR calculados con ec. 3.21 con sus respectivas relación de AP:PNF.

Se separaron en dos grupos las segundas derivadas, uno cuya relación mg/L de AP:PNF es menor de 100, en el segundo grupo la relación es mayor de 100, como se ven en las figuras 4.12 y 4.13. En las segundas derivadas cuando cruzan con el eje x, hay un punto de inflexión, pero en nuestro caso podemos decir donde ocurre el la biorreducción del PNF.

El modelo propuesto en la ecuación 3.21 y 3.24, describe el comportamiento teórico del POR en función de las concentraciones de PNF y PAF en condiciones anaerobias, presentando una "inflexión" hacia abajo, donde se ha mencionado anteriormente que después el potencial redox se mantiene constante entre -350 y -450 mV.

4.4 Comparación de las tendencias de POR calculado y POR experimental.

En la etapa del trabajo y debido a los tiempos, con los datos de las condiciones iniciales (m1, m2 y m3) se modeló, con la ecuación de Haldane, la parte dinámica del proceso de bioreducción. En la segunda etapa con los datos obtenidos (m4, m5 y m6), más los datos de la primera etapa, se utilizaron para proponer un modelo matemático que calcula el salto de potencial redox para cualquier relación mg/L de AP:PNF, en un intervalo que va de 20:1 a 200:2, involucrando a las especies p-nitrofenol y p-aminofenol; sin embargo se puede cotejar la tendencia del cambio de potencial redox con el POR de otros estudios, en la etapa anaerobia (García, 2004, ver Anexo C).

A continuación se comparan las tendencias de los potenciales redox de datos experimentales (García, 2004; Anexo B y Anexo C), con los valores potenciales redox calculado con el modelo matemático con forma de Nernst, ecuación 3.21, considerando el valor del potencial redox de referencia, tomando en cuenta la relaciones similares de ácido propiónico:p-nitrofenol.

Teniendo sólo los datos de potenciales redox experimentales, de la etapa anaerobia se ajustaron las variables de la ecuación 3.21 y se calcularon con el ecuación de Haldeane el par redox PNF/PAF (García, 2004). Con una concentración inicial de PNF de 26 mg/L se calculó con la ecuación de Haldane, las concentraciones del p-nitrofenol para cada tiempo (T(h)), dicho cálculo se aplicó a todas las corrida de la Tabla B.2 que está en el anexo B. Como los resultados de la ecuación de Haldane son similares sólo se presentan las figura 4.3 y 4.14. Se consideró el cálculo con un rendimiento del 80%.

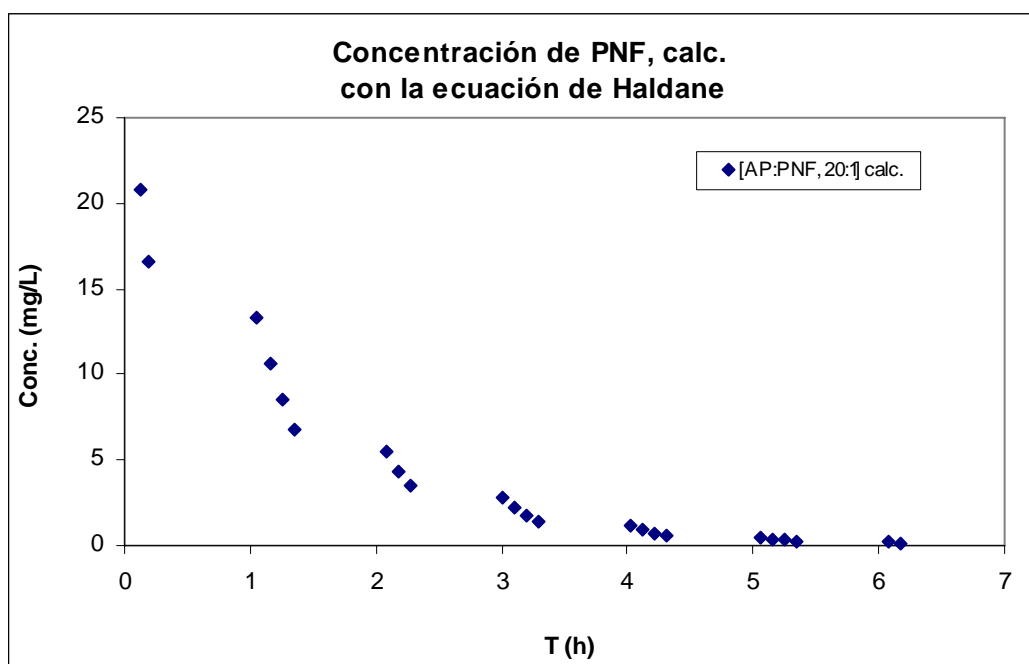


Figura 4.14 Concentración en mg/L del p-nitrofenol, calculado con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia, para los datos de la Tabla B.2 del Anexo B

Con el mismo modelo de Haldane y sus parámetros ajustados se usó para calcular la concentración del PNF de las figuras 1.6, 1.7 y 1.8, y sus resultados se muestran a continuación: en la figura 4.15 el PNF calculado está dentro del intervalo con una desviación estándar de ± 5.6 de los datos experimentales, lo mismo pasa con la figura 4.16 que la concentración calculada de PNF está en una desviación estándar de ± 6.7 y en la figura 4.17 dicha concentración se encuentra en una desviación estándar de ± 5.3 .

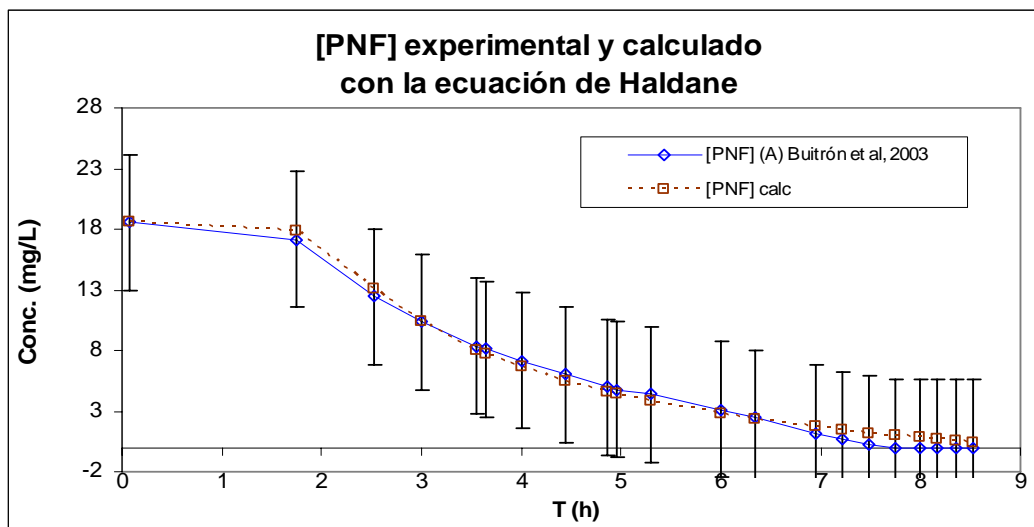


Figura 4.15 Comparación de la concentración de PNF experimental y el calculado con la ecuación de Haldane, con una desviación estándar de ± 5.6 , en la etapa anaerobia.

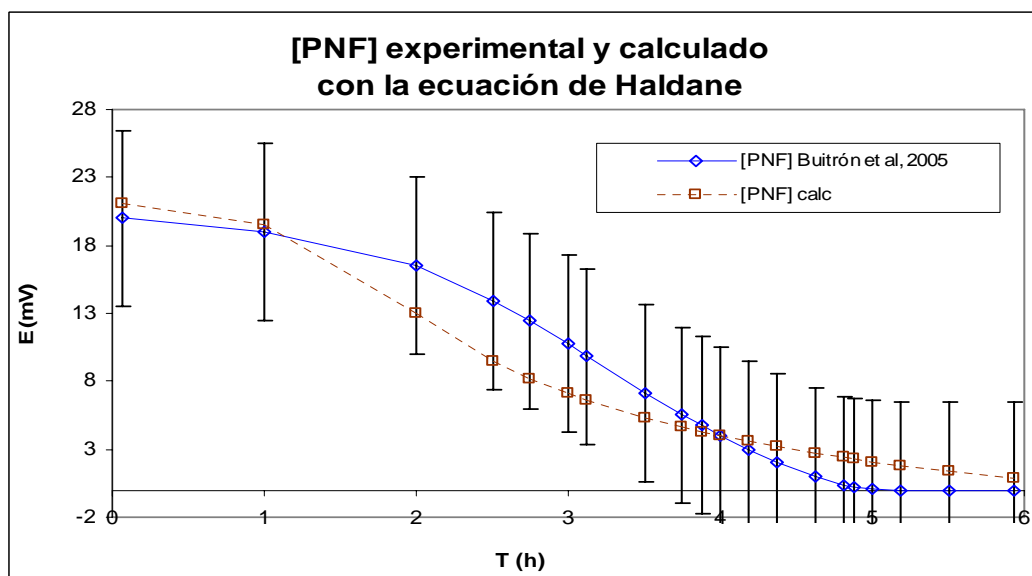


Figura 4.16 Comparación de la concentración de PNF experimental y el calculado con la ecuación de Haldane, con una desviación estándar de ± 6.7 , en la etapa anaerobia.

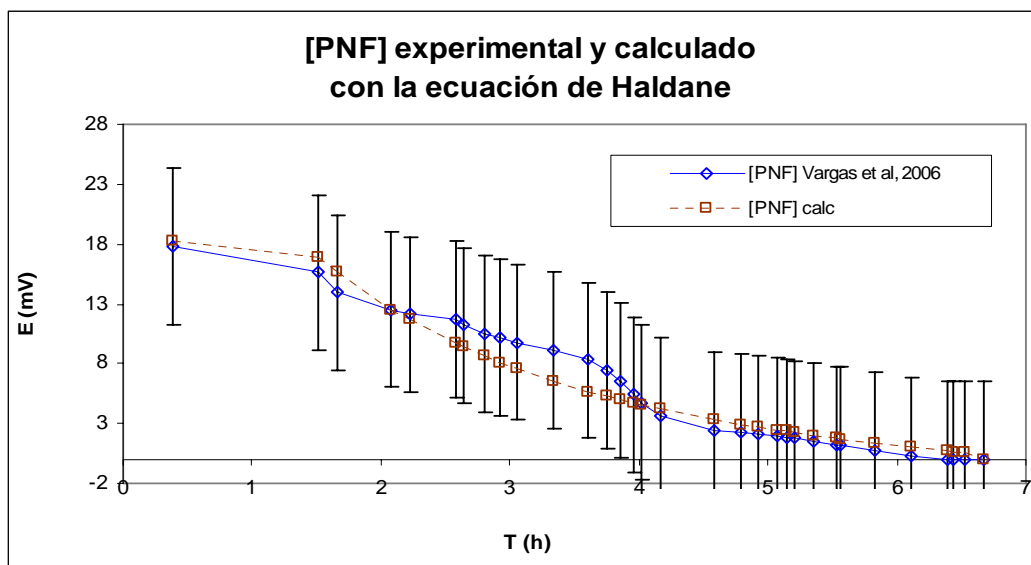


Figura 4.17 Comparación de la concentración de PNF experimental y el calculado con la ecuación de Haldane, con una desviación estándar de ± 5.3 , en la etapa anaerobia.

