

00550
1

UNAM
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ELIMINACIÓN DE BENCENO Y NAFTALENO DE
SOLUCIONES ACUOSAS CON CARBÓN ACTIVADO
INOCULADO BIOLÓGICAMENTE**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS
P R E S E N T A
Q.A. MARÍA ELENA HERNÁNDEZ ROJAS



UNAM
DIRECCIÓN GENERAL DE
ESTUDIOS DE POSGRADO

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO, D.F.

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

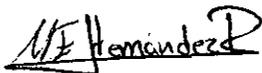
Jurado Asignado:

Presidente	Dr. Rafael Villalobos Pietrini
Vocal	Dr. Germán Buitrón Méndez
Secretario	Dr. José Luz González Chávez
1er Suplente	Dr. Luis Arturo Godínez Mora Tovar
2do. Suplente	Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel

Sitio donde se desarrolló el tema:

Lab. 301-E, Facultad de Química, UNAM

Sustentante:



Q.A. MARÍA ELENA HERNÁNDEZ ROJAS

Director de tesis:

Dr. Alfonso Durán Moreno

A María Isabel Suárez Muñoz

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por el apoyo económico proporcionado durante la realización de mis estudios de posgrado

Al Dr. Alfonso Durán Moreno, porque no tengo palabras para agradecer su infinita colaboración y respaldo

A la Q. Margarita Portilla por su colaboración en la realización de los análisis termogravimétricos y sobre todo por el cariño y afecto que tiene para conmigo

Al B. Luciano Hernández por su colaboración en la identificación de los microorganismos presentes en el consorcio bacteriano

Al Dr. Eduardo S. Pérez Cisneros por su valiosa asesoría en la determinación de los coeficientes de transferencia de masa. Eduardo agradezco el apoyo profesional y personal que me brindaste en momentos muy complicados, fuiste pieza importante en la culminación de este trabajo, gracias

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios

Al Dr. Thangarasu Pandiyan y a la M. en C. Hilda Calderón Villagómez por su apoyo incondicional

Y en forma muy especial a la Dra. Alejandra Castro González y a la Dra. Viridiana García Meza por la asesoría brindada durante la realización del trabajo experimental y escrito, así como por su valiosa amistad y cariño

ÍNDICE

RESUMEN.....	9
1.INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 PROBLEMÁTICA.....	10
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	12
1.3 HIPÓTESIS.....	12
1.4 METAS.....	12
2. FUNDAMENTOS.....	14
2.1 GENERALIDADES SOBRE LOS COMPUESTOS MODELO.....	14
2.1.1 Contaminación generada por hidrocarburos.....	14
2.1.2 Características fisicoquímicas de los compuestos modelo.....	15
2.1.3 Características toxicológicas.....	15
2.2 PROCESO DE BIODEGRADACIÓN.....	16
2.2.1 Microorganismos biodegradadores.....	16
2.2.2 Rutas de biodegradación de compuestos orgánicos.....	17
2.2.3 Modelos cinéticos de biodegradación.....	19
2.2.4 Constantes cinéticas de degradación biológica de los compuestos modelo.....	20
2.3 PROCESO DE ADSORCIÓN.....	21
2.3.1 Mecanismo del proceso de adsorción.....	22
2.3.2 Modelos cinéticos de adsorción.....	24
2.3.2.1 Transferencia externa – coeficiente k_f	24
2.3.2.2 Coeficiente de difusión superficial - D_s	25
2.3.3 Modelación de la adsorción en el equilibrio.....	26
2.3.4 Adsorción de mezclas de solutos.....	27
2.4 PROCESO DE ADSORCIÓN - BIODEGRADACIÓN.....	28
2.4.1 Carbón activado como soporte del desarrollo microbiológico.....	29
2.4.2 Mecanismo de adsorción - biodegradación sobre carbón activado.....	31
2.5 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS SCAAB.....	33
2.5.1 Sistemas de adsorción - biodegradación.....	34
2.5.1.1 Reactor de lodos activados con carbón activado (PACT).....	34
2.5.1.2 Reactores en columna de lecho fijo o fluidizado.....	35
2.5.2 Ventajas de los SCAAB.....	36
2.5.3 Inconvenientes de los SCAAB.....	37
2.5.4 Aplicaciones de los SCAAB.....	38
2.5.5 Observaciones al microscopio electrónico de barrido.....	38
2.5.5.1 Caracterización de la biomasa presente en los SCAAB.....	40
2.5.6 Características de la biopelícula.....	41
2.5.6.1 Desarrollo de la biopelícula.....	43
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	45
3.1 MATERIAL Y REACTIVOS.....	46
3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	47
3.2.1 Cuantificación de compuestos en solución.....	47
3.2.2 Técnicas de cuantificación de microorganismos.....	48
3.2.2.1 Microorganismos en solución.....	48
3.2.2.2 Extracción y cuantificación de biomasa fija en el carbón activado.....	48
3.3 PROTOCOLOS EXPERIMENTALES.....	48
3.3.1 Adsorción sobre carbón activado.....	48
3.3.1.1 Cinéticas de adsorción en condiciones abióticas.....	48
3.3.1.2 Isotermas de adsorción.....	49
3.3.2 Biodegradación.....	49
3.3.2.1 Cultivo de consorcio microbiano.....	50
3.3.2.2 Determinación de parámetros cinéticos de biodegradación.....	50
3.3.2.3 Aislamiento e identificación de microorganismos.....	51
3.3.3 Adsorción en condiciones bióticas.....	52
3.3.3.1 Fijación de biomasa al carbón.....	52
3.3.3.2 Cinéticas de adsorción - biodegradación de los sustratos.....	53

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
4.1 CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS.....	55
4.1.1 Linealidad del sistema analítico	55
4.1.2 Precisión del sistema analítico	56
4.2 PROCESO DE ADSORCIÓN.....	57
4.2.1 Cinéticas de adsorción en condiciones estériles.....	57
4.2.2 Resultados de las isothermas de adsorción.....	59
4.3 PROCESO DE BIODEGRADACIÓN CON CULTIVOS EN SUSPENSIÓN	62
4.3.1 Identificación de microorganismos	62
4.4 CINÉTICAS DE BIODEGRADACIÓN	65
4.5 ADSORCIÓN-BIODEGRADACIÓN.....	70
4.5.1 Estimación de la biomasa fija en la superficie del carbón.....	70
4.5.2 Cinéticas de adsorción-biodegradación	72
4.5.2.1 Coeficientes de transferencia de adsorción	75
5. CONCLUSIONES.....	81
6. BIBLIOGRAFÍA.....	83
7. ANEXOS.....	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas del benceno y naftaleno	15
Tabla 2.2. Características Toxicológicas	16
Tabla 2.3. Géneros más frecuentes de microorganismos degradadores de hidrocarburos	17
Tabla 2.4. Tasas de biodegradabilidad de los hidrocarburos	21
Tabla 2.5. Comparación de sistemas de adsorción - biodegradación	36
Tabla 3.1. Características del carbón activado empleado en este estudio	47
Tabla 3.2. Condiciones para el análisis de solutos en solución	47
Tabla 3.3. Condiciones experimentales para las cinéticas de adsorción	49
Tabla 3.4. Condiciones experimentales de las isotermas de adsorción	49
Tabla 3.5. Medio nutritivo utilizado para el cultivo de microorganismos	50
Tabla 3.6. Experimentos de cinéticas de eliminación con carbón activado inoculado a diferentes concentraciones iniciales de biomasa fija	54
Tabla 4.1. Datos experimentales (promedio de tres inyecciones) para evaluar la linealidad del sistema analítico para el benceno	55
Tabla 4.2. Datos experimentales (promedio de tres inyecciones) para evaluar la linealidad del sistema analítico para el naftaleno	56
Tabla 4.3. Datos de la precisión del método de análisis para el benceno	57
Tabla 4.4. Datos de la precisión del método de análisis para el naftaleno	57
Tabla 4.5. Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich y de Langmuir para el benceno y el naftaleno	60
Tabla 4.6. Resultados de las pruebas bioquímicas aplicadas a las colonias aisladas provenientes de las placas de agar Mc Conkey	63
Tabla 4.7. Resultados de las pruebas bioquímicas aplicadas a las colonias aisladas provenientes de las placas de agar FEA	64
Tabla 4.8. Microorganismos identificados	65
Tabla 4.9. Coeficientes de biodegradación de benceno y naftaleno	69
Tabla 4.10. Cuantificación de biomasa fija al carbón, por tres técnicas diferentes	70
Tabla 4.11. Recopilación de los resultados determinados para cada experimento	72
Tabla 4.12. Coeficientes Kw de benceno a diferentes concentraciones de biomasa fija	76
Tabla 4.13. Coeficientes Kw de naftaleno a diferentes concentraciones de biomasa fija	77
Tabla 4.14. Coeficientes kf de benceno a diferentes concentraciones de biomasa fija	79
Tabla 4.15. Coeficientes kf de naftaleno a diferentes concentraciones de biomasa fija	80
Tabla 5.1. Datos experimentales obtenidos por el método termogravimétrico para la cuantificación de biomasa fija al carbón activado	92
Tabla 5.2. Concentración de benceno presente en solución en función del tiempo	93
Tabla 5.3. Concentración de naftaleno presente en solución en función del tiempo	93
Tabla 5.4. Datos experimentales de la concentración de naftaleno y concentración de SSV en el reactor en función del tiempo	94
Tabla 5.5. Datos experimentales de la concentración de benceno y concentración de SSV en el reactor en función del tiempo	94
Tabla 5.6. Datos experimentales de la concentración de mezcla benceno/naftaleno y concentración de SSV en el reactor en función del tiempo	94
Tabla 5.7. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del benceno empleados para la realización de las cinéticas de adsorción	95
Tabla 5.7. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del benceno empleados para la realización de las cinéticas de adsorción (continuación)	96
Tabla 5.8. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del benceno (mezcla) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción	97
Tabla 5.8. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del benceno (mezcla) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción (continuación) ..	98
Tabla 5.9. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del naftaleno (individual) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción	99

Tabla 5.9. Datos experimentales y resultados del calculo de q del naftaleno (individual) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción (continuación)	100
Tabla 5.10. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del naftaleno (mezcla) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción.....	101
Tabla 5.10. Datos experimentales y resultados del calculo de q del naftaleno (mezcla) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción (continuación)	102
Tabla 5.11. Datos y resultados del cálculo de kf del benceno (individual).....	103
Tabla 5.12. Datos y resultados del cálculo de kf del benceno (mezcla)	104
Tabla 5.13. Datos y resultados del cálculo de kf del naftaleno (dividual).....	105
Tabla 5.14. Datos y resultados del cálculo de kf del naftaleno (mezcla)	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Mecanismo de biodegradación de Benceno (Atlas y Cerniglia, 1995).....	18
Figura 2.2. Etapas iniciales de la biodegradación del naftaleno (Higgins y Gilbert, 1978)....	19
Figura 2.3. Comparación de las expresiones de la velocidad de crecimiento Monod (no-inhibidor) y Haldane (inhibidor.) (Rozich, 1992)	20
Figura 2.4. Mecanismo de la adsorción propuesto por Weber y Smith (1987)	22
Figura 2.5. Gradientes de concentración en la superficie de CAG colonizado biológicamente.....	31
Figura 2.6. Representación de las curvas de operación de sistemas de carbón activado funcionando en condiciones abióticas y bióticas (Durán-Moreno, 1997).....	34
Figura 2.7. Sistema de lodos activados - carbón activado (Seo y col., 1997).....	35
Figura 2.8. Reactor de lecho fluidizado	36
Figura 2.9. Carbón activado secado al aire	40
Figura 2.10. Carbón activado secado con la técnica de punto crítico del CO ₂	40
Figura 2.11. Carbón activado preparado con una técnica criogénica	40
Figura 2.12. Carbón activado preparado con una técnica criogénica (detalle)	40
Figura 2.13. Caracterización de la biomasa fija (adaptado a partir de Lazarova y col., 1992)	41
Figura 3.1. Diagrama general de la metodología propuesta.....	46
Figura 3.2. Diagrama de aislamiento de microorganismos.....	52
Figura 4.1. Gráficas de linealidad del sistema analítico (a) benceno, (b) naftaleno	56
Figura 4.2. Cinéticas de eliminación de benceno Co (100 mg/L) en CA estéril	58
Figura 4.3. Cinéticas de eliminación de naftaleno Co (15 mg/L) en CA estéril	59
Figura 4.4. Isotherma de adsorción de Langmuir linearizada para el benceno.....	61
Figura 4.5. Isotherma de adsorción de Freundlich linearizada para el benceno.....	61
Figura 4.6. Isotherma de adsorción de Langmuir linearizada para el naftaleno	61
Figura 4.7. Isotherma de adsorción de Freundlich linearizada para el naftaleno.....	61
Figura 4.8. Cinética de biodegradación de benceno (So 100 mg/L) y producción de biomasa de un cultivo en suspensión (250 mg/L)	67
Figura 4.9. Cinética de biodegradación de naftaleno (So 15 mg/L) y producción de biomasa de un cultivo en suspensión (35 mg/L)	68
Figura 4.10. Cinética de biodegradación de la mezcla benceno/naftaleno y producción de biomasa de un cultivo en suspensión (a) Eliminación de sustrato (b) Producción de biomasa	68
Figura 4.11. Perfil de concentración de biomasa fija en CA en función del tiempo	71
Figura 4.12. Cinéticas de adsorción de benceno, realizada en carbón inoculado con microorganismos (trazo a 120 min).	73
Figura 4.13. Cinéticas de adsorción de naftaleno (individual) realizada en carbón inoculado con microorganismos (trazo 120 min).....	73
Figura 4.14. Cinéticas de adsorción de benceno (individual), realizada en carbón inoculado con microorganismos (trazo 1500 min).....	74
Figura 4.15. Cinéticas de adsorción de naftaleno (individual) realizada en carbón inoculado con microorganismos (trazo 1500 min).....	75
Figura 4.16. Evolución de los coeficientes Kw para el benceno en función de la concentración de biomasa fija.....	76
Figura 4.17. Evolución de los coeficientes Kw para el naftaleno en función de la concentración de biomasa fija.....	78

ABREVIATURAS

AN	Acridina naranja
ATP	Adenosín trifosfato
BAC	Siglas en inglés de carbón activado biológico (Biological Activated Carbon)
BET	Brunauer Emmett Teller
BTEX	benceno, tolueno, etilbenceno y xileno
CA	Carbón activado
CAG	Carbón activado granular
CAGB	Carbón activado asistido biológicamente
COA	Carbón orgánico asimilable
COD	Carbón orgánico disuelto
CODB	Carbón orgánico disuelto biodegradable
COT	Carbono orgánico total
COS	Compuestos orgánicos sintéticos
FEA	Agar sangre de carnero + fenil-etil-alcohol
H.S.D.M.	Siglas en inglés de <i>Homogenous Solution Diffusion Model</i> ; Modelo de difusión homogénea en solución
HC	Hidrocarburos
HCFA	Siglas en inglés de ceniza volante con alto contenido de calcio (high calcium fly ash)
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta precisión (por sus siglas en inglés)
IAST	Siglas en inglés (Ideal Adsorbed Solution Theory) de Teoría de la Solución Ideal Adsorbida
LA-PAC	Sistema de lodos activados-carbón activado en polvo (por sus siglas en inglés)
M	Masa molar (g/mol)
MDHS	Modelo de Difusión Homogénea en la Superficie
MF	Membrana de separación por microfiltración
NBR	No. de bacterias revivificables
NBT	No. de Bacterias totales
OF	Oxidación-Fermentación
PAC	Carbón activado en polvo
Picactif NC60	Tipo de carbón activado
SCAAB	Sistemas de carbón activado asistidos biológicamente
SIM	Agar hierro peptonado
SOC	Siglas en inglés de compuestos orgánicos sintéticos (synthetic organic compounds)
SPE	sustancias poliméricas extracelulares
SSI	Solución salina isotónica
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
VP	Voges-Proskauer

NOMENCLATURA

A_{N_2}	% Pérdida de peso de carbón estéril en aire
a_p	Aire voluminoso (g/L^{-1})
b	Constante de equilibrio de adsorción
B_{air}	% Pérdida de peso de la biomasa en aire
B_{N_2}	% Pérdida de peso de la biomasa en nitrógeno
C	Concentración del soluto en la fase líquida al instante t (mg/L)
C/Co	Relación de saturación
C_i	Concentración del soluto "i" en la fase líquida (mg/L)
C_i^o	Cantidad del soluto "i" en la fase líquida al equilibrio si este soluto estuviera sólo en solución (mg/L)
Co	Concentración inicial de soluto en solución al tiempo cero (mg/L)
ρ_a	Densidad del carbón activado (g/L^{-1})
D_s	Coefficiente de difusión superficial (L^2/t)
K	Velocidad máxima de degradación (t^{-1})
k_1	Constante de Adams-Bohart para la adsorción (t^{-1})
k_2	Constante de Adams-Bohart para la desorción (t^{-1})
kd	Coefficiente de decaimiento (t^{-1})
K_f	Constante experimental de Freunlich ($mg/g)(L(mg)^{1/n})$
k_f	Coefficiente de transferencia externa (L/t)
K_i	Concentración de inhibición
K_{max}	Intervalo de utilización máxima del sustrato orgánico
K_s	Constante de saturación media (mg/L)
K_w	Constante de la ecuación de WEBER ($mg L^{-1} \theta^{-1/2}$)
M	Masa molar (g/mol)
n_f	Constante experimental de Freundlich
q	Concentración de soluto adsorbido al instante t
q_e	Concentración de soluto adsorbido al equilibrio
q_i	Concentración del soluto "i" adsorbida en el carbón activado
q_i^o	Concentración del soluto "i" adsorbible si este soluto estuviera sólo en solución
q_m	Capacidad máxima de adsorción
Re	Números de Reynols
R_p	Radio del grano
Sc	Número de Schmidt
S_s	Superficie externa del carbón activado = $W \frac{a_p}{\rho_a}$
SS	Sólidos suspendidos (mg/L)
t	Tiempo (min,h)
μ_{max}	Velocidad máxima de crecimiento (t^{-1})
V	% Medida de pérdida de peso en ATG
VS	Sólidos volátiles (mg/L)
W	Masa del carbón activado (g)
X_i	Dosis de carbón activado en polvo (mg/L).
X_p	Relación de equilibrio del carbón activado en polvo con el sistema de lodos activados
Y	Coefficiente de rendimiento celular
Z_i	Relación de la concentración adsorbida del soluto "i" con respecto a la concentración total adsorbida de la mezcla de solutos
\dot{A}	Armstrong
Π	Presión de extensión (m, de la mezcla; i, del soluto "i")
Θ	Tiempo de retención hidráulico (d)
ρ_a	Densidad del carbón activado
Θ_c	Tiempo de retención de sólidos (d)

RESUMEN

Los sistemas de carbón activado asistidos biológicamente (SCAAB), han demostrado ser un sistema eficiente para el tratamiento de aguas industriales y para la producción de agua potable. La principal característica de los SCAAB es que debido al desarrollo de una biopelícula en la superficie del carbón activado (CA), se presentan dos mecanismos simultáneos de eliminación de contaminantes: la adsorción y la biodegradación. Con esto se logra una biorregeneración in situ de los sitios de adsorción y, consecuentemente, la extensión del tiempo de servicio del CA. Sin embargo, si la biopelícula llega a ser muy densa, las especies a adsorberse encuentran una mayor dificultad para su difusión a través de la biopelícula con una subsecuente disminución en la velocidad de adsorción. Por tal motivo, es necesario establecer hasta que punto la biopelícula comienza a ser inhibitoria al proceso de adsorción, con el fin de controlar su crecimiento a un valor específico en donde los dos procesos operen a condiciones adecuadas. El trabajo se realizó en reactores por lotes, el objetivo fue estudiar el efecto de la concentración de biomasa fija en CA inoculado con diferentes concentraciones iniciales de biomasa fija, realizando las cinéticas de adsorción de benceno, naftaleno y la mezcla de ellos. Para generar la biopelícula en la superficie del CA, se utilizó un consorcio microbiano adaptado al consumo de estos compuestos, además se realizó la identificación de los microorganismos que conformaban dicho consorcio. Las especies identificadas fueron *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae*, *Enterobacter sakazakii*, *Alcaligenes xylosoxidans*, *Pseudomona mendocina* y *Serratia marcescens*. Los estudios cinéticos de biodegradación presentaron que el naftaleno y el benceno tienen biodegradabilidades equivalentes. Por otra parte, la cuantificación de biomasa fija al carbón se estimó por las técnicas de cuenta directa en placa, el conteo por epifluorescencia y por el análisis termogravimétrico (ATG). De estos tres métodos, el ATG resultó ser el más preciso al observar un coeficiente de variabilidad menor al 0.034 %. Los resultados de la cuantificación de biomasa indican que no hubo una proporción entre el tiempo de contacto y la concentración de microorganismos adsorbidos al CA. Para analizar los cambios en la velocidad de adsorción de los adsorbatos, se calcularon los coeficientes de transferencia de masa (k_f) y el coeficiente de difusión de Weber (K_w). Los resultados de cinéticas de adsorción de los adsorbatos en condiciones estériles, indican que la velocidad de adsorción es mayor que en condiciones no-estériles, como lo indican sus valores de K_w calculados. Por ejemplo, para el benceno es de $5.4375 \text{ mg/Lmin}^{1/2}$ en condiciones abióticas y $4.1438 \text{ mg/Lmin}^{1/2}$ a un tiempo de contacto de 2 horas (4.5 mgSSV/gCA). Por otra parte, durante las primeras etapas del proceso se observa una correlación entre la concentración de biomasa adsorbida al CA y la velocidad de difusión, como el valor de K_w lo indica. Sin embargo, los valores de k_f calculados resultaron ser equivalentes en todas las corridas, lo cual indica que no hay una relación directa entre la cantidad de biomasa en el carbón y la velocidad de adsorción. Con base en los coeficientes de K_w y k_f calculados en este trabajo se concluye que en los intervalos de concentraciones fijas sobre el CA empleadas (4 a 12 mg SSV/gCA), la biomasa no se considera como un factor adicional en el impedimento de la transferencia de masa de los solutos.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA

El benceno y naftaleno son compuestos orgánicos tóxicos que suelen encontrarse en aguas residuales industriales provenientes de la refinación del petróleo, de la petroquímica y de otras plantas de tratamiento de aguas.

Cuando los hidrocarburos no son eliminados de las aguas residuales a niveles aceptables, debido a su elevada solubilidad en agua (más de 30 mg/L) tienden a acumularse en las aguas superficiales y/o subterráneas, generando un impacto negativo en la calidad de las mismas sobre todo cuando se utilizan como fuente de abastecimiento de agua potable. Los hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno y naftaleno son los que más frecuentemente se encuentran en aguas subterráneas. Lo anterior se debe a la elevada solubilidad que presentan estos compuestos, lo que provoca que se disuelvan en el agua y que no sean adsorbidos en la matriz del suelo.

Son numerosos los reportes que indican la presencia de estos contaminantes en aguas tanto residuales como subterráneas (Ridgway y col., 1990; Wang, 1994; Berné y Cordonnier, 1995; Razo y col., 2000). Los niveles de contaminación en las aguas residuales generadas por la industria petrolera alcanzan valores del orden de 5 a 10 ppm de benceno y tolueno (Razo y col., 2000).

Por otra parte autores como Lesaga y col. (1990); Thomas y col. (1990); Evans, y col. (1991); Eganhouse (1993), Voice, y col. (1992); Corseuil y Weber (1994) y Mazari-Hiriart y col. (1997), indican que la contaminación de aguas subterráneas por hidrocarburos se debe principalmente a la presencia de benceno, tolueno y xileno, siendo éstos los principales componentes de las gasolinas y los más solubles de todos los hidrocarburos.

García (1999), en un estudio realizado sobre las aguas residuales que se producen en el Valle de México y las aguas subterráneas de 3 municipios del estado de Hidalgo, pone de manifiesto el vínculo existente entre la contaminación de aguas subterráneas por la infiltración de aguas residuales. Este autor reporta que se encontraron compuestos orgánicos de diversas familias químicas, predominando los compuestos aromáticos (alquil aromáticos y aromáticos policíclicos) tanto en las aguas negras como en las subterráneas.

Los procesos biológicos convencionales en la mayoría de los casos son incapaces de eliminar a niveles aceptables a los hidrocarburos aromáticos, a pesar de ser relativamente biodegradables (Pettigrew y col., 1991; Corseuil y Weber, 1994; Ivancev-Tumbas y col., 1998; Rozkov y col., 1998). Los hidrocarburos han sido reportados como desestabilizadores de los procesos biológicos por inhibición y por limitar sus valores de concentración máxima en el influente (Vipulanandan, 1999). Por todo esto, es necesario recurrir entonces a la implementación de procesos fisicoquímicos como la adsorción sobre carbón activado para su eliminación y/o remoción.

Muchos compuestos orgánicos solubles y/o tóxicos como los hidrocarburos pueden ser removidos eficientemente con carbón activado (CA) de las aguas industriales (Chiang y col., 1997). El CA es muy efectivo en el tratamiento de aguas residuales pero su costo es alto. Lo anterior ha dado origen a numerosos trabajos de investigación enfocados a prolongar la vida útil de las columnas de adsorción. Entre ellos destacan los relacionados con la regeneración *in situ* por la acción de los microorganismos. Esta tecnología presenta importantes ventajas técnicas y económicas.

Galil y Rebhun (1992) presentan que las cinéticas de los bioprocesos en el tratamiento de aguas residuales de una refinería es sustancialmente mejorada por la adición de carbón activado en polvo, el cual reduce la inhibición causada por los hidrocarburos y fenoles.

Las unidades de carbón activado en las que se desarrolla una actividad biológica son una alternativa interesante, ya sea para la depuración de efluentes industriales, o para la producción de agua potable. En este tipo de sistemas se combinan dos mecanismos potenciales de eliminación de compuestos orgánicos: La adsorción y la biodegradación. En el inicio de los años 70 aparecieron las primeras publicaciones que ponían en evidencia los beneficios de un desarrollo biológico sobre el carbón activado utilizado en el tratamiento de aguas residuales (Weber y col., 1970, 1972; Perroti y Rodmman, 1973). A partir de entonces, las investigaciones en esta área se hicieron cada vez más numerosas y se incluyeron aplicaciones para la producción de agua potable (Sotheimer, 1978; Fiessinger, 1979; Mallevialle, 1980; Committe AWWA, 1981; Bourbigot, 1981; Neukrug, 1984).

Sin embargo, los SCAAB también tienen desventajas que justifican la realización de un trabajo de investigación para demostrar fehacientemente su viabilidad técnica en la remoción de los compuestos orgánicos antes mencionados. Estas desventajas se refieren principalmente a la eventual interferencia sobre la transferencia de masa que puede aportar el desarrollo de una biopelícula sobre la superficie del carbón activado.

En efecto, algunos autores como Schultz y Keinath (1984), con base en estudios cinéticos de adsorción de fenol en carbón activado inoculado con microorganismos, refieren que la velocidad de transferencia de masa de éste a la superficie del carbón disminuye considerablemente. Esto implica que se limita la transferencia de masa a través de la biopelícula por una disminución significativa de la velocidad de remoción del sustrato por adsorción. Por su parte, Lowry y Burkhead (1980) indican que la adsorción de compuestos orgánicos como el hexanol y el acetato de sodio es impedida por la actividad biológica. Se considera que una vez que el carbón es cubierto con los microorganismos, éste cesa de actuar como un adsorbente. La remoción de la biopelícula por retrolavado puede permitir que la adsorción tome lugar si la capacidad permanece disponible.

Así, se resume que en los SCAAB, la biomasa fija en la superficie del carbón activado puede tener dos influencias, una positiva y una negativa: 1) Permitir que el carbón activado remueva de la solución una cantidad mayor de solutos a la que se obtendría en condiciones abióticas, debido a la degradación de una fracción de los solutos en solución y, a una liberación de sitios de adsorción vía una

biodegradación; 2) Disminuir la velocidad de adsorción de los solutos al ofrecer una resistencia adicional a la transferencia de solutos hacia los sitios de adsorción ocasionando una disminución de la difusión intrapartícula y de la velocidad de transferencia de masa.

Con base en lo anterior, se destaca que aunque varios autores establecen que la biopelícula formada en la superficie del carbón activado disminuye tanto la velocidad de adsorción como la capacidad de adsorción, no se han establecido hasta que valores este desarrollo llega a ser inhibitorio y como manejarlo para lograr la mayor eficiencia de los SCAAB. Es en este contexto que se ha propuesto este trabajo para investigar el efecto sobre la adsorción de benceno y naftaleno por el desarrollo de una biopelícula en la superficie del carbón activado.

En este trabajo se postula que los SCAAB son una opción viable para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con benceno y naftaleno. Lo anterior se basa en las ventajas que ofrecen esta tecnología sobre sistemas biológicos convencionales (degradación de compuestos tóxicos) y sobre el proceso de adsorción sobre carbón activado (menores costos de operación por la extensión de la vida útil del carbón activado).

1.2 OBJETIVO GENERAL

Analizar los cambios de transferencia de masa y de adsorción del benceno y el naftaleno en un carbón activado que presenta el desarrollo de una biopelícula con diferentes características fisicoquímicas y niveles de concentración de biomasa.

1.3 HIPÓTESIS

La comparación de las cinéticas de eliminación de moléculas modelo como el benceno y naftaleno en muestras de carbón activado abiótico con respecto a muestras de este mismo carbón presentando diferentes concentraciones de biomasa fija, permitirá establecer un valor o un intervalo de valores de concentración de dicha biomasa dentro del cual no se interfiere significativamente el proceso de adsorción y se logra una verdadera sinergia entre el proceso simultáneo de adsorción y biodegradación.

1.4 METAS

Para lograr el objetivo propuesto y verificar la hipótesis planteada se propone alcanzar las siguientes metas:

- Mantener en activo un consorcio microbiano adaptado al consumo de hidrocarburos.
- Identificar las especies bacterianas que conforman el consorcio microbiano utilizado en este estudio.
- Obtener los parámetros cinéticos de biodegradación para benceno y naftaleno por la técnica convencional de producción de biomasa y consumo de sustrato.

- Cuantificar por tres métodos de análisis la concentración de biomasa fija al carbón activado.
- Obtener los coeficientes cinéticos de adsorción como k_f y k_w para el benceno y el naftaleno en carbón activado abiótico con diferentes concentraciones de biomasa fija a su superficie.

2 FUNDAMENTOS

2.1 GENERALIDADES SOBRE LOS COMPUESTOS MODELO

2.1.1 Contaminación generada por hidrocarburos

Los hidrocarburos forman parte de los contaminantes más ampliamente distribuidos en el ambiente ocasionando un efecto adverso a éste y a la salud pública. Las fuentes de contaminación son diversas; en el ámbito mundial se estima que anualmente de 5 a 10 millones de toneladas de hidrocarburos entran al océano, de ellos casi el 45% ocurre por manejo del petróleo en barcos (incluyendo accidentes), 37% proviene de aguas industriales y residuos domiciliarios y sólo el 12% por actividades de explotación y producción.

Los hidrocarburos contaminan las aguas superficiales debido a las descargas directas, derrames y arrastre por lluvias. Aunque el mayor problema de contaminación por hidrocarburos es por los aromáticos y se presenta en las aguas subterráneas. Éstos a pesar de ser volátiles son también muy solubles, lo cual evita su adsorción en suelos. Cuando se conoce la causa de la contaminación por hidrocarburos se buscan compuestos específicos. La magnitud de la contaminación se puede expresar a través de un contaminante clave que puede ser el que se encuentre en mayor proporción o el que sea más peligroso. En el caso de la gasolina, se cuantifican los hidrocarburos monoaromáticos benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX). Algunos autores eligen solamente el benceno por ser el más tóxico. Si se desconoce la causa de la contaminación o si se trata de una mezcla de contaminantes, la concentración de éstos puede ser expresada de manera global como hidrocarburos totales del petróleo (HTP).

En México, en zonas suburbanas las aguas residuales industriales, que generalmente contienen residuos de estos compuestos, son descargadas en canales a cielo abierto sin barrera física que impida su migración hacia el subsuelo, provocando la contaminación del suelo mismo y de las aguas subterráneas. Saval (1997), establece que la contaminación del subsuelo puede deberse a la infiltración de lixiviados generados por las lluvias, arrastrando gasolinas, turbosina, diesel y gasóleo que fluyen hacia el subsuelo y durante su trayectoria son adsorbidos por el material geológico hasta que alcanzan el nivel freático. Así, los hidrocarburos se dispersan de acuerdo a la dirección de la corriente subterránea, creando manchas de contaminación de gran superficie.

También se ha reportado la presencia de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX), a 4 m de profundidad en el subsuelo de un canal de la subcuenca de Chalco, Edo. de México, donde se vierten aguas residuales industriales (Mazari-Hiriart y col., 1997).

García (1999), evaluó la influencia de las descargas de aguas negras del Valle de México en la calidad del agua subterránea de tres municipios en el Estado de Hidalgo. Mediante el análisis de compuestos orgánicos de diversas familias químicas tanto en las aguas negras como en las aguas subterráneas, se

encontraron evidencias fehacientes de que las aguas negras se infiltran en el subsuelo contaminando las aguas subterráneas. De este estudio se destaca el caso del fenol cuya concentración en el agua subterránea (1 ppm) sobrepasa el límite establecido en la normatividad mexicana para el agua potable igual a 0.001 ppm (NOM-127-SSA1-1994), así como la presencia de otros compuestos como el benceno, el cual se reportó a niveles de concentración del orden de 1 ppm.

Razo y col. (2000) indican que las aguas residuales generadas en los procesos de refinación del petróleo, contienen cantidades significativas de compuestos orgánicos, principalmente los hidrocarburos monoaromáticos. También reportan que en un estudio del análisis de aguas residuales provenientes de refinerías mexicanas se encontraron concentraciones de hidrocarburos, principalmente benceno, tolueno y fenol, del orden de 5 mg/L.

2.1.2 Características fisicoquímicas de los compuestos modelo

El benceno es la estructura fundamental de una amplia clase de sustancias, tanto de origen natural como sintéticas, conocidas como compuestos aromáticos (Pine, 1988). Estos compuestos, por su aromaticidad, presentan una reactividad química relativamente baja y son difícilmente biodegradables, lo cual es importante desde el punto de vista ambiental. Algunos de los hidrocarburos aromáticos de interés ambiental son tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, naftaleno y benceno (Kostecki y Calabrese, 1992, Williams, y Burson, 1985).

En la Tabla 2.1 se presentan las principales características fisicoquímicas del benceno y naftaleno. De estas características es importante destacar sus valores elevados de solubilidad, lo cual les confiere una alta probabilidad de encontrarse en cuerpos naturales de agua.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas del benceno y naftaleno

COMPUESTO	PESO MOLECULAR (g/mol)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	PRESIÓN DE VAPOR (Pa)	SOLUBILIDAD EN AGUA (mg/L)	LOG COEFICIENTE DE PARTICIÓN
Benceno	78.1	80.1	12700	1780	2.15
Naftaleno	128.20	218.0	10.4	31.7	3.35

Fuente: Chemical Safety Data Sheets, 1989; Kosteky y Calabrese, 1992

2.1.3 Características toxicológicas

En general, los destilados del petróleo tienen efectos tóxicos muy graves cuando son aspirados al árbol traqueobronquial. Son disolventes de las grasas y alteran el sistema nervioso central (SNC) (Dreisbach y Robertson, 1988). Los hidrocarburos aromáticos son más irritantes que los alifáticos, causan dermatitis y quemaduras severas. Si son aspirados causan edema pulmonar y neumonitis química. La inhalación a concentraciones altas puede causar irritación bronquial y edema pulmonar. Una vez que han sido adsorbidos y distribuidos en el sistema circulatorio deprimen el SNC provocando, temblores, reflejos hiperactivos y convulsiones. Por ejemplo, se han reportado conjuntivitis y quemaduras de corneas a causa del

benceno y de sus derivados arílicos. El naftaleno causa cataratas (Burson y Reinhold, 1985; Wang, 1994).

El límite de exposición para la gasolina es de 300 ppm, para los destilados no aromáticos del petróleo es de 500 ppm en el aire, para el vapor de aceite mineral, 5 mg/m³ y para la nafta 400 ppm (Dreisbach y Robertson, 1989; Conell y Miller, 1991). El benceno es tóxico por todas las rutas de adsorción. La DL₅₀ en humanos es de 20,000 ppm y ha sido reportada como fatal en 5-10 min. En la tabla 2.2 se muestran los niveles permitidos y las características toxicológicas de benceno y naftaleno.

Tabla 2.2. Características Toxicológicas

COMPUESTO	DL ₅₀ ppm	LÍMITE DE EXPOSICIÓN ppm	EFECTOS TÓXICOS	REFERENCIAS
Benceno	930	1	Leucemia	Dean, 1978
Naftaleno	2000	10	Hemólisis, debilidad, temblor, mareo y vómito	Dreisbach y Robertson, 1988

2.2 PROCESO DE BIODEGRADACIÓN

2.2.1 Microorganismos biodegradadores

La biodegradación es un proceso que se basa en la capacidad metabólica de los microorganismos para mineralizar o transformar contaminantes orgánicos en compuestos químicamente más sencillos. Los microorganismos son seleccionados de manera natural en presencia de los contaminantes y la actividad degradadora puede ser estimulada por adición de nutrimentos básicos (Kosteky y Calabrese, 1992).

Un paso crítico en los procesos de biodegradación de los compuestos orgánicos es la selección adecuada de los microorganismos biodegradadores. El microorganismo ideal es el que degrada a los contaminantes orgánicos y no es patógeno para el hombre. Las bacterias son los microorganismos degradadores dominantes de hidrocarburos en los diversos sistemas acuáticos. De las especies que degradan hidrocarburos las más comunes son los géneros *Pseudomonas* y *Micrococcus*. El papel de los hongos y de las levaduras como degradadores de hidrocarburos es menos significativo. Aunque también se han encontrado diversos grupos de hongos y algas capaces de metabolizarlos (Atlas y Cerniglia, 1995; Glegg, 1999; Yamaguchi y col., 1999) En la tabla 2.3 se presentan algunas de las especies de microorganismos identificadas como degradadoras de hidrocarburos.

Tabla 2.3. Géneros más frecuentes de microorganismos degradadores de hidrocarburos

BACTERIAS	HONGOS	ALGAS
<i>Achromobacter</i>	<i>Aspergillus</i>	<i>Prototheca</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Aureobasidium</i>	<i>Patella vulgata</i>
<i>Actinomyces</i>	<i>Candida</i>	
<i>Aeromonas</i>	<i>Cephalosporium</i>	
<i>Alcaligenes</i>	<i>Cladosporium</i>	
<i>Bacillus</i>	<i>Hansenula</i>	
<i>Bacterium</i>	<i>Penicillium</i>	
<i>Beneckea</i>	<i>Rhodotorula</i>	
<i>Brevibacterium</i>	<i>Saccharomyces</i>	
<i>Corynebacterium</i>	<i>Torulopsis</i>	
<i>Flavobacterium</i>	<i>Trichosporon</i>	
<i>Micrococcus</i>		
<i>Micromonospora</i>		
<i>Mycobacterium</i>		
<i>Nocardia</i>		
<i>Proactinomuyces</i>		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		
<i>P. alcaligines</i>		
<i>P. putida</i>		
<i>P. stutzeri</i>		
<i>Sarcina</i>		
<i>Spirillum</i>		
<i>Xanthomonas</i>		

Fuentes: PEMEX, 1989; Ridgway, y col., 1990; Atlas y Cerniglia, 1995; Glegg, 1999; Yamaguchi y col., 1999

2.2.2 Rutas de biodegradación de compuestos orgánicos

Existe en la naturaleza una gran cantidad de microorganismos capaces de biodegradar una amplia variedad de hidrocarburos aromáticos, desde los más simples como el benceno, hasta los más complejos como los alquilbencenos y aromáticos polinucleares tales como el naftaleno, fenantreno y antraceno (Atlas y Cerniglia, 1995).

Los hidrocarburos monoaromáticos como benceno son oxidados hasta catecol en uno o varios pasos. La ruta de biodegradación del benceno se describe en la figura 2.1.

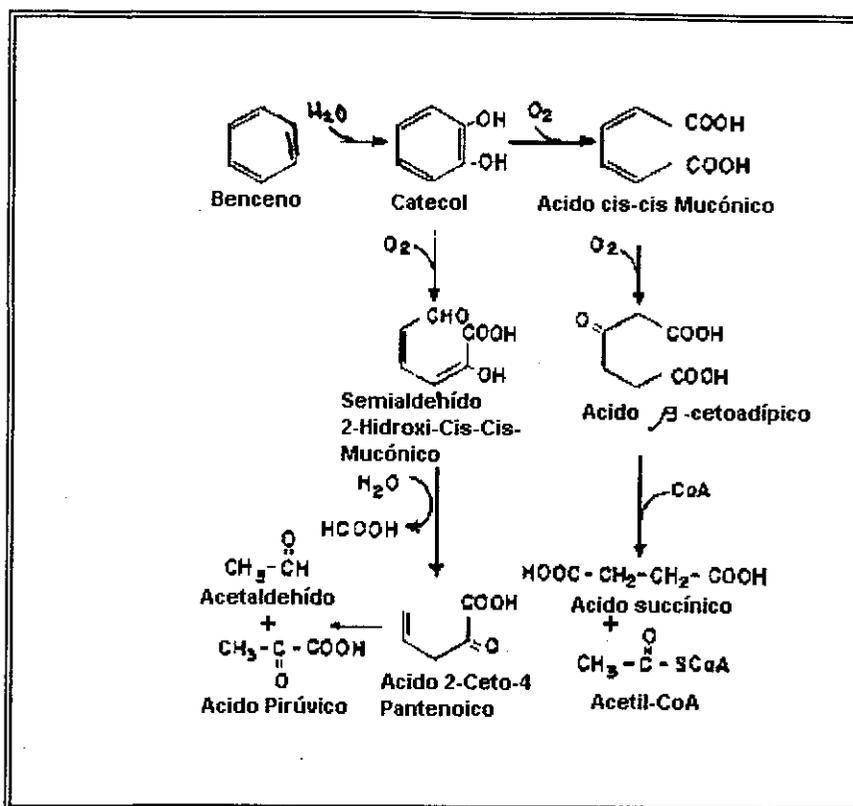


Figura 2.1. Mecanismo de biodegradación de Benceno (Atlas y Cerniglia, 1995)

El anillo aromático dihidroxilado es fragmentado en posición "orto" resultando un ácido cis-cis mucónico. Éste es posteriormente metabolizado hasta ácido β -acetoadípico, el cual es transformado oxidativamente en ácido succínico y Acetil-Coenzima A, intermediarios del ciclo de Krebs. En forma alterna, el anillo del catecol puede ser abierto por la fragmentación en posiciones "orto" y "meta" dependiendo de la especie y del sustrato. Las dos rutas de biodegradación se presentan en la figura 2.1. La ruta "orto" involucra la fragmentación del anillo entre los grupos hidróxilo, mientras que la ruta "meta" involucra la fragmentación del enlace localizado entre un átomo de carbono conteniendo un hidróxilo y otro átomo de carbono adyacente no hidroxilado. En el caso de los catecoles sustituidos se utiliza por lo general la ruta "meta", como se muestra en la figura 2.1. La fragmentación en posición "meta" produce un semialdehído cis, cis-mucónico, generándose posteriormente ácido fórmico, pirúvico y acetaldehído (Evans y 1991).

Entre los hidrocarburos policíclicos más simples se encuentran el naftaleno, el mecanismo de biodegradación se presenta en la figura 2.2. El ataque enzimático inicial en los policíclicos no sustituidos, se realiza con la participación de enzimas del tipo de las dioxigenasas, las cuales catalizan reacciones análogas a las que se presentan en el caso del benceno (Higgins y Gilbert, 1978), el producto derivado de estas reacciones es el salicilato, el cual es degradado vía catecol.

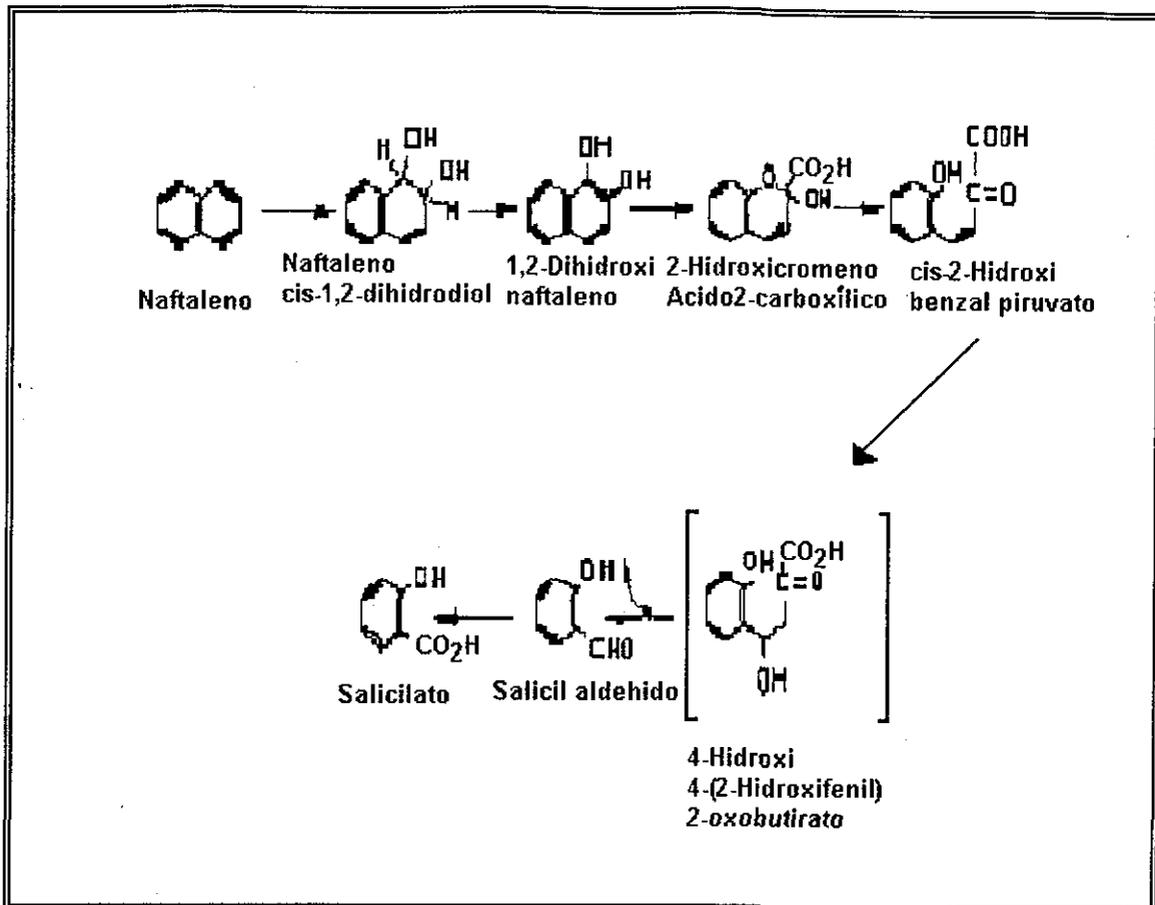


Figura 2.2. Etapas iniciales de la biodegradación del naftaleno (Higgins y Gilbert, 1978)

2.2.3 Modelos cinéticos de biodegradación

Las ecuaciones clásicas para expresar la velocidad de crecimiento de un cultivo biológico y la velocidad de consumo de un sustrato son las siguientes:

$$dX/dt = \mu X \quad (\text{Ec. 2.1})$$

$$dX/dt = -1/Y(dS/dt) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde: **X**, es la concentración de biomasa; **S**, es la concentración de sustrato; μ , es la velocidad específica de crecimiento de la biomasa e **Y**, es el coeficiente de rendimiento celular.

En la literatura se encuentran numerosos modelos para calcular μ siendo el modelo de Monod el más conocido y utilizado (Ecuación 2.3). Este modelo relaciona la velocidad específica del crecimiento de la población con la concentración del consumo de sustrato limitante.

$$\mu = (\mu_{\max} S)/(K_s + S) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

El modelo de Monod permite el cálculo de los parámetros cinéticos: velocidad máxima de crecimiento (μ_{\max}), constante de saturación media (K_s) y coeficiente de

producción de biomasa (Y). La ecuación de Monod es aplicada si el sustrato es clasificado como no-inhibidor. Para sustratos tóxicos se aplica la ecuación de Haldane (Ecuación 2.4).

$$\mu = (\mu_{\max} S)/(K_s + S + S^2/K_i) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde, K_i es la constante de inhibición de sustratos inhibitorios

En la Figura 2.3 se presenta la comparación gráfica del crecimiento inhibitor y no inhibitor (Rozich, 1992). De esta figura se observa que la aplicación de la ecuación de Monod a un sustrato que presenta comportamiento inhibitor ocasiona una sobrestimación del intervalo efectivo de operación del reactor. Esto ocurre porque la velocidad de crecimiento crítica μ^* , establecida por el modelo de inhibición no es valorado en el modelo de Monod (Rozich y col., 1983; Rozich y Gaudy, 1984). Para soluciones con concentraciones diluidas de sustrato el término de inhibición es despreciable y se puede aplicar adecuadamente el modelo de Monod.

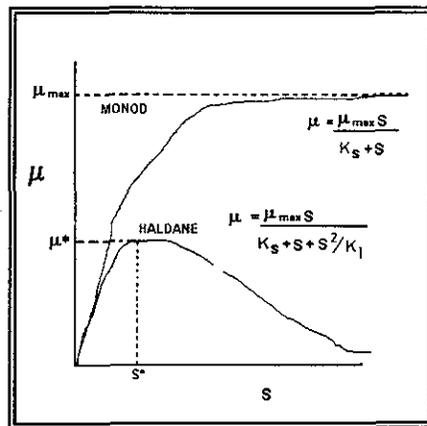


Figura 2.3. Comparación de las expresiones de la velocidad de crecimiento Monod (no-inhibidor) y Haldane (inhibidor.) (Rozich, 1992)

2.2.4 Constantes cinéticas de degradación biológica de los compuestos modelo

Los métodos tradicionales para determinar los valores de las constantes cinéticas de biodegradación se dividen en dos grupos: los realizados con cultivos por lotes y los realizados con cultivos en régimen continuo sin recirculación de biomasa (Quimiostato). Un factor muy importante en estos estudios con el propósito de obtener las constantes cinéticas, es la relación alimento/microorganismo (S_0/X_0). Chudoba (1992) propone que es necesario trabajar a relaciones de S_0/X_0 en el intervalo entre 0.2 y 0.4.

Una cantidad considerable de información relacionada con los parámetros cinéticos de biodegradación está disponible en la literatura para el benceno y el naftaleno. Sin embargo, los valores son muy diferentes de un reporte a otro debido a las diferencias en las metodologías empleadas y en las variables experimentales. Por lo tanto, los datos reportados en la literatura no pueden ser comparados y son

aplicados con reservas debido a las diferentes condiciones operacionales usadas y por ende en la variación de los valores.

En la Tabla 2.4 se analizan los resultados de varios trabajos de investigación enfocados a la obtención de parámetros cinéticos de biodegradación.

Tabla 2.4. Tasas de biodegradabilidad de los hidrocarburos

SISTEMA	SUSTRATO	COEFICIENTES CINÉTICOS DE BIODEGRADACIÓN	REFERENCIA
Agua subterránea	Benceno Tolueno Naftaleno	$K_s < 0.19 \mu\text{g/L}$ $K_s < 0.19 \mu\text{g/L}$ $K_s < 0.19 \mu\text{g/L}$	Rozkov y col., 1998
Agua subterránea	Benceno Tolueno	K 2.58 d^{-1} Y 0.65 K 2.73 Y 0.66 $^{-1}$	Corseuil y Weber, 1994
Agua subterránea	Benceno Tolueno	μ_{max} 0.0006 - 0.0014 d^{-1} μ_{max} 0.0005 - 0.0063 d^{-1}	Borden y col., 1997
Suelo	Benceno	K_s 0.08 (mg/l) k 0.85 d^{-1}	Bielefeldt y Stensel, 1999
Suelo	Benceno Tolueno	Y 0.56 Y 0.63	Solano-Serena y col., 1998
Inoculo proveniente de suelo contaminado con HC	Naftaleno	μ_{max} 0.23 h^{-1}	Bouchez y col., 1997
Lodos de planta de aguas residuales domésticas	Benceno	μ_{max} 0.29 h^{-1} K_s 5.7 mg/l Y 0.36	Tabak y col., 1992
Consortio de bacterias aerobias heterótrofas	Mezcla de hidrocarburos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno)	K_{max} = 4.13 día^{-1} K_s = 0.79 mg/l^{-1} K_i = 91.7 mg/l^{-1} Y = 0.48	Schirmer M. y col. (1998).
Simulador "SuperPro Designer"	Benceno Naftaleno	μ_{max} 0.019 día^{-1} ; k_s 13.57mg/L μ_{max} 0.042 día^{-1} ; k_s 42.47mg/L	

K = velocidad máxima de degradación

Y = coeficiente de rendimiento celular, determinado durante 34 días

k_d = Coeficiente de decaimiento

K_{max} = Intervalo de utilización máxima del sustrato orgánico (día^{-1})

K_i = Concentración de inhibición (mg/L^{-1})

2.3 PROCESO DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra en la superficie de otra, considerándose propiamente como un fenómeno superficial. El compuesto que se adsorbe en la superficie se llama *adsorbato* y el material que adsorbe se llama *adsorbente*. Los adsorbentes deben tener una estructura muy porosa para que exista una alta relación área superficial/volumen (Weber, 1988).

La fijación de los compuestos a la superficie del carbón se debe a la existencia de fuerzas electromagnéticas de atracción entre los solutos en solución y el adsorbente. Dependiendo del tipo de fuerzas de interacción, existen tres clases de procesos de adsorción (Freeman, 1988):

- Adsorción física, es el resultado de las fuerzas de Van der Waals (atracción-repulsión entre las moléculas, son interacciones relativamente débiles).
- Adsorción química o quimisorción, involucra interacciones electrónicas en sitios específicos de la superficie y las moléculas del soluto, dando como resultado un enlace químico.
- Adsorción por intercambio iónico, es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de las fuerzas de Coulomb.

2.3.1 Mecanismo del proceso de adsorción

El mecanismo de la adsorción ha sido descrito y representado por varios autores (Crittenden y col., 1987; Weber y Smith, 1987; Zarrouki, 1990). Weber y Smith (1987), proponen que en la transferencia de un adsorbato de una fase líquida hacia un sitio de adsorción intervienen cuatro etapas cinéticas (Figura 2.4).

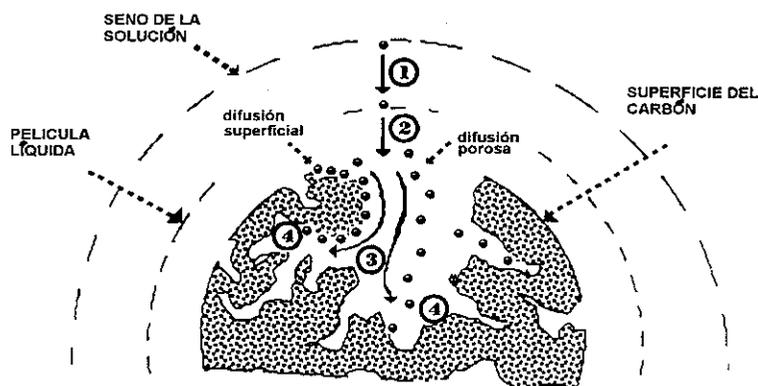


Figura 2.4. Mecanismo de la adsorción propuesto por Weber y Smith (1987)

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase líquida situada a proximidad de la superficie del material
2. Transferencia del adsorbato a través de la capa líquida hacia la superficie externa del adsorbente
3. Difusión del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente bajo el efecto de un gradiente de concentración. La molécula puede difundirse de un sitio de adsorción hacia otro (difusión superficial) o difundirse de la fase líquida al interior del grano hacia un sitio de adsorción (difusión porosa)
4. Adsorción.

Así, el proceso de adsorción comprende 3 etapas de transferencia y una etapa de fijación sobre el material, que es la adsorción propiamente dicha. Puesto que estas tres etapas se efectúan en serie, la velocidad de adsorción está determinada por la etapa más lenta. La última etapa (adsorción) es extremadamente rápida con respecto a las otras 3, por ello su contribución a la cinética de adsorción es despreciable. En las unidades de adsorción, ya sea que estén en régimen estático o dinámico, las condiciones hidrodinámicas del sistema son controladas para favorecer un contacto máximo entre la fase fluida y el adsorbente. Por lo anterior la etapa 1 del mecanismo de adsorción es rápida y por lo tanto no es considerada como la etapa limitante. En consecuencia, la cinética de adsorción de un soluto sobre la superficie de un material adsorbente está determinada por la velocidad de transferencia del adsorbato hacia la capa externa líquida (etapa 2) y/o por la velocidad de difusión del adsorbato al interior de la partícula adsorbente.

En las secciones siguientes se presentarán las expresiones matemáticas que representan las cinéticas de adsorción en función de cada una de las etapas limitantes. Previamente, se presentarán los modelos matemáticos que describen los sistemas al equilibrio dado que los modelos cinéticos se fundamentan justamente en las condiciones límites fijadas por los estados al equilibrio.

En la adsorción física, los factores que influyen en el proceso de adsorción son los siguientes:

- El grado de solubilidad (se considera como el grado de compatibilidad química entre un soluto y un disolvente) de la sustancia disuelta. A mayor atracción de la sustancia por el disolvente será más hidrofílica, por lo tanto, menos posibilidad tendrá de trasladarse hacia una interfase para ser adsorbida. Una sustancia hidrofóbica tendrá más posibilidades de ser adsorbida. La hidrofobicidad de una molécula orgánica es determinada por el balance entre los grupos lipofílicos como las parafinas y los aromáticos y los grupos hidrofílicos como hidroxil y carbonilo (Suzuki, 1997). En soluciones líquidas la capacidad de adsorción disminuye conforme aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos.
- La afinidad específica del soluto por el sólido. Las fuerzas de atracción que están implicadas son las de atracción eléctrica entre el soluto y el adsorbente, de Van der Waals o una atracción de naturaleza química.
- La temperatura; como las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas, el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura.
- El pH, por lo regular la adsorción de los contaminantes orgánicos típicos del agua aumenta al disminuir el pH. En muchos casos esto obedece a la neutralización de las cargas negativas en la superficie del carbón debido al aumento de la concentración de los iones hidronio, por lo tanto, se reduce el impedimento a la difusión y se hace disponible más superficie activa del carbón. Aunque este efecto varía dependiendo del tipo de carbón activado, la mayoría presenta una carga parcial negativa en la superficie.

Además, se ha observado que la adsorción de los compuestos orgánicos en una serie homóloga aumenta con el incremento del peso molecular (Freeman, 1988; Weber, 1988).

2.3.2 Modelos cinéticos de adsorción

Como ya se mencionó en la sección anterior, la cinética de adsorción de un soluto sobre carbón activado puede expresarse en función de la etapa de transferencia más lenta. En la literatura se encuentra un número muy importante de modelos matemáticos que describen las cinéticas de adsorción, ya sea en función de la transferencia externa, de la difusión superficial, de la difusión porosa o de una combinación de estos tres mecanismos. A continuación se describirán dos de los modelos más comúnmente empleados cuando se aplica el carbón activado en sistemas acuosos.

2.3.2.1 Transferencia externa – coeficiente k_f

El coeficiente de transferencia externa (k_f) depende de las condiciones hidrodinámicas del medio. En reactores de régimen discontinuo (con una geometría bien definida) o para lechos fijos, este coeficiente puede determinarse por correlaciones matemáticas con los números adimensionales de Sherwood (Sh), de Schmidt (Sc) y de Reynolds (Re) (Ruthven, 1984; Smith y Weber, 1989), o determinarlos directamente en forma experimental.

McKay (1991) propone un modelo para obtener el coeficiente k_f a partir de datos experimentales de concentración en función del tiempo. El principal inconveniente de este método es la hipótesis de que la isoterma que describe el equilibrio del sistema adsorbato – adsorbente es de tipo lineal, lo cual es válido únicamente en el caso de soluciones muy diluidas.

Gaid (1981) y Le Cloirec y col. (1986) obtuvieron el coeficiente k_f para soluciones de fenol y otros compuestos a partir de la ecuación de ADAMS-BOHART. Por su parte, Zhou (1992) ha demostrado que, en el caso de soluciones de compuestos aromáticos, los valores de k_f obtenidos con dicha ecuación son comparables con los obtenidos con un modelo más riguroso como es el **H.S.D.M.** (por sus siglas en inglés, *Homogenous Solution Diffusion Model*).

La ecuación de ADAMS-BOHART es la siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_m - q)C - k_2 q \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde:

C: Concentración del soluto en la fase líquida al instante t

k_1 : Constante de Adams-Bohart para la adsorción

k_2 : Constante de Adams-Bohart para la desorción

q : Concentración de soluto adsorbido

q_m : Capacidad máxima de adsorción

t : tiempo de experimentación

A partir de esta ecuación, al inicio de un experimento de adsorción cuando la concentración en solución tiende a la concentración inicial ($C \rightarrow C_0$) y cuando la concentración de soluto adsorbido es prácticamente cero ($q \rightarrow 0$), se pueden

escribir las siguientes ecuaciones: En función de la concentración de soluto adsorbido,

$$\frac{1}{C_0} \left(\frac{dq}{qt} \right)_{t \rightarrow 0} = k_1 qm \quad (\text{Ec. 2.8})$$

en función del soluto remanente en solución,

$$-\frac{1}{C_0} \left(\frac{dC}{qt} \right)_{t \rightarrow 0} = W k_1 qm = k_f S_s \quad (\text{Ec. 2.9})$$

El coeficiente k_f y el término S_s se calculan con las expresiones siguientes:

$$k_f = \frac{W k_1 qm}{S_s} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

$$S_s = W \frac{a_p}{\rho_a} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde,

C_0 : Concentración inicial de soluto en solución

k_f : Coeficiente de transferencia externa

W : Masa del carbón activado

S_s : Superficie externa del carbón activado = $W \frac{a_p}{\rho_a}$

a_p : Área específica del carbón activado

ρ_a : Densidad del carbón activado

Para calcular las constantes de la ecuación de ADAMS-BOHART y posteriormente al coeficiente k_f , se puede utilizar la técnica de regresión punto por punto. Zhou (1992) ha demostrado también que la ecuación de ADAMS-BOHART se aplica básicamente en el caso de concentraciones bajas de soluto. Este autor obtuvo mejores resultados re-escribiendo esta ecuación bajo la forma siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = A_B(qm-q)(q_e-q) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

El coeficiente k_f se puede calcular entonces con la expresión siguiente:

$$k_f = \frac{W A qm q_e}{C_0 S_s} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

2.3.2.2 Coeficiente de difusión superficial - D_s

El coeficiente de difusión superficial (D_s) se puede calcular utilizando la solución analítica propuesta por Grang (1956) (citado por Zhou, 1992):

$$\frac{qt}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D_s}{R_p^2} t\right) \quad (\text{Ec. 2.14})$$

En la primera etapa de los experimentos cinéticos de adsorción, cuando $qt/q_e < 0.3$, esta ecuación se puede simplificar a la forma siguiente:

$$\frac{qt}{q_e} \approx \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_s t}{R_p^2}\right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Por otra parte, Weber y col. (1963) demostraron que en la primera hora de un experimento de adsorción, la concentración del soluto en la fase líquida varía proporcionalmente con la raíz cuadrada del tiempo de ensayo según la expresión siguiente:

$$C_t = C_o - K_w t^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Esta ecuación se puede escribir también de la forma siguiente:

$$Wq_t = K_w t^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

donde:

$$W = (C_o - C_t)/q_t \quad (\text{Ec. 2.18})$$

Combinando la ecuación 2.15 con la ecuación 2.17, el coeficiente de difusión superficial se puede expresar con la ecuación siguiente:

$$D_s = \frac{\pi}{36} \left(\frac{R_p K_w}{W q_e}\right)^2 \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Esta ecuación traduce la relación entre D_s , K_w (dependientes de las condiciones hidrodinámicas del medio) y de q_e (dependiente de las características del sistema adsorbato – adsorbente). El cálculo de k_w es un método simple para evaluar la velocidad inicial de adsorción.