En la figura 4.17 la concentración del PNF se presenta un detalle, que puede ser debido a un error en la medición de la figura 1.5, sin embargo el PNF calculado está dentro de su desviación estándar. Por los resultados de las figuras 4.15 a la 4.17, podemos ver que se puede aplicar el modelo de Haldane (H) en la biorreducción del p-nitrofenol en condiciones anaerobias.

Después con la concentraciones de PNF y PAF obtenidas del modelo de Haldane (H), se ajustó el modelo matemático propuesto en la ecuación 3.21, para tener un potencial redox calculado, luego se compara con los POR experimentales de la Tabla B.2, esto se verá en las siguientes figuras 4.18 a la 4.26.

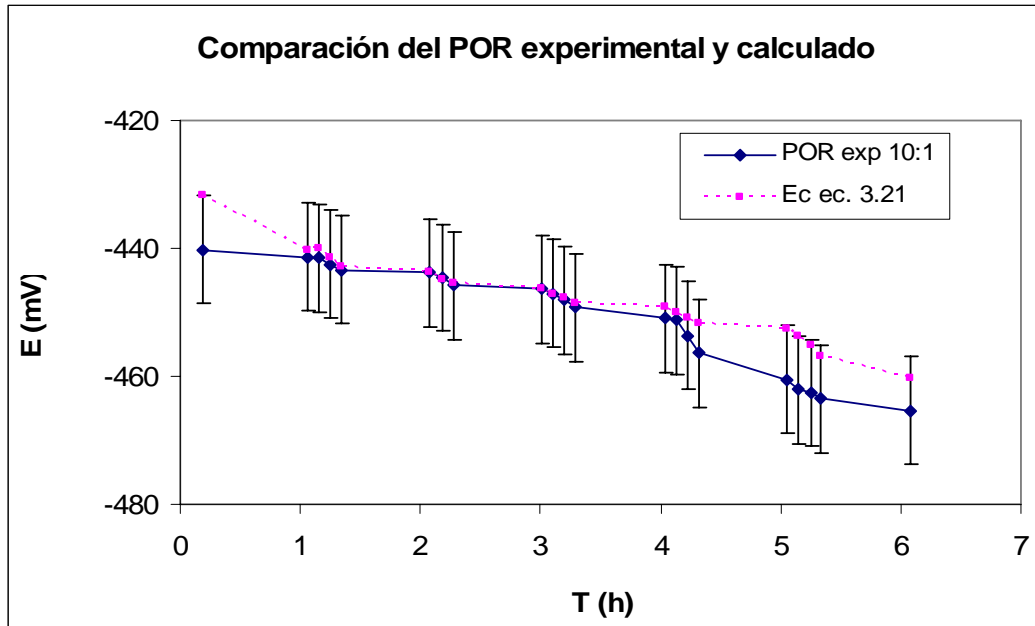


Figura 4.18 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 8.4 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

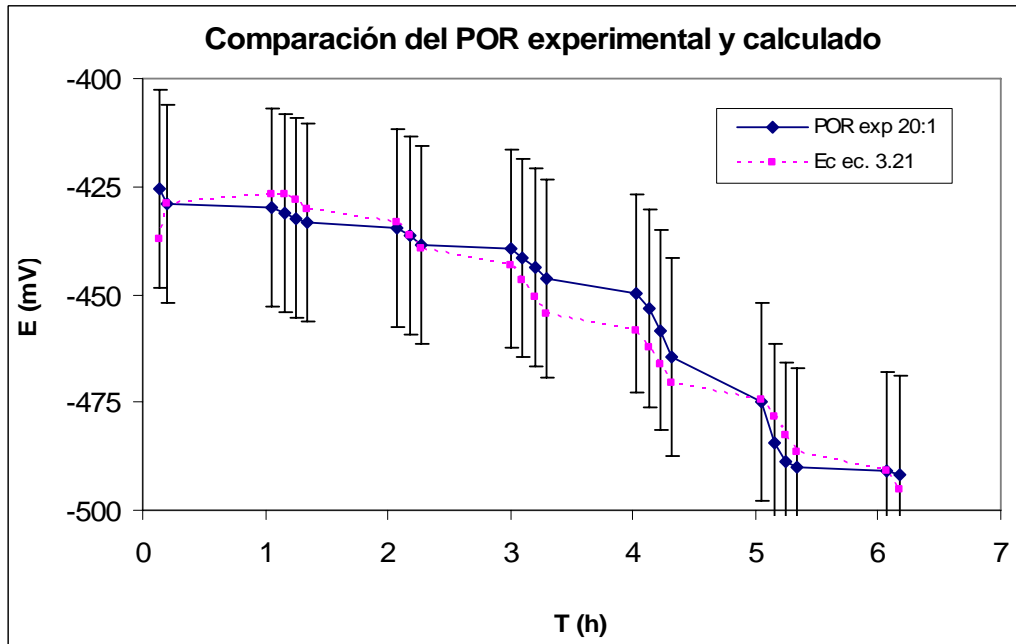


Figura 4.19 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 23.0 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

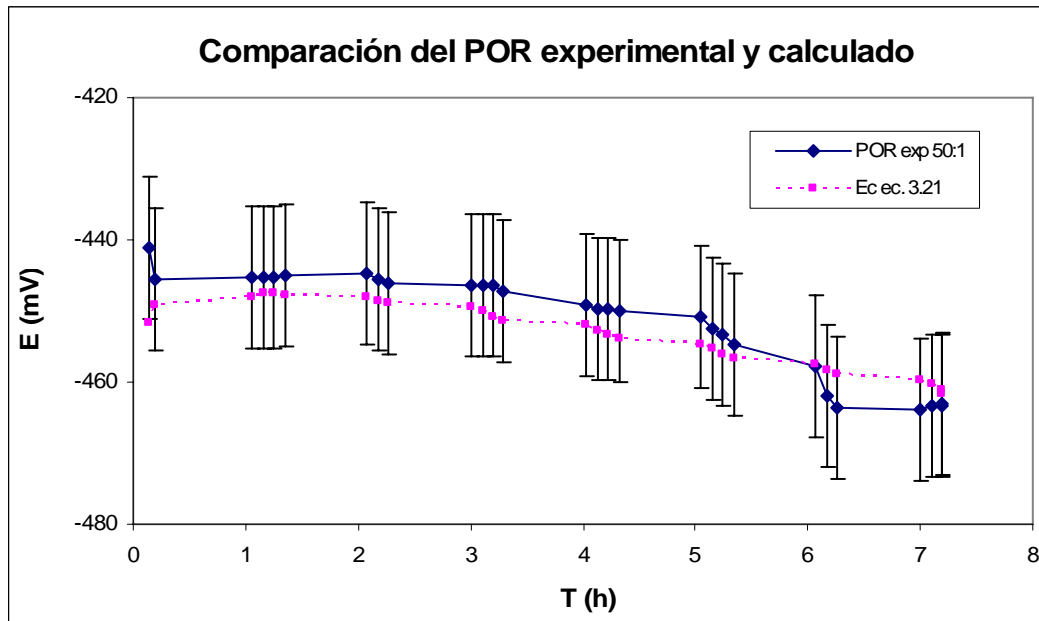


Figura 4.20 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 7.2 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

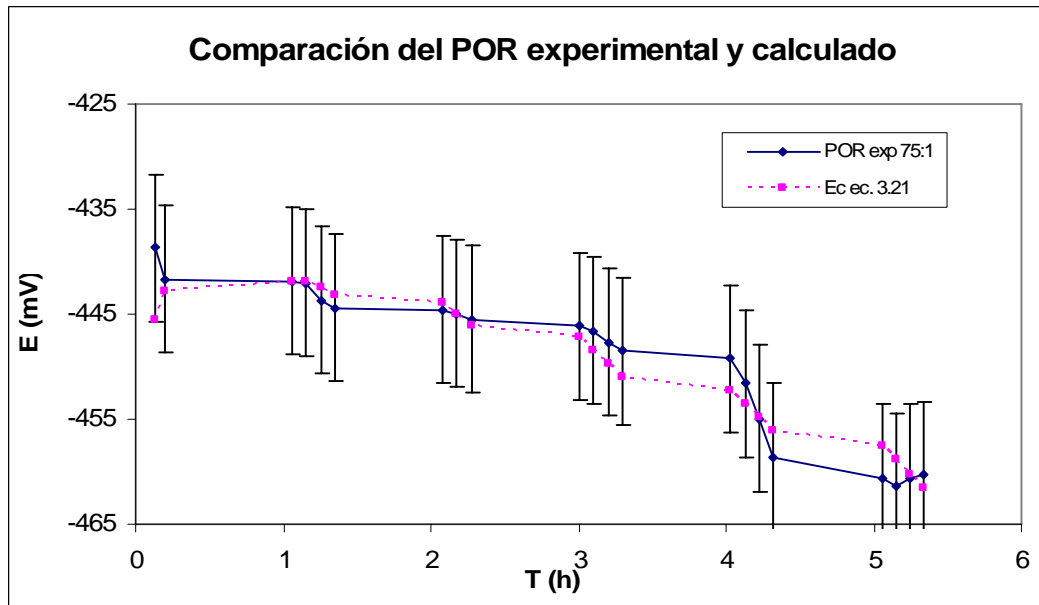


Figura 4.21 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 7.3 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

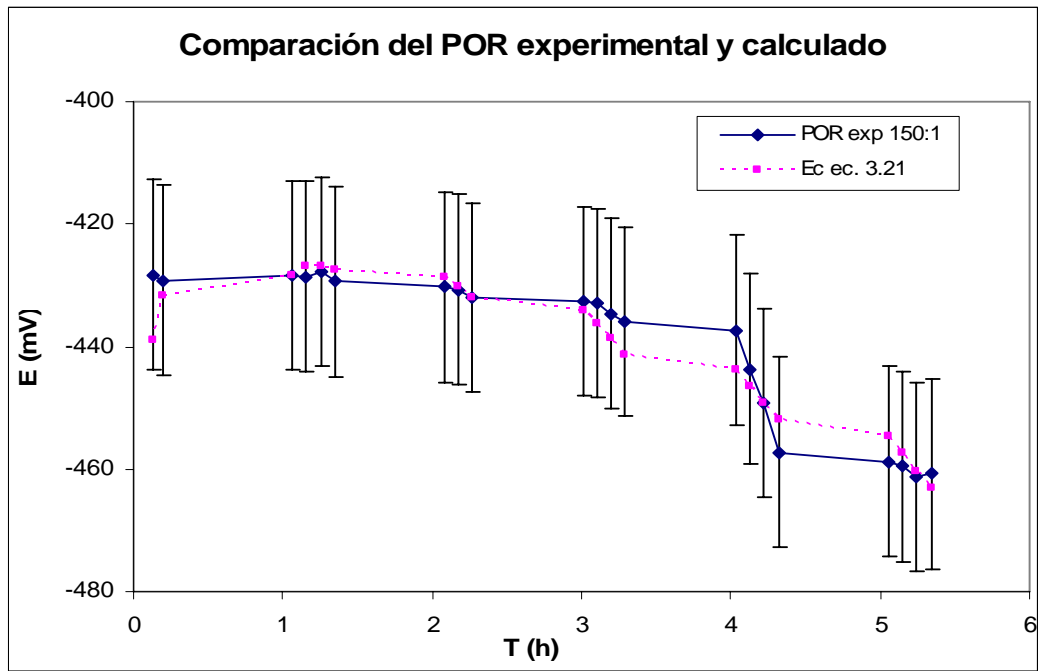


Figura 4.22 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 15.5 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