2.3.3 Modelación de la adsorción en el equilibrio

Cuando un adsorbente entra en contacto con una solución, la cantidad de soluto adsorbido aumenta en la superficie del adsorbente y disminuye en el disolvente. Después de algún tiempo se alcanza un equilibrio dinámico de adsorción, esto sucede cuando el número de moléculas que dejan la superficie del adsorbente es igual al número de moléculas que la superficie adsorbe. El fenómeno de equilibrio es descrito por medio de una isoterma de adsorción, la cual relaciona la concentración al equilibrio del soluto en las dos fases a temperatura constante (Freeman, 1988; Weber, 1988; Tien, 1994).

En la práctica, las isotermas son realizadas experimentalmente relacionando la capacidad de adsorción (masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente) con la concentración de equilibrio de soluto que permanece en solución.

Diversos modelos matemáticos son aplicados para expresar esta relación. Las ecuaciones más simples son las de Langmuir y la de Freundlich.

La ecuación de Langmuir es derivada de las cinéticas de adsorción y desorción sobre una superficie uniforme. Este modelo supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante y que no existe migración de adsorbato en el plano de la superficie. La ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_m b}{1 + b C_e} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

donde:

b = Constante de equilibrio de adsorción

C_e = Concentración de soluto en la solución al equilibrio

q_e = Concentración de soluto adsorbido al equilibrio

q_m = Capacidad máxima de adsorción

La ecuación de Freundlich se desarrolló sobre bases empíricas. Se asume que la adsorción es de tipo físico, que no se verifica asociación de las moléculas después de su adsorción y que la superficie del adsorbente es heterogénea. De acuerdo con su desarrollo, la cantidad de soluto adsorbido aumentaría al infinito en relación directa con un aumento de la concentración en el líquido o de la presión en el caso de gases. Frecuentemente este modelo proporciona una descripción más satisfactoria de los datos experimentales, en un intervalo limitado de concentración de adsorbato (Suzuki, 1997). La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

K_F : constante experimental de Freundlich $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{(1/n_F)}$

n_F : constante experimental de Freundlich (adimensional).

Recientemente se ha relacionado la constante K_F con la capacidad máxima de adsorción del carbón activado y a n_F con la fracción de sitios de adsorción que han sido ocupados por el adsorbato.

2.3.4 Adsorción de mezclas de solutos

Para el caso donde exista más de un soluto en el sistema, se propone el uso de la teoría de la solución ideal adsorbida, designada más comúnmente I.A.S.T. (por sus siglas en inglés). Esta teoría se basa en principios termodinámicos que describen el comportamiento ideal de los gases, en particular de la ecuación de Gibbs. El modelo IAST fue propuesto por Myres y Prausnitz (1965) para la adsorción de mezclas gaseosas y más tarde la aplicaron Radke y Prausnitz (1972) a sistemas acuosos.

La utilización de este modelo se apoya en una equivalencia termodinámica de la presión de extensión (Π), que corresponde al cambio de la tensión superficial debido a la adsorción. Esta teoría presenta dos hipótesis principales:

- 1) La fase adsorbida se comporta como una solución ideal, es decir, que la cantidad de moléculas del compuesto "y" adsorbibles en el disolvente C_i debe ser proporcional a la cantidad adsorbible como si el constituyente "i" estuviera sólo, C_i^0 , en solución.
- 2) La superficie disponible es invariable y equivalente para todos los adsorbatos.

Una de las ventajas de este modelo es que se necesitan únicamente los parámetros de adsorción del soluto en solución pura y que todo tipo de modelo de equilibrio puede ser utilizado, a condición de que éste describa de manera precisa los datos experimentales (Gicquel, 1996). A continuación se presentan las ecuaciones básicas del modelo IAST:

$$\Pi_m = \Pi_i = \frac{RT}{a_p} \int_0^{q_i^0} \frac{d \ln C_i^0}{d \ln q_i^0} dq_i^0 \quad (\text{Ec. 2.22})$$

para $i=1$

$$C_i = z_i C_i^0 \quad (\text{Ec. 2.23})$$

$$z_i = \frac{q_i}{q_T} \quad (\text{Ec. 2.24})$$

$$q_T = \sum_{i=1}^n q_i \quad (\text{Ec. 2.25})$$

$$q_T = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{q_i^0} \quad (\text{Ec. 2.26})$$

donde:

Π : Presión de extensión (m, de la mezcla; i, del soluto "i")

C_i : Concentración del soluto "i" en la fase líquida

C_i^0 : Cantidad del soluto "i" en la fase líquida al equilibrio si este soluto estuviera sólo en solución

q_i : Concentración del soluto "i" adsorbida en el carbón activado

q_i^0 : Concentración del soluto "i" adsorbible si este soluto estuviera sólo en solución

z_i : Relación de la concentración adsorbida del soluto "i" con respecto a la concentración total adsorbida de la mezcla de solutos

2.4 PROCESO DE ADSORCIÓN - BIODEGRADACIÓN

La estructura porosa importante que presenta el carbón activado ofrece un área enorme para la fijación de compuestos orgánicos en sitios específicos. Asimismo, la rugosidad de la superficie representa un ambiente muy favorable para la fijación y el desarrollo de microorganismos, quienes aprovechan como sustratos los compuestos orgánicos en solución y los retenidos por adsorción (Jonge y col. 1996). Las propiedades de reducción química del carbón activado se deben a la importante deslocalización electrónica en su estructura. Esta última propiedad permite la eliminación del exceso de los oxidantes químicos, ozono y cloro, utilizados en el tratamiento de aguas. La adsorción y la biodegradación como procesos independientes de la eliminación de compuestos orgánicos tienen limitaciones

particulares, las cuales son superadas cuando estos dos procesos se presentan simultáneamente sobre el carbón activado (Hutchinson y Robinson, 1990).

El objetivo de permitir el desarrollo de una actividad biológica en la superficie del carbón activado es prolongar la vida útil de los materiales adsorbentes, promoviendo el desarrollo controlado de la actividad biológica en la superficie de los mismos propiciando el llamado fenómeno de *biorregeneración* (Craveiro de Sa y Malina, 1992).

El término carbón activado asistido biológicamente se aplica para designar las unidades de carbón que presentan actividad biológica en la superficie, ya sea aerobia o anaerobia y que ésta sea deliberadamente promovida o no (Durán, 1997). El crecimiento biológico en la superficie del carbón activado se presenta porque las partículas finas de carbón presentan una área superficial alta y afinidad por los microorganismos, proporcionando un soporte para el desarrollo de los mismos (Stewart y col., 1990).

Rice y col. (1987), fueron los primeros en proponer el término carbón activado biológico (BAC, por sus siglas en inglés) para designar los sistemas de tratamiento donde la actividad biológica (generalmente aerobia) es deliberadamente promovida en los lechos de carbón activado granular. Si bien este término ha sido ampliamente utilizado, su significado no ha sido siempre el mismo. Éste puede ser empleado en referencia a la adsorción sobre carbón activado precedida de una etapa de oxidación química (con el fin de favorecer la biodegradación de compuestos orgánicos) o simplemente para designar las instalaciones de carbón activado, donde la actividad biológica es muy importante (Comite AWWA, 1981). En 1982, Rice y Robson, propusieron utilizar la denominación "adsorción sobre carbón activado biológicamente intensificada", para tener en cuenta los mecanismos que intervienen en estos sistemas.

Algunos autores sostienen que en adición a la remoción de sustancias orgánicas por el efecto de la adsorción del CAG, también se presenta la remoción de las sustancias por el efecto de la biopelícula que crece en la superficie del CAG (Weber y col., 1978; Maloney y col., 1984; Kurosawa y col., 1988; Stewart y col., 1990; Nishijima y col., 1992; Kin. y col., 1998). Este proceso es denominado Carbón Activado Asistido Biológicamente (CAAB). En los sistemas CAAB, la capacidad de adsorción del CAG se mantiene por un largo periodo de tiempo debido a la biodegradación de compuestos orgánicos previamente adsorbidos.

Varios autores postulan que los microorganismos que se desarrollan en la superficie de un CAG degradan compuestos orgánicos ya adsorbidos liberando así sitios de adsorción. Este proceso es conocido con el término de "biorregeneración". (Sundstrm, y col., 1979; Sublette, 1998; Li y DiGiano, 1983; Hutchinson y Robinson, 1990; Vouriranta y Remo, 1994; Kim, y col., 1997).

2.4.1 Carbón activado como soporte del desarrollo microbiológico

En los procesos de CAAB, la remoción de los contaminantes ocurre por ambos procesos adsorción y biodegradación. El carbón activado granular biológicamente representa un almacén del sustrato y oxígeno necesario para los microorganismos

presentes en el adsorbente. Los microorganismos regeneran la superficie del carbón activado usando los sustratos orgánicos como fuente de alimento y energía. El proceso de remoción de sustrato incluye la adsorción sobre la superficie del carbón activado, adsorción sobre la biopelícula y oxidación microbiológica (Xiaojian y col., 1991).

La concentración de bacterias unidas en la superficie del carbón desempeñan una función importante tanto en el proceso de biorregeneración y extensión del tiempo de servicio del carbón activado. La evaluación de la concentración de biomasa y la actividad de los microorganismos unidos a la superficie del carbón es vital para mantenerlas a niveles que no afecten el proceso de adsorción.

Los estudios desarrollados sobre la bioactividad de las bacterias unidas a la superficie del carbón, indican que ésta es estimulada en la superficie del CAG en comparación con la superficie de la antracita, la cual no tiene capacidad de adsorción (Nishijima y col., 1997). Resultados similares se obtienen con zeolitas, antracita y arena (Yagi y col., 1988; Li y col., 1983). Diversas hipótesis han sido propuestas para elucidar los mecanismos de estimulación en la bioactividad de las bacterias unidas al CAG: 1) Concentración alta de sustancias en la superficie del CAG; 2) Concentración alta de oxígeno disuelto en la superficie del carbón 3) Aumento del tiempo de contacto entre la biomasa y los compuestos adsorbidos y 4) Suministro de sustancias adsorbidas para las bacterias unidas en la superficie del CAG por desorción (Li y col., 1983, Nishijima, 1997). Nishijima y col. (1998) en un estudio realizado en un reactor de lecho fijo empacado con CAG y otro empacado con esferas de ebullición a base de óxido de aluminio demostraron que la actividad de biodegradación de las bacterias unidas al CAG fue mayor que con las piedras de ebullición. Las bacterias unidas a la superficie del CAG están expuestas a una mayor cantidad de sustrato que las bacterias que se encuentran en solución. Esto se traduce en una mayor bioactividad dado que ésta es directamente proporcional al incremento de la concentración de sustrato.

Por otra parte, aún no se ha clarificado si el CAG puede suministrar directamente el sustrato adsorbido a la biopelícula o si el sustrato primero es liberado del CAG hacia la solución, y entonces suministrado a la biopelícula. Si una parte de la superficie del CAG es cubierta con bacterias, el sustrato adsorbido puede ser utilizado no únicamente del medio líquido sino que también directamente de la fracción adsorbida. Por lo tanto, se presenta un gradiente de concentración del sustrato entre la solución, la biopelícula y el CAG. Este gradiente puede ser clasificado en 4 casos como se presenta en la figura 2.5. En el caso A, ocurre el proceso de adsorción. En los B y C, ocurre la desorción y en el D, el CAG no tiene sustrato disponible para las bacterias y la cantidad de sustrato penetrado y la cantidad de sustrato descompuesto es el mismo. En los casos B y C, el gradiente de sustrato en la biopelícula incrementa hacia la superficie del CAG. En contraste, en A y D, el gradiente de sustrato en la biopelícula disminuye constantemente hacia la superficie del CAG. Por lo tanto, la actividad específica en el caso B y C se espera que sea visiblemente más alta que en el caso A y D. El sustrato adsorbido es gradualmente descompuesto por la biopelícula por causa de la desorción del sustrato (Hanaki, y col., 1997).

Blanken (1982) reporta que cuando se adiciona carbón activado a los sistemas de lodos activados se incrementa la actividad biológica. Esta afirmación se basa en la observación del aumento del consumo de oxígeno e incremento de la biomasa, en comparación con un sistema similar en el que se utilizó arena como medio de filtración en experimentos en planta piloto.

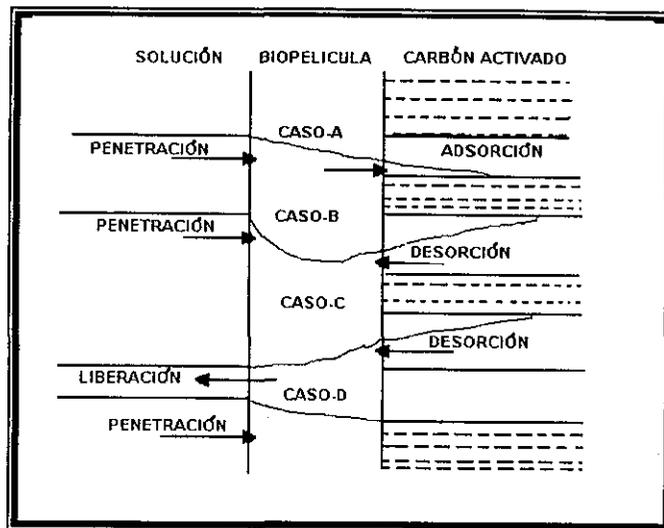


Figura 2.5. Gradientes de concentración en la superficie de CAG colonizado biológicamente

En otro estudio, Chao (1986) concluyó que el CA estimula la oxidación microbiológica de cianidas y tiocianidas. La razón para el mejoramiento de la actividad biológica en el carbón se explicó por el incremento de la concentración de carbón orgánico en la superficie del carbón activado, lo que conlleva a un incremento del tiempo de contacto entre la biomasa, el carbón orgánico adsorbido y por el incremento de la concentración de oxígeno en la superficie del carbón activado. Se considera que el carbón activado permite que se mantenga la actividad de las bacterias suspendidas debido a que retiran de la solución por adsorción los compuestos tóxicos.

2.4.2 Mecanismo de adsorción - biodegradación sobre carbón activado

Aunque los sistemas de carbón activado asistidos biológicamente (SCAAB) han sido empleados a nivel industrial desde hace varios años, el papel exacto del carbón activado en el proceso no se establece todavía.

Algunos autores proponen que su función es incrementar la superficie sólido-líquido, en la cual los microorganismos, enzimas y material orgánico son adsorbidos proporcionando un ambiente enriquecido para el metabolismo microbiano, que el carbón actúa como amortiguador, otros indican que ocasiona un efecto sinérgico aumentando la actividad biológica de los microorganismos logrando con esto una "biorregeneración" del carbón.

El término "biorregeneración" se aplica para describir el proceso de *regeneración in situ* de los sitios de adsorción por la biodegradación de materia orgánica previamente adsorbida (Perrotti y Rodman, 1974). Cuantificar la extensión de la biorregeneración es incierta debido a que es difícil de medir experimentalmente, dado que la biodegradación, la biorregeneración y la adsorción ocurren simultáneamente (Hutchinson y Robinson, 1991; Li y DiGiano, 1997).

Muchos de los trabajos relacionados de los SCAAB se concentran en establecer el mecanismo de su biorregeneración. Las teorías establecidas se mencionan a continuación.

La primera teoría sobre el mecanismo de biorregeneración fue propuesta por Petrotti y Rodman (1974). Estos autores proponen que aunque el tamaño de las bacterias es más grande que los microporos del carbón para poder colonizarlos, las enzimas producidas por las bacterias pueden difundir fácilmente dentro de los microporos y reaccionar con el sustrato adsorbido. La débil adsorción de los productos de reacción ocasiona su desorción hacia la biopelícula, donde éstos pueden ser biodegradados.

Weber y Yinga (1977) postulan que las velocidades de las reacciones biológicas son más altas en el carbón activado debido a un enriquecimiento de los compuestos orgánicos por la adsorción del carbón. Con base en esto, sostienen que el proceso CAAB es básicamente una combinación de la biodegradación y adsorción sobre el carbón. Los compuestos orgánicos menos biodegradables pueden primero ser adsorbidos sobre el carbón y entonces ser degradados lentamente por los microorganismos.

Speitel y col. (1989) postulan que la biorregeneración se presenta a causa de un gradiente de concentración. Como consecuencia de esto, hay una disminución de la concentración alrededor de la superficie del carbón a causa de la actividad biológica, ocasionando una desorción de la materia orgánica adsorbida. En esta teoría, la materia orgánica que eventualmente difunde de los poros del carbón es degradada por las bacterias, dándose la regeneración del CAAB.

Voice y col. (1992) establecen que al inicio del proceso el sustrato es removido principalmente por la adsorción, después que la biopelícula se desarrolla, el sistema se estabiliza y el proceso es dominado por la biodegradación. Bajo estas condiciones el sistema mantiene su capacidad de adsorción debido a que se presenta el fenómeno de biorregeneración. Cuando el sistema es sometido a condiciones de alta carga orgánica, la adsorción se pone de manifiesto estabilizando el proceso, posteriormente el material es desorbido y biodegradado.

Jonge y col. (1996) reportan una coincidencia entre la parte biodisponible de los compuestos adsorbidos con la parte desorbible, donde la parte biorregenerable no excede la parte desorbible. Aparentemente, las bacterias son incapaces de reaccionar con los compuestos no adsorbibles o influenciar la desorción de éstos. Esto indica que su desorción ocurre antes de la biodegradación, así que la biorregeneración es controlada por la desorción de los compuestos adsorbidos en el carbón. Estos autores proponen un mecanismo de biorregeneración donde la desorción precede a la biodegradación debido a que los microorganismos reducen

la concentración de compuestos disueltos, generando un gradiente de concentración, provocando la desorción y la subsecuente biodegradación.

Otros autores (Xiaojian y col. 1991; Zhao y col. 1999) sugieren que la hipótesis de la biorregeneración por reacciones de las exoenzimas es incorrecta, por considerar que las exoenzimas involucradas en las rutas de biodegradación del fenol y los hidrocarburos aromáticos tienen diámetros moleculares de 3-4 nm, lo cual hace difícil su difusión dentro de los microporos del CA. Xiaojian y col. (1991) proponen que la presencia del carbón incrementa la superficie líquido-sólido en la cual las células microbianas, enzimas, material orgánico y oxígeno son adsorbidos, proporcionando un ambiente enriquecido para el metabolismo microbiano. Así, las enzimas microbianas excretadas en los poros del carbón producen una biodegradación extracelular de los compuestos orgánicos adsorbidos. Zhao y col. (1999) indican que el proceso CAAB es una simple combinación de la biodegradación y la adsorción.

2.5 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS SCAAB

Las curvas de operación de los SCAAB se caracterizan por una eliminación relativamente constante de materia orgánica durante largos periodos. En la figura 2.6. se han representado esquemáticamente las curvas de operación de dos sistemas de carbón activado, uno funcionando únicamente como material adsorbente (línea punteada) y el segundo combinando la adsorción y la biodegradación (línea continua). El eje de las abscisas corresponde al tiempo de operación de los sistemas y el de las ordenadas representa la relación entre la concentración de la materia orgánica a la salida (C) y a la entrada de los sistemas (C_0). De esta figura se observa que cuando el sistema elimina materia orgánica únicamente por adsorción, en el carbón activado se acumula progresivamente la materia orgánica hasta la saturación completa del carbón ($C/C_0=1$). En cambio, en un SCAAB, en función del tiempo de operación, las interacciones entre la adsorción y la biodegradación para la eliminación de la materia orgánica cambiarán progresivamente. En el primer intervalo de operación, el mecanismo dominante será la adsorción. Posteriormente, conforme la actividad biológica se desarrolle en la superficie del carbón activado, la biodegradación contribuirá significativamente en la eliminación de la materia orgánica biodegradable. Para periodos prolongados de funcionamiento, el mecanismo dominante de eliminación de compuestos disueltos será la biodegradación, de manera que se establece un funcionamiento pseudo-estacionario en estos sistemas.

El desarrollo de los SCAAB comenzó desde los años 70's para el tratamiento de aguas. Diversas publicaciones exponen hipótesis acerca de este fenómeno, lo cierto es que no todas son correctas, tal cual lo expusieron Xiaojian y col. (1991).

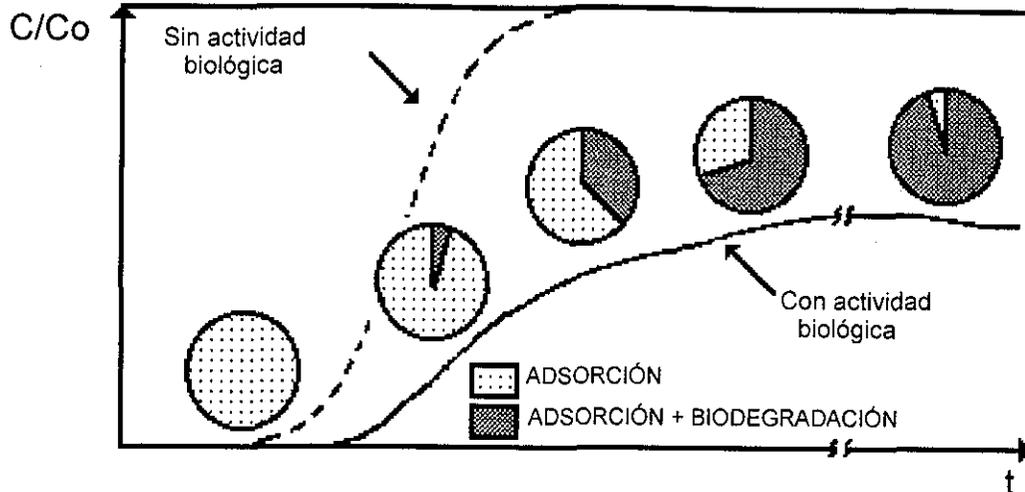


Figura 2.6. Representación de las curvas de operación de sistemas de carbón activado funcionando en condiciones abióticas y bióticas (Durán-Moreno, 1997)

2.5.1 Sistemas de adsorción - biodegradación

Los sistemas en donde se integran los procesos de biodegradación y adsorción sobre carbón activado, pueden ser tanto aerobios como anaerobios. Éstos son diseñados ya sea en reactores de lodos activados adicionados con carbón activado o en reactores de lecho fluidizado usando carbón activado como soporte biológico.

2.5.1.1 Reactor de lodos activados con carbón activado (PACT)

El sistema de lodos activados-carbón activado (LA-CAP), es una versión del sistema de lodos activados de flujo continuo y biomasa suspendida (Seo y col., 1997). En este sistema el agua entra al tanque de aireación y es mezclada con el carbón activado en polvo. La adición de carbón proporciona un mecanismo de remoción de compuestos recalcitrantes. El efluente pasa a un sedimentador donde los sólidos del licor mezclado son sedimentados y separados. Una parte de la mezcla biomasa-carbón es recirculada al sistema para mantener la concentración de biomasa deseada. Debido a que el carbón es desechado con la biomasa, se adiciona carbón nuevo para mantener la concentración de carbón deseada. En la figura 2.7 se muestra el diagrama de un sistema LA-PAC.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

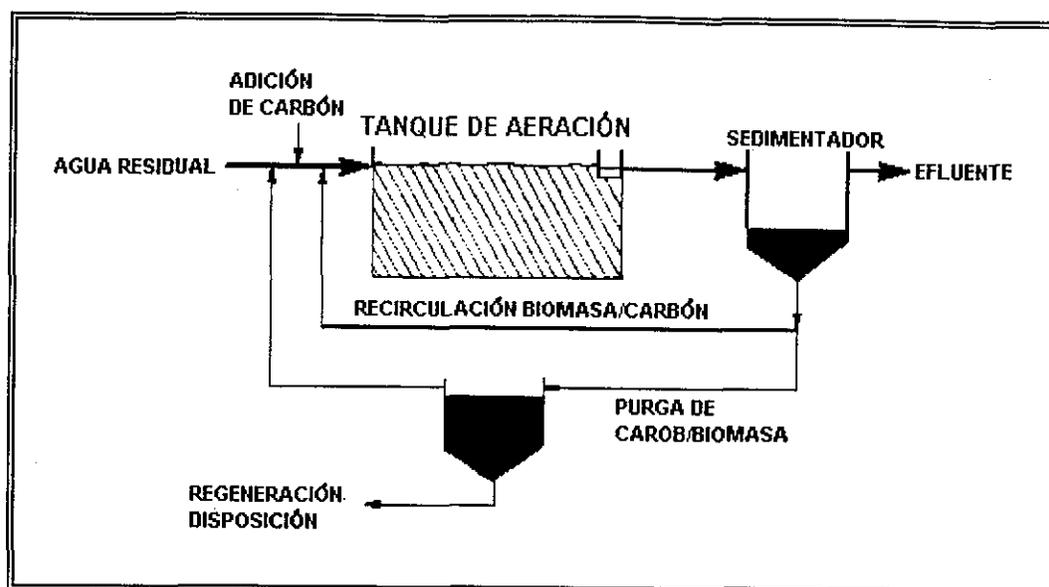


Figura 2.7. Sistema de lodos activados - carbón activado (Seo y col., 1997)

El sistema LA-PAC permite amortiguar la presencia de compuestos tóxicos que pueden afectar la actividad de los microorganismos. Un ejemplo de lo anterior es el trabajo de Jonge y col. (1996) quienes encontraron que el PAC actúa como amortiguador cuando se presentan concentraciones altas de o-cresol en un sistema de lodos activados. Este compuesto es temporalmente adsorbido y, subsecuentemente, es desorbido y biodegradado por los microorganismos adsorbidos en la superficie del carbón. Este proceso de biorregeneración conlleva a un aumento en la remoción de concentraciones altas de cresol, estabilizando el sistema lodos activados - carbón activado comparado con un sistema lodos activados convencional.

Costa y Márquez (1998) proponen que en la eliminación de compuestos orgánicos biodegradables, el proceso de LA-PAC es un mecanismo de remoción básicamente biológico. Sin embargo, la remoción de compuestos existentes a la biodegradación se da por el proceso de adsorción debido a que se presenta un gradiente de concentración.

2.5.1.2 Reactores en columna de lecho fijo o fluidizado

El uso del carbón activado granular en lechos fijos o fluidizados es muy eficiente en la remoción de compuestos orgánicos. Las columnas, que son a veces tan pequeñas como de 30 cm de diámetro y de 2.5 m de alto, eliminan la necesidad de tanques de contacto, filtros prensa y tratamientos múltiples con carbón en polvo. Estos sistemas diseñados adecuadamente ofrecen las siguientes ventajas: utilización más eficiente del carbón activado, esto es, se adsorben más impurezas por kilogramo de carbón, menos equipo, lo cual implica menor espacio en la planta.

El proceso consiste en pasar el agua residual en flujo ascendente a través del lecho de carbón granular, a una velocidad suficiente para expandir el lecho, formando un soporte fluidizado. Las partículas del medio proporcionan una área superficial vasta para el crecimiento biológico, siendo el crecimiento de cinco a 10 veces más grande

que el de un sistema convencional. En este sistema no es necesario el proceso de sedimentación, sólo cuando es necesario se purga el exceso de biomasa. En la Figura 2.8 se muestra un diagrama del proceso, el cual está formado por un sistema de distribución y control del influente.

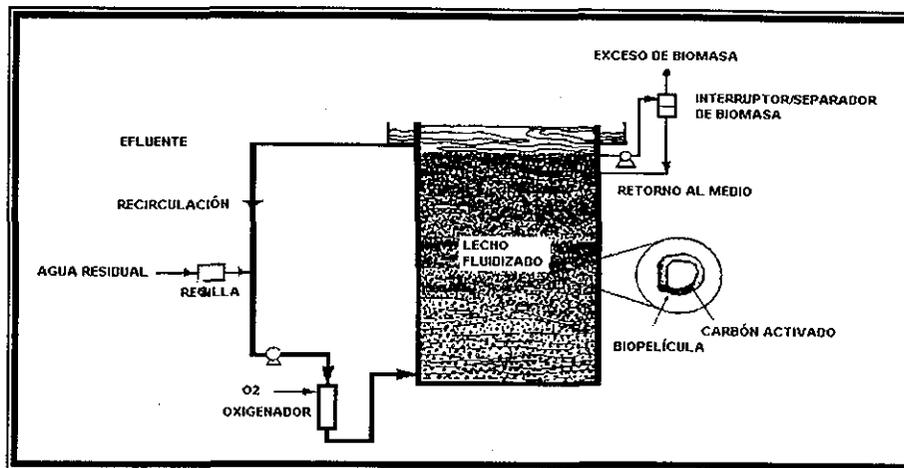


Figura 2.8. Reactor de lecho fluidizado

En la Tabla 2.5 se presenta una comparación de los sistemas antes mencionados donde se combina la adsorción y la biodegradación sobre carbón activado.

Tabla 2.5. Comparación de sistemas de adsorción - biodegradación

RESULTADOS/FACTOR	SISTEMA PACT	SISTEMA LECHO FLUIDIZADO
Eficiencia en la remoción de contaminantes	La adición de carbón mejora la acumulación de biomasa teniéndose largos periodos de retención de sólidos	Largos tiempos de retención de sólidos, a bajos TRH debido a la concentración alta de biomasa
Modificación del sistema debido a la pérdida de biomasa (cambian las características de sedimentación)	Carbón aumenta la separación y retención de sólidos	La naturaleza de biopelícula fija disminuye la necesidad de realizar un control constante del proceso
Tratamiento de compuestos de degradación lenta o refractarios	El uso de carbón y operación a largos tiempos de retención de sólidos proporciona la oportunidad para el tratamiento y disminución de contratiempos	Largos periodos de retención de sólidos y el uso de carbón proporcionan el tiempo para el tratamiento y la disminución de contratiempos
Volatilización de compuestos orgánicos	El carbón disminuye la volatilización de los compuestos adsorbidos	
Disposición de residuos	La operación a largos periodos de retención de sólidos permite disminuir el exceso de generación de biomasa	Largos periodos de retención de sólidos disminuye el exceso de producción de biomasa.

2.5.2 Ventajas de los SCAAB

La combinación de adsorción y biodegradación en un sólo sistema puede producir dos efectos sinérgicos. El primero, la biomasa se desarrolla más rápidamente en la superficie del carbón activado que en un sistema de biomasa suspendida. Segundo,

a niveles de carga orgánica baja, se observan porcentajes de remoción altos. Esto es debido a que la adsorción de la superficie del carbón activado sirve para concentrar sustancias incluyendo sustratos, nutrimentos y oxígeno. Esta concentración promueve una colonización más rápida y permite que la degradación ocurra aún cuando la concentración de sustrato en la fase líquida sea baja para soportar el crecimiento microbiano (Voice, 1992; Jonge, y col., 1996). Además en estos sistemas es posible remover compuestos orgánicos tóxicos (Boyden y col., 1994; Takeuchi, y col., 1997).