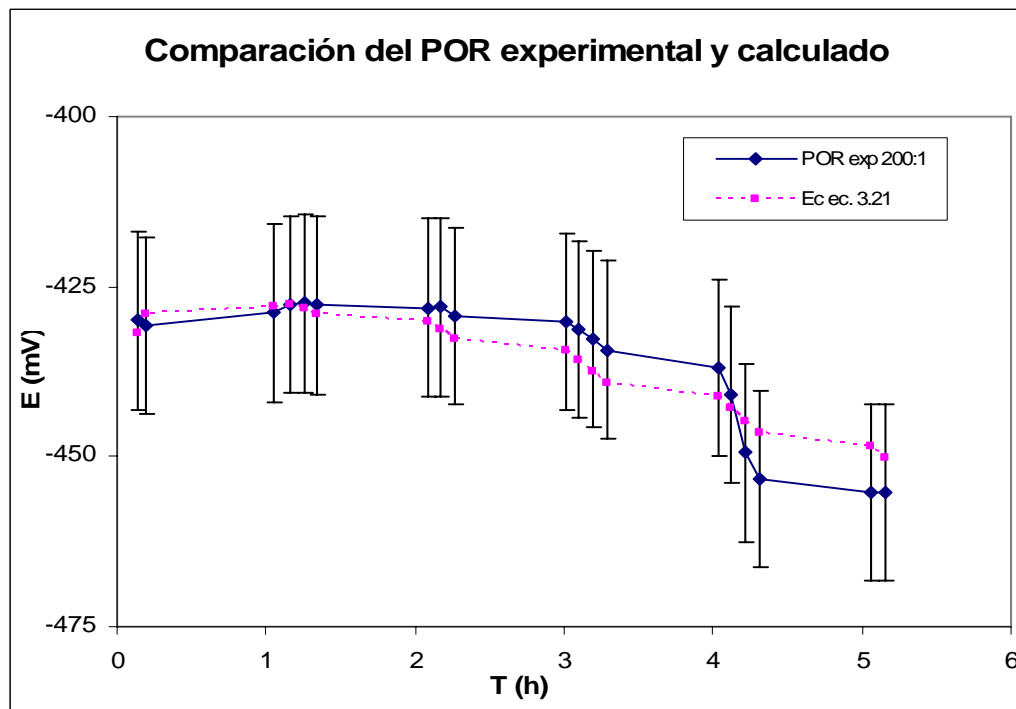


Figura 4.23 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 13.2 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

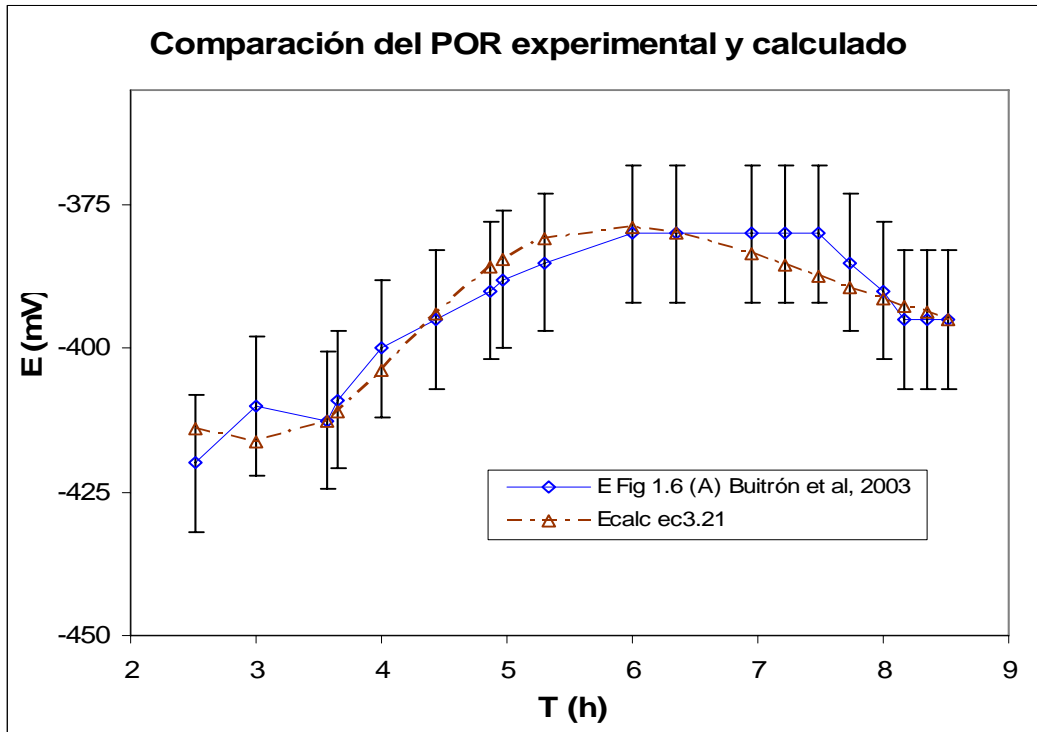


Figura 4.24 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 12.3 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

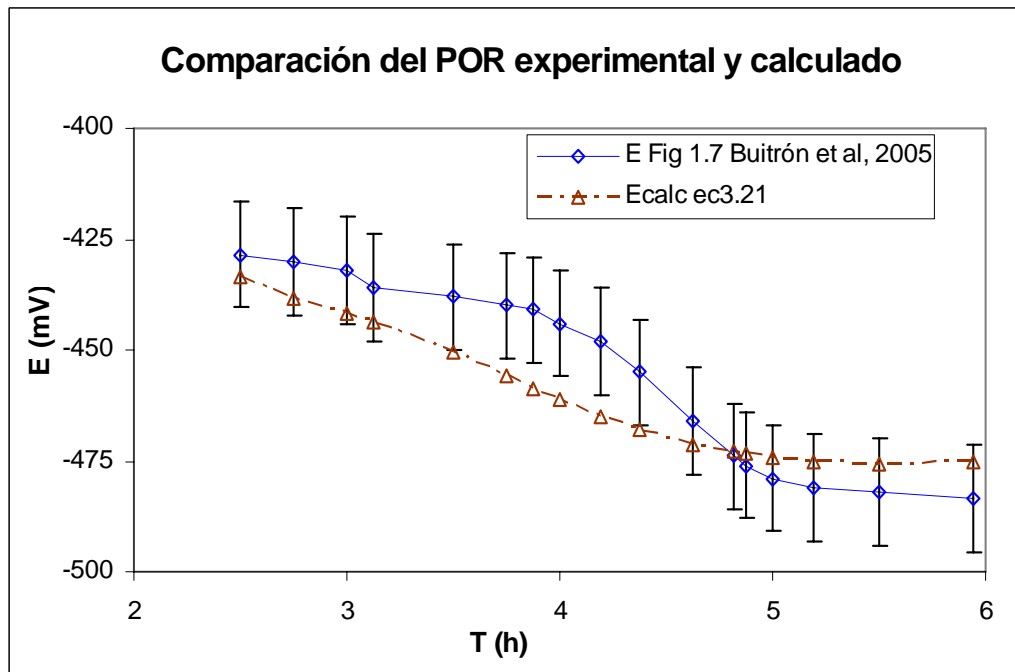


Figura 4.25 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 20.6 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

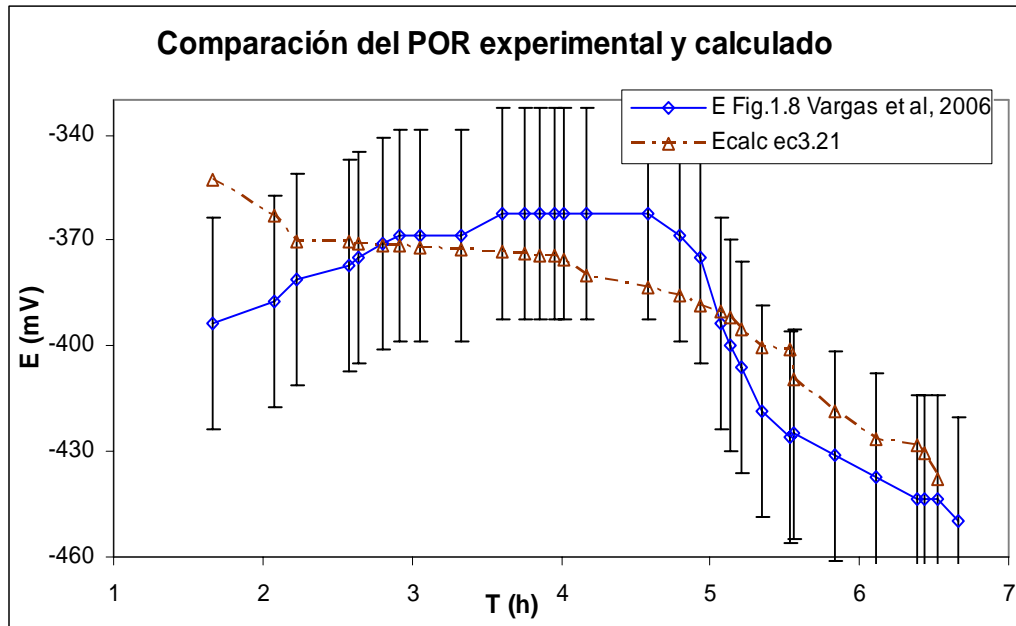


Figura 4.26 Comparación del E (mV) experimental con una desviación estándar de 30.7 y E (mV) calculado usando la ecuación 3.21.

La ventaja que tiene esta ecuación 3.21, es que se puede ajustar usando los datos experimentales del par redox, manejando los valores de E_{o1} , E_{o2} , A, A2, "Y" y "z" de la función de activación para ajustar la diferencia de potencial entre los valores redox calculados y el real. Así también se puede apreciar la inflexión hacia abajo, donde hay un segundo potencial redox, indicando que en ese momento el PAF está en una mayor concentración.

Se sugiere que se realice una corrida, midiendo el potencial redox sin el compuesto en estudio (p-nitrofenol), es decir un blanco, que por diferencia de las corridas correspondientes menos la del blanco, se conozca el potencial redox del par PNF/PAF experimentalmente. Así se puede lograr un mejor ajuste del modelo matemático propuesto, para la proceso de bioreducción del PNF en la etapa anaerobia.

En el proceso existe más de un sistema redox. Así lo describen los estudios (Charpentier *et al*, 1998; Cheng *et al*, 1996; Fritz, 1979; Gerard, 1999; Lee *et al*, 2000; Shengshui *et al*, 2001), puesto que en un principio se tiene el par redox PNF/PAF y luego aparece un quiebre donde el POR cambia y predomina el PAF y otro agente oxidante en el medio. Este segundo potencial se puede estudiar en otra evaluación experimental y adicionar al modelo simplificado propuesto en este estudio.

El modelo matemático propuesto en la ecuación 3.21 con forma de la ecuación de Nernst, representa el sistema redox del par PNF/PAF en la etapa anaerobia, el modelo se puede usar en estos tipos de contaminantes con efecto inhibitorios.

El uso de modelos matemáticos aplicados permite optimizar, facilitar y automatizar parcial o totalmente operaciones unitarias en tratamientos de aguas residuales (Buitrón *et al*, 2003) en la industrias de colorantes, con residuos de nitrofenoles. Hay que tomar en cuenta que se reducen los costos de operación al tener etapa aerobia anaerobia para la biorreducción del PNF puesto que en la etapa anaerobia no se requiere de energía extra, en comparación con la aerobia en donde se adiciona aire para eliminar el PAF formado.

Conclusiones

Se encontró un modelo que describe la biotransformación del p-nitrofenol a p-aminofenol en la etapa anaerobia del proceso cinético de biorreducción.

Se determinó que utilizando el modelo de Haldane se pueden predecir las concentraciones del PNF y PAF; se evaluó el modelo con los datos de las corridas m1, m2 y m3, mostrados comparativamente en las figuras 4.1a y 4.1b.

Asimismo se desarrolló un modelo matemático simplificado que calcula el POR de manera adecuada, y describe adecuadamente la reducción del nitrofenol a aminofenol.

Se encontró que para el seguimiento de la reacción con el modelo de Haldane es necesario evaluar los datos del p-nitrofenol, p-aminofenol con dicho modelo y posteriormente utilizar los valores del par redox calculado en la ecuación matemática con forma de la ecuación de Nernst y así evaluar el potencial óxido reducción.

Se evaluó el modelo matemático propuesto con forma de la ecuación de Nernst, con corridas experimentales (de la primera etapa: m1, m2, m3 + m4, m5, m6) y se comparó la tendencia del potencial óxido reducción calculado con datos de POR experimental de Buitrón *et al* (2003 y 2005), García (2004) y Vargas *et al* (2006) observando el cambio de potencial redox hacia abajo.

Bibliografía

- Arroyo M., (1998). Inmovilización de enzimas. Fundamentos, métodos y aplicaciones. *Ars Pharm.* **39** (2), 23-39.
- Ashvini Chauhan, Asit K. Chakraborti y Rakesh K. Jain (2000). Plasmid-Encoded Degradation of *p*-Nitrophenol and 4-Nitrocatechol by *Arthrobacter protophormiae*. *Biochem. Biophys. Res. Commun* **270**, 733–740
- Bastin G. y Dochain D. (1990). *On-line Estimation and Adaptive Control of Bioreactors, Process Measurement and Control*, Elsevier Amsterdam - Oxford-New York – Tokio
- Blasco R. y Castillo F. (1992), Light-Dependent Degradation of Nitrophenols by the Phototrophic Bacterium *Rhodobacter capsulatus* EIFi. *Appl Environ Microbiol*, **58**(2), 690-695.
- Buitrón G., Betancur M., Moreno G. y Moreno J. A. (2003). Oxidation-reduction potential as control variable for the anaerobic stage during anaerobic-aerobic *p*-nitrophenol degradation. *Biotechnol Prog.* **19**, 1822-1828.
- Buitrón G.; Moreno G.; Garcia M. E. y Moreno J. (2005)., Effect of co-substrate, biomass and sulfate concentration on the performance of a control strategy used to determine the anaerobic stage length of an anaerobic/aerobic SBR degrading *p*-nitrophenol . *Wat. Sci. Tech.* **52**, 441-447
- Bruhn C., Lenke H. y Knackmuss H. J. (1987). Nitrosubstituted aromatic compounds as nitrogen source for bacteria. *Appl Environ Microbiol*, **53** (01), 208-210.
- Charpentier J., Martin G., Wacheu H. y Gilles P., (1998). ORP regulation and activated sludge: 15 years of experience. *Wat. Sci. Tech.* **38** (3), 197-208.
- Cheng N. C., Jih G. L., Chao C. A. y Chu S. L. (1996). Modified Nernst model for on-line control of the chemical oxidation decoloring process. *Wat. Sci. Tech.*, **34** (3-4), 151-157.
- Cheng N. C., Ma Y. S., y Lo C. W. (2002). Application of oxidation potential as a controlling parameter in waste activated sludge hydrolysis. *Chem. Eng. J.* **90**, 273-281.
- Crow D. R., (1994). *Principles and Applications of Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional and Imprint of Chapman & Hall, Cap 6, 87-126
- Crawford Ronald L. (1995). The microbiology and treatment of nitroaromatic compounds. *Environ Biotechnol* **6**, 329-336
- Day R. A. Jr., y Underwood A. L. (1989). *Química Analítica Cuantitativa*, Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., Cap.10, 303-338 y Cap.12, 379-401, 5ª Edición, México.

Fritz J. S., (1979). *Química Analítica Cuantitativa*, Editorial LIMUSA, Cap12, 298-313. Tercera edición, México.

Fry A. J., (1972). *Synthetic Organic Electrochemistry*. Harper Row, Publishers, Cap. 6, 225-234.

García R. M. E., (2004). *Utilización del potencial óxido reducción como variable de control para la etapa anaerobia de degradación anaerobia/aerobia de p-nitrofenol*. Tesis de Maestría Ing. Ambiental, UNAM, México.

Gerard K., (1999). *Ingeniería Ambiental Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*, McGraw-Hill, Interamericana de España, S.A. V., Cap. 21, España.

Harmand J., Lobry C., y Rapaport A. (2004). Modelación y problemas matemáticos para la descontaminación biológica. Citado en Febrero 2009. Disponible en la World Wide Web:

<http://www.cmm.uchile.cl/renewres/workshop04/workshop>
(<http://www.cmm.uchile.cl/renewres/workshop04/workshop/trad.pdf>)

Khursheed K., y Gupta S.K. (2002). Effects of alternative carbon sources on biological transformation of Nitrophenols. *Biodegr* **13**, 353–360.

Khursheed K., y Gupta S.K (2003). Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions. *Water Res.* **37**, 2953–2959

Libro del Web de Química del NIST. Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69 – Publicada en Junio, 2005. Citado en Febrero 2009.
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Matsushita H., Kawai A., Goto S. y Endo. O. (1986). *Mutagenicity of nitro-aromatic compounds. Proceedings of the Regional Workshop Environmental Toxicity and Carcinogenesis*, Bangkok, Thailand. Mahdol University. pp 119-30.

Mattozzi M. P., Sundiep K. Tehara, Hong T. y Keasling J. D. (2006). Mineralization of Paraoxon and Its Use as a Sole C and P Source by a Rationally Designed Catabolic Pathway in *Pseudomonas putida*. *Appl Environ Microbiol*, **72**, (10), 6699–6706

Melgoza A.R. M., (2002). *Biodegradación de compuestos nitroaromáticos y un colorante azo por medio de un biofiltro discontinuo anaerobio/aerobio*. Tesis de Doctorado Ing. Ambiental, UNAM, México.

Michael T. M., Martinko J. M., y Parker J. (2004). *Brock. Biología de los microorganismos*, Pearson Educación S.A., Madrid, Décima edición revisada, España. pp 113-119

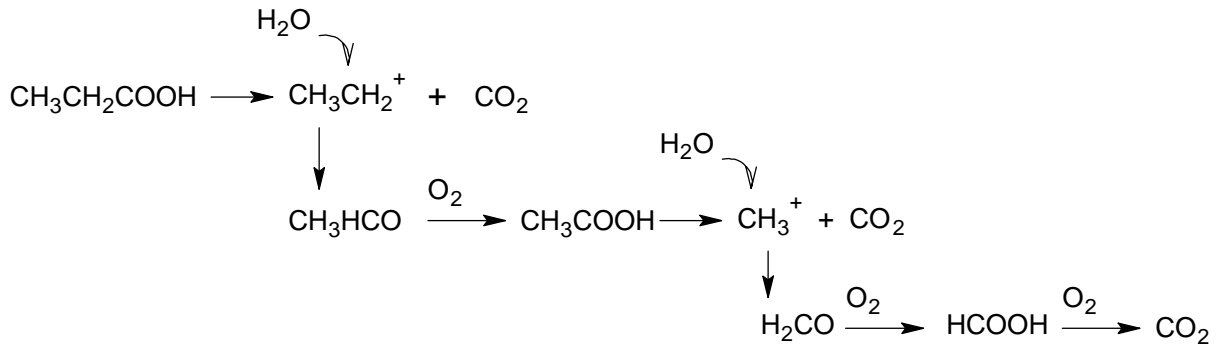
Lee P. G., Lea R. N., Dohmann E., Prebilsky W., Turk P. E., Ying H. y Whitson J. L., (2000). Denitrification in aquaculture systems: an example of a fuzzy logic control problem, *Aquac. Eng.* **23**, 37-59.

- Ra C. S., Lo K. V. y Mavinic D. S. (1999). Control of a swine manure treatment process using a specific feature of oxidation reduction potential. *Bioresour Technol.* **70** (2), 117-127
- Rakeshk J, Dreisbach J. y Spain J. C. (1994). Biodegradation of p-Nitrophenol via 1,2,4-Benzenetriol by *an Arthrobacter sp.* *Appl. Environ. Microbiol.* **60** (8) 3030-3032
- Shengshui H., Cuiling X., Gainping W. y Dafu C. (2001). Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a sodium nontmorillonite-antraquinone chemical modified glassy carbon electrode. *Talanta*, **54**, 115-123.
- Spain J. C., van Veld P. A., Monti C. A., Pritchard P. H., y Cripe C. R. (1984), Comparison of p-Nitrophenol Biodegradation in Field and Laboratory Test Systems. *Appl Environ Microbiol*, **48** (5), 944-950.
- Spain y Gibson (1991). Pathway for Biodegradation of p-Nitrophenol in a *Moraxella sp.* *Appl Environ Microbiol*, Mar., **57**, No. 3, p. 812-819
- Spain J. C. (1995). Biodegradation of nitroaromatic compounds. *Annu Rev Microbiol*, **49**, 523-555.
- Sponza Delia Teresa, Kuscu Özlem Selcuk (2005). p-Nitrophenol removal in a sequential anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)/aerobic completely stirred tank reactor (CSTR) system. *Process Biochem* **40**: 1679–1691
- Tomei M. C., Annesini M. C., Luberti R., Cento G., y Senia A., (2003). Kinetics of 4-nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor. *Water Res.* **37**, 2803-3814.
- Vargas, A., Gonzalez, D., Estival, A., y Buitron, G. (2006). Comparison of two types of inocula during acclimation and stable operation for nitrophenol biodegradation in an anaerobic-aerobic SBR. *Wat. Sci. Tech*, **54** (10, 5th World Water Congress: Wastewater Treatment Plant and Industrial Wastewater Treatment, 2006), 38-45.
- Wataru K., Nobutada K. y Yoichi K. (2004). A Novel p-Nitrophenol Degradation Gene Cluster from a Gram-Positive Bacterium, *Rhodococcus opacus* SAO101. *J. Bacteriol*, **186** (15). 4894–4902
- Yu R.-F., Liaw S.-L., Chang C.-N., Lu H.-J. y Cheng W.-Y.. (1997). Monitoring and control using on-line POR on the continuous-flow activated sludge batch reactor system. *Wat. Sci. Tech.* **35** (1), 75-66.
- Zipper T., Fleischmann N. y Haberl R. (1998). Development of new system for control and optimization of small wastewater treatment plants using oxidation-reduction potential (POR). *Wat. Sci. Tech.* **38** (3), 307-314.