La capacidad de biorregeneración incrementa el periodo de servicio de CAAB en comparación con el CAG. Proporciona estabilidad y confianza en la operación de los procesos de CAAB, actúa como un amortiguador, cuando la concentración del influente excede la capacidad metabólica de las bacterias (Sundstram y col., 1999).

La capacidad de adsorción de carbón sirve para mantener la calidad del efluente mientras la capacidad de biodegradación del sistema queda establecida (Voice, y col., 1992). Los beneficios de la biorregeneración conducen a la renovación del potencial de adsorción disminuyendo las dosis de carbón requerido (Orshansky y Narkis, 1997).

La regeneración térmica del carbón activado incrementa los costos de tratamiento, en cambio la biorregeneración in situ extiende el tiempo de uso potencial de carbón activado y disminuye así los costos del sistema de operación (Servais, y col., 1991).

2.5.3 Inconvenientes de los SCAAB

Los estudios llevados a cabo por diversos investigadores reportan ciertas desventajas en las columnas del CAAB en comparación con los sistemas convencionales de CAG (es por ello que éstos son aún objeto de estudio para los tratamientos de aguas residuales a nivel industrial).

En los lechos de carbón activado, una de las desventajas físicas que pueden presentar es el incremento de la caída de presión debido al sobrecrecimiento microbiano (Charackilis, 1981). Este problema puede ser eliminado ya sea incrementando la frecuencia de retrolavado o aumentando el aire de venteo para remover la biomasa excesiva.

Entre los inconvenientes que se han detectado en la operación de los SCAAB se destacan la posibilidad de la inmovilización de microorganismos patógenos, la de la liberación de endotoxinas bacterianas y la posibilidad de la interferencia de la adsorción debido a la biomasa fija.

Otra desventaja del sistema CAAB es que protege a las bacterias de los efectos de compuestos tóxicos, lo cual es una desventaja, ya que en caso de haber fugas de carbón que contengan bacterias patógenas éstas no serán eliminadas durante el proceso de desinfección.

Varios reportes señalan que el CAAB presenta una gran ventaja para remover cierto tipo de materiales como son fenoles, ácidos orgánicos y compuestos de bajo peso molecular. Sin embargo, las especies como pigmentos son relativamente difíciles de

biodegradar ya que poseen un elevado peso molecular y la biomasa puede inhibir su adsorción.

Otros investigadores reportaron que la capacidad de adsorción fue impedida por la actividad biológica en el CAG de tal forma que esto pudo haber sido por el retardo de la transferencia de la masa de oxígeno a través de la biopelícula. Si la película llega a ser muy gruesa, la especie adsorbida encuentra cierta dificultad en la difusión a través de la biopelícula con la consiguiente reducción de la velocidad debido a la presencia de una biopelícula de adsorción. Todas estas razones indican que el tiempo de vida del CAG fue reducido por algunos compuestos aunque paralelo a esto, la descomposición de carbono orgánico total (COT) se incrementa (Walker y Weatherley, 1997).

2.5.4 Aplicaciones de los SCAAB

El carbón activado granular es un medio efectivo en los procesos de producción de agua potable para remover contaminantes orgánicos presentes en concentraciones a nivel de trazas. Los principales compuestos que se eliminan son las sustancias que causan sabores y olores y los compuestos orgánicos sintéticos (COS) que pueden ocasionar problemas a la salud. Estos compuestos pueden servir como sustratos para el desarrollo microbiológico en las redes de agua potable (Scholz y Martin, 1997). Los SCAAB pueden suprimir este problema eliminando al máximo la presencia de sustratos orgánicos en el agua.

En el caso del tratamiento de aguas residuales, los SCAAB han sido usados tanto en procesos aerobios como anaerobios. Hanaki (1997) lo aplicó para eliminar fenol de una solución sintética en un reactor anaerobio de lecho fluidizado. Observó que aún después de variar la concentración de fenol 400 a 4000 mg/L durante 4 días, no fue afectada la calidad del efluente y la producción de metano se mantuvo estable. Hanaki concluyó que el CAG actuó como un amortiguador de las variaciones de carga de fenol.

Recientemente, los procesos SCAAB fueron aplicados en los procesos de desnitrificación, en donde se observó que el incremento de la concentración de sustancias orgánicas en la superficie del carbón activado aumenta la actividad microbiológica en el proceso de desnitrificación (Sison y col., 1996). En efecto, la actividad de desnitrificación se mejora debido a la alta relación C/N en el ambiente en la proximidad de la superficie del carbón activado (Hanaki y col., 1997). La capacidad de almacenamiento del carbono orgánico en el carbón activado hace de la operación del proceso de desnitrificación más flexible.

2.5.5 Observaciones al microscopio electrónico de barrido

Una técnica comúnmente empleada para el estudio de los SCAAB es la observación de muestras de carbón activado en microscopios electrónicos de barrido. Varios fueron los autores que en los años setenta y ochenta reportaron estudios de este tipo (Gaid y col., 1979, LaFrance y col., 1982, Richards y Turner, 1986, Speitel y col. 1989; citados por Durán-Moreno y col. 1996) En dichos trabajos se mostraron imágenes muy similares entre ellas que mostraban la colonización microbiológica intensa de la superficie del carbón activado. En algunas de las figuras encontradas

en la literatura se aprecian directamente las bacterias fijas a la superficie del carbón activado así como algunos residuos de material orgánico. Gaid (1982) demostró que dichos residuos eran material extracelular excretado por los microorganismos y que se trataba principalmente de polisacáridos a los cuales dio el nombre de *glicocalix*.

Durán-Moreno y col. (1996) con base en observaciones en un microscopio electrónico de barrido de muestras de carbón activado preparadas y observadas con técnicas criogénicas (uso de nitrógeno líquido a -170°C), demostraron que los ambientes mostrados en la fotos de carbones activados colonizados reportadas hasta ese entonces en la literatura, no tenían en cuenta las alteraciones que sufrían las muestras durante su preparación para ser observadas en los microscopios electrónicos. En efecto, tradicionalmente se había empleado la técnica de preparación de muestras de Karnovsky (1966), durante la cual la muestra es sometida a deshidrataciones sucesivas con alcohol, lo cual alteraba significativamente la forma en la que se observaba posteriormente la presencia de una actividad biológica. El glicocalix aparecía desecho y del mismo sólo se apreciaban algunos vestigios. Además de que las bacterias se apreciaban muy dispersas en la superficie del carbón activado. Con las técnicas criogénicas de preparación y de observación de las muestras, aún en muestras de carbón que habían sido colectadas de filtros reales de una planta potabilizadora con escasamente dos semanas de funcionamiento, se observó una distribución homogénea de los microorganismos y del glicocalix, permitiendo suponer que en realidad se desarrolla una biopelícula uniforme en la superficie del carbón activado.

A continuación se presentan las fotos muestras de carbón activado colectadas de los filtros de una planta potabilizadora de agua y que para su observación se utilizaron dos técnicas diferentes. Las fotos fueron reproducidas del trabajo de Duran y col. 1996. En las figuras 2.9 y 2.10 se presentan vistas de un carbón activado preparados y observados con la técnica clásica propuesta por Karnovsky (1966). En dichas figuras se aprecian claramente las bacterias fijas en la superficie del carbón activado y localizadas principalmente en las cavidades más grandes de este material, asimismo se observan algunos residuos del glicocalix. En las figuras 2.11 y 2.12 se presentan muestras de carbón activado preparadas y observadas mediante técnicas criogénicas, propuesta por Duran y col. 1996. En estas fotos se aprecia un panorama completamente diferente al mostrado en las figuras 2.9 y 2.10; con las técnicas criogénicas se capta en un instante un panorama más cercano a la realidad de lo que es un carbón activado colonizado biológicamente. Se aprecia una distribución más homogénea de los microorganismos y una mayor uniformidad del glicocalix, el todo constituyendo una biopelícula que rodea completamente la superficie de los granos de carbón activado.

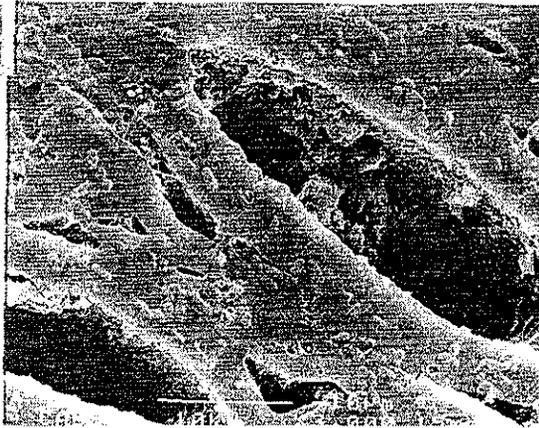


Figura 2.9. Carbón activado secado al aire

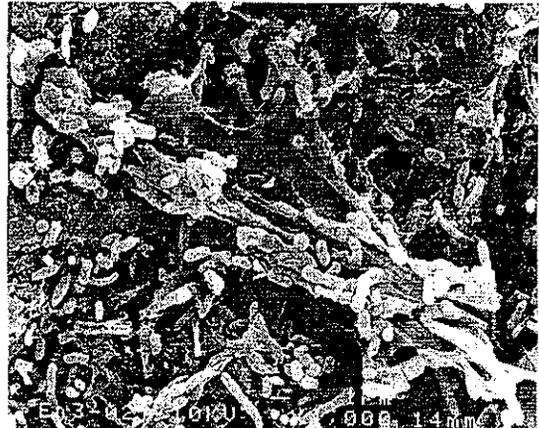


Figura 2.10. Carbón activado secado con la técnica de punto crítico del CO₂

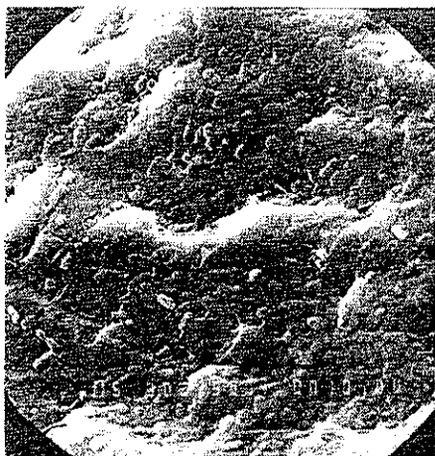


Figura 2.11. Carbón activado preparado con una técnica criogénica



Figura 2.12. Carbón activado preparado con una técnica criogénica (detalle)

Nota: Fotos reproducidas del trabajo de Durán-Moreno y col. (1996)

2.5.5.1 Caracterización de la biomasa presente en los SCAAB

El término biomasa es utilizado para designar al conjunto de microorganismos y material extracelular que ellos producen. El último constituye una matriz de polisacáridos, que será responsable de las ventajas de las bacterias fijas en comparación de las bacterias libres. Esta matriz puede actuar como

- Sistema de retención de los nutrimentos en solución
- Medio de transporte entre las células
- Soporte para mantener cercanas las bacterias y sus enzimas extracelulares (Freemann y Lock, 1995)

La caracterización de la biomasa fija sobre el carbón activado es muy importante para evaluar su influencia sobre su desarrollo en unidades de CAG.

La caracterización de una biomasa consiste en determinar el tipo y cantidad de microorganismos presentes, cuantificar sus constituyentes, evaluar su actividad de biodegradación y estudiar su medio de fijación y distribución sobre los soportes. La Figura 2.13 reproduce un esquema sencillo propuesto para caracterizar la biomasa (Lazarova y col., 1992).

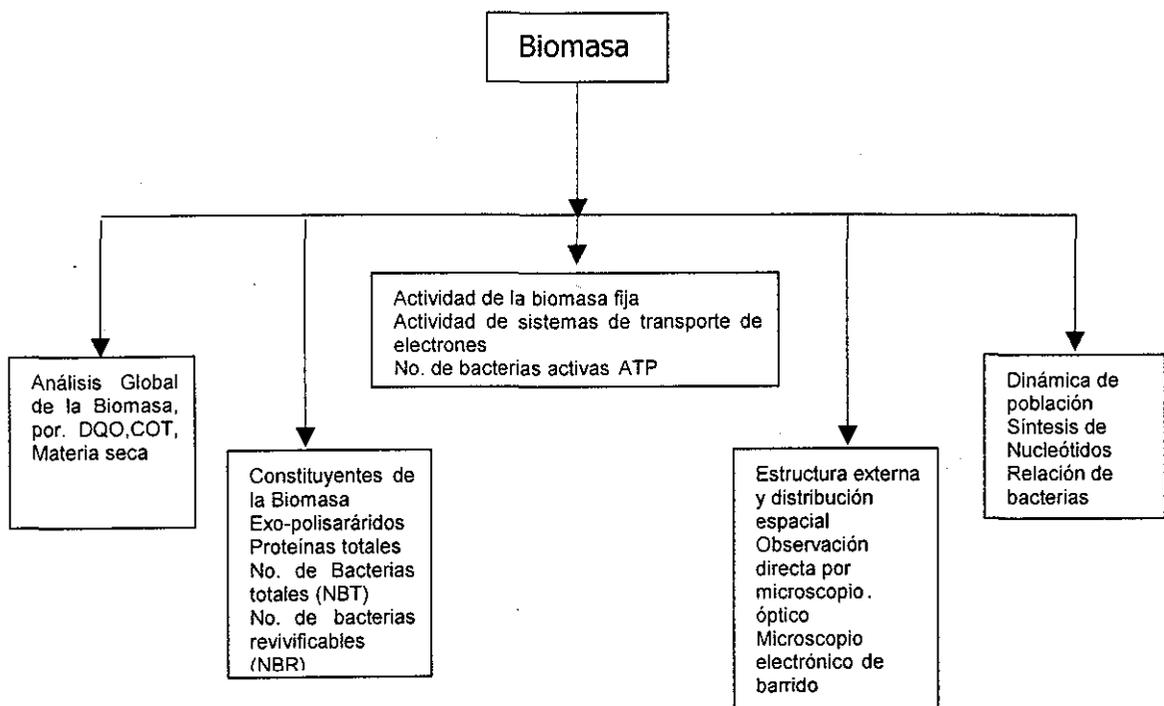


Figura 2.13. Caracterización de la biomasa fija (adaptado a partir de Lazarova y col., 1992)

La cuantificación total de la biomasa se puede efectuar por la dosificación de los parámetros globales o de uno de sus constituyentes. Por ejemplo, la biomasa activa es cuantificada por los indicadores de actividad bioquímica como la adenosina trifosfato (ATP). La tasa de ATP es relativamente constante en la célula pero varía en las bacterias entre 10^{-8} y 10^{-10} mg/célula (Andrews 1971 citado por, Bourbigot y col., 1981). En el caso de filtros de carbón activado, LeCloirec (1983) reportó valores de ATP de 250- 500 mg/g de carbón para un filtro de carbón activado utilizado para el tratamiento de aguas residuales de tipo doméstico. Mientras que Bourbigot y col. (1981) reportaron valores comprendidos entre 1 y 3 mg/g de carbón para un filtro de agua potable situado en la segunda etapa de filtración.

2.5.6 Características de la biopelícula

La biopelícula está formada por células microbianas, polisacáridos extracelulares (glicocalix), productos de la lisis e hidrólisis, materia orgánica adsorbida y por algunos componentes inorgánicos (Nielsen, y col., 1997; Buffiere y col. 1998). Su composición determina propiedades muy importantes como: fuerza, elasticidad,

capacidad para adherirse, capacidad de adsorción de sólidos de la solución, entre otras (Nielsen y col., 1997).

La geometría de la biopelícula presenta una estructura heterogénea, formada por una red de biomasa filamentosa a menudo en forma de panal, misma que ayuda al transporte de masa. La biopelícula no crece como algo continuo, sino como microcolonias separadas por poros o por canales. Estos poros parecen estar activamente mantenidos en una estructura abierta por los microorganismos.

En las biopelículas se desarrollan poblaciones mixtas de microorganismos, los que predominan son las bacterias heterótrofas. Así, una película profunda y bien desarrollada comprende capas aerobias, anóxicas y anaerobias. Dentro de la biopelícula, hay un cambio constante de la población en función de la profundidad de ésta. En la superficie los microorganismos con velocidades de crecimiento rápido predominan, mientras que los que crecen más lentamente pueden estar dentro de la película, alimentándose de sustratos de los de crecimiento lento. Las células viables disminuyen de 72 al 91% en las capas superiores hasta 31 a 39 % en las capas inferiores. Esencialmente todos los microorganismos aerobios metabólicamente activos se encuentran en los primeros 100 μm de la biopelícula.

El análisis por microscopía de barrido electrónico de carbón activado granular que presenta crecimiento microbiano, indica un espesor de la biopelícula de 10 a 100 μm . También, que la estructura de la biopelícula está conformada de filamentos de biomasa enrollados, que es muy porosa, y que presenta macroporos con un diámetro de 20-200 μm y microporos. La porosidad de la biopelícula cambia de 84-93% de poros en las capas superiores a 68-55 en las capas inferiores, y el diámetro de poro promedio en la biopelícula disminuye de aproximadamente 2.0 μm en las capas superiores hasta 0.3 μm en las capas inferiores. No fueron observadas diferencias significativas en la eficiencia del transporte para varios tamaños de macroporos, además que estos poros no se obstruyen durante un periodo de dos meses de cultivo (Okabe y col., 1998, Scott y Karanjkar, 1998).

La biomasa de la biopelícula puede perderse por erosión de su superficie debido al cizallamiento ocasionado por el paso del líquido o por el desprendimiento de la biopelícula de la superficie de unión debido al constante recambio de ésta, no es homogénea, presenta una tendencia a cambiar sus propiedades como porosidad, distribución de tamaño del poro, densidad y las poblaciones microbianas varían en forma muy estrecha con la profundidad y edad de la biopelícula. Esto afecta la transferencia de masa y el proceso de desprendimiento. Por lo tanto, la descripción de la estructura de la biopelícula es vital para describir como los materiales son transportados dentro de las biopelículas (Bishop, 1997).

Los resultados de diversas investigaciones indican claramente que la estructura física de la biopelícula pudiera ser de mucha ayuda en el puente entre los modelos matemáticos existentes y el transporte de masa actual, incluyendo las partículas (Okabe y col., 1998). La velocidad y extensión del transporte de sustratos solubles, productos metabólicos y material particulado hacia la biopelícula dependen de la morfología de su superficie y de su estructura interna (densidad, porosidad y otros). Por lo tanto, un entendimiento cuantitativo de la estructura de la biopelícula es

esencial para predecir los fenómenos de transporte de masa y consecuentemente las velocidades de conversión microbianas y su funcionamiento.

2.5.6.1 Desarrollo de la biopelícula

Characklis y Marshal (1990) han descrito de manera general la formación de la biopelícula y postulan que su desarrollo se puede dividirse en cuatro fases: inducción o colonización, acumulación o crecimiento logarítmico, crecimiento desacelerado y estacionario.

a) Fase de inducción. Se asume que el desarrollo de la biopelícula comienza por la unión de las bacterias a la superficie del soporte. Comienza literalmente el crecimiento y aumentan las colonias unidas hasta que las colonias adyacentes crecen juntas y entonces continúa el crecimiento contiguo de la masa de glicocalix-microorganismos (Bishop, 1997).

b) Crecimiento logarítmico. Se caracteriza por tener tasas de división celular constantes. La película es delgada y comúnmente no cubre toda la superficie de contacto. Presenta características químicas y fisiológicas uniformes. En esta etapa se podrían adherir otras bacterias, que aprovechan la primera capa de la biopelícula como soporte. Es posible que las biopelículas se inicien como microcolonias y con el tiempo crezcan hasta juntarse, traslaparse y formar una biopelícula continua (Bishop, 1997).

c) Crecimiento desacelerado. La película continúa creciendo y cuando su espesor es mayor que la profundidad efectiva, comienza a disminuir la velocidad de crecimiento, manteniéndose un valor constante. La profundidad de la capa efectiva no varía con respecto al espesor de la biopelícula. El sustrato utilizado por los microorganismos se utiliza exclusivamente para mantenimiento celular, presentándose un equilibrio entre la tasa de suministro y el consumo de sustrato (Iwai y Kitao, 1994).

d) Fase estacionaria. Durante esta fase la tasa de crecimiento celular se detiene debido a la disminución en la concentración del sustrato disponible, a la alta densidad de población, a una presión parcial de oxígeno más baja y a la acumulación de productos metabólicos.

Las características de estructura, composición y espesor de la biopelícula evolucionan conforme se va desarrollando. Durante el periodo inicial de colonización, la biopelícula es delgada y lisa, está heterogéneamente distribuida, y es probablemente una biopelícula heterótrofa. Al inicio es blanca transparente y cambia de color gradualmente con el tiempo a café oscuro. La biopelícula madura parece lisa y muy rígida. Secciones horizontales de ésta indican que cambia de una estructura densa en el fondo, a una estructura holgada en la superficie (Okabe, y col., 1998). La biopelícula madura crece en forma heterogénea, con una estructura muy canalizada (Buffiere y col., 1998). Otras características importantes que varían son las siguientes:

Espesor.- El espesor de las biopelículas puede variar de algunos micrómetros a más de 1 mm. Durante los primeros días de operación la biopelícula crece constantemente, el desprendimiento de la biomasa prácticamente no ocurre. Su

espesor incrementa linealmente a un valor superior de 3 mm durante los primeros 25 días, y después la velocidad de incremento disminuye considerablemente.

Rugosidades. Al inicio de la formación de la biopelícula está presente gran número de rugosidades, bajando a un mínimo en el día 16 y subsecuentemente se incrementa conforme la maduración de la biopelícula procede.

Fuerza de adhesión. La fuerza de adhesión no está uniformemente distribuida en la biopelícula, pero tiene una tendencia fuerte a incrementar con su profundidad y con la progresión de su maduración (Ohashi y Harada, 1994).

Masa Seca. La masa seca de la biopelícula por área superficial incrementa considerablemente a través del tiempo. Una misma biopelícula, después de tres semanas, se vuelve más densa y algunos espacios intersticiales se van llenando. Sin embargo, siguen existiendo aberturas hasta el fondo de ésta. El incremento de la masa seca no está en proporción con el espesor y de aquí que la densidad seca de la biopelícula varíe con la progresión de ésta. Además, la masa seca no permanece constante a través de la biopelícula, y tiene una tendencia similar a la de la fuerza de adhesión. Una fuerte correlación fue observada entre la densidad seca y el contenido de polímeros extracelulares, lo que sugiere que la fuerza de adhesión fue significativamente afectada por la densidad seca.

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología experimental diseñada para realizar las pruebas de adsorción de benceno y naftaleno en carbón activado en condiciones abióticas y bióticas. El carbón activado se inoculó con cinco diferentes valores de concentración de biomasa. A partir de estos experimentos se obtuvo el coeficiente de transferencia de masa k_f y el coeficiente de difusión K_w .

La investigación se dividió en tres etapas: primero se estudiaron de manera independiente y en paralelo (1) la velocidad de adsorción de los compuestos sobre carbón activado y, (2) la biodegradación de los compuestos por el método convencional de consumo de sustrato y de producción de biomasa, (3) finalmente, se estudió el proceso de adsorción de los compuestos en carbón activado inoculado con diferentes concentraciones iniciales de biomasa. Esta metodología es similar a la propuesta por varios autores (LeCloirec, 1983; DeLaat, 1988; Voice y Col, 1992; Durán, 1997; Orshansky y Narkis, 1997; Zhao y Col., 1999).

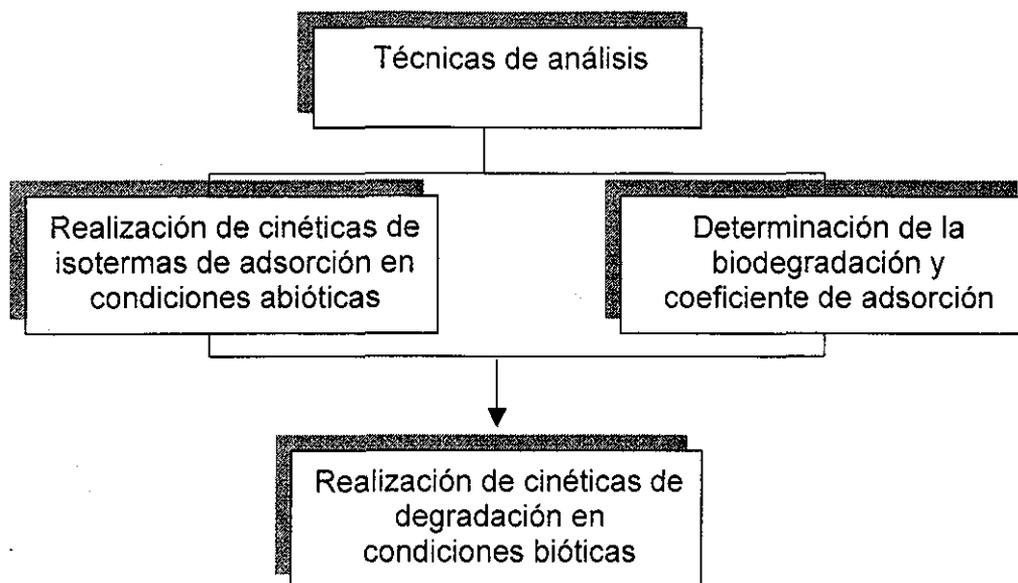


Figura 3.1. Diagrama general de la metodología propuesta

3.1 MATERIAL Y REACTIVOS

Compuestos orgánicos. El benceno y el naftaleno son compuestos orgánicos persistentes y sospechosos de ser cancerígenos, por su solubilidad presentan gran movilidad en los diversos sistemas ambientales. Son numerosos los trabajos de investigación tendientes a eliminarlos de los sistemas acuosos. En esta investigación, los estudios se realizaron con soluciones acuosas preparadas con agua destilada adicionando el benceno a una concentración de 100 ppm y el naftaleno a 15 ppm en razón de su baja solubilidad (30 mg/L). Los reactivos fueron suministrados por J.L. Baker con una pureza del 99 %.

Carbón Activado. En este trabajo todos los ensayos se realizaron con el carbón activado de origen vegetal (cáscara de coco) Picactif NC60 fabricado por la compañía francesa PICA. Este tipo de carbón activado ya ha sido utilizado en trabajos anteriores relacionados con el estudio del proceso combinado de adsorción y de biodegradación (LeCloirec, 1983; Durán, 1997). Las características de este carbón activado se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características del carbón activado empleado en este estudio

CARACTERÍSTICAS	PICACTIF NC60
Materia prima	Cáscara de coco
Aspecto	Granular
Granulometría	1.2 – 1.5 mm
Repartición porosa	macro 15 % meso 78 % micro 7 %
Área específica	1200 m ² /g
Densidad específica	0.520 g/cm ³

3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.2.1 Cuantificación de compuestos en solución

La cuantificación de los solutos en solución se realizó por la técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC, por sus siglas en inglés). Se utilizó un equipo cromatográfico marca Perkin-Elmer, compuesto por un detector UV/Vis modelo 9065, una bomba binaria e isocrática modelo 9012 y un inyector manual. Los disolventes empleados fueron metanol grado HPLC suministrado por EM SCIENCE y agua ultrapura.

Para las determinaciones en el equipo de HPLC, con base en los resultados de experimentos preliminares, se establecieron las siguientes condiciones de análisis:

- Fase móvil: 70:30 metanol/agua
- Fase estacionaria: Nucleosil C-18 de 5 µm, 15 cm X 0.46 cm d.i.
- Volumen de inyección: 20 µL
- Detección UV a 254 nm

Tabla 3.2. Condiciones para el análisis de solutos en solución

SOLUTO	COEFICIENTE DE EXTINCIÓN MOLAR (cm ⁻¹ M ⁻¹)	INTERVALO DE CONCENTRACIONES (mg/L)	LONGITUD DE ONDA DE ANÁLISIS (λ, nm)	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
Benceno	215	1-100	254	3.5
Naftaleno	13300	1-30	254	5.5

Antes de su análisis, todas las soluciones se filtraron a presión en membranas de nylon de 0.45 µm.

3.2.2 Técnicas de cuantificación de microorganismos

3.2.2.1 Microorganismos en solución

Para establecer la generación de biomasa se realizó la cuantificación de microorganismos evaluando el parámetro global de sólidos en suspensión volátiles (SSV). Esta técnica se describe en el anexo 1.

3.2.2.2 Extracción y cuantificación de biomasa fija en el carbón activado

La extracción de la biomasa adsorbida al carbón activado, se realizó agitando 2 g de muestra con 20 mL de solución isotónica durante 2 min en un baño sonicador, marca Bransonic modelo 1210. El extracto se analizó por las técnicas de cuenta directa en placa y el método microscópico de epifluorescencia, además, se realizó el análisis termogravimétrico sin hacer la desorción de los microorganismos del carbón.

Se estableció la correlación entre el análisis termogravimétrico, la técnica más precisa, y los otros dos métodos empleados. Las técnicas de análisis se describen en el anexo 1.

3.3 PROTOCOLOS EXPERIMENTALES

3.3.1 Adsorción sobre carbón activado

En los sistemas de adsorción es importante el conocimiento tanto de las condiciones al equilibrio (isotermas) como de la cinética de adsorción del sistema adsorbato-adsorbente a estudiar. Para conocer la velocidad de adsorción se realiza la representación gráfica de los resultados experimentales de la concentración del soluto en la fase sólida en función del tiempo. Para conocer la capacidad de adsorción al equilibrio se realizan experimentos con distintas dosis de carbón activado y se traza la concentración residual del soluto en la fase líquida contra la concentración correspondiente en la fase sólida adsorbente (Steffan, 1990).

Previo a los diferentes experimentos de adsorción y biodegradación, se procedió a cuantificar la eliminación de benceno y naftaleno por algún otro proceso diferente al de adsorción y/o biodegradación. En este ensayo se utilizaron dos matraces, uno con 1 L de solución de benceno a 100 ppm y el otro con 1L de solución de naftaleno a 15 ppm, sin inocular y sin carbón activado. Se mantuvieron con agitación magnética a 150 rpm y a temperatura de 25 °C. La concentración de las soluciones fue analizada diariamente.

3.3.1.1 Cinéticas de adsorción en condiciones abióticas

En las cinéticas de adsorción se determina el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente. Las cinéticas se realizaron para cada compuesto individual y para la mezcla benceno naftaleno. La concentración de las soluciones se indican en la tabla 3.3. La técnica experimental consiste en adicionar 500 mg de carbón activado lavado y seco a 1 L de solución, mantenida a temperatura de 25 °C y con agitación de 150 rpm.

El muestreo se realizó de la siguiente manera: en la primera hora se tomó una muestra cada 10 min, en las siguientes dos horas cada 30 min y posteriormente cada hora. Se considera que se ha alcanzado el equilibrio cuando la concentración de adsorbato residual en solución permanece constante. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales para las cinéticas de adsorción

SOLUTO (S)	CONCENTRACIÓN DE SOLUTOS (mg/L)
Benceno	100
Naftaleno	15
Benceno	100
Naftaleno	15

3.3.1.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción establecen la cantidad máxima de adsorbato susceptible de fijarse sobre un adsorbente a una temperatura determinada. Este dato permite calcular la dosis de carbón requerido para eliminar una cantidad de contaminante de algún influente. Las isotermas se construyen con un mínimo de 6 puntos, donde cada uno representa un ensayo con cantidad diferente de adsorbente (Razvigorova y col. 1998). En este estudio se utilizaron dosis de carbón activado comprendidas entre 5 y 800 mg/L. Las isotermas de adsorción se realizaron en frascos de 300 mL mantenidos a una temperatura constante de 25 °C en una incubadora orbital con agitación de 150 rpm. En la tabla 3.4. se especifican las condiciones experimentales de las isotermas de adsorción.