ANEXO A. Oxidación del ácido propiónico,

resumen de las especies que transportan H⁺ y e⁻

Se puede *proponer* los siguientes pasos de oxidación del ácido propiónico desde el punto de vista químico:



Se resume las especies que transportan los hidrógenos y electrones en los microorganismos, con sus respectivos valores de potencial redox, en relación con el electrodo de referencia de hidrógeno (Michael *et al*, 2004).

Par electrónico		productos	E°(Volt) vs E _H
Acetato + 2H ⁺ + 2e ⁻	⇌	acetaldehído	-0.580
NAD ⁺ + 2H ⁺ + 2e ⁻	⇌	NADH + H ⁺	-0.320
NADP ⁺ + 2H ⁺ + 2e ⁻	⇌	NADPH + H ⁺	-0.324
Acetato + 8e ⁻	⇌	CO ₂	-0.280

Anexo B. Datos de concentración de PNF, PAF, POR y sus figuras

Grupo 1 de datos usados en la parte cinética

Tabla B.1.1 Condiciones iniciales de la etapa anaerobia, primera fase (García, 2004).

Co PNF mg/L=	26	Co pnf mol/ml=	0.18705036	Co=concentración inicial
PM PNF g/mol=	139	Temp. (°C) =	27	PM= peso molecular
PM PAF g/mol=	109	pH =	7	

Tabla B.1.2 Corrida m1

relación ácido propiónico y PNF, 20:1		
T (hr)	PNF(mg/L)	PAF(mg/L)
0.1	24.9	0
2	18.1	2.1
3	11.1	8.5
4	3.9	14.2
5	0	18.1

Tabla B.1.3 Corrida m2

relación ácido propiónico y PNF, 50:1		
T (hr)	PNF(mg/L)	PAF(mg/L)
0.1	25.6	0
1.5	19.1	3.1
2.5	14.2	8.2
3.2	9.3	9.7
4.1	2.9	13.5

Tabla B.1.4 Corrida m3

relación ácido propiónico y PNF, 50:2		
T (hr)	PNF(mg/L)	PAF(mg/L)
0.1	24.6	0
1	20.1	2.6
2	15.1	5.4
3	8.7	7.2
4	3.1	14.6
5	0	19

Grupo 2 datos de la segunda fase usados para el modelo matemático propuesto.

Tabla de datos considerando la etapa anaerobia, concentración inicial de PNF = 26 mg/L y con los datos de la primera fase m1, m2 y m3 (García, 2004).

relación ácido propiónico y PNF (mg/L)

m4, 150:1

m5, 200:1

m6, 200:2

Tabla B.1.2 Corrida m1

Tiempo h	PNF mg/L	PAF mg/L
0.1	24.9	0
2	18.1	2.1
3	11.1	8.5
4	3.9	14.2
5	0	18.1

Tabla B.1.3 Corrida m4

Tiempo h	PNF mg/L	PAF mg/L
0.1	24.8	0
1	16.1	4.1
1.9	11.4	8.1
2.9	7.5	12.3
4	3.2	15.4
5.4	0	17.6

Tabla B.1.4 Corrida m2

Tiempo h	PNF mg/L	PAF mg/L
0.1	25.6	0
1.5	19.1	3.1
2.5	14.2	8.2
3.2	9.3	9.7
4.1	2.9	13.5
5	0	19.2

Tabla B.1.9 Corrida m5

Tiempo h	PNF mg/L	PAF mg/L
0.1	24.9	0
1	19.2	1.9
2.5	10.1	3.9
3.5	5.9	8.2
4.5	3.5	15
5.5	0	17.3

Tabla B.1.7 Corrida m3

Tiempo h	PNF mg/L	PAF mg/L
0.1	24.6	0
1	20.1	2.6
2	15.1	5.4
3	8.7	7.2
4	3.1	14.6
5	0	19

Tabla B.1.10 Corrida m6

Tiempo h	PNF mg/L	PAF mg/L
0.1	25.1	0
1.2	17.5	2.3
2.2	9.7	4.1
3.2	6.2	7.6
4.2	4.3	12.5
5.6	0	17.4

Tabla B.2 POR experimentales con relaciones mg/L de ácido propiónico y p-nitrofenol, AP:PNF, correspondiente a la etapa anaerobia (García, 2004).

t (horas)	POR exp 10:1	POR exp 20:1	POR exp 50:1	POR exp 75:1	POR exp 150:1	POR exp 200:1
0.077544	-398.006	-382.214	-401.295	-396.088	-394.844	-395.708
0.134928	-437.693	-425.672	-441.151	-438.692	-428.253	-430.005
0.192312	-440.181	-428.979	-445.601	-441.715	-429.154	-431.723
1.05724	-441.319	-429.908	-445.192	-441.9	-428.353	-428.871
1.15636	-441.551	-431.217	-445.379	-442.049	-428.619	-427.554
1.252	-442.435	-432.306	-445.392	-443.702	-427.789	-429.534
1.34524	-443.308	-433.19	-444.967	-444.442	-429.383	-428.749
2.08088	-443.835	-434.484	-444.643	-444.576	-430.247	-428.066
2.17652	-444.587	-436.447	-445.476	-444.973	-430.743	-429.638
2.27216	-445.752	-438.469	-446.025	-445.478	-432.005	-431.432
3.0078	-446.34	-440.732	-446.356	-446.117	-432.621	-435.873
3.10344	-447.049	-441.66	-446.463	-447.76	-435.534	-438.639
3.19908	-448.086	-443.718	-446.456	-448.821	-437.109	-439.812
3.29472	-449.231	-446.295	-447.303	-449.126	-438.967	-440.673
4.03036	-451.951	-450.442	-449.272	-450.054	-439.041	-445.195
4.126	-453.169	-453.42	-449.779	-451.601	-440.087	-448.319
4.22272	-461.423	-458.242	-449.812	-454.996	-455.869	-450.639
4.31836	-462.746	-470.156	-450.072	-458.634	-459.235	-458.198
5.054	-463.296	-479.537	-452.863	-460.584	-460.639	-459.742
5.15072	-465.843	-484.552	-455.468	-461.386	-465.512	-460.125
5.24636	-467.729	-488.605	-456.643	-460.578	-469.845	
5.33852	-468.452	-489.931	-457.231	-460.28	-470.992	
6.07416	-469.784	-495.756	-458.427			
6.1698		-498.532	-462.921			
6.26544			-464.857			
7.00216			-465.512			
7.09672			-466.745			
7.19236			-467.752			

Anexo C. Gráficas del comportamiento POR en la etapa anaerobia de otros estudios

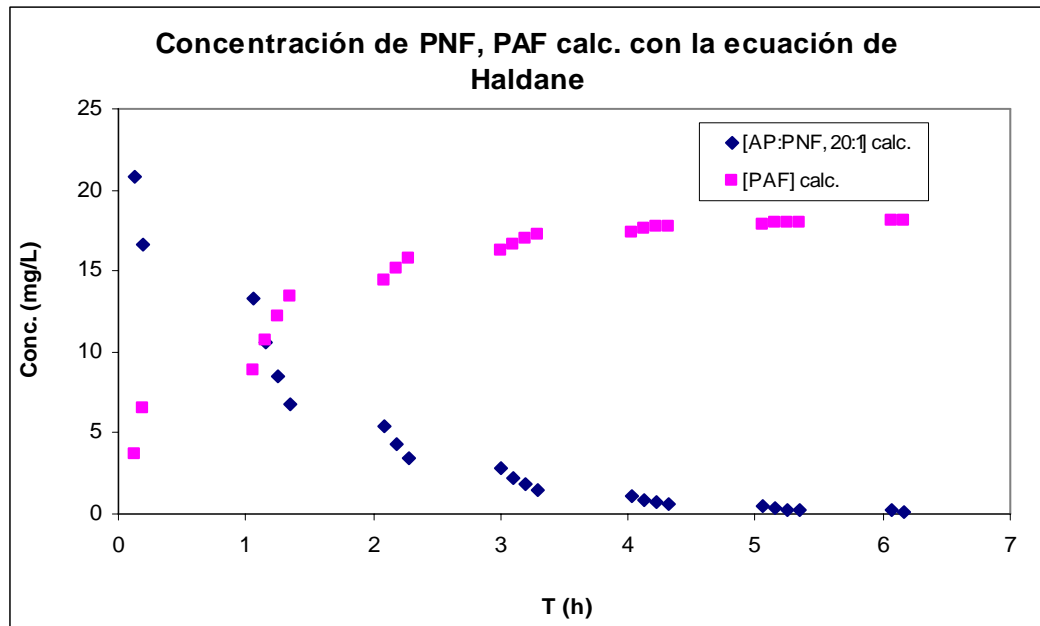


Figura C.1 Concentración de p-nitrofenol y p-aminofenol calculado con la ecuación de Haldane, para el proceso de biorreducción del p-nitrofenol en condiciones anaerobias.

En las siguientes figuras muestran el cambio de potencial redox en diferentes estudios experimentales, donde se involucra el PNF en la etapa anaerobia.