Tabla 3.4. Condiciones experimentales de las isotermas de adsorción

COMPUESTO	CANTIDAD DE CARBÓN (mg/L)	CONCENTRACIÓN DE SOLUTO (mg/L)	VOLUMEN DE SOLUCIÓN (mL)
Benceno	50-800	100	850
Naftaleno	5-45	15	250

El seguimiento de la adsorción de los compuestos se realizó por medio de un balance de materia determinando la concentración inicial y al equilibrio del adsorbato en la fase líquida. La modelación del equilibrio de adsorción se representa con las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich.

3.3.2 Biodegradación

Para establecer la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos se realizaron las cinéticas de biodegradación en reactores por lote de 1 L con el propósito de obtener los coeficientes cinéticos de biodegradación (μ_{max} , Y, K_s). Dependiendo de estos

valores se podrá establecer la magnitud de biodegradación, velocidad de crecimiento y producción de biomasa para cada sustrato (Chudoba y col., 1992; Tabak y col., 1992).

Solución nutritiva. Para el cultivo de los microorganismos se empleó la solución nutritiva reportada por Ridgway y col. (1990) con modificaciones. Estos autores utilizaron este medio para aislar bacterias de aguas subterráneas contaminadas con gasolina. Su composición se describe en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Medio nutritivo utilizado para el cultivo de microorganismos
(Ridgway y col, 1990)

COMPUESTOS	CANTIDAD
KH_2PO_4	1.36g
K_2HPO_4	1.42g
KNO_3	0.5g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.38g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.05g
CaCl_2	0.01g
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.53 mg
H_2O desionizada	1L

3.3.2.1 Cultivo de consorcio microbiano

Se utilizó un consorcio microbiano proporcionado por el coordinador del departamento de biotecnología del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Este consorcio de tipo aerobio heterótrofo proviene de la purga de un reactor de lecho fluidizado de flujo ascendente, alimentado con gasolina, queroseno, diesel y aceites gastados. El consorcio microbiano se cultivó en un fermentador de 5 L de capacidad. Se adicionó como fuente de carbono una mezcla de benceno-naftaleno. El pH del medio se mantuvo constante a un valor de 7 por la adición de una solución tampón de fosfatos. La temperatura del medio se fijó a 28 °C (temperatura adecuada para el cultivo de microorganismos heterótrofos). El oxígeno disuelto en el medio se mantuvo a un valor superior de 2 mg/L por medio de un compresor portátil. La mezcla en el fermentador se homogeneizó con un agitador de propela que gira a 150 rpm.

3.3.2.2 Determinación de parámetros cinéticos de biodegradación

En la literatura es común encontrar para un mismo compuesto valores muy distintos de las constantes cinéticas de biodegradación entre un autor y otro. Estas diferencias se atribuyen a los diferentes métodos y condiciones experimentales utilizadas en cada trabajo. Por lo anterior, es conveniente determinar experimentalmente las constantes cinéticas de biodegradación de cada cultivo microbiano y en particular para cada sustrato a utilizar.

Son numerosos los trabajos donde se utilizan la técnica de consumo de sustrato y la producción de biomasa para la determinación de las constantes cinéticas de

biodegradación (Chudoba y col., 1992; Corseuil y Weber, 1992). En este estudio se empleo la técnica propuesta por Durán, (1997).

Se hicieron las cinéticas de biodegradación individuales para cada compuesto y para la mezcla de ellos. Estas cinéticas se realizaron en matraces de 1L. En los reactores se adiciono 1 L de la solución nutritiva propuesta por Ridgway y col (1990). Los reactores se inocularon con biomasa adaptada al consumo de hidrocarburos para obtener una concentración inicial de 30 mg SSV/L, tal como lo sugieren Bielefeldt y Stensel (1999). Para el para su análisis de hidrocarburos por HPLC y para la cuantificación de microorganismos se tomaron a diferentes tiempos (cada 12 ó 40 horas) 25 mL de muestra para su análisis de hidrocarburos por HPLC y para la cuantificación de microorganismos.

El inóculo se adicionó después de haber sido centrifugado y lavado con una solución amortiguadora de fosfatos, ajustando su concentración espectrofométricamente. Dependiendo del ensayo de que se trató, se adicionó como única fuente de carbono alguno de los hidrocarburos. La concentración inicial se fijó a 100 ppm para el benceno y 15 ppm para el naftaleno.

En cada ensayo se determinó el tiempo necesario para que se llevara a cabo la bioxidación de substratos o la eliminación completa del sustrato. Este tiempo corresponde al valor asintótico del consumo de sustrato. Los resultados de consumo de sustrato e incremento de biomasa se usaron para el cálculo de los parámetros cinéticos, como lo indica Moser, (1988).

3.3.2.3 Aislamiento e identificación de microorganismos

El aislamiento de los microorganismos se realizó según la técnica descrita en la figura 3.2., que ha sido utilizada por Hernández y col., (2001) para la identificación de microorganismos degradadores de hidrocarburos. La metodología consiste en inocular la cepa en medios de cultivo enriquecidos como agar Mc Conkey (Mc), agar de GSC y caldo de tioglicolato. El último medio es empleado para el cultivo de microorganismos anaerobios o facultativos. Las colonias individuales fueron resembradas en agar Mc Conkec hasta lograr su separación. Para las pruebas de identificación se realizó una tinción de Gram para establecer la morfología y pureza de las cepas y pruebas bioquímicas (API) para determinar el género de los microorganismos biodegradadores.

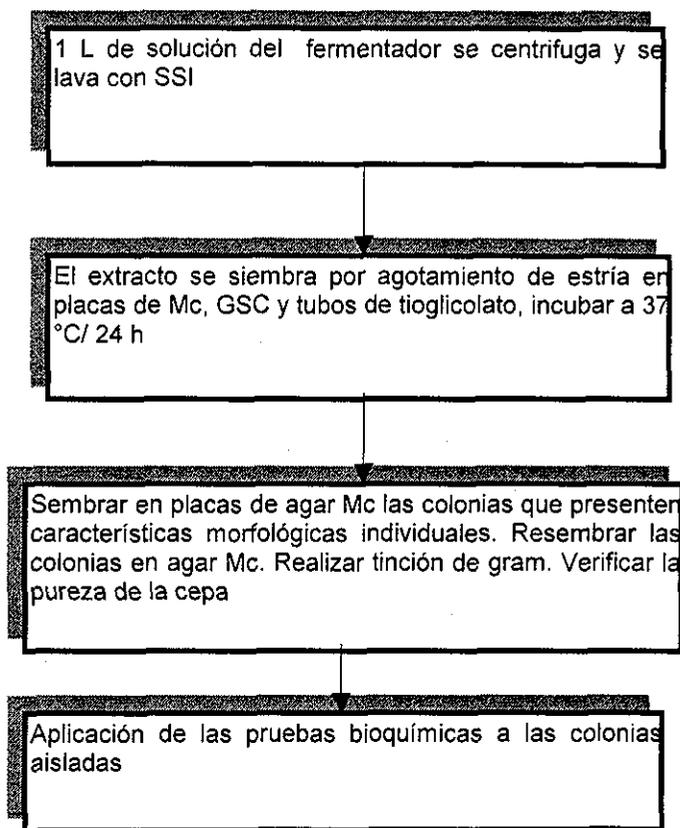


Figura 3.2.. Diagrama de aislamiento de microorganismos

3.3.3 Adsorción en condiciones bióticas

Después de haber analizado separadamente los procesos de eliminación de hidrocarburos por adsorción y por biodegradación, los resultados obtenidos de estas dos primeras partes se utilizaron para estudiar su combinación empleando muestras de carbón activado que presentan una actividad biológica. La variable de estudio fue la concentración de la biomasa fija sobre el carbón activado.

Se evaluó la eficiencia de eliminación de los sustratos por muestras de carbón activado con diferentes concentraciones iniciales de biomasa fija. Con estos experimentos se estableció la concentración óptima de biomasa fija para conseguir la mayor sinergia entre los procesos de adsorción y de biodegradación.

3.3.3.1 Fijación de biomasa al carbón

La fijación de biomasa al carbón se realizó según la técnica descrita por Durán (1997), que consiste en realizar un cultivo en suspensión en donde se introduce una cantidad conocida de carbón activado y se alimenta en régimen discontinuo con los compuestos. El inconveniente de esta técnica es que no se conoce la cantidad de soluto adsorbido en el carbón. Para tratar de minimizar este inconveniente, el

reactor se alimentó con una concentración limitante de sustrato de tal forma que los microorganismos se mantengan viables.

Los experimentos se llevaron a cabo en 6 reactores por lotes. En cada reactor, 1L de solución salina fue aireada hasta lograr una saturación de oxígeno disuelto en la solución, en seguida se adicionaron 5 g de carbón activado empacados en una malla porosa de nylon y se inocularon con la biomasa a una concentración de 65 mg/L, adicionándose benceno y naftaleno a concentración de 5 mg/L. La solución se agitó magnéticamente y se mantuvo la concentración de oxígeno a un valor mayor de 2 mg/L. Las soluciones se estuvieron en reacción a diferentes tiempos, desde un intervalo de 2 horas hasta 60 días.

Se considera que dependiendo de la maduración del carbón activado se desarrolla una biopelícula con características diferentes en cuanto a espesor y composición química. Las cinéticas de adsorción-biodegradación se realizaron para cada tiempo de maduración.

A cada tiempo de muestreo se tomó el carbón de un reactor y se determinó la concentración de biomasa y la cantidad restante del carbón se utilizó para realizar la cinéticas de adsorción en condiciones bióticas.

Se realizaron muestreos cada 10 minutos en la primera hora y en las siguientes dos horas cada 30 min. Se consideró el tiempo de equilibrio cuando la concentración de biomasa fija sobre el carbón permaneció constante.

3.3.3.2 Cinéticas de adsorción - biodegradación de los sustratos

Las cinéticas de adsorción-biodegradación se realizaron para cada compuesto y las mezclas, usando carbón activado inoculado con biomasa. Se probaron cinco valores iniciales de biomasa inoculada en el carbón. En la tabla 3.6 se especifican los ensayos que se realizaron en esta etapa experimental. El propósito de estos experimentos fue establecer el efecto de los subproductos de biodegradación y de la concentración de biomasa en la velocidad de adsorción de los adsorbatos.

Tabla 3.6. Experimentos de cinéticas de eliminación con carbón activado inoculado a diferentes concentraciones iniciales de biomasa fija

CONCENTRACIÓN INICIAL DE BIOMASA FIJA SOBRE CARBÓN ACTIVADO (mg/gCA)	SOLUCIÓN (mg/L)
X ₁	Benceno 100 Naftaleno 15 Mezcla B-N 100-5
X ₂	Benceno 100 Naftaleno 15 Mezcla B-N 100-5
X ₃	Benceno 100 Naftaleno 15 Mezcla B-N 100-5
X ₄	Benceno 100 Naftaleno 15 Mezcla B-N 100-5
X ₅	Benceno 100 Naftaleno 15 Mezcla B-N 100-5

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentarán y analizarán los resultados en las siguientes etapas: 1) Validación de las técnicas analíticas, 2) Procesos de Adsorción; 3) Proceso de biodegradación; 4) Adsorción-Biodegradación.

4.1 CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS

4.1.1 Linearidad del sistema analítico

La respuesta del detector y el límite de detección del sistema de análisis se evidenció con la linealidad mostrada por los datos experimentales. Es decir, cuando la respuesta del detector en función de la concentración se aproxima a una línea recta.

La linealidad del sistema de análisis se determinó construyendo una curva de calibración a nueve concentraciones diferentes para el benceno y seis para el naftaleno. Los resultados obtenidos para el ensayo de linealidad del sistema se presentan en las tablas 4.1. y 4.2.

Tabla 4.1. Datos experimentales (promedio de tres inyecciones) para evaluar la linealidad del sistema analítico para el benceno

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ÁREAS DE PICOS		
	R 1	R 2	R 3
1.07	43989	44691	38464
5.35	108322	110271	106468
10.70	231110	233407	234856
16.05	292976	313545	313491
21.40	344843	370308	359547
32.10	580119	588473	567977
48.15	922666	927204	925485
80.25	1597488	1550972	1585260
107	2086261	2123178	2104720

Los resultados se encuentran expresados en términos de unidades de área. (R: respuesta del detector)

Tabla 4.2. Datos experimentales (promedio de tres inyecciones) para evaluar la linealidad del sistema analítico para el naftaleno

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ÁREA DE PICOS		
	R1	R2	R3
1.056	643950	632580	630592
5.28	1422630	1428645	1420087
10.56	3187278	3232007	3243297
15.84	3897086	4136122	4016604
21.12	4842062	5089311	5152284
31.68	8254158	8351334	8135868

Los resultados se encuentran expresados en términos de unidades de área. (R: respuesta del detector)

El ajuste de los resultados experimentales se realizó mediante un análisis de regresión lineal simple. La relación gráfica entre las variables se observa en la figura 4.1 (a y b).

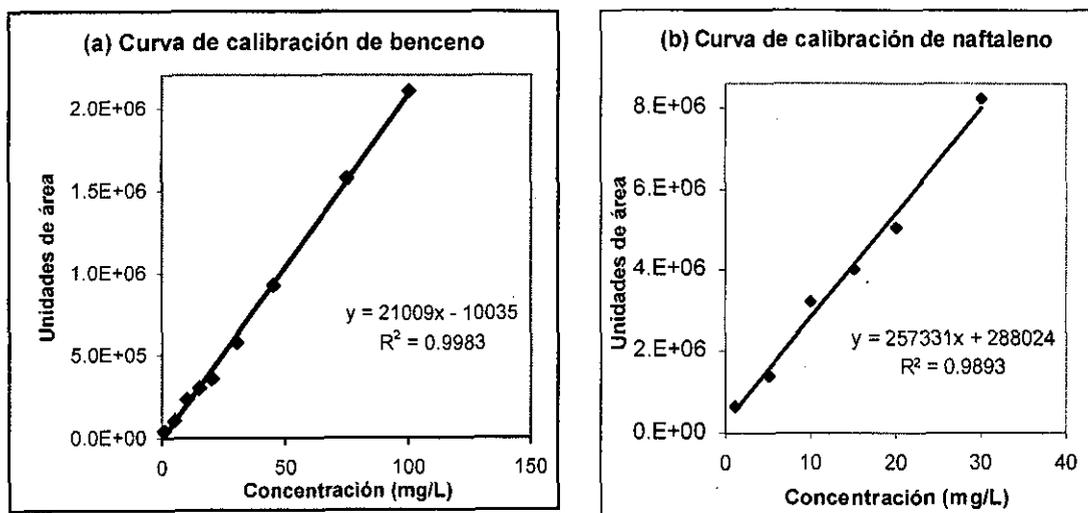


Figura 4.1. Gráficas de linealidad del sistema analítico (a) benceno, (b) naftaleno

De la información obtenida con la ecuación de linealidad se desprende que existe evidencia para aseverar que el valor de unidades de área depende de la concentración del analito al observarse un valor en el coeficiente de correlación (R^2) de 0.9983 para el benceno y 0.9993 para el naftaleno.

4.1.2 Precisión del sistema analítico

La precisión del sistema se refiere al grado en que concuerdan las diferentes mediciones de una misma propiedad. El análisis se hizo por un mismo analista de tres replicas de las soluciones estándar. Los datos experimentales empleados para evaluar la repetibilidad fueron obtenidos del mismo ensayo que se realizó para evaluar la linealidad del sistema. Los resultados de la tabla 4.3 y 4.4 indican que el sistema es repetible al observar un coeficiente de variabilidad menor al 6.6 % para el

benceno y menor de 3.2 % para el naftaleno, en cada punto de la curva de calibración.

Tabla 4.3. Datos de la precisión del método de análisis para el benceno

CONCENTRACIÓN (mg/L)	PROMEDIO ÁREA (X)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (σ)	COEFICIENTE DE VARIABILIDAD (CV %)
1.07	42381	2785	6.6
5.35	108354	1553	1.4
10.70	233124	1542	0.7
16.05	303261	9833	3.2
21.40	359547	10458	2.9
32.10	578856	8415	1.5
48.15	925118	1871	0.2
80.25	1577907	19689	1.2
107.00	2104720	15071	0.7

Tabla 4.4. Datos de la precisión del método de análisis para el naftaleno

CONCENTRACIÓN (mg/L)	PROMEDIO ÁREA (X)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (σ)	COEFICIENTE DE VARIABILIDAD (CV %)
1.05	635707	7207	1.13
5.28	1423787	4395	0.31
10.56	3220861	29626	0.92
15.84	4016604	119518	2.98
21.12	5027886	163979	3.26
31.68	8247120	107905	1.31

4.2 PROCESO DE ADSORCIÓN

4.2.1 Cinéticas de adsorción en condiciones estériles

Estos experimentos tuvieron por objetivo, por un lado, determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción y, por otro lado, cuantificar la velocidad de adsorción de los solutos, ya sea en soluciones individuales o en soluciones con mezclas de ellos.

En las figuras 4.2. y 4.3, se muestran las cinéticas de adsorción para el benceno y el naftaleno en forma individual y la mezcla de ellos. En dichas figuras se presenta la cantidad de soluto adsorbida (q) en función del tiempo. Se recuerda que " q " se calcula con la siguiente ecuación: $q = (C_0 - C)V/W$ (ver sección 2.3.3).

Para la interpretación de las curvas cinéticas, se utilizó la relación de WEBER (1963), que establece que en el primer periodo de la adsorción, la concentración de

solute adsorbido varía proporcionalmente con la raíz cuadrada del tiempo (ver sección 2.3.2.2), la ecuación utilizada es la siguiente: $C_t = C_o - K_w t^{1/2}$

A partir de la figura 4.2 se observa, que en el caso del benceno, éste se adsorbe rápidamente, eliminándose de la solución el 65% de benceno en las 2 primeras horas y un 80% al cabo de 6 horas. Al final de un periodo de 27 h se logró una eliminación un poco mayor (82 %), al obtenido en el periodo de 6 h.

Expresando el resultado en términos del valor de q , con una concentración inicial de benceno igual a 100.77 mg/L y una dosis de 449 mg/L de carbón activado se obtiene una capacidad de adsorción de 163 mg/g.

Cuando el benceno se encuentra mezclado con el naftaleno, este último presenta un perfil de adsorción similar al del benceno en forma individual. A las dos horas se ha adsorbido el 55% de benceno y el 85 % a las 6 horas. Al final del periodo de 20 horas se obtiene una eliminación del benceno similar a la lectura anterior (86.71%). La capacidad de adsorción al equilibrio para una solución de benceno de 100.51 mg/ L y una dosis de carbón activado de 499 mg/L es de 164.05 mg/g.

Además con los datos obtenidos para cada una de las cinéticas de adsorción se calculó el coeficiente K_w de acuerdo con la expresión presentada en la sección 2.3.2.

Los valores del coeficiente K_w calculado son para el benceno individual y en mezcla, respectivamente de 5.43 mg/L/min^{1/2} y de 5.304 mg/L/min^{1/2}. Estos valores muestran una velocidad de adsorción similar, lo cual indica que en estas condiciones no se presentó competencia por los sitios de adsorción entre el benceno y el naftaleno.

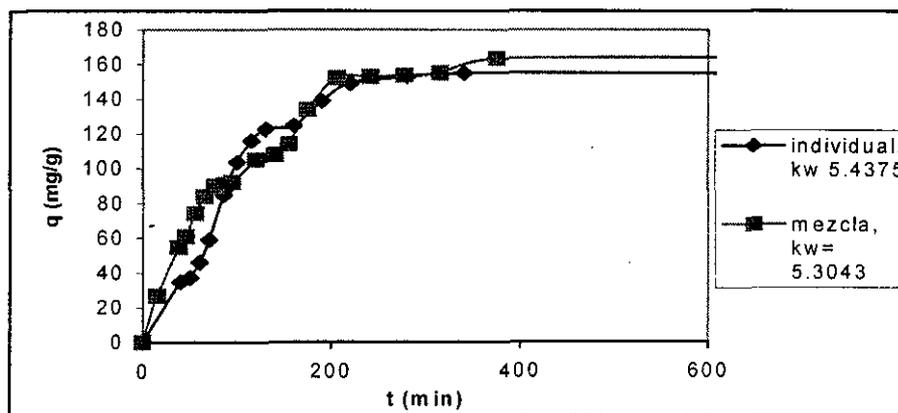


Figura 4.2. Cinéticas de eliminación de benceno C_o (100 mg/L) en CA estéril

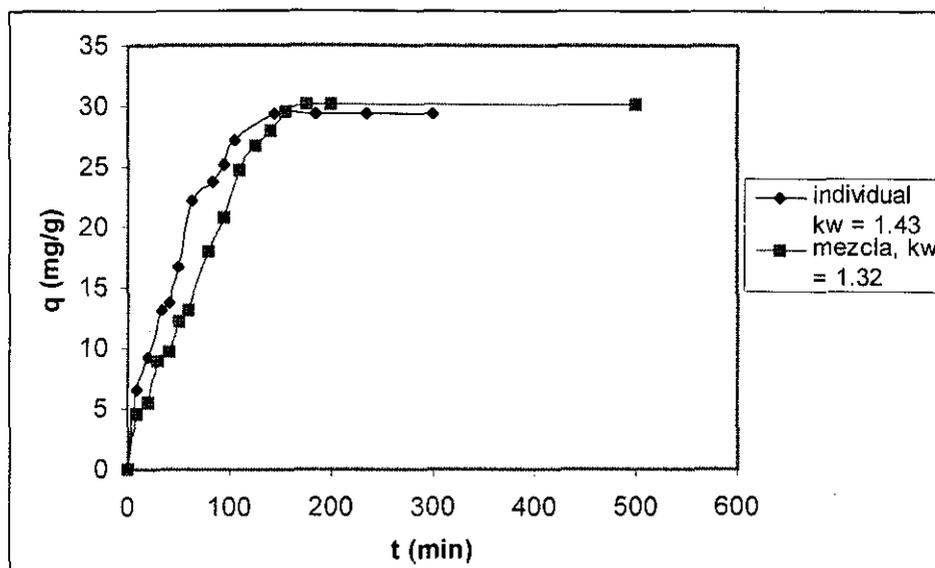


Figura 4.3. Cinéticas de eliminación de naftaleno Co (15 mg/L) en CA estéril

Para el naftaleno (Fig. 4.3), la velocidad mayor de adsorción se presenta durante las primeras 2 horas, logrando eliminar de la solución el 90 % de naftaleno. Al cabo de 3 horas se obtiene una eliminación total del compuesto de la solución. El carbón activado presenta una capacidad de adsorción de 30 mg/g.

El perfil de adsorción para el naftaleno en la solución mezclado con el benceno es similar. Sin embargo, se observa una velocidad de adsorción mayor para el naftaleno cuando se encuentra como único componente de la solución, como lo indican las cinéticas de adsorción, así como el valor del coeficiente K_w , indicando que para el naftaleno individual, se obtiene un valor de 1.43 mg/L/min^{1/2} en comparación del K_w de 1.32 mg/L/min^{1/2} para el naftaleno calculado en mezcla con el benceno.

En conclusión, el tiempo necesario para alcanzar el pseudo-equilibrio entre las fases líquidas y sólidas para el benceno es de seis horas, sin llegar a la eliminación total del compuesto, con un 20 % de benceno residual y para el naftaleno al cabo de 3 horas se logra la eliminación total del compuesto de la solución. Por otra parte, se observó que tanto para el benceno como para el naftaleno, cuando se encuentran mezclados en la solución, existe una ligera disminución (2.44 % para el benceno y 7.6 % para el naftaleno) la velocidad de adsorción, como lo indican sus valores del coeficiente de K_w , así como las cinéticas de adsorción obtenidas.

4.2.2 Resultados de las isotermas de adsorción

En esta etapa experimental, se realizaron las isotermas de adsorción para cada compuesto sobre el carbón activado Picactif NC60, los ensayos se realizaron por duplicado. Estos ensayos tuvieron por objetivo evaluar el proceso de adsorción, en

condiciones abióticas, para la eliminación de los compuestos modelo en soluciones acuosas sintéticas.

Con las isotermas, se evaluó la capacidad máxima de adsorción de cada soluto sobre el Picatif NC60. En este reporte se presentan las isotermas de adsorción para benceno y naftaleno.

Los datos experimentales de adsorción de benceno y naftaleno fueron representados con los modelos linearizados de Freundlich y de Langmuir. Los valores de las constantes obtenidas se presentan en la Tabla 4.5. y las formas linearizadas de las isotermas de adsorción se presentan en las figuras 4.4 a 4.7.

Se utilizaron para la isoterma de benceno dosis de carbón activado de 200-1000 mg/L en un volumen de 250 mL y para el naftaleno dosis de carbón activado de 5-45 mg/L en un volumen de 850 mL. El valor de pH fue de 7 tanto al inicio como al final del experimento.

Tabla 4.5. Constantes de los modelos de adsorción de Freundlich y de Langmuir para el benceno y el naftaleno

COMPUESTO ORGÁNICO	MODELO DE FREUNDLICH			MODELO DE LANGMUIR		
	K_F (mg/g)[L/mg](1/nf)	nf (adim.)	r^2	qm (mg/g)	b (L/mg)	r^2
Benceno	30.138	1.817	0.9567	333.33	0.047	0.9627
Naftaleno	227.69	1.803	0.9435	909.09	0.344	0.9524

Con base en los valores de los coeficientes de regresión (r^2), se observa que los resultados experimentales de adsorción son satisfactorios. Se obtiene un valor de coeficiente de correlación mayor de 0.9 para el benceno calculado con ambos modelos. Para el naftaleno los valores de coeficiente de correlación también fueron superiores a 0.9.

Con base en las constantes de Freundlich de la tabla anterior, se concluye que el naftaleno presenta una mayor afinidad de adsorción como lo indica su valor de K_F de 227.69 contra 30.1389 del benceno. Estos resultados son congruentes de acuerdo a un valor mayor de solubilidad del benceno, como lo indican Suzuki (1997), Melcalf y Eddy (1996) y Fremman (1988). Este factor influye de manera importante en el proceso de adsorción. En soluciones líquidas la capacidad de adsorción disminuye conforme aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos.

Por otro lado, a partir de los valores obtenidos de la ecuación de Langmuir se observa también una mayor capacidad de adsorción para el naftaleno como lo indica su valor de q_m de 909.09 mg/g con respecto al del benceno de 333.33 mg/g. Por lo anterior se puede concluir que para la eliminación de ambos compuestos el carbón Picatif NC60 resulta viable.

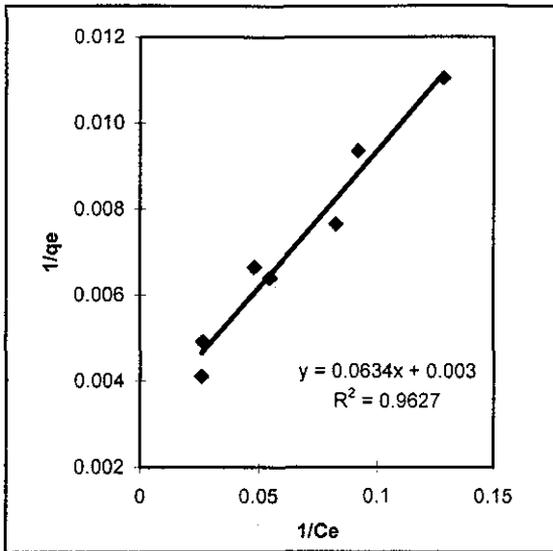


Figura 4.4. Isoterma de adsorción de Langmuir linearizada para el benceno

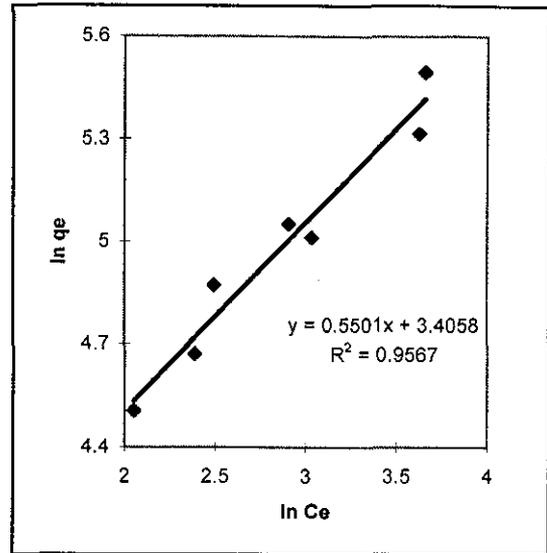


Figura 4.5. Isoterma de adsorción de Freundlich linearizada para el benceno

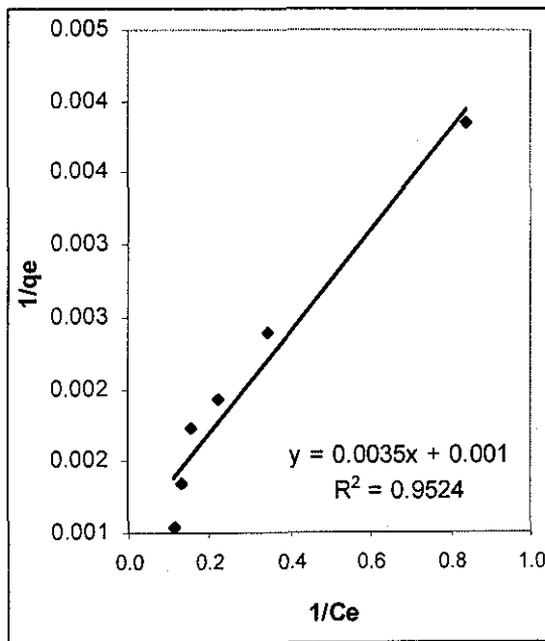


Figura 4.6. Isoterma de adsorción de Langmuir linearizada para el naftaleno

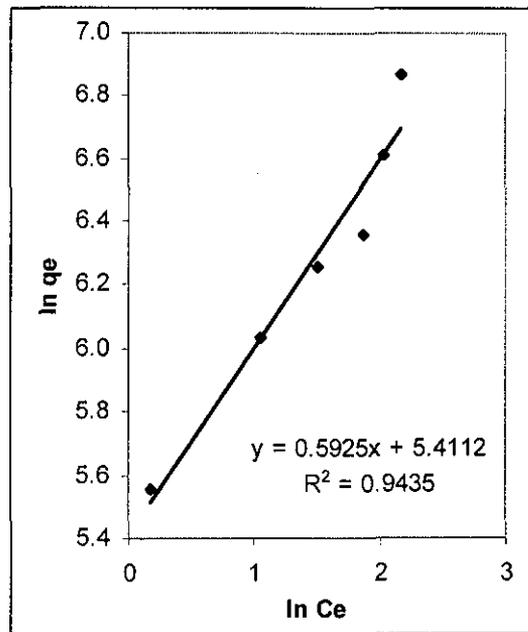


Figura 4.7. Isoterma de adsorción de Freundlich linearizada para el naftaleno

4.3 PROCESO DE BIODEGRADACIÓN CON CULTIVOS EN SUSPENSIÓN

El cultivo biológico utilizado a lo largo de este estudio se obtuvo de un fermentador que previamente fue adaptado al consumo de benceno y naftaleno. La actividad de los microorganismos se mantuvo por el reemplazo constante de la solución de alimentación.

El consumo de benceno y naftaleno en el fermentador alcanzó un valor de 1250 mg/L para una concentración de biomasa > 3520 mg SST/L.

Después de este periodo de adaptación al consumo de benceno y naftaleno, el consorcio microbiano se utilizó para la realización de las pruebas de biodegradación y la realización de las cinéticas de adsorción-biodegradación.

4.3.1 Identificación de microorganismos

A partir de cultivos en cajas de Petri, los microorganismos resultantes se separaron de acuerdo con su morfología colonial y se identificaron por medios bioquímicos, realizando estas pruebas por duplicado. Como se explicó en la metodología, el aislamiento se dividió en dos etapas; en la primera se aislaron los microorganismos anaerobios y en la segunda, los microorganismos aerobios.

Los microorganismos aerobios fueron aislados de las placas de agar Mc Conkey. De este medio se obtuvieron cinco diferentes colonias, cuatro de ellas presentaron lactosa positiva y una lactosa negativa. A estas cepas se les aplicaron las pruebas bioquímicas reportadas en la tabla 4.6. Con resultados de estas pruebas se logró identificar a las siguientes especies de bacterias: *Alcaligenes xylosoxidans*, *Escherichia coli*, *Enterobacter sakazakii*, *Enterobacter cloacae* y *Serratia marcescens*.

Tabla 4.6. Resultados de las pruebas bioquímicas aplicadas a las colonias aisladas provenientes de las placas de agar Mc Conkey

PRUEBA	CEPA				
	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5
NO ₃	+	+	+	+	+
Tripticasa	-	+	-	-	-
Glu/Fer	-	+	+	+	+
Arginina	-	-	+	+	-
Urea	-	-	-	-	-
Escolina	-	-	+	+	+
Gelatina	-	-	-	-	+
ONP6	-	+	+	+	+
Gluc/Oxid	+	+	+	+	+
Arabinosa	-	+	+	+	-
Manosa	-	+	+	+	+
Manitol	-	+	+	+	+
N-acetil-glu cosamina	-	+	+	+	+
Maltosa	-	+	+	+	+
Gluconato	+	+	+	+	+
Caprato	+	-	-	-	+
Adipato	+	-	-	-	-
Malato	+	-	+	+	+
Citrato	+	-	+	+	+
Fenil-acetato	+	-	+	+	+
OF	-/-	+/+	+/+	+/+	+/+
Citrato	+	-	+	+	+
Kliger	-	+/g	L+/O+	L-/G+	L+/G+
SIM	S-/I-/M-	S-/I+/M+	S-/I-/M+	S-/I-/M+	S-/I-/M-
VP	-	-	+	+	+
Rojo de Metilo	-	+	-	-	-
Nitratos	+	+	+	+	+
Arginina	-	-	+	+	-
Ornitina	-	+	+	+	+
Lisina	-	-	-	-	+
Malonato	-	-	-	-	-
DNAasa	-	-	-	-	+
Crecimiento 42°	-	-	-	-	-
DXI	+	-	-	-	-
	<i>Alcaligenes xylosoxidans</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterobacter sakazakii</i>	<i>Enterobacter cloacae</i>	<i>Serratia marcescens</i>

La muestra que se inoculó en el caldo de tioglicolato presentó desarrollo, lo que indica que la especie podría corresponder a una cepa anaerobia. A esta cepa se le identificó como la IMB2. Después se procedió a cultivar en agar sangre de carnero + 0.5 % de fenil-etil-alcohol (FEA) y se incubó en condiciones aerobias y anaerobias. Al final de periodo de incubación se presentó desarrollo en ambas condiciones, lo que indica que se trata de un microorganismo facultativo. Del resultado de la tinción de gram se observó un bacilo gram negativo. A esta especie después de aplicarle las

pruebas bioquímicas de la tabla 4.7 se concluyó que la cepa corresponde a la especie *Pseudomonas mendocina*.

Tabla 4.7. Resultados de las pruebas bioquímicas aplicadas a las colonias aisladas provenientes de las placas de agar FEA

PRUEBA	CEPA
	IMB2
Citrato	+
Lactosa	-
H ₂ S	-
Indol	-
Movilidad	+
Ornitina	+
Malonato	+
Nitrato	+
VP	+
Rojo de Metilo	-
Urea	+
Lactosa	-
Arginina	+
Ornitina	-
Lisina	-
OF	+/+
Fenilalanina	-
Oxidasa	+
Letrimida	+
Crecimiento a 42°	+
Crecimiento en anerobios	+
Maltosa	-
	<i>Pseudomonas mendocina</i>

En total fueron identificadas cinco cepas, las especies identificadas corresponden a bacterias gram negativo heterótrofas. Rodríguez Ramos y col. (2001) y Santoyo Tepole y col. (2001), obtuvieron resultados similares al analizar muestras de suelos contaminados con hidrocarburos.

Estos estudios indican que *Pseudomonas* es el género más común, por lo que estas especies son microorganismos frecuentemente encontrados en el ambiente donde está implicada la degradación de hidrocarburos.

En la tabla 4.8 se muestran algunas de las características principales de las especies bacterianas identificadas en este estudio.

Tabla 4.8. Microorganismos identificados

BACTERIA	CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES (Mosser y Moreno, 1984; Collins, 1989)
<i>Escherichia coli</i>	Es móvil del grupo de los coliformes, gram -, produce a 44°C ácido y gas de la lactosa, indol +, VP-, citrato-, KCN -, y malonato y gluconato-, algunas cepas son patógenas para el hombre y los animales
<i>Enterobacter cloacae</i>	Es móvil del grupo de los coliformes, bacilo gram-, indol -, VP+, citrato+, KCN +, licua la gelatina-, MR-, se encuentra en aguas residuales
<i>Enterobacter sakazakii</i>	Bacilos pleomórficos, movilidad -
<i>Alcaligenes xylosoxidans</i>	Bacilos largos, movilidad +, heterótrofos
<i>Pseudomonas mendocina</i>	Bacilos rectos, gram -, heterótrofos
<i>Serratia marcescens</i>	Bacilo gram -, No es de origen fecal, no es patógena

4.4 CINÉTICAS DE BIODEGRADACIÓN

Los valores obtenidos de la disminución de sustrato en función del tiempo y de la producción de biomasa, se emplearon para obtener los parámetros cinéticos de biodegradación del benceno y del naftaleno. Para determinar los valores de dichos parámetros se emplearon las siguientes expresiones.

De manera general la expresión para calcular la velocidad de reacción es la siguiente:

$$r_{su} = ds/dt \quad \text{Ec. 4.1}$$

Y

$$r_g = -Yr_{su} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde r_{su} = velocidad de consumo de sustrato y r_g = velocidad de producción de biomasa.

Para un sistema por lotes donde se mide simultáneamente $x(t)$ y $s(t)$, en intervalos de dos horas, el cálculo de la velocidad de crecimiento (μ) es determinado directamente de la pendiente de curva x/t sobre un intervalo de dt de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\mu = 1/x * \Delta x / \Delta t \quad \text{Ec.4.3}$$

Donde x es el valor del promedio de x en el intervalo Δt

Por otra parte, las expresiones de las cinéticas enzimáticas están relacionadas con la ecuación de crecimiento microbiano de Monod de la siguiente manera Moser, 1988):

$$dx/dt = \mu_{max} * S / K_s + S \quad \text{Ec.4.4}$$

6

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad \text{Ec.4.4'}$$

Esta ecuación se puede linearizar, obteniéndose la ecuación 4.5.

$$1/\mu = K_s + S / \mu_{\max} * S = K_s / \mu_{\max} S + S / \mu_{\max} S = K_s / \mu_{\max} S + 1/\mu_{\max}$$

$$1/\mu = 1/S * K_s / \mu_{\max} + 1/\mu_{\max} \quad \text{Ec.4.5}$$

De la ecuación anterior, se observa que el trazo de una gráfica de $1/S$ vs $1/\mu$ proporciona una línea recta cuya pendiente es igual a K_s / μ_{\max} y la ordenada al origen es igual a $1/\mu_{\max}$. El producto de los valores de la pendiente y la ordenada proporciona el valor de K_s .

El valor de Y se obtiene empleando la siguiente expresión:

$$-ds/dt = 1/Y * dx/dt \quad \text{Ec. 4.6}$$

Los resultados de las cinéticas de biodegradación de los compuestos y la mezcla de ellos se presentan en las figuras 4.8 a 4.10. En estas gráficas se presenta el valor de consumo de sustrato en función del tiempo y la concentración de biomasa generada en función del tiempo.

Algunos valores de concentración de biomasa obtenidos durante el experimento, presentan desviaciones del valor con respecto a la tendencia del crecimiento. Esto es se esperaba que conforme el tiempo transcurriera, la concentración de biomasa incrementara. Sin embargo, en algunos puntos el valor posterior era menor que el anterior, por lo que dichos valores no fueron considerados. Estas desviaciones en los resultados podría deberse a errores experimentales ocasionados por la técnica de análisis.

La figura 4.8, presenta el perfil de consumo de benceno y el de producción de biomasa (expresado en término de SSV) en función del tiempo. La relación de la concentración inicial de sustrato y la concentración de biomasa (S_0/X_0) es igual a 0.4. La concentración inicial de O_2 disuelto es de 6.5 mg/L y la concentración final de 3.2 mg/L, el valor de pH se mantiene durante todo el experimento cercano a 7.

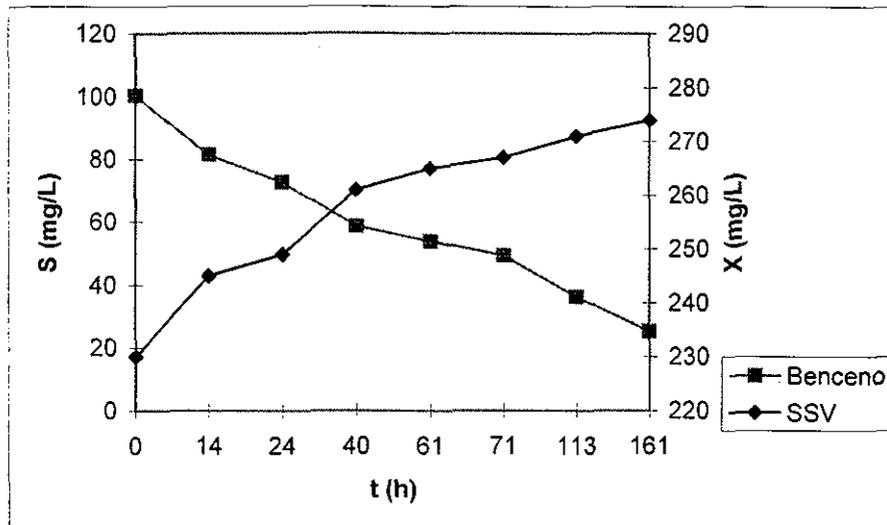


Figura 4.8. Cinética de biodegradación de benceno (S_0 100 mg/L) y producción de biomasa de un cultivo en suspensión (250 mg/L)

El benceno fue degradado lentamente en comparación con los resultados obtenidos por Evans, y col. (1991); donde el 84% del benceno es degradado en 120 horas. La mayor eliminación se observó en el periodo de 0 a 40 horas. El porcentaje de eliminación alcanzado fue de 50 %. Es decir, la mayor actividad bacteriana sucede en las primeras horas de contacto. Posteriormente durante el periodo de 40 horas y hasta 161 horas, la remoción fue de 25 %. Se logró una remoción final, en 161 horas de 75% de benceno. Entonces, el sistema biológico permite una remoción de hasta el 75% en 161 horas; siendo notable que en las primeras 40 horas hay una fuerte actividad microbiana, que se traduce en una remoción del 50 %.

Esto se puede explicar por varias razones, una podría ser que el sistema se saturó, que los microorganismos, se vieron afectados en su tasa reproductiva: no incrementó la biomasa.

La figura 4.9, presenta el perfil de consumo de naftaleno y el de producción de biomasa en función del tiempo. La relación de la concentración inicial de sustrato y la concentración de biomasa es de (S_0/X_0), igual a 0.5. Los parámetros de control, al igual que con el benceno, se mantuvieron en una concentración inicial de 6.5 mg/L de O_2 disuelto y la concentración final de 3.2 mg/L de O_2 disuelto; el valor de pH se mantiene durante todo el experimento cercano a 7.

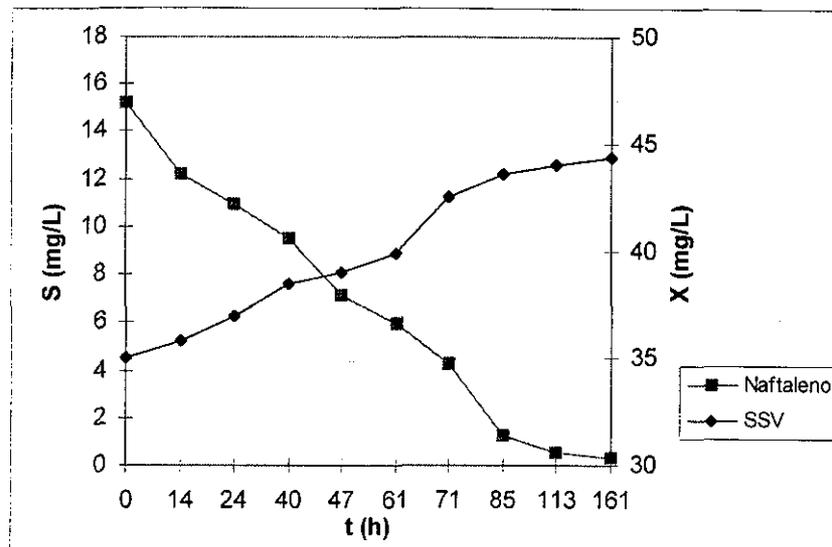


Figura 4.9. Cinética de biodegradación de naftaleno (S_0 15 mg/L) y producción de biomasa de un cultivo en suspensión (35 mg/L)

Para el naftaleno durante las primeras 72 horas de experimentación se presenta un perfil de degradación casi lineal, como se puede observar en la figura 4.9, una eliminación de 50 % se presenta en aproximadamente 47 horas y la bioxidación completa sucede alrededor de las 160 horas de experimentación, siendo la concentración residual de naftaleno igual a cero. Este efecto pudo deberse a la alta relación sustrato/microorganismo (0.5), con la cual se trabajó.

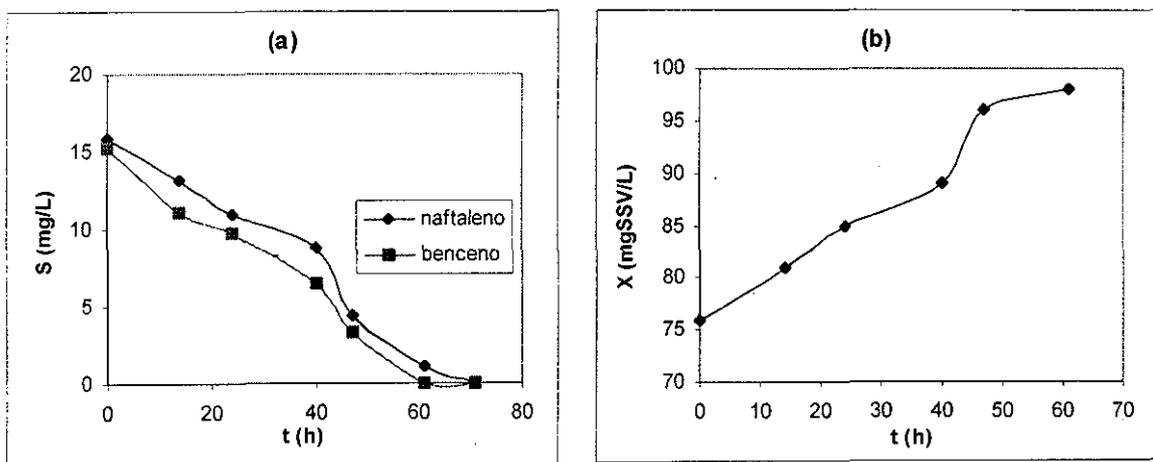


Figura 4.10. Cinética de biodegradación de la mezcla benceno/naftaleno y producción de biomasa de un cultivo en suspensión (a) Eliminación de sustrato (b) Producción de biomasa

En la figura 4.10 se presentan las graficas del consumo de sustrato (a) y producción de biomasa (b) en función del tiempo, para la mezcla de los sustratos. Éstos se adicionaron a concentraciones molares equivalentes. Se observa un comportamiento de degradación paralelo entre ambos sustratos, con velocidad de biodegradación para el benceno ligeramente mayor que para el naftaleno. La

concentración del sustrato disminuye 50% aproximadamente en 40 horas. También se observa que a esta concentración ambos sustratos fueron oxidados completamente.

Por lo explicado anteriormente, para el cálculo de los coeficientes cinéticos se tomaron en cuenta únicamente los valores que presentaron una tendencia positiva de crecimiento. De tal manera que los coeficientes cinéticos de biodegradación obtenidos son una estimación de dichos valores.

En la tabla 4.9. se presentan los parámetros cinéticos de biodegradación calculados a partir de los datos del anexo 3. El valor de los coeficientes obtenidos para el naftaleno difieren de los valores reportados por otros autores (Tabak y col., 1992; Corseuil y Weber, 1994; Bouchez y col., 1997 Schirmer y col., 1998). La variación entre un reporte y otro llega a ser hasta de varias decenas. La variación en los valores se atribuyó a los cambios en la composición de la comunidad, el origen y/o la composición del inóculo y las condiciones de montaje y realización de los experimentos y la relación S_0/X_0 empleada.

En cuanto al cálculo de los coeficientes para el benceno no, se obtuvieron resultados representativos debido a que la ordenada al origen es negativa lo cual no tiene ningún significado físico. Y para la mezcla de los sustratos, el valor del coeficiente de correlación tiene un valor de 0.12, lo que indica que el modelo empleado no representa el comportamiento experimental. Aunque las ecuaciones empleadas en general describen adecuadamente las cinéticas de crecimiento microbiano, en este caso no fue posible su descripción debido principalmente a dos aspectos: 1) para que el modelo aplique, será necesario tener datos a intervalos de tiempo equivalentes, y 2) se requiere tener una precisión en los valores de crecimiento de biomasa y degradación de sustrato. Sin embargo, las gráficas *per se*, indican cosas positivas: degradación correlacionada con incremento de la biomasa.

Tabla 4.9. Coeficientes de biodegradación de benceno y naftaleno

SISTEMA	SUSTRATO	PARÁMETROS CINÉTICOS DE BIODEGRADACIÓN	ECUACIÓN LINEAL	REFERENCIA
Cultivo mixto	Benceno Naftaleno Mezcla (benceno-naftaleno)	K_s 53.39 mg/L, μ_{max} 0.0009 d ⁻¹ ; Y 0.87	$y = 203163x - 2255$ $R^2 = 0.9563$ $y = 2381.7x + 43.65$ $R^2 = 0.9246$ $y = 61.13x + 445.93$ $R^2 = 0.120$	Presente estudio
Consorcio de bacterias Aerobias heterótrofas	Mezcla de hidrocarburos (BTEX)	Y 0.48 K_s 0.79 mg/L;		Schirmer y col. (1998)
Inóculo proveniente de suelo contaminado con HC	Naftaleno	μ_{max} 0.0095 d ⁻¹		Bouchez y col. (1997)

De los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción y biodegradación, realizados por separado, se concluye que el naftaleno puede ser eliminado más fácilmente por un proceso de adsorción sobre carbón activado que el benceno, como lo indican sus valores de q_m y K_F . Por otra parte, se concluye que estos compuestos, aún cuando son tóxicos, pueden ser eliminados de muestras acuosas por algún proceso biológico. Aunque por las condiciones experimentales empleadas, no es posible establecer la magnitud de su biodegradabilidad, debido a que los parámetros cinéticos de biodegradación para el naftaleno fueron estimados y para el benceno y la mezcla de ellos no fue posible obtener sus valores.

4.5 ADSORCIÓN-BIODEGRADACIÓN

4.5.1 Estimación de la biomasa fija en la superficie del carbón

La cuantificación de biomasa fija sobre el carbón activado se realizó por tres técnicas diferentes: análisis termogravimétrico (ATG), cuenta en placa y microscopía de epifluorescencia.

La técnica de ATG permitió cuantificar la biomasa sin hacer la remoción de los microorganismos del carbón. Los datos experimentales obtenidos para realizar los cálculos de pérdida de peso y consecuente valor de biomasa unida al carbón se presentan en la tabla 5.1 del anexo 1. En función de la resolución del aparato es posible cuantificar hasta $0.1 \mu\text{g}$ de microorganismos en términos de sólidos volátiles presentes en $10 \mu\text{g}$ de muestra. La repetibilidad del sistema se demostró realizando cuatro réplicas de una muestra de carbón activado de un mismo lote, inoculado con microorganismos. Se determinó que el sistema es repetible al observar un coeficiente de variabilidad menor al 0.034 %.

Los valores de concentración de biomasa unida al carbón, obtenidos con los tres diferentes métodos de cuantificación se presentan en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Cuantificación de biomasa fija al carbón, por tres técnicas diferentes

TIEMPO DE CONTACTO	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (mg/gCA)	MICROSCOPIA DE EPIFLUORESCENCIA (moos/cm ²)	CUENTA EN PLACA (UFC/gCA)
2 horas	4.5	77×10^4	54×10^6
3 días	10.5	179×10^5	88×10^6
7 días	14.5	34×10^6	97×10^6
14 días	13.0	12×10^4	92×10^6
90 días	12.0	16×10^6	90×10^6

De acuerdo con los valores obtenidos de cuantificación de microorganismos se observa que en el método de epifluorescencia los datos tienden a ser inconsistentes con los resultados obtenidos con los otros dos métodos.

El método de epifluorescencia se basa en el supuesto de que el anillo de naranja de acridina forma un complejo naranja fluorescente con RNA y un complejo verde con

el DNA celulares de los microorganismos. Sin embargo, la inconsistencia de la fluorescencia celular puede causar que muchos microorganismos pudieran confundirse con materia orgánica, razón por lo cual pueden introducirse grandes errores. De esta forma se pudiera explicar la inconsistencia de los resultados cuando se aplicó esta técnica de análisis.

Se observa entre los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico y con cuenta en placa una correlación.

Por otra parte, se esperaba una correlación entre el tiempo de contacto de carbón-microorganismos y la concentración de biomasa adsorbida al carbón. La figura 4.11 donde se presenta la variación de la concentración de microorganismos adsorbidos al CA en función del tiempo de contacto. Se obtiene una curva típica de crecimiento microbiano, la cual es explicada con las diferentes fases del desarrollo de una biopelícula.

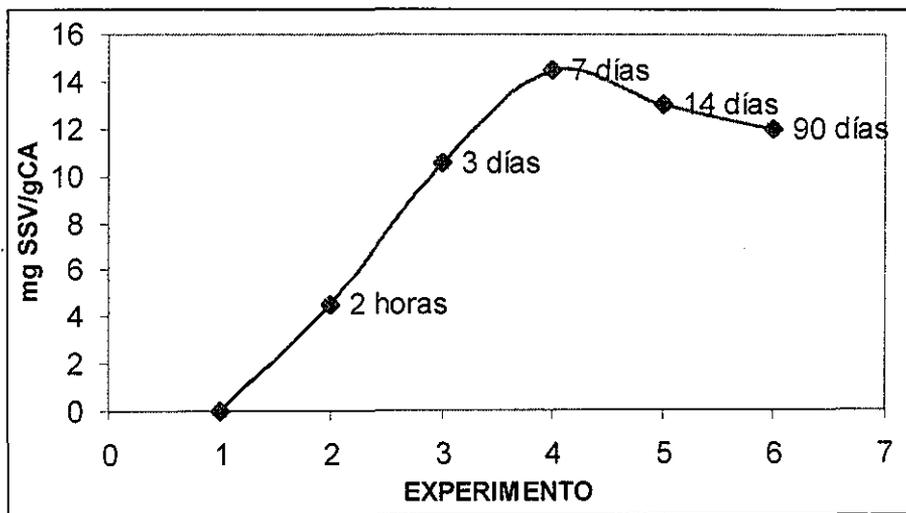


Figura 4.11. Perfil de concentración de biomasa fija en CA en función del tiempo

Como Characklis y Marshall (1990) indican, la formación de la biopelícula es el resultado de la interacción de diversos procesos físicos, químicos y biológicos. Así, con base en los resultados anteriormente presentados en el tiempo de contacto desde cero hasta dos horas es posible postular que se presenta una fase de inducción, la cual comprende la colonización del carbón activado por las bacterias, donde la cantidad de microorganismos adsorbidos al carbón activado es mínima.

Por otra parte, para el tiempo de contacto desde 2 horas hasta 7 días se considera que se presentó la etapa de crecimiento logarítmico, se caracteriza por tener tasas de división celular constantes. En esta etapa la película es delgada y comúnmente no cubre toda la superficie de contacto, a esta capa se podrían adherir otras bacterias, que aprovechan la primera capa de la biopelícula como soporte. Es posible que la biopelícula inicie como microcolonias y con el tiempo crezca hasta juntarse, traslaparse y formar una biopelícula continua. Esta es la razón por la cual, en este periodo se obtiene una concentración máxima de microorganismos adsorbidos a la superficie del carbón.

Posteriormente, se tienen las fases de crecimiento desacelerado y estacionario, donde la película continúa creciendo pero a un ritmo menor hasta llegar a un valor constante el cual tiene un intervalo muy corto, entre el consumo de sustrato y el crecimiento de la biopelícula. Aunque en el experimento estas etapas del crecimiento de la biopelícula no fueron monitoreadas.

Por último, la fase de decaimiento, correspondiente a los valores de tiempo de contacto de 14 días a 3 meses, en estas condiciones la tasa de crecimiento celular se detiene. En esta etapa se presenta el consumo endógeno debido a que se alcanzan una disminución de la concentración del sustrato disponible y una alta densidad de población.

4.5.2 Cinéticas de adsorción-biodegradación

Estos ensayos tuvieron por objetivo cuantificar la velocidad de adsorción del benceno y naftaleno en función de la concentración inicial de biomasa fija en la superficie del carbón activado. Para lo cual se realizaron las cinéticas de adsorción de los compuestos a diferentes concentraciones iniciales de biomasa fija. También se realizaron las cinéticas de adsorción de los compuestos mezclados con el propósito de evaluar la competencia de adsorción entre ellos.

Las cinéticas de adsorción se trazaron a tiempos de 2 y 24 horas de desarrollo. En esta etapa experimental se realizaron ensayos por duplicado de las cinéticas de adsorción para cada compuesto y la mezcla de ellos.

Al igual que en las cinéticas en condiciones estériles, los resultados se interpretaron utilizando el coeficiente de difusión de Weber (Kw).

Los resultados de esta sección se presentan en el Anexo 3. En la tabla 4.11 se muestran los resultados de cada experimento y los diferentes parámetros experimentales determinados, como concentración de biomasa adsorbida al carbón y Kw.

Tabla 4.11. Recopilación de los resultados determinados para cada experimento

EXPERIMENTO	TIEMPO DE CONTACTO	CONCENTRACIÓN DE BIOMASA (mgSSV/gCA)	kw (mg/Lmin ^{1/2})			
			Benceno (individual)	Benceno (mezcla)	Naftaleno (individual)	Naftaleno (mezcla)
1	0	0	5.4375	5.3043	1.430	1.3200
2	2 (h)	4.5	4.1438	4.1615	0.847	0.7608
3	3 (días)	10.5	4.1312	4.0709	0.7463	0.7456
4	7 (días)	14.5	2.9478	2.8375	0.4300	0.4169
5	14 (días)	13	3.4698	3.0532	0.4371	0.4875
6	3 (meses)	12	3.8967	3.4709	0.5221	0.5087

En las figuras 4.12 y 4.13, se aprecian las cinéticas de adsorción para el benceno y naftaleno, en forma individual. En dicha gráfica se muestran los resultados obtenidos de la cantidad de soluto adsorbida (q) durante las dos primeras horas de experimentación.

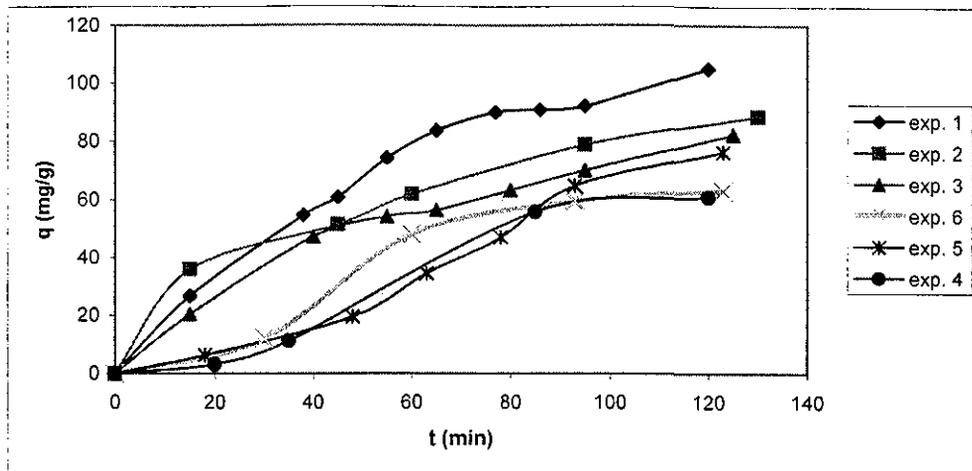


Figura 4.12. Cinéticas de adsorción de benceno, realizada en carbón inoculado con microorganismos (trazo a 120 min).

De la figura 4.12 se observa que en condiciones estériles, la velocidad de adsorción es mayor comparada con el carbón no-estéril. Para el carbón biótico aunque se observa en todos los casos una velocidad de adsorción menor, el perfil de adsorción no es correspondiente al tiempo de maduración de la biopelícula. Además de presentarse un traslape entre las curvas de adsorción.

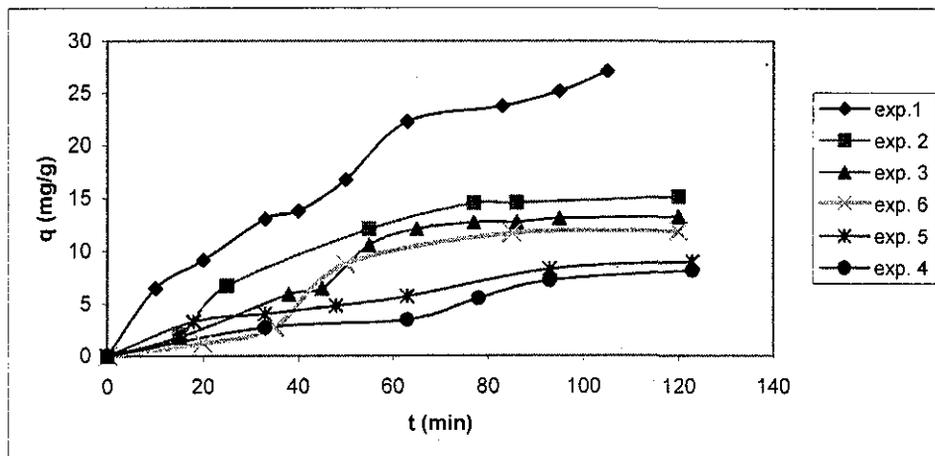


Figura 4.13. Cinéticas de adsorción de naftaleno (individual) realizada en carbón inoculado con microorganismos (trazo 120 min)

Para naftaleno y benceno, se presenta una velocidad de adsorción mayor en condiciones estériles en comparación con la velocidad de adsorción en condiciones bióticas, como se observa en la figura 4.13. En esta gráfica se observa una diferencia mayor entre la velocidad de adsorción en condiciones estériles y en no-estériles.