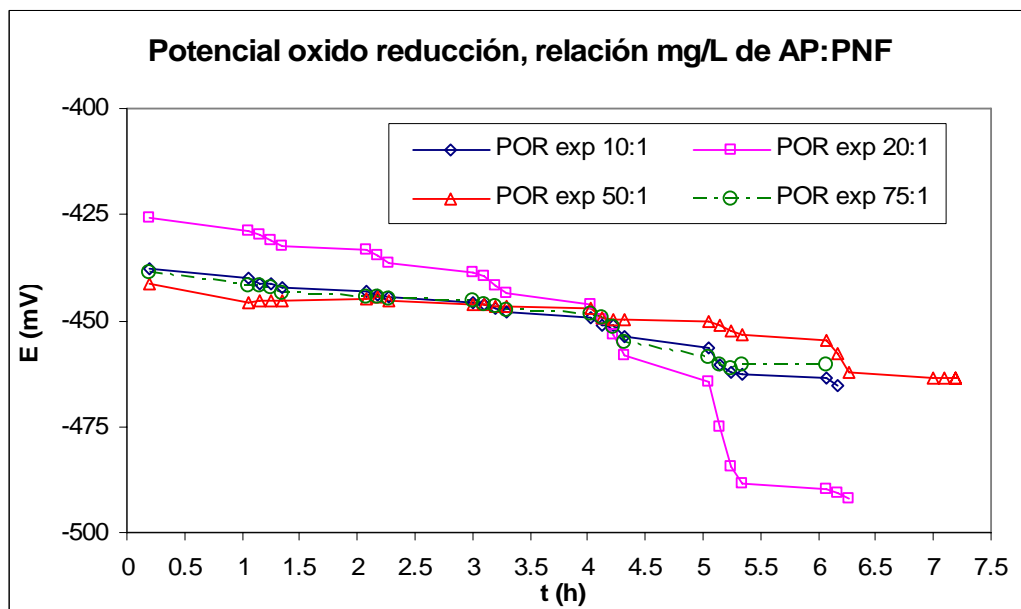


Figura C.2 Potenciales redox experimental (García 2004), de las corridas con una relación mg/L de ácido propiónico (AP) menor a 100, en la etapa anaerobia

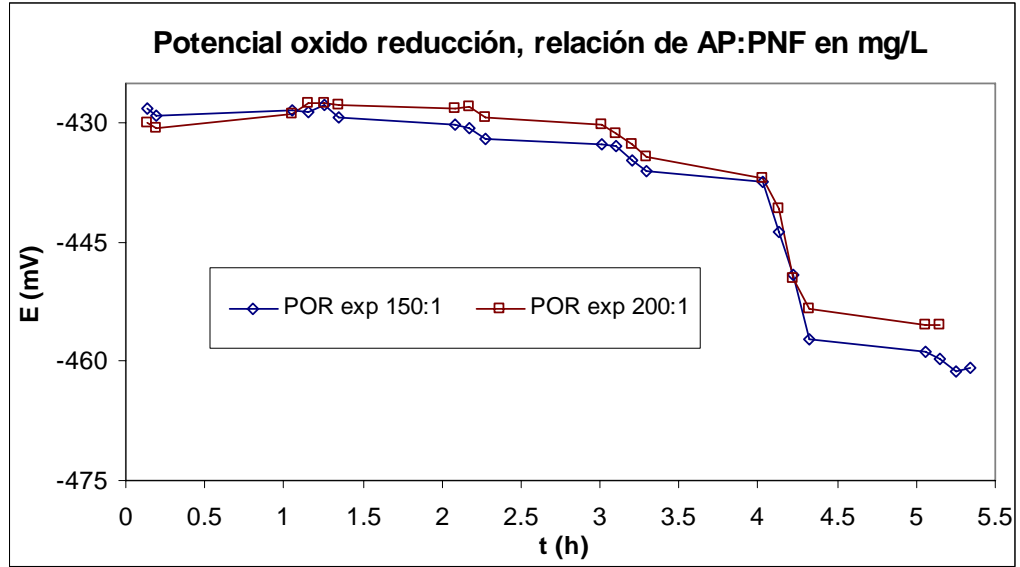


Figura C.3 Potenciales redox experimental (García 2004), de las corridas con una relación mg/L de ácido propiónico (AP) menor a 200, en la etapa anaerobia

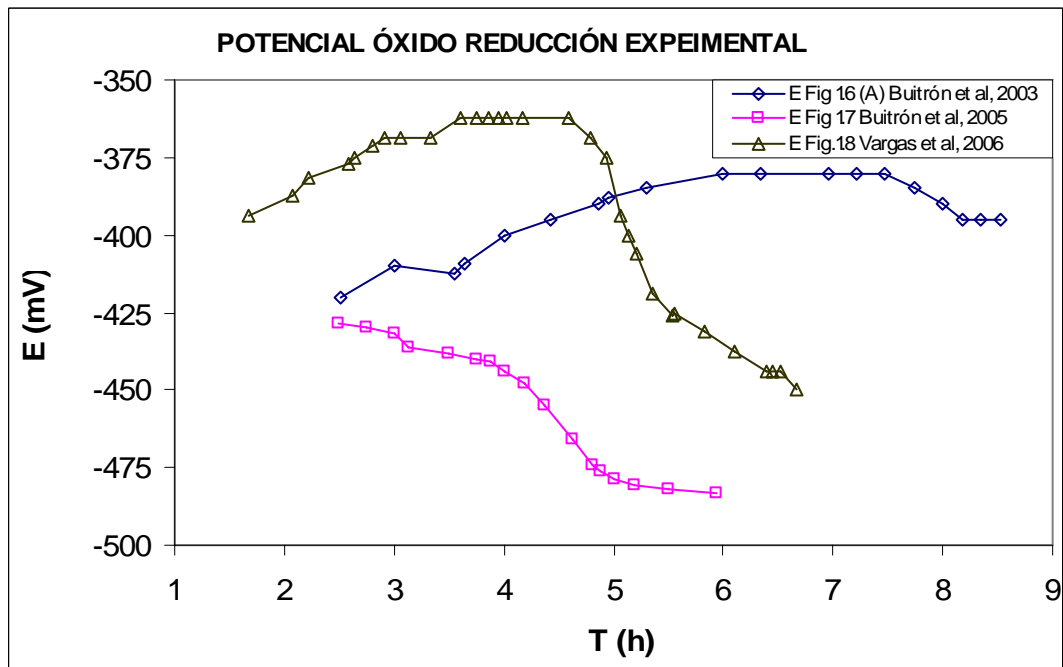
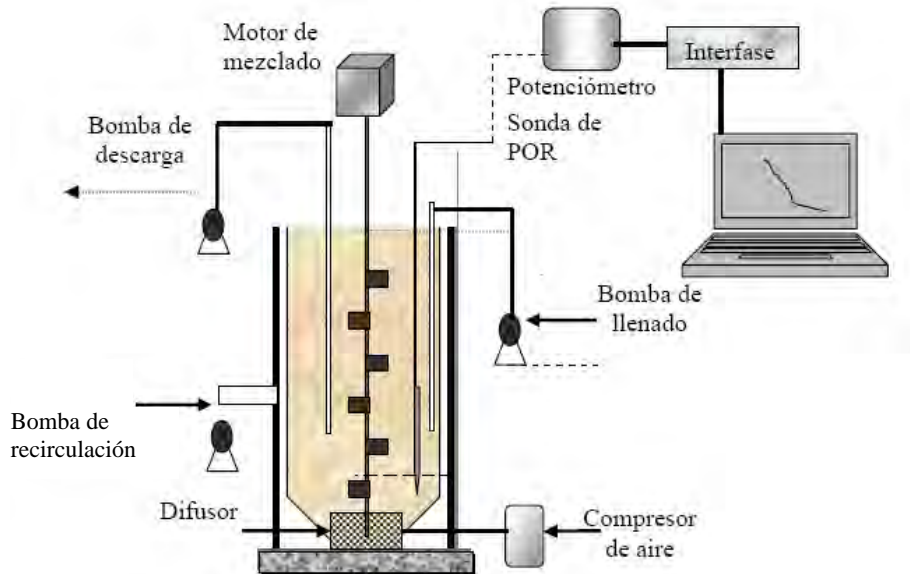


Figura C.4 Datos de la etapa anaerobia de potenciales redox en mV y tiempo en h, de trabajos experimentales, donde se involucra el PNF.

Anexo D. Esquema de reactor SBR y datos cinéticos

Esquema del reactor secuencial por lotes (SBR) automatizado para la degradación anaerobia/aerobia de PNF.



Datos cinéticos

Tabla de datos para determinar el orden de la reacción cinética de las corridas de PNF, a partir de los datos de origen. Se puede ver que los datos calculados para buscar un comportamiento cinético no se ajustan a las ecuaciones de cero, primero y segundo orden; por lo tanto se propone el modelo de Haldane.

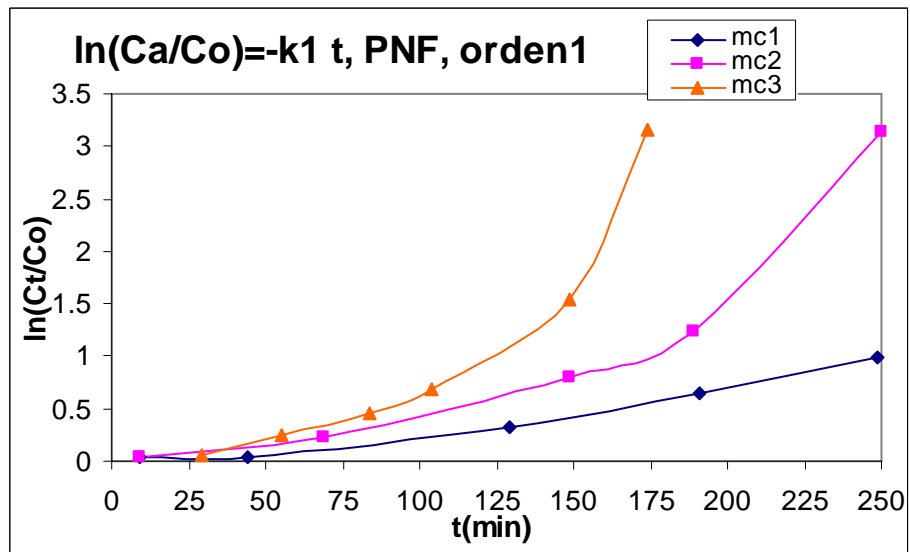
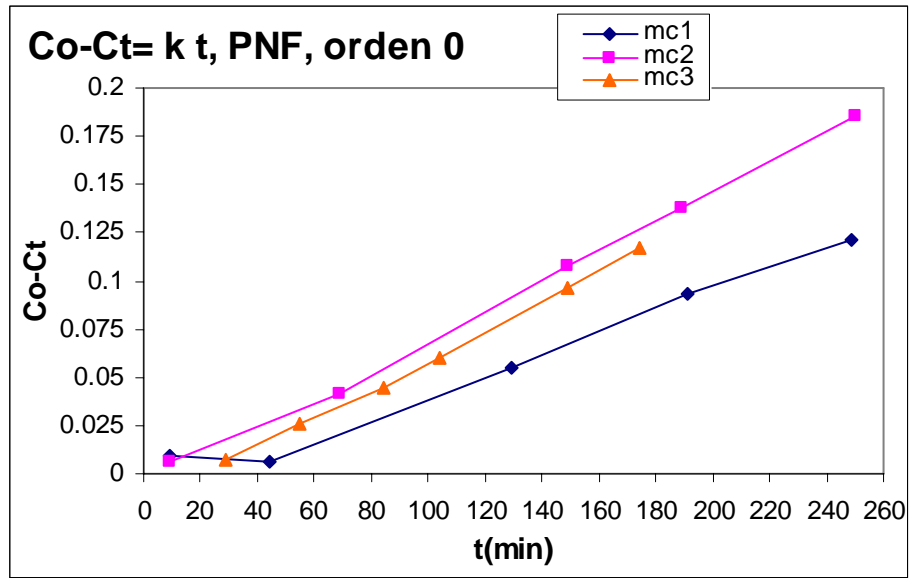
Corridas del primer grupo. Las concentraciones están en mmol/L y el tiempo en min.