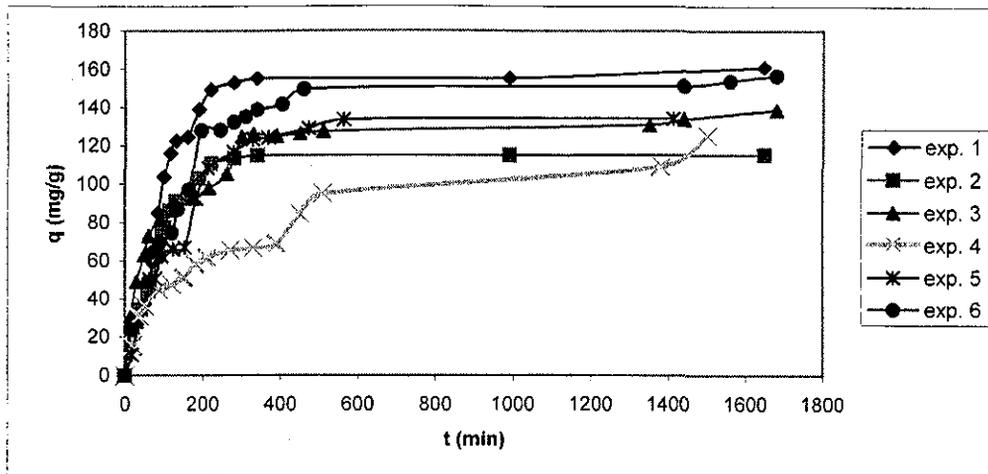


Figura 4.14. Cinéticas de adsorción de benceno (individual), realizada en carbón inoculado con microorganismos (trazo 1500 min)

La figura 4.14 muestra las cinéticas de eliminación de benceno hasta un periodo de 34 horas. Se observa que al contrario del comportamiento presentado en las primeras dos horas, en condiciones estériles el perfil de la velocidad de adsorción no es el mayor a lo largo de todo el experimento, incluso la velocidad máxima de adsorción es muy similar a la cinética de adsorción de tiempo de contacto de 3 meses. Al igual que en las primeras dos horas de estudio, no se observó una correlación entre el tiempo de contacto y la velocidad de adsorción. Además, de que al contrario del comportamiento presentado a las dos horas, no hubo una correlación entre la concentración de microorganismos y velocidad de adsorción, presentándose un traslape de curvas de adsorción. Aunque, para un tiempo de contacto de 7 días, donde la concentración de biomasa unidad al carbón es mayor. Si se compara con la cinética obtenida en condiciones abióticas, su velocidad de adsorción si es menor durante todo el periodo de análisis.

La disminución de la velocidad de adsorción de los solutos debido a la presencia de microorganismos ha sido explicada por otros autores. Por ejemplo, Duran, (1997), indica que a valores del orden de 10 mgSSV/gCA de concentración de biomasa en la superficie del carbón ocasiona para el 4-clorofenol una disminución del valor de K_w de un 50%. Por otra parte Costa y Márquez, (1998), indican que en un sistema de lodos activados a una concentración de SSV de 400-4000mg/L y dosis de CA de 0.5 g/L se ve disminuida la velocidad de adsorción debido a la introducción de los flóculos dentro de los poros de las partículas del CA, de ahí que las propiedades de adsorción disminuyan.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

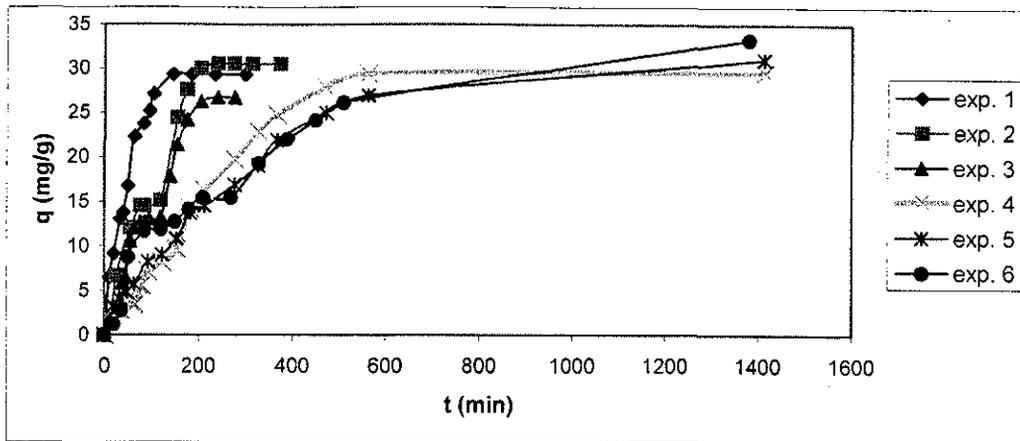


Figura 4.15. Cinéticas de adsorción de naftaleno (individual) realizada en carbón inoculado con microorganismos (trazo 1500 min)

La figura 4.15 muestra las cinéticas de eliminación del naftaleno en un periodo de 34 horas. De estas gráficas se observa el traslape de las cinéticas de adsorción, a diferencia de las dos primeras horas, donde había una marcada diferencia entre las cinéticas de adsorción en condiciones no-estériles y estériles. Incluso la velocidad máxima de adsorción de la cinética de adsorción de tiempo de contacto de 2 horas es mayor que en condiciones estériles.

Estas similitudes en la velocidad de adsorción a pesar de que el CA presentaba una concentración de biomasa diferente podría deberse a que como el naftaleno tiene mayor coeficiente de adsorción, la biomasa no logra interferir tan marcadamente en su proceso de adsorción.

Las gráficas de las cinéticas de adsorción de las mezclas, el benceno como y el naftaleno se presentan en el anexo 3. Los resultados de las cinéticas presentan un comportamiento similar al obtenido para cada compuesto individual.

4.5.2.1 Coeficientes de transferencia de adsorción

Predecir la velocidad del proceso de adsorción para un sistema dado es probablemente el factor más importante para realizar el diseño de los procesos de adsorción. La elección del adsorbente, la determinación del tiempo de residencia del adsorbato y el establecimiento de las dimensiones del reactor son determinados por el sistema cinético.

La cinética de adsorción de un soluto sobre carbón activado se expresa en función de la etapa más lenta de la transferencia de masa. La resistencia de transferencia de masa en el proceso de adsorción puede ser descrito por dos procesos, la resistencia debido a la transferencia de masa externa a través de la capa que rodea las partículas de carbón y la resistencia debido a la difusión intrapartícula. La cinética de adsorción de benceno y de naftaleno al carbón activado es descrita por dos parámetros cinéticos comúnmente empleados, el coeficiente de transferencia de masa externa k_f y por el coeficiente de difusión de Weber K_w .

Tabla 4.12. Coeficientes Kw de benceno a diferentes concentraciones en biomasa fija

Xo (mgSSV/gCA)	Kw individual (mgL ⁻¹ min ^{-1/2})	Kw mezcla (mgL ⁻¹ min ^{-1/2})
0	5.4375	5.3043
4.5	4.1438	4.1615
10.5	4.1312	4.0709
12.0	3.8967	3.4709
13.0	3.4698	3.0532
14.5	2.9478	2.8375

El cálculo de Kw es un método simple para evaluar las velocidades iniciales de adsorción. En la tabla 4.12, se presentan los valores calculados de Kw para el benceno a diferentes concentraciones iniciales de biomasa fija. Los valores evidencian una resistencia adicional de la difusión del benceno hacia el interior de los poros del carbón inoculado con microorganismos.

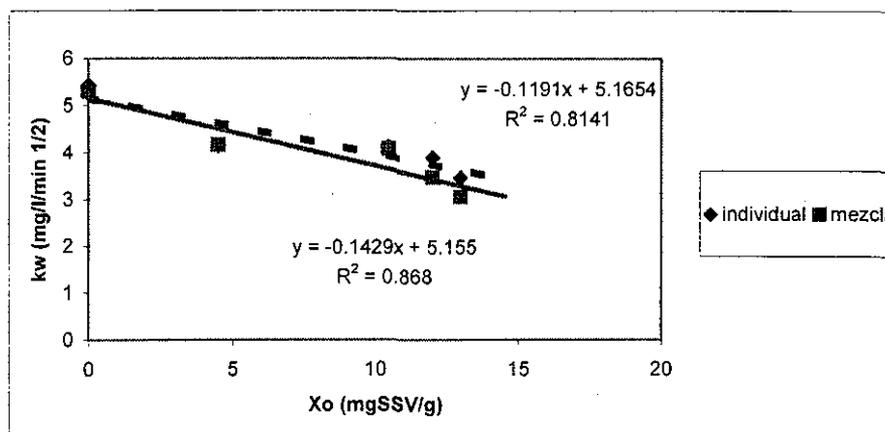


Figura 4.16. Evolución de los coeficientes Kw para el benceno en función de la concentración de biomasa fija

La figura 4.16 permite observar claramente la evolución del coeficiente de Kw del benceno en función de la concentración de biomasa fija. Se tiene que a un valor de 14.4 (mg/g) de biomasa unida al carbón disminuye el valor de Kw = 2.9478 en comparación con el carbón activado sin microorganismos, Kw = 5.4375.

Comparando los valores de Kw obtenidos en condiciones abióticas y en presencia de microorganismos en términos de parámetro global como es el porcentaje, que aunque no es muy representativo, pero que puede proporcionar una visión global del comportamiento del valor de Kw en función de la concentración de biomasa.

De esta manera considerando el % como una medida de la variabilidad del valor de Kw se desprenden las siguientes observaciones. La biomasa fija al carbón ocasionó la disminución del Kw de hasta 53.84% para el benceno en forma individual, y para el benceno en mezcla ocasionó la disminución de 53.97 %.

En general se obtuvieron valores de K_w mayores cuando se trabajó con el benceno en forma individual que con la mezcla. Estos resultados concuerdan con lo esperado debido a que al estar el benceno mezclado con el naftaleno, se consideraba que se presenta una competencia por los sitios de adsorción y, por lo tanto, que el K_w fuera mayor en forma individual.

La disminución de los valores de K_w con el aumento de la concentración en biomasa indica que los microorganismos generan la disminución de la velocidad de adsorción, aunque no en forma proporcional. Por otra parte, esta misma figura permite estimar la concentración hipotética de biomasa X_m de 43.37 y 36.07 mgSSV/gCA para el cual K_w sería nulo.

A pesar de presentar una correlación entre la concentración de microorganismos unidos al CA y el valor de K_w , al obtenerse un valor de r^2 menor de 0.9, se concluye que esta correlación no sigue un modelo lineal.

En la tabla 4.13, se presentan los valores calculados de K_w para el naftaleno a diferentes concentraciones iniciales de biomasa fija. Con estos valores se evidencia una ligera resistencia adicional de la difusión del naftaleno hacia el interior de los poros del carbón inoculado con microorganismos.

Tabla 4.13. Coeficientes K_w de naftaleno a diferentes concentraciones de biomasa fija

X_0 (mgmoos/gca)	K_w individual ($\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	K_w mezcla ($\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
0	1.43	1.32
4.5	0.847	0.7608
10.5	0.7463	0.7456
12.0	0.5221	0.5087
13.0	0.4371	0.4875
14.5	0.4300	0.4169

La figura 4.17 permite observar la evolución del coeficiente de K_w del naftaleno en función de la concentración de biomasa fija.

La disminución de los valores de K_w permite concluir que la biomasa unida al carbón interfiere en la velocidad de transferencia de adsorción del naftaleno, aunque en menor medida que del benceno. Esto podría deberse a las condiciones favorables que se presentaron en el proceso de adsorción, como son baja concentración inicial de adsorbente 15 mg/L de naftaleno en la solución.

A un valor de 14.5 (mgSSV/gCA) de biomasa unida al carbón disminuye el valor de $K_w = 1.43$ obtenido en condiciones abióticas hasta un valor de $K_w = 0.43$. La biomasa fija al carbón ocasionó sólo la disminución del K_w del 30 y del 31.58 % para el naftaleno en forma individual y en mezcla, respectivamente.

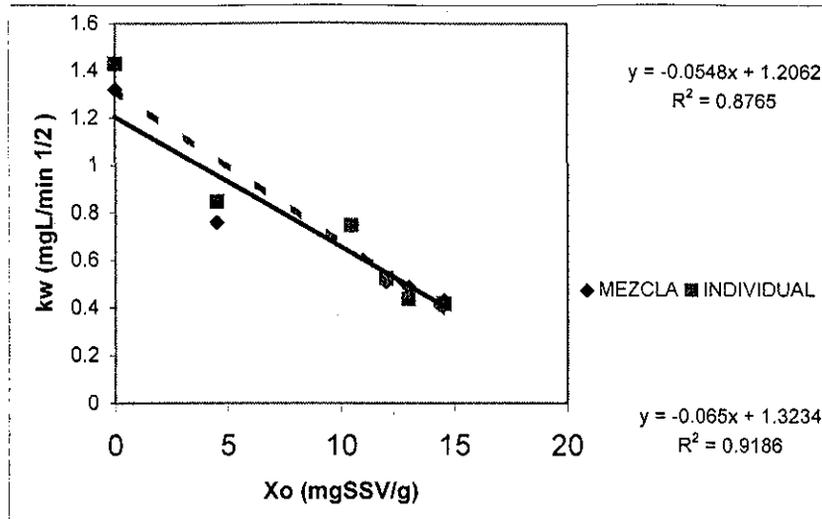


Figura 4.17. Evolución de los coeficientes K_w para el naftaleno en función de la concentración de biomasa fija

Para el naftaleno la X_m tendría un valor de 22.01 y 20.36 en solución individual y mezcla, respectivamente.

Al igual que para el benceno la correlación entre el valor de K_w y la concentración de biomasa fija al CA no sigue un modelo lineal.

De acuerdo a los valores de K_w calculados, se concluye que la velocidad de difusión del benceno y del naftaleno disminuye en función de la concentración de la biomasa fija en el carbón activado. Aunque esta relación no es proporcional debido a que la pendiente tiende a ser paralela en relación al eje de las X (concentración de biomasa en CA), lo que indica que para que esta disminución llegue a ser significativa, la biopelícula a desarrollar deberá alcanzar valores muy grandes, más de 20 mg/g para el naftaleno y para el benceno mayor de 40 mg/g.

Otro parámetros que parámetro que describe la velocidad de adsorción de los solutos, es el coeficiente de transferencia de masa k_f , para realizar el cálculo de este coeficiente existen varios métodos, como los propuestos por Ing y Weber (1979), Calleja y col. (1993), Zhou y Martín, 1988, Nicoletta y col. (1998) y Gagnon y Huck (2001). En este trabajo el cálculo del coeficiente k_f se determinó experimentalmente, empleando el método descrito por Brito y Melo (1999).

Por lo tanto, el cálculo del coeficiente de transferencia de masa se basó en la expresión siguiente:

$$V \frac{dC_2}{dt} = A_j \quad \text{Ec. 4.7}$$

$$V \frac{dC_2}{dt'} = Akf(C_1 - C_2)$$

Ec. 4.8

Donde

V= volumen de solución (m³)

C₁ = Concentración en la superficie de la biopelícula

C₂= Concentración en la solución

A = Área de transferencia de masa en m²

j = Flujo de transferencia de masa (mg/m²/h)

kf = Coeficiente de transferencia de masa (m/h)

t' = es el tiempo de medición durante cada determinación de transferencia de masa

Donde V es el volumen del reactor, C₁ es la concentración de adsorbato en el carbón activado, este valor se deriva utilizando los valores de q al tiempo t, C₂ es la concentración del adsorbato en la solución al tiempo t', A es el área de transferencia de masa, la cual se obtiene multiplicando el área específica del CA por la cantidad empleada de carbón en cada cinética.

Para cada tiempo determinado de transferencia de masa fue calculado un coeficiente de transferencia de masa kf. En el anexo 3 se presentan los valores obtenidos. De estos datos se observa que para una misma corrida, para cada tiempo especificado se obtuvo diferente valor de kf. Esto podría deberse a dos situaciones: 1) que por algún fenómeno adicional al proceso de adsorción fueron eliminados los adsorbatos. Esta variación en los valores de kf podría deberse a la ocurrencia simultánea del proceso de biodegradación, 2) o a variaciones de experimentación.

En la tabla 4.14 y 4.15 se presenta el valor del kf promedio para el benceno, naftaleno y la mezcla de ellos.

Tabla 4.14. Coeficientes kf de benceno a diferentes concentraciones de biomasa fija

Xo (mgmoos/gca)	kf individual (m/min)	kf mezcla (m/min)
0	4.00E-09	4.32E-09
4.5	4.75E-09	4.74E-09
10.5	3.08E-09	3.08E-09
12.0	2.87E-09	8.66E-10
13.0	2.88E-09	4.60E-09
14.5	1.77E-09	1.46E-09

Los resultados de la tabla 4.14 y 4.15 indican que el coeficiente de transferencia de masa para benceno y naftaleno a través de biopelícula se mantiene prácticamente constante, por lo tanto se establece que en las concentraciones de biomasa fija en el CA, la biopelícula no limita la transferencia de masa.

Si se comparan los valores obtenidos con los reportados en la literatura (Beyenal y Tanyola, 1994; Gagnon y Huck, 2001), éstos son de orden 10E-3 a 10E-6 a diferencia de los obtenidos en el presente trabajo se observa que son muy bajos.

Por un lado, Beyenal y Tanyola, (1994) reportan que la difusión de la glucosa, el amonio y cloro a través de la biopelícula para estos sustratos, disminuye con el incremento de la densidad de la biopelícula. Por otra parte, Gagnon y Huck (2001), indican que la biopelícula desarrollada en el CA no limita la transferencia de masa interna ni externa de la materia orgánica biodegradable.

Tabla 4.15. Coeficientes k_f de naftaleno a diferentes concentraciones de biomasa fija

X_o (mgmoos/gca)	k_f individual (m/min)	k_f mezcla (m/min)
0	4.30E-09	2.93E-08
4.5	1.29E-09	1.09E-08
10.5	8.8E-09	6.75E-09
12.0	4.07E-09	3.50E-09
13.0	3.7E-09	4.88E-09
14.5	6.8E-09	5.49E-09

Como se explico en la sección 2.3.1. para describir la velocidad de transferencia de adsorción de los solutos al carbón activado, y en general en los sistemas adsorbato-adsorbente, los fenómenos que limitan la velocidad son la difusión poroso y la transferencia de masa. Así, con base en los coeficientes de transferencia de masa y de difusión, k_f y K_w se concluye que en el intervalo de concentraciones fijas sobre el CA empleadas, no tiene una influencia significativa en el proceso de adsorción. Por lo que, en el caso de implementar un proceso de adsorción-biodegradación, dichas concentraciones de biomasa serían viables.

5 CONCLUSIONES

Los experimentos por lotes del tratamiento de soluciones sintéticas diluidas de benceno y naftaleno (en solución pura o en mezcla) con carbón activado, en condiciones estériles y no estériles reportan las siguientes conclusiones:

El proceso de adsorción es descrito por los modelos de Freundlich y de Langmuir, como lo indican los coeficientes de correlación obtenidos (mínimo 0.9) de la linearización de dichos modelos. A partir de estos parámetros se concluye que el naftaleno presenta capacidad de adsorción mayor al carbón Picactif NC60 que el benceno, como lo indican sus valores q_{max} 909 mg/g y 333.3 mg/g, y k_f 227.69 y 30.1388 para naftaleno y benceno, respectivamente.

En cuanto a las cinéticas de adsorción en condiciones estériles, aunque los valores de K_w muestran ligera disminución de la velocidad de adsorción cuando los solutos se encuentran en mezcla, esta diferencia no es significativa, concluyéndose que no hay una competencia en la velocidad de adsorción cuando los solutos están mezclados.

Se mantuvo activo en el fermentador, un consorcio microbiano capaz de biodegradar al benceno y al naftaleno. Se lograron identificar algunos de los microorganismos que lo conforman. Las especies identificadas fueron: *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae*, *Enterobacter sakazakii*, *Alcaligenes xylooxidans*, *Pseudomona mendocina* y *Serratia marcescens*, todas pertenecientes al grupo de bacterias heterótrofas aerobias, excepto la *Alcaligenes xylooxidans* que es bacteria facultativa.

Los coeficientes cinéticos de biodegradación para el naftaleno fueron estimados, no así para el benceno y la mezcla de ellos. El benceno y naftaleno aún cuando son tóxicos, pueden ser eliminados de muestras acuosas por algún proceso biológico, cuando el nivel de concentración se encuentra alrededor de 15 ppm.

En cuanto a las cinéticas de adsorción en condiciones no-estériles con base en los valores de K_w obtenidos, se establece que la concentración de microorganismos adheridos al carbón activado ocasionó diferencias en las velocidades de adsorción de los compuestos durante las primeras dos horas de estudio, aunque estas diferencias no fueron significativas.

Por otra parte, se notaron interferencias significativas en la velocidad de adsorción de los solutos en forma individual y mezclados.

Con base en los valores de k_f y K_w obtenidos, los resultados del estudio de adsorción en condiciones estériles y no-estériles, se concluye que no hubo modificación de la velocidad de transferencia de masa a causa de la cantidad de biomasa fija al carbón activado, en razón de que los valores calculados resultaron ser equivalentes en ambos casos.

Tampoco hubo relación directa entre la cantidad de biomasa adsorbida en el carbón activado y la velocidad de adsorción del benceno y del naftaleno, como lo indican los valores de los coeficientes de K_w y k_f calculados.

Es viable mantener en un SACCB una concentración de microorganismos fija al carbón comprendida entre 4 a 12 mg/g, sin que la biomasa afecte el proceso de adsorción de los solutos.

Se obtuvieron parámetros de las propiedades de adsorción (q_m) indispensables en el diseño y por otra parte será necesario realizar experimentos futuros para calcular los coeficientes biológicos (μ_{max} , K_s , Y), todos ellos indispensables en la modelación de un proceso simultáneo de adsorción-biodegradación y consecuentemente poder lograr la predicción de la calidad del efluente.

Se recomienda realizar experimentos donde se favorezca simultáneamente la eliminación de benceno y naftaleno por el proceso de adsorción-biodegradación, para que con los coeficientes de adsorción y de biodegradación obtenidos en este estudio sea posible modelar el proceso.

6 BIBLIOGRAFÍA

Atlas, R. y Cerniglia, C. 1995. Bioremediation of petroleum pollutants. *Bioscience* 43:5: 332-338.

Baker, R.; Baehr, A. y Lahvis, M. 2000. Estimation of hydrocarbon biodegradation rates in gasoline-contaminated sediment from measured respiration rates. *J. Contam. Hydrol.* 41:175-192.

Berné F. y Cordonnier J. 1995. Refining petrochemicals and gas processing techniques. Editions Technip, París.

Beyenal H. y Tanyolac A. 1994. The calculation of simultaneous effective diffusion coefficients of the substrates in fluidized bed biofilm reactor *Wat. Sci. Tech.* 29:10:463-470.

Bielefeldt, A. y Stensel, H. 1999. Modeling competitive inhibition effects during biodegradation of BTEX mixtures. *Wat. Res.* 33:3:707-714.

Bishop, P.L. 1997. Biofilm structure and kinetics. *Wat. Sci. Tech.* 36:1:287-294.

Bitton, G.; Koopman, B.; Hung, K. y Voiland, G. 1993. Modification of the standard epifluorescence microscopic method for total bacterial counts in environmental samples. *Wat. Res.* 27:7:1109-1112.

Boyden, B.; Li, X.; Schulz T.; Hijazin, O.; Peires, P. y Bavor, J. 1994. Treatment of bleachery effluents from kraft mills pulping mature eucalypts. *Wat. Sci. Tech.* 29:5:247-258.

Borden, C.; Daniel, R. y LeBrun, L. 1997. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. *Wat Resour Res*, 33:5:1105-1115.

Bouchez, M.; Blanchet, D.; Besnainou, B.; Leveau, J. y Vandecasteele, J. 1997. Kinetic studies of biodegradation of insoluble compounds by continuous determination of oxygen consumption. *J. Appl. Microbiol.* 82: 310-316.

Bourbigot, M.; Lheritier, R. y Benezet-Toulze, M. 1981. Traitement biologique de l'eau potable. Mesure de l'activité bactérienne dans les matériaux filtrants. *T.S.M.-L'EAU.* 76:12:639-648.

Brito, A. y Melo, L. 1999. Mass transfer coefficients within anaerobic biofilms: Effects of external liquid velocity. *Wat. Res.* 33:17:3673-3678.

Buffière, P.; Sèller, J.P.; Fonade, C. y Moleta, R. 1998. Modeling and experiments on the influence of biofilm size and mass transfer in a fluidized bed reactor for anaerobic digestion. *Wat. Res.* 32:3:657-668.

Calleja, G.; Serna, J. y Rodríguez, J. 1993. Kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon. *Carbon.* 31: 5: 691-697.

- Characklis W. y Marshall K. 1990. *Biofilms*, Wiley-interscience, Nueva York. 796 p.
- Cech J.; Chudoba, J. y Grau, P. 1984. Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms. *Wat. Sci. Tech.* 17:259-272.
- Conell, A. y Miller, J. 1991. *Chemistry and ecotoxicology of pollution*. Wiley, San Diego.
- Collins, C. 1989. *Métodos microbiológicos*. Acribia, Zaragoza.
- Corseuil, H. y Weber, J. 1994. Potential biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils. *Wat. Res.* 28:6:1415-1423.
- Costa, C. y Márquez, M. 1998. Kinetics of the PACT process. *Wat. Res.* 32:1:107-114.
- Chudoba, P.; Capdeville, B. y Chudoba, J. 1992. Explanation of biological meaning of the S_0/X_0 ration in batch cultivation. *Wat. Sci. Tech.* 26:3:734-751.
- Chiang, P.; Change, E. y Wu, J. 1997. Comparison of chemical and thermal regeneration of aromatic compounds on exhausted activated carbon. *Wat. Sci. Tech.* 35:7:279-285.
- Committe Report. 1981. JAWWA. An assessment of microbial activity on GAC. *JAWWA.* 73:8:447-454.
- Corseuil, H. y Weber, W. 1994. Potential biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils. *Wat. Res.* 28:6:1415-1423.
- Craik, S.A.; Gray, M.; Hrudey, S.E. y Fedorak, P. 1991. Thermogravimetric determination of biomass on activated carbon. *Env. Tech.* 12:489-496.
- Crittenden, J.C.; Hand, D.W.; Arora, H. y Lykins, B.W. 1987. Design considerations for GAC treatment of organics chemicals. *JAWWA* 79:1:74-81.
- De Laat, J. 1988. Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grains : Interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Tesis de Doctorado, Universidad de Poitiers, N° de orden: 485.
- Dreisbach, R. y Roberson, W. 1981. *Manual de toxicología clínica. Prevención, diagnóstico y tratamiento*. El Manual Moderno, 12a. Ed. D.F. México.
- Durán, M.A.; Martín G.; Bouzaza A. 1996. Comparación de techniques d'observation au microscope électronique á balayage d'échantillons de carbon actif présentant une actiitébiologique. *Journées Information Eaux*. Poitiers, Francia. 8-1.

Durán Moreno, A. 1997. Contribution à l'étude de l'adsorption et de la biodegradation de composés organiques sur charbon actif: cas du phenol et de dérivés phénoliques. Tesis de doctorado, Universidad de Rennes 1, Francia, No. de orden: 1807.

Eganhouse, R.; Dorsey, T.; Phinney, C. y Westcott, A. 1993. Determination of C₆ – C₁₀ aromatic hydrocarbons in water by purge-and-trap capillary gas chromatography. J. Chrom. 628:81-92.

Evans, P.; Dzung, T. M. y Young, L. 1991. Degradation of toluene and m-xylene and transformation of o-xylene by denitrifying enrichment cultures. Appl. Env. Microbiol. 2:540-454.

Feissinger, F. 1979. Le charbon actif biologique un mythe ou une réalité pleine de promesses?. Aqua 2:4:5-7.

Freeman, H.M. 1988. Standard handbook of hazardous wastes treatment and disposal. McGraw-Hill. San Diego.

Gaid K. 1981. Modes d'élimination de composés sur filtres. Tesis de Doctorado, Université de Rennes, Francia 1, B, 344,200.

García, V. 2000. Influencia del agua de riego sobre la calidad del agua subterránea del DR-03: Compuestos orgánicos. Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.

Gaudy, A. y Gaudy, A. 1988. Elements of bioenvironmental engineering. Engineering Press, San José California.

Gaudy, A.; Ekambaram, A. y Rozich, A. 1988. A respirometric method for biokinetic characterization of toxic wastes. 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings.

Gagnon, A. y Huck, M. 2001. Removal of easily biodegradable organic compounds by drinking water biofilms: analysis of kinetics and mass transfer. Wat. Res. 35:10:2554-2561.

Gicquel, L. 1996. Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser: Étude de la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation. Tesis de Doctorado, Université de Rennes, Francia, 1, No. De orden: 1649.

Glegg, G.; Hickman L. y Rowland, J. 1999. Contamination of limpets (*Patella vulgata*) following the sea empress. Marine Pollut. Bull. 38:2:119-125.

Hanaki, K.; Saito, T. y Matsuo, T. 1997. Anaerobic treatment utilizing the function of activated carbon. Wat. Sci. Tech. 35:8:193-201.

Hutchinson, D. y Robinson, C. 1990. A microbial regeneration process for granular activated carbon-II. Process modeling. Wat. Res. 24:10:1217-1223.

- Ivancev-Tumbas, I.; Dalmacija, B.; Tamas, Z. y Karlovic, E. 1998. Reuse of biologically regenerated activated carbon for phenol removal. *Wat. Res.* 32:4:1085-1094.
- Jonge, R.; Breure, A. y Andel, J. 1996. Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds. *Wat. Res.* 30:4:875-882.
- Kameya T.; Hada, T. y Urano, K. 1997 Changes of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment. *Wat. Sci. Tech.* 35:7:155-162.
- Kim, H.; Nishijima, W.; Soto, E. y Okada, M. 1997. Pilot plant study on ozonation and biological activated carbon process for drinking water treatment. *Wat. Sci. Tech.* 35:8: 21-28.
- Kosteky, P. y Calabrese, E. 1992. Hydrocarbon contaminated soil and groundwater. Lewis Publishers, Chelsea.
- Le Cloirec, P. 1983. Élimination de polluants organiques de l'eau au moyen de filtres biologiques à charbon actif. Tesis de Doctorado, Université de Rennes Francia 1, B,156,108.
- Lesage, S.; Jackson, R.; Priddle, W. y Reimann, P. 1990. *Environ. Anal.Chem.* 24:559.
- Li, A.Y.L. y Digiano, F.A. 1983. Availability of sorbed substrate for microbial degradation on granular activated carbon. *JWPCF* 55:4:392-399.
- Lowry, J y Burkhead, C. 1980. The role of adsorption in biologically extended activated carbon columns. *J. WPCF.* 52:2:389-397.
- Magbanua, B.; Lu. y Grady, L. 1998 A technique for obtaining representative biokinetic parameter values from replicate sets of parameter estimates. *Wat. Res.* 32:3:849-855.
- Mallevalle, D. 1980. The interaction of slow adsorption kinetics and bioactivity in full scale activated carbon filters: the development of a new predictive model. Prix Chem Award.
- Mizari-Hiriart, H. 1997. Caracterización de sitios de canal en la zona industrial de la Subcuenca de Chalco. Memorias del X Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Toluca, Edo. de México, México.
- Moser, A. 1988. Bioprocess technology. Kinetics and Reactors. Springer-Verlag. Nueva York.
- Mossel, B. y Moreno García, B. 1984. Fundamentos ecológicos para garantizar y comprobar la inocuidad y la calidad de los alimentos. Acribia, Zaragoza.