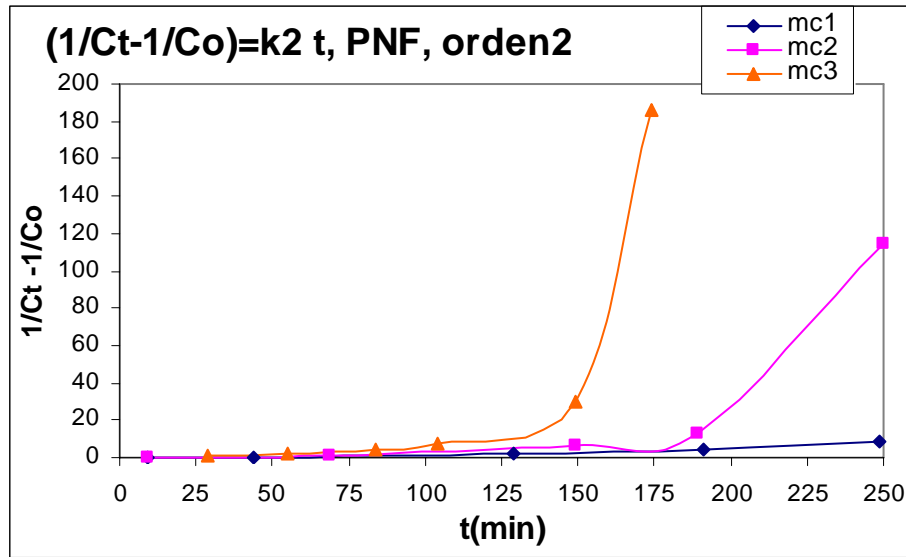
Co (mmol/L)=	0.1942446			
mc1	experimental	$Ko=(Co-Ct)/t$	$k1=(\ln(Co/Ct))/t$	$k2=((1/Ct)-(1/Co))/t$
T min	PNF			
9.00E+00	1.85E-01	0.00098068	0.00516698	0.02722855
4.40E+01	1.88E-01	0.00014701	0.0007697	0.00403039
1.29E+02	1.40E-01	0.00042338	0.00255917	0.01561018
1.91E+02	1.01E-01	0.00048606	0.00340301	0.02467588
2.49E+02	7.28E-02	0.00048781	0.00394253	0.03450626

Co (mmol/L)=	0.1942446			
mc2	experimental	$Ko=(Co-Ct)/t$	$k1=(\ln(Co/Ct))/t$	$k2=((1/Ct)-(1/Co))/t$
t	PNF			
9.00E+00	1.88E-01	0.00069815	0.00365357	0.01912181
6.90E+01	1.53E-01	0.00059481	0.00343995	0.01998775
1.49E+02	8.67E-02	0.00072184	0.00541463	0.04286717
1.89E+02	5.67E-02	0.00072792	0.00651809	0.06613067
2.50E+02	8.35E-03	0.00074358	0.01258779	0.45849225

Co (mmol/L)=	0.12230216			
mc3	experimental	$Ko=(Co-Ct)/t$	$k1=(\ln(Co/Ct))/t$	$k2=((1/Ct)-(1/Co))/t$
t	PNF			
2.90E+01	1.15E-01	2.66E-04	2.25E-03	1.90E-02
5.50E+01	9.64E-02	4.71E-04	4.33E-03	4.00E-02
8.40E+01	7.74E-02	5.35E-04	5.45E-03	5.65E-02
1.04E+02	6.18E-02	5.82E-04	6.56E-03	7.70E-02
1.49E+02	2.61E-02	6.46E-04	1.04E-02	2.03E-01
1.74E+02	5.16E-03	6.73E-04	1.82E-02	1.07E+00
1.89E+02	3.20E-05	6.47E-04	4.36E-02	1.65E+02

Figuras de las cinéticas de orden cero, primer orden y segundo orden del par redox PNF/PAF.





Corridas del segundo grupo de datos correspondiente a la etapa anaerobia.

m1 PNF (mg/L)

Ko=(Co-Ct)/t	k1=(ln(Co/Ct))/t	k2=((1/Ct)-(1/Co))/t
11.0000		
3.9500	0.4323	0.0170
4.9667	0.1811	0.0084
5.5250	0.2837	0.0172
5.2000	0.4743	0.0545

m4 PNF (mg/L)

Ko=(Co-Ct)/t	k1=(ln(Co/Ct))/t	k2=((1/Ct)-(1/Co))/t
12.0000		
9.9000	0.4725	0.0186
7.6842	0.4793	0.0237
6.3793	0.4339	0.0259
5.7000	0.4287	0.0327

m2 PNF (mg/L)

Ko=(Co-Ct)/t	k1=(ln(Co/Ct))/t	k2=((1/Ct)-(1/Co))/t
4.0000		
4.6000	0.1550	0.0060
4.7200	0.2056	0.0093
5.2188	0.2419	0.0128
5.6341	0.3213	0.0216

m5 PNF (mg/L)

Ko=(Co-Ct)/t	k1=(ln(Co/Ct))/t	k2=((1/Ct)-(1/Co))/t
11.0000		
6.8000	0.4323	0.0170
6.3600	0.3032	0.0136
5.7429	0.3782	0.0242
5.0000	0.4238	0.0374

m3 PNF (mg/L)

Ko=(Co-Ct)/t	k1=(ln(Co/Ct))/t	k2=((1/Ct)-(1/Co))/t
14.0000		
5.9000	0.5535	0.0219
5.4500	0.2574	0.0113
5.7667	0.2717	0.0139
5.7250	0.3649	0.0255

m6 PNF (mg/L)

Ko=(Co-Ct)/t	k1=(ln(Co/Ct))/t	k2=((1/Ct)-(1/Co))/t
9.0000		
7.0833	0.3523	0.0138
7.4091	0.3299	0.0156
6.1875	0.4482	0.0294
5.1667	0.4480	0.0384

Anexo E. Tendencia de Haldane de las corridas m1, m2, m3

Los datos de las corridas m1, m2 y m3 presentan la tendencia del modelo de Haldane, ecuación 3.9 comparando, como se ven en la siguiente gráfica:

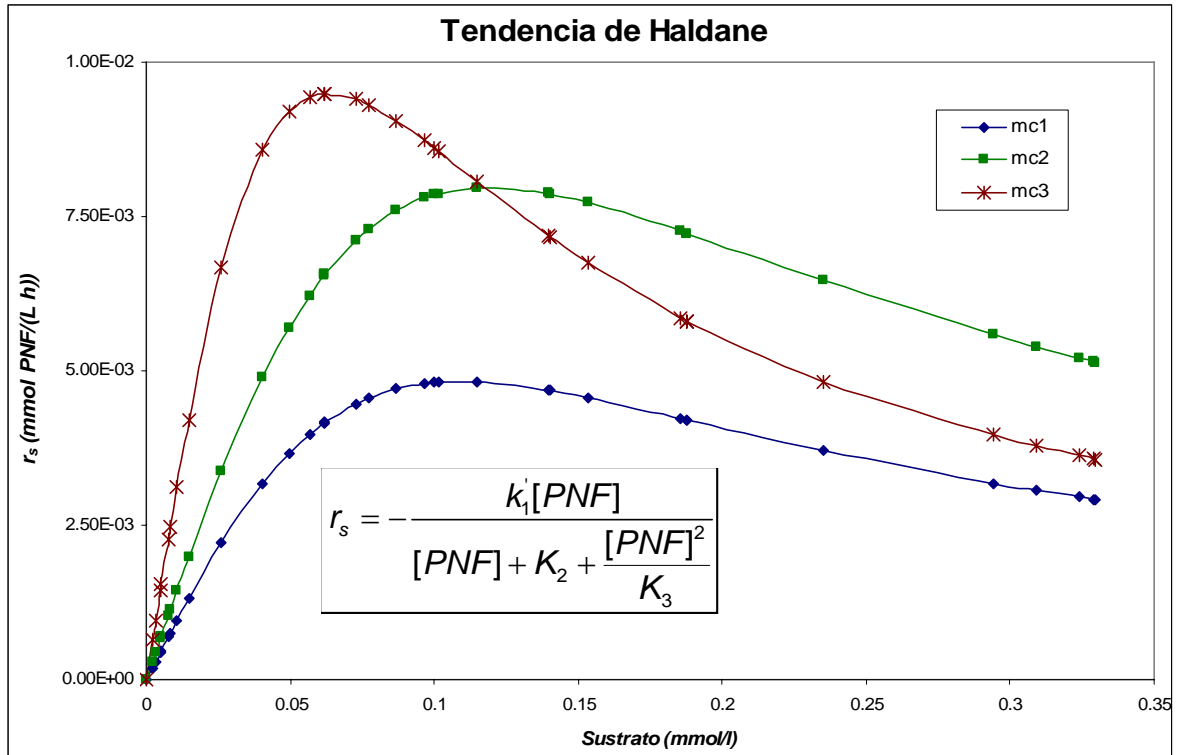


Figura E.1 Comportamiento de r_s del sustrato (PNF) en las diferentes muestras, usando las constantes calculadas del modelo de Haldane, ecuación 3.9. r_s es la velocidad de desaparición del sustrato.

En esta gráfica se observa que a pesar de la discrepancia en los parámetros del modelo y las muestras en diferentes relaciones molares de ácido propiónico:p-nitrofenol, las curvas son similares; las muestras tienen una tendencia al modelo de Haldane, usando los parámetros cinéticos calculados, tabla 4.1 .

En las figuras siguientes se compara los datos experimentales de concentración del par redox PNF/PAF de las corridas m1, m2 y m3 con los datos calculados con el modelo de Haldane en la etapa anaerobia.

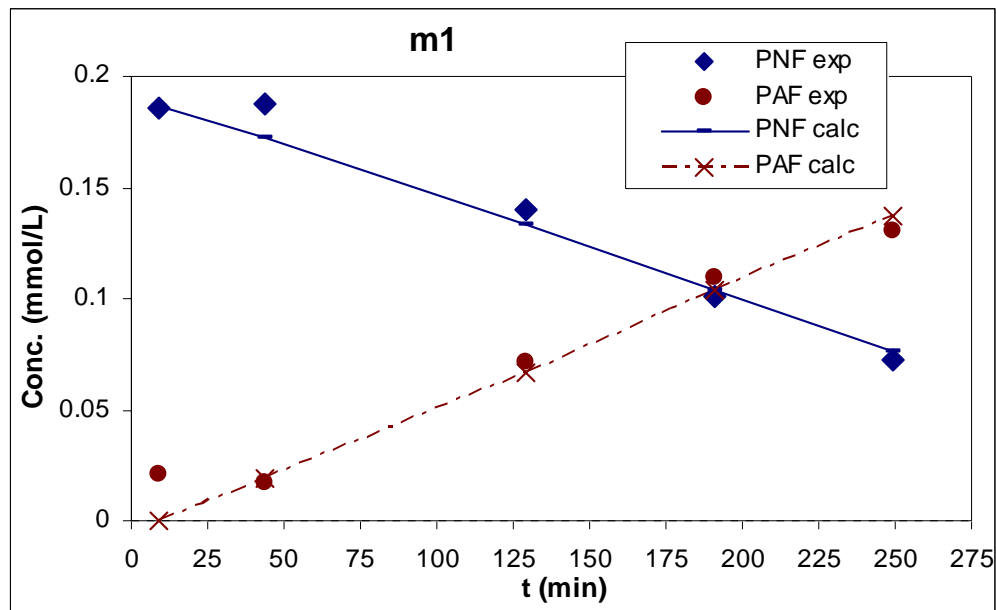


Figura E.2 Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del PNF y PAF de la corrida m1 (García, 2004), con los datos calculados con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia.

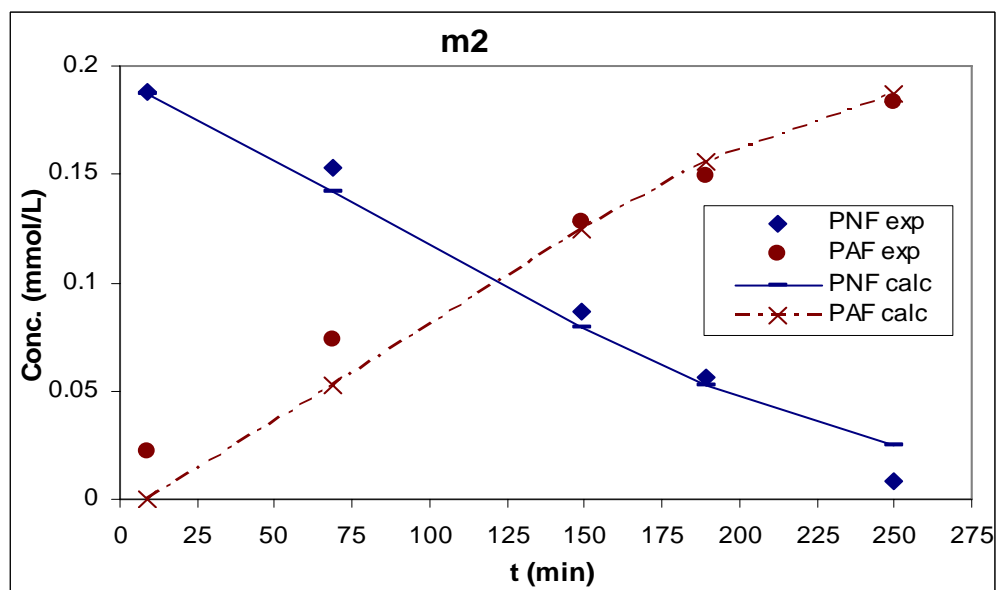


Figura E.3 Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del PNF y PAF de la corrida m2 (García, 2004), con los datos calculados con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia.

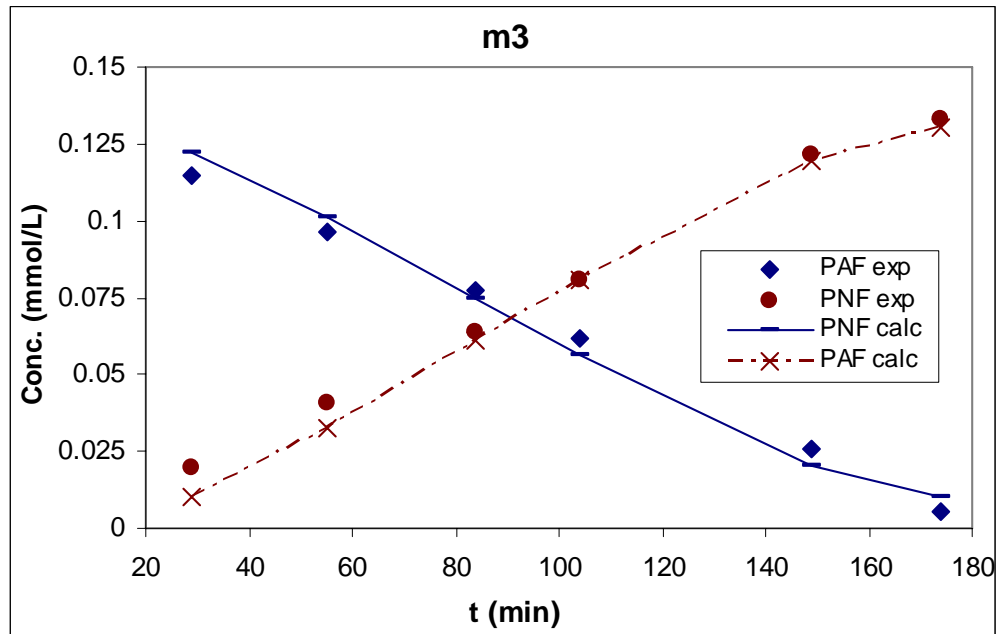
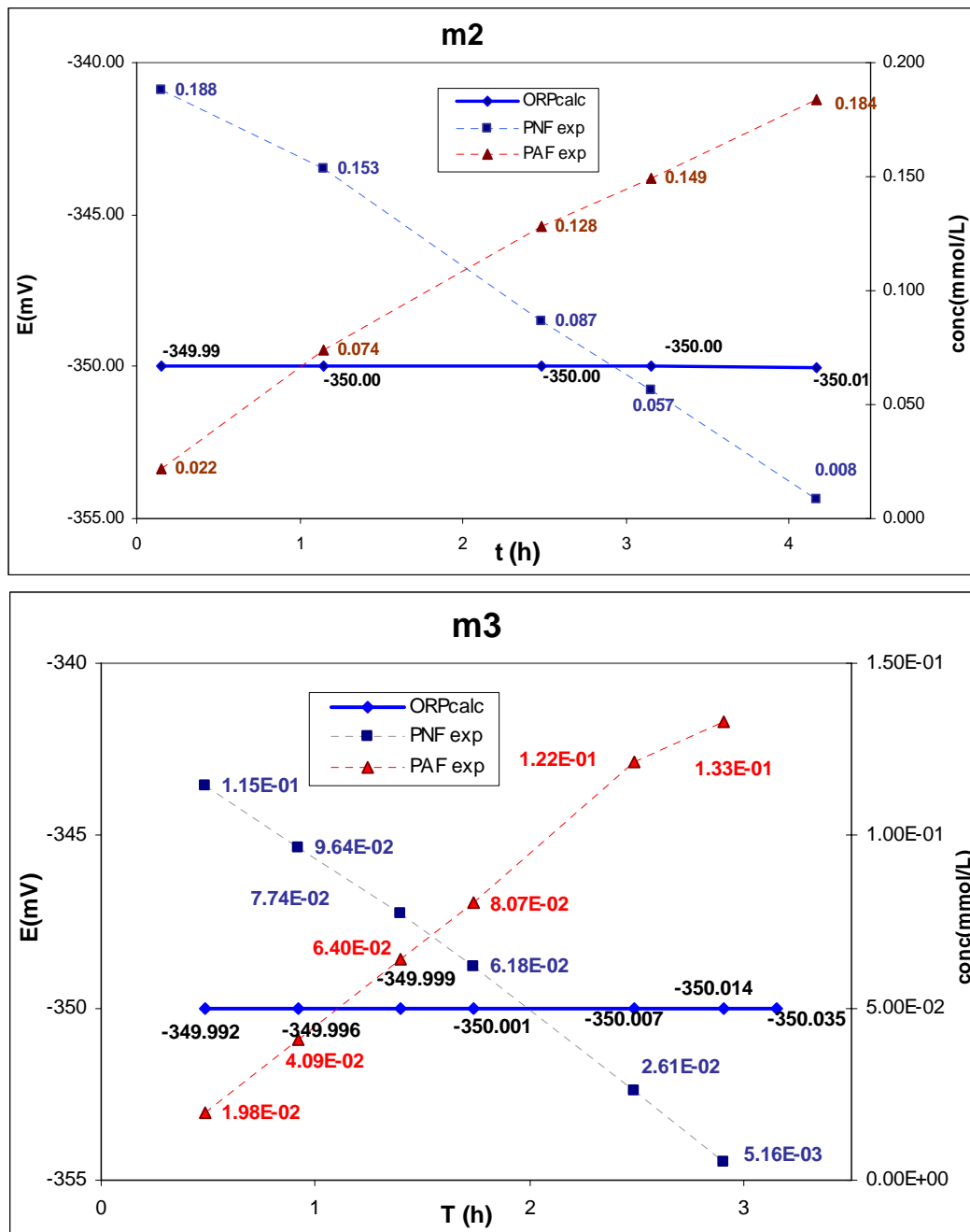


Figura E.4 Comparación de los datos experimentales de concentración en mmol/L del PNF y PAF de la corrida m3 (García, 2004), con los datos calculados con el modelo de Haldane, en la etapa anaerobia.

Anexo F. Figuras de los potenciales redox calculados

Figuras de los potenciales redox calculados usando la ecuación de Nernst (3.9) y los datos del par redox del primer grupo de datos para las corridas m2 y m3, donde la corridas m2 y m3 las concentraciones de PNF y PAF están sobre el eje derecho y los POR calculados con la ecuación de Nernst sobre el eje izquierdo y el tiempo en la parte inferior de la gráfica, el potencial calculado se mantiene constante en todas las corridas del proceso anaerobio y no se aprecia algún cambio significativo.



Anexo G. Procedimiento para calcular las constantes de la ecuación de Haldane

1. Determinar los valores de las condiciones iniciales como concentración inicial del PNF, datos de concentración en mmol/l de las especies (x_1 =PNF y x_2 =PAF) en $x = (x_1, X_2)$ y tiempo respectivo en min (t).
2. Dar valores iniciales a las constantes: $k = (k_1, k_2, k_3, k_4)$.
3. Escribir una función: $dx(t, x, k)$ que contenga lo siguiente:
$$\mu = (k_1 * x_1) / (x_1 + k_2 + x_1^2 / k_3)$$
$$dx_1 = \mu$$
$$dx_2 = k_{(4)} \mu$$
$$dx = (dx_1, dx_2)$$
4. Se calcula la función $dx(t,x,k)$, con un método que resuelve ecuaciones diferenciales ordinarias en Matlab, la sintaxis es: $(t1,x) = \text{ode45}('dx',(t0,tmax), \text{condicionesiniciales}, k)$.
5. Se aplica una función que calcula los valores de k por mínimos cuadrados no lineales usando la ecuación de Haldane con los datos experimentales.
6. Se cotejan los nuevos valores calculados y los datos experimentales gráficamente.
7. Una vez encontrados sus valores, se analizan los resultados.