- Neukrug, H.; Smith, M.; Maloney, S. y Suffet, I. 1984. Biological activated carbon –at what cost?. *JAWWA* 76:4:158-167.
- Nicolella, C.; Van Loosdrecht, M. y Heijnen, J. 2000. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. *J. Biotech.* 80:1-33.
- Nielsen, P.; Jahn, A. y Palmgren, R. 1997. Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms. *Wat. Sci. Tech.* 36:1:11-19.
- Nishijima, W.; Akama, T.; Shto, E. y Okada, M. 1997. Effects of adsorbed substances on bioactivity of attached bacteria on granular activated carbon. *Wat. Sci. Tech.* 35:8:203-208.
- Nishijima, W. y Okada, M. 1998. Particle separation as a pretreatment of an advanced drinking water treatment process by ozonation and biological activated carbon. *Wat. Sci. Tech.* 37:10:117-124.
- Ohashi, A. y Harada, H. 1994. Adhesión strength of biofilm developed in an attached-growth reactor. *Wat. Sci. Tech.* 29:10:281-288.
- Okabe, S.; Kuroda, H. y Watanabe, Y. 1998. Significance of biofilm structure on transport of inert particulates into biofilms. *Wat. Sci. Tech.* 38:9:163-170.
- Orshansky, F. y Narkis, N. (1996) Characteristics of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation. *Wat. Res.* 3:13: 391-398.
- PEMEX. 1988. Biodegradación microbiana del petróleo en ecosistemas acuáticos. Informe interno, D.F. México.
- Perroti, A. y Rodman, C. 1973. Enhancement of biological waste treatment by activated carbon. *Chem. Eng. Prog.* 69:11:63-64.
- Perroti, A. y Rodman, C. 1974. Factors involved with biological regeneration of activated carbon. *Wat. Am. Inst. Chem. Engrs. Symp. Ser.* 144:316-325.
- Pettigrew, C.; Haigler, B. y Spain, J. 1991. Simultaneous biodegradation of chlorobenzene and toluene by a *Pseudomonas* strain. *Appl. Environ. Microbiol.* 1:157-162.
- Rice, R. y Rodman, C. 1982. Biological activated carbon. *Ann. Arbor Science, Michigan.*
- Razo, E.; Torres, L.; Muñoz, A.; Urquiza, G. y Cabrera, L. 2000. Caracterización y tratabilidad de aguas desfleamadas provenientes de una refinería mexicana. 2do. Simposio Internacional de Tratamiento y Reuso del Agua, Aguas Residuales y Residuos Industriales. D.F, México.
- Ridway, H.; Safarik, J.; Phipps, D.; Carl, P. y Clark, D. 1990. Identification and catabolic activity of well-derived gasoline-degrading bacteria from a contaminated aquifer. *Appl. Env. Microbiol.* 12:3565-3575.

- Rodríguez Ramos, A.; Hernández Gómez, L. y Silva Chávez, M. 2001. Aislamiento e identificación de bacterias que degradan hidrocarburos de una muestra de suelo tomada en un taller mecánico del sur de la Ciudad de México. *Latinoam Microbiol. XXXII Congreso Nacional de Microbiología* 43: 1: 443.
- Rozich, A. 1992. Design and operation analyses of activated sludge processes using respirometrically calibrated models. *Wat. Sci. Tech.* 26:3-4:753-762.
- Rozich, A.; Gaudy, A. y D'Adamo, P. 1983. Predictive model for treatment of phenolic wastes by activated sludge. *Wat. Res.* 17:1453-1466.
- Rozich A. y Gaudy, A., 1984. Critical point analysis for toxic waste treatment. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 110:562-572.
- Rozkov, A.; Käär, A. y Vilu, R. 1998. Biodegradation of dissolve jet fuel in chemostat by a mixed bacterial culture isolated from a heavily polluted site. *Biodegradation* 8: 363-369.
- Ruthven D.M. 1984. Principles of adsorption and adsorption process. Wiley. Nueva York.
- Santoyo, F.; Fuiz, N. y Galíndez, J. 2001. Aislamiento de un consorcio que crece en compuestos hidrosolubles de las gasolinas. *Latinoam Microbiol. XXXII Congreso Nacional de Microbiología* 43:1:549.
- Saval, S. 1997. Biorregeneración de suelos. Manejo y disposición de lodos. Manejo y disposición de residuos sólidos, contaminación de aguas superficiales y subterráneas. 279-298. *Memorias Técnicas, XI Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales Tomo II, del 4 al 7 de Noviembre de 1997, Zacatecas, México.*
- Schirmer, M.; Butler, B.; James, W. y Barker, J.F. 1998. A relative-least-squares technique to determine unique Monod Kinetic parameters of BTEX compounds using batch experiments. *J Contam Hydrol.* 37:69-86.
- Scholz, M. y Martin, R.J. 1997. Ecological equilibrium on biological activated carbon. *Wat. Res.* 31:1302-1308
- Schultz, J. y Keinath, T. 1984. Powdered activated carbon treatment process mechanisms. *JWPCF* 56:2:143-151.
- Scott, J. y Karanjkar, A. 1998. Immobilized biofilms on granular activated carbon for removal and accumulation of heavy metals from contaminated streams. *Wat. Sci. Tech.* 38:8:197-204.
- Seo, G. 1997. Sorption characteristics of biological powdered activated carbon in BPAC-MF (biological powdered activated carbon-microfiltration) system for refractory organic removal. *Wat. Sci. Tech.* 35:7:163-170.

Servais, P.; Billen, G.; Ventresque, C. y Bablon G.P. 1991. Microbial activity GAC filter at the Choisy Le Roi treatment plant. *JAWWA* 83:2:62-68.

Sison, N.; Hanaki, K. y Matsuo, T. 1996. Denitrification with external carbon source utilizing adsorption and desorption capability of activated carbon. *Wat. Res.* 30:217-227.

Smith, E.H. y Weber, W.J. 1989. Evaluation of mass transfer parameter for adsorption of organics compounds from organic matrices. *Environ. Sci. Tech.* 23:713.

Solano-Serena, F.; Marchal, R.; Blanchet, D. y Vandecasteele, J. 1998. Intrinsic capacities of soil microflora for gasoline degradation. *Biodegradation* 9:319-326.

Sotheimer, H.; Heilker, E.; Jekel, M.; Nolte, H. y Vollmer, F. 1978. The Mülheim process. *JAWWA* 70:7:393-396.

Speitel, G.; Lu, C.; Turakhia, M. y Zhu, X. 1989. Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated carbon columns. *Environ. Sci. Tech.* 23:1:68-74.

Stewart, M.; Wolfe, R., y Means, E. 1990. Assessment of the bacteriological activity associated with granular activated carbon treatment of drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.* 12:3822-3829.

Suzuki, M. 1997. Role of adsorption in water environment processes. *Wat. Sci. Tech.* 35:7:1-11.

Tabak, H.; Gao, C.; Desai, S. y Govind, R. 1992. Development of predictive structure-biodegradation relationship models with the use of respirometrically generated biokinetic data. *Wat. Sci. Tech.* 26:3-4:763-773.

Takeuchi, Y.; Modchidzuki, K.; Matsunobu, N.; Kojima, R.; Motoshashi, H. y Yoshimoto S. 1997. Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by Biological Activated Carbon treatment. *Wat. Sci. Tech.* 35:7:171-178.

Tien, C. 1994. Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann. Nueva York.

Voice, T.; Pak, D.; Shi, J.; y Hickey, R. 1992. Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons. *Wat. Res.* 26:10:1389-1401.

Vouriranta, P. y Remo, S. 1994. Bioregeneration of activated carbon in a fluidized GAC bed treating bleached kraft mill secondary effluent. *Wat. Sci. Tech.* 29:5:239-246.

Yamaguchi, T.; Ishida, M. y Suzuki, T. 1999. Biodegradation of hydrocarbons by protocheca zopfi in rotating biological contactors. *Process Biochem.* 35:403-409.

Wang, J.; Sakoda, A. y Suzuki, M. 1996. Chromatographic evaluation of organic behavior in biological activated carbon bed. *J. Chem Engin Japan*. 22:317-325.

Weber, W.; Hopkins, C y Bloom, J. 1970. Physicochemical treatment of municipal wastewater. *JWPCF* 42:83.

Weber, W. y Ing, W. 1977. Integrated biological and physicochemical treatment for reclamation of wastewater. *Proceedings of the International Association of Water Pollution Research, Johannesburg, Sudáfrica*.

Weber; W.; Pirbazari, M. y Melson, G. 1978. Biological growth on activated carbon: an investigation by scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Tech.* 12:7:817-819.

Weber, W. 1988. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Intescience, Nueva York.

Weber, W. y Smith, E. 1987. Simulation and design models for adsorption process. *Environ. Sci. Tech.* 21:11:1040-1050.

Xiaojian, Z.; Zhansheng, W. y Xiasheng, G., 1991. Simple combination of biodegradation and carbon adsorption- The mechanism of the biological activated carbon process. *Wat. Res.* 25:2:165-172.

Zarrouki, M. 1990. Étude de l'adsorption dans u système liquide-solide. Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Tesis de Doctorado, No. de orden 49. INP de Grenoble.

Zhaou, M. y Martin, G. 1993. Comparison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor. *Environ. Tech.* 14: 71-81.

Zhao, X.; Hickey, R. y Voice, T. 1999. Long-term evaluation of adsorption capacity in a biological activated carbon fluidized bed reactor system. *Wat. Res.* 33:13 2983-2991.

Zhou, M.L. 1992 *Modélisation de l'adsorption sur charbon actif*. Tesis de doctorado, Universidad de Rennes 1, N° de orden 724.

7 ANEXOS

ANEXO 1. MÉTODOS DE ANÁLISIS

DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS

Sólidos totales

Se evapora una muestra correctamente mezclada en una cápsula de porcelana, pesada y secada a peso constante en una estufa a 110 °C. El aumento de peso con respecto a la cápsula vacía representa los sólidos totales.

Sólidos volátiles

El residuo obtenido del procedimiento anterior se incinera a peso constante a 550 °C. Los sólidos remanentes representan los sólidos totales fijos, mientras que la pérdida de peso por ignición representa los sólidos volátiles. Esta determinación ofrece un cálculo aproximado de la cantidad de materia orgánica presente en la fracción sólida del agua residual, debido a que no se puede distinguir exactamente si son sustancias orgánicas o inorgánicas las que provocan la pérdida de peso por ignición, ya que esta técnica no se limita a material orgánico sino que incluye la pérdida por descomposición o volatilización de algunas sales minerales (Métodos Estándar de la APHA).

CUANTIFICACIÓN DE MICROORGANISMOS

Método microscópico de epifluorescencia

La técnica de conteo de microorganismos por epifluorescencia se basa en el principio de que la acridina naranja (AN) forma complejos fluorescentes con los ácidos nucleicos de las bacterias. El complejo ARN-AN es de color naranja y el complejo ADN-AN es de color verde. Se utilizó la técnica propuesta por Hobbie y col., (1977).

Los reactivos utilizados son: a) tampón de fosfatos, a concentración de 1/15 M. Se ajusta a pH de 7.2 si es necesario, se filtra con un filtro de membrana de 0.2 µm, b) fluorocromo, que consiste en naranja de acridina al 0.1% (v/v) en tampón de fosfato; c) aceite de inmersión de baja fluorescencia.

Se coloca 1mL de muestra en el filtro y 1 mL de naranja de acridina, se deja reaccionar 2 min, se adicionan de 3 a 5 mL de amortiguadora de fosfatos y se filtra al vacío. Se retira el filtro, se coloca en un portaobjetos y se adiciona una gota de aceite de inmersión.

Se examinan al menos 10 campos al azar con un objetivo de inmersión de 100 x. Se calcula el promedio de células por filtro, se obtiene el área efectiva de filtro y se extrapola con el fin de encontrar el número de células por mililitro de muestra.

Cuantificación de microorganismos fijos al carbón por el método termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó según el método propuesto por Craik y col., (1991). El fundamento es pirolizar la muestra a 550 °C bajo una atmósfera de nitrógeno en un analizador termogravimétrico. La cantidad de biomasa fija al carbón se expresa como sólidos volátiles y se calcula de la siguiente manera:

$$VS_{TAG} = B_{air} * (V - A_{N_2}) B_{N_2} - V)$$

donde :

VS = sólidos volátiles

B_{air} , B_{N_2} = pérdida de peso de la biomasa en aire y nitrógeno respectivamente

A_{N_2} = Pérdida de peso de carbón nuevo en aire

V = medida de pérdida de peso en ATG.

El programa de temperaturas que se aplica es el siguiente: calentar desde la temperatura ambiente hasta 110 °C a 50 °/min, mantener durante 15 min; calentar a 50 °C/min hasta 550 °C durante 20 min.

Tabla 5.1. Datos experimentales obtenidos por el método termogravimétrico para la cuantificación de biomasa fija al carbón activado

Muestra	% Peso seco	% Peso a los 50 min	% Peso perdido	SVT ATG	SSV (g/g)	SSV (mg/g)
Biomasa en aire	92.40	31.68	60.72			
Biomasa en N ₂	96.58	49.88	46.70			
Carbón en N ₂	98.45	96.65	1.80			
2horas	98.29	96.16	2.13	0.450	0.004	4.496
3días	80.62	78.06	2.56	1.045	0.010	10.455
7días	98.87	96.93	2.85	1.454	0.015	14.540
14días	98.04	95.30	2.74	1.298	0.013	12.984
3meses	98.07	95.40	2.67	1.200	0.012	11.998

ANEXO 2. ELIMINACIÓN DE LOS SOLUTOS POR ALGÚN PROCESO DIFERENTE AL DE BIODEGRADACIÓN-ADSORCIÓN

Tabla 5.2. Concentración de benceno presente en solución en función del tiempo

TIEMPO (h)	CONCENTRACIÓN (mg/L)	% PERDIDA
0	102.91	0
8	101.35	1.5
14	97.89	4.88
23	95.47	7.22
30	91.54	8.46
35	97.44	91.54
46	87.39	15.09
54	86.83	15.62
76	84.42	17.97
81	84.66	17.74
96	81.82	20.50

Los datos fueron obtenidos del análisis por cromatografía de líquidos de una muestra de 10 mL, proveniente de una solución de benceno 100 mg/L.

Tabla 5.3. Concentración de naftaleno presente en solución en función del tiempo

TIEMPO (h)	CONCENTRACIÓN (mg/L)	%PERDIDA
0	11.57	0
5	9.82	15.15
7	9.28	19.78
23	8.87	23.34
48	8.98	22.39
53	7.80	32.58
72	7.31	36.81

ANEXO 3. RESULTADOS DE LAS CINÉTICAS DE BIODEGRADACIÓN

Tabla 5.4. Datos experimentales de la concentración de naftaleno y concentración de SSV en el reactor en función del tiempo

TIEMPO (h)	CONCENTRACIÓN RESIDUAL (mg/L)	SSV (mg/L)
0	15.26	35
14	12.21	35.8
24	10.97	37
40	9.53	38.5
47	7.10	39
61	5.93	39.9
71	4.27	42.5
85	1.25	43.6
113	0.56	44.04
161	0.33	44.36

Tabla 5.5. Datos experimentales de la concentración de benceno y concentración de SSV en el reactor en función del tiempo

TIEMPO (h)	CONCENTRACIÓN RESIDUAL (mg/L)	SSV (mg/L)
0	100.45	230
14	81.43	245
24	72.69	249
40	58.68	261
61	53.83	265
71	49.38	267
113	36.21	271
161	25.35	274

Tabla 5.6. Datos experimentales de la concentración de mezcla benceno/naftaleno y concentración de SSV en el reactor en función del tiempo

TIEMPO (h)	CONCENTRACIÓN DE BENCENO (mg/L)	CONCENTRACIÓN DE BENCENO (mg/L)	SSV (mg/L)
0	15.83	15.24	76
14	13.15	11.09	81.00
24	10.98	9.73	85.00
40	8.77	6.45	89.00
47	4.42	3.31	96.00
61	1.05	0	98.00
71	0	0	
85	0	0	

NEXO 4. DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

Tabla 5.7. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del benceno empleados para la realización de las cinéticas de adsorción

abiótico		2 horas		3 días		7 días		
Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)
0	0	100.58	0	0	74.58	0	0	83.20
20	33.8719325	82.974	20	25.13	61.52	15	30.76	66.81
40	35.02	82.38	30	27.77	60.15	30	49.05	55.16
50	37.43	81.12	40	34.41	56.70	50	62.87	51.75
60	46.39	76.46	60	43.86	51.79	60	72.82	46.78
70	59.13	69.84	85	62.96	41.86	75	72.98	46.70
85	84.89	56.46	100	76.95	34.59	90	81.98	42.19
100	103.77	46.64	115	86.04	29.86	126	90.82	37.77
115	116.02	40.28	130	90.98	27.30	175	92.67	36.85
130	122.68	36.81	160	92.42	26.55	216	98.06	34.16
160	124.62	35.80	190	103.00	21.05	262	105.48	30.44
190	138.89	28.39	220	110.64	17.07	300	124.77	20.80
220	149.20	23.02	280	113.50	15.59	330	126.21	20.07
280	153.06	21.02	340	115.06	14.78	390	125.36	20.50
340	155.16	19.93	990	115.22	14.70	450	126.63	19.87
990	155.37	19.82	1648	115.74	14.43	510	127.69	19.34
1648	161.07	17.45				1350	131.13	17.62
						1440	134.07	16.14
						1680	138.99	13.68

Tabla 5.7. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del benceno empleados para la realización de las cinéticas de adsorción (continuación)

14 días		90 días			
Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)
0	0	100.61	0	0	92.51
18	10.82	95.07	15	23.81	79.83
33	12.55	91.79	30	24.17	79.63
48	17.24	94.19	45	26.68	78.30
63	50.20	74.93	60	49.03	66.39
78	50.58	74.73	75	64.86	57.95
93	62.27	68.75	90	69.68	55.39
123	66.07	66.81	120	74.68	52.72
153	66.98	66.34	135	86.78	46.28
183	92.43	53.32	165	97.05	40.81
213	108.53	45.09	195	128.07	24.28
278	116.97	40.77	245	128.13	24.25
328	123.55	37.40	280	132.57	21.88
368	124.38	36.98	310	135.25	20.45
473	129.19	34.52	340	138.97	18.47
563	133.85	32.13	405	141.68	17.03
1413	134.35	31.87	460	149.87	12.66
			1440	151.44	11.82
			1560	153.92	10.51
			1680	156.77	8.99

Tabla 5.8. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del benceno (mezcla) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción

abiótica	2 horas		3 días		7 días	
	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)
0	0	0	92.13	0	89.88	0
15	26.80	15	72.78	15	78.74	20
38	54.70	45	64.45	40	64.14	35
45	60.87	60	58.83	55	60.39	50
55	74.39	95	49.63	65	59.17	85
65	83.82	130	44.39	80	55.40	120
77	90.02	165	41.53	95	51.65	150
86	90.91	195	38.97	125	44.99	180
95	92.17	240	34.13	145	43.74	210
120	105.03	310	30.15	170	42.58	270
140	108.04	370	23.82	190	42.01	330
155	113.85	1690	8.89	300	39.96	390
175	133.81	1810	6.45	360	34.67	450
205	152.09			1550	23.29	510
241	152.84			1580	23.19	1380
277	153.80					1500
315	155.17					131.92
375	163.40					
1200	164.05					

Tabla 5.8. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del benceno (mezcla) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción (continuación)

14 días		90 días			
Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)
0	0	100.59	0	0	100.66
18	6.39	97.82	15	10.362	95.12
33	17.95	92.81	30	12.017	94.24
48	19.56	92.11	60	48.060	74.96
63	34.49	85.64	78	48.423	74.77
78	47.10	80.18	93	59.621	68.78
93	64.90	72.46	123	63.259	66.84
123	76.50	67.44	153	64.123	66.38
153	85.92	63.36	183	88.492	53.35
183	90.82	61.24	213	103.904	45.11
213	108.94	53.38	278	111.988	40.79
278	110.23	52.83	328	118.282	37.42
328	133.50	42.74	368	119.082	36.99
368	140.13	39.87	473	123.681	34.53
473	161.82	30.47	563	128.145	32.15
563	185.32	20.29	1413	128.627	31.89
			1723	128.639	31.88

Tabla 5.9. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del naftaleno (individual) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción

abiotica	2 días		3 días		7 días		Concentración (mg/L)
	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	
0	0	15.23	0	15.87	0	13.88	0
10	6.50	11.85	15	14.82	15	12.95	18
20	9.16	10.47	25	12.39	25	10.83	33
33	13.06	8.44	55	9.59	38	10.81	48
40	13.80	8.06	77	8.31	45	10.52	63
50	16.79	6.50	86	8.31	55	8.38	78
63	22.26	3.66	120	7.99	65	7.58	93
83	23.76	2.88	155	3.17	77	7.27	123
95	25.20	2.13	175	1.52	86	7.26	153
105	27.12	1.13	205	0.26	95	7.08	183
145	29.30	0	241	30.53	120	6.99	213
185	29.30	0	277	30.53	140	4.59	278
235	29.30	0	315	30.53	155	2.77	328
300	29.30	0	375	30.53	175	1.33	368
					205	0.23	473
					241	0	563
					277	0	1413
							29.56
							0.28

Tabla 5.9. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del naftaleno (individual) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción (continuación)

14 días		90 días			
Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)
18	3.28	14.31	0	0.00	14.16
33	4.04	13.92	20	1.20	13.64
48	4.83	13.52	35	2.76	12.98
63	5.71	13.07	50	8.78	10.42
78	8.19	11.80	85	11.71	9.17
93	8.30	11.74	120	11.89	9.10
123	9.03	11.37	150	12.76	8.73
153	10.85	10.44	180	14.14	8.14
183	13.73	8.97	210	15.46	7.58
213	14.56	8.54	270	15.49	7.57
278	16.91	7.34	330	19.30	5.95
328	19.06	6.24	390	22.02	4.79
368	21.94	4.77	450	24.18	3.87
473	25.00	3.20	510	26.18	1.8
563	26.99	2.18	1380	33.29	0
1413	31.05	0.10			

Tabla 5.10. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del naftaleno (mezcla) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción

Abiotica	2 horas			3 días			7 días				
	q (mgN/Gca)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)
0	0	16.21	0	0	15.227	0	0	16.90	0	0	15.99
10	4.547	13.77	10	5.54	12.31	20	1.613	16.19	15	3.14	14.31
20	5.505	13.25	20	5.30	12.44	35	1.878	16.07	30	3.89	13.91
30	8.839	11.46	30	5.40	12.39	45	1.938	16.04	45	4.62	13.52
40	9.757	10.96	40	6.02	12.06	55	8.065	13.32	60	5.47	13.07
50	12.254	9.62	50	9.88	10.03	70	11.079	11.98	78	7.94	11.74
60	13.065	9.18	75	9.65	10.15	85	14.529	10.45	93	7.84	11.80
80	17.939	6.56	90	10.75	9.57	100	14.948	10.27	123	8.64	11.37
95	20.766	5.04	105	14.13	7.79	120	17.641	9.07	153	10.38	10.44
110	24.709	2.92	120	17.13	6.22	145	19.413	8.28	183	13.94	8.54
125	26.728	1.83	135	19.49	4.97	175	21.894	7.18	213	13.14	8.97
140	27.999	1.15	165	23.19	3.02	205	23.828	6.32	278	16.18	7.34
155	29.597	0.29	195	26.80	1.13	265	31.200	2.82	328	18.24	6.24
175	30.130	0	225	28.94	0	325	31.714	1.27	368	21.00	4.77
200	30.130	0	255	28.94	0	366	31.951	0.00	473	23.92	3.20
500	30.130	0.00	315	28.94	0				563	25.83	2.18
									1413	29.00	0.49
									1723	29.91	0.00

Tabla 5.10. Datos experimentales y resultados del cálculo de q del naftaleno (mezcla) empleados para la realización de las cinéticas de adsorción (continuación)

14 días		90 días			
Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	q (mgN/gCA)	Concentración (mg/L)
0	0	15.31	0	0	15.12
20	2.16	14.32	15	4.33	13.89
35	3.28	13.80	30	7.205	12.17
50	8.31	11.49	45	8.306	11.83
85	8.46	11.42	60	9.363	11.11
120	10.45	10.50	75	9.642	10.99
150	12.75	9.44	90	10.149	10.77
180	13.58	9.06	126	13.909	9.16
210	14.27	8.75	175	14.080	9.08
270	17.74	7.14	216	16.885	7.88
330	17.84	7.10	262	20.369	6.39
390	24.61	3.98	300	24.432	4.65
450	26.86	2.95	330	26.003	3.97
510	27.15	2.81	390	26.200	3.89
1380	27.90	1.05	450	26.718	3.67
1500	28.02	0	510	28.383	2.95
			1350	28.597	2.86
			1440	30.782	1.92
			1800	31.271	0.00

Tabla 5.11. Datos y resultados del cálculo de kf del benceno (individual)

abiótico tiempo(mi n)	2 horas		3 días		7 días		14 días		90 días	
	kf (m/min)	tiempo(min)								
40	6.72E-10	30	6.67E-09	30	1.39E-08	tiempo	1.21E-09	33	1.21E-09	30
50	2.88E-09	40	9.87E-09	50	6.33E-09	35	1.08E-08	48	3.21E-09	45
60	1.13E-08	60	8.20E-09	60	3.16E-09	50	3.93E-09	63	2.83E-08	60
70	1.76E-08	85	5.23E-09	75	6.96E-09	85	2.82E-09	78	3.27E-10	75
85	2.94E-08	100	3.04E-09	90	7.41E-09	120	8.86E-10	93	1.10E-08	90
100	2.61E-08	115	3.40E-09	126	7.56E-09	150	1.44E-09	123	1.83E-09	120
115	1.96E-08	130	4.87E-09	175	2.18E-09	180	3.12E-09	153	4.39E-10	135
130	1.17E-08	160	2.92E-09	216	1.68E-09	210	1.45E-09	183	1.54E-08	165
160	1.75E-09	190	6.87E-09	262	1.03E-09	270	9.71E-10	213	1.15E-08	195
190	1.62E-08	220	1.97E-09	300	7.15E-10	330	2.43E-10	278	3.08E-09	245
220	1.44E-08	280	4.90E-09	330	3.89E-09	390	5.38E-10	328	3.40E-09	280
280	2.96E-09			390	6.29E-10	450	4.59E-09	368	5.46E-10	310
340	1.70E-09					510	3.57E-09			340
990	1.60E-11					1380	4.20E-10			405
1648	4.80E-10					1500	4.86E-09			460
										1440
										1560
										1680
										2.20E-09

Tabla 5.12. Datos y resultados del cálculo de kf del benceno (mezcla)

abiótica	2 horas		3 días		7 días		14 días		90 días			
	tiempo(min)	kf (m/min)	tiempo(mi n)	kf (m/min)	tiempo(min)	kf (m/min)	tiempo(min)	kf (m/min)	tiempo(min)	kf (m/min)		
	38	1.40E-08	45	6.67E-09	55	6.33E-09	50	2.68E-08	48	9.72E-10	60	1.34E-08
	45	1.07E-08	60	9.87E-09	65	3.16E-09	85	1.78E-09	63	9.69E-09	78	2.25E-10
	55	1.82E-08	95	8.20E-09	80	6.96E-09	120	1.62E-09	78	8.74E-09	93	9.04E-09
	65	1.38E-08	130	5.23E-09	95	7.41E-09	150	6.20E-09	93	1.36E-08	123	1.51E-09
	77	8.01E-09	165	3.04E-09	125	7.56E-09	180	1.47E-09	123	4.78E-09	153	3.62E-10
	86	1.56E-09	195	3.40E-09	145	2.18E-09	210	1.42E-09	153	4.13E-09	183	1.27E-08
	95	2.23E-09	240	4.87E-09	170	1.68E-09	270	1.64E-09	183	2.22E-09	213	9.49E-09
	120	9.33E-09	310	2.92E-09	190	1.03E-09	330	2.47E-09	213	9.43E-09	278	2.54E-09
	140	2.83E-09	370	6.87E-09	300	7.15E-10	390	7.09E-09	278	3.11E-10	328	2.80E-09
	155	7.82E-09	1690	1.97E-09	360	3.89E-09	450	1.54E-09	328	9.08E-09	368	4.51E-10
	175	2.69E-08	1810	4.90E-09	1550	6.29E-10	510	3.99E-11	368	3.47E-09	473	1.06E-09
	205	2.37E-08					1380	1.21E-10	473	5.65E-09	563	1.29E-09
	241	8.25E-10					1500	2.02E-10	563	1.07E-08	1413	1.48E-11
	277	1.07E-09									1723	1.03E-12
	315	1.52E-09										
	375	7.33E-09										
	1200	4.69E-11										

Tabla 5.13. Datos y resultados del cálculo de kf del naftaleno (dividual)

abiótica	2 horas		3 días		7 días		14 días		90 días	
	tiempo(min)	kf (m/min)	tiempo(min)	kf (m/min)	tiempo(min)	kf (m/min)	tiempo(min)	kf (m/min)	tiempo(min)	kf (m/min)
20	2.45E-08	25 3.1E-08	25 3.1E-08	33 1.0E-08	20 2.1E-08	35 6.6E-09				
33	3.44E-08	55 1.5E-08	38 1.8E-10	48 2.6E-10	33 3.0E-08	50 3.2E-08				
40	1.26E-08	77 1.1E-08	45 6.3E-09	63 2.6E-09	40 1.1E-08	85 7.6E-09				
50	4.44E-08	86 5.4E-11	55 4.1E-08	78 9.0E-09	50 3.8E-08	120 4.6E-10				
63	1.11E-07	120 1.9E-09	65 1.7E-08	93 7.7E-09	63 9.6E-08	150 2.7E-09				
83	2.52E-08	155 6.9E-08	77 5.8E-09	123 2.3E-09	83 2.2E-08	180 4.7E-09				
95	5.42E-08	175 8.6E-08	86 5.4E-11	153 3.8E-09	95 4.7E-08	210 4.8E-09				
105	1.64E-07	205 2.5E-07	95 4.6E-09	183 1.5E-08	105 1.4E-07	270 5.4E-11				
			120 8.7E-10	213 8.2E-09		330 8.8E-09				
			140 4.2E-08	278 7.9E-09	3.7E-08	390 7.8E-09				
			155 7.0E-08	328 1.3E-08		450 7.7E-09				
			175 8.7E-08	368 1.5E-08		510 1.5E-08				
			205 2.6E-07	473 2.3E-08						
				563 4.4E-08						
				1413 2.4E-10						

Tabla 5.14. Datos y resultados del cálculo de kf del naftaleno (mezcla)

abiótico	2 horas		3 días		7 días		14 días		90 días			
	tiempo(min)	kf (m/min)										
	20	6.0E-09	20	6.9E-10	35	9.1E-10	45	3.0E-09	20	7.3E-09	30	1.3E-08
	30	2.4E-08	30	9.6E-10	45	3.1E-10	60	3.6E-09	35	5.2E-09	45	5.2E-09
	40	7.0E-09	40	3.3E-09	55	3.8E-08	93	5.1E-09	85	8.8E-09	60	5.3E-09
	50	2.2E-08	50	3.2E-08	70	1.4E-08	123	1.9E-09	120	5.2E-09	75	1.4E-09
	60	7.4E-09	90	6.4E-09	85	1.8E-08	153	4.6E-09	150	7.9E-09	90	2.6E-09
	80	3.1E-08	105	2.4E-08	100	2.3E-09	183	1.2E-08	180	2.9E-09	126	9.5E-09
	95	3.1E-08	120	2.7E-08	120	1.2E-08	278	5.3E-09	210	2.5E-09	175	3.2E-10
	110	7.5E-08	135	2.6E-08	145	7.1E-09	328	5.5E-09	270	7.8E-09	216	7.2E-09
	125	6.1E-08	165	3.4E-08	175	9.6E-09	368	1.2E-08	390	1.4E-08	262	9.9E-09
	140	6.2E-08	195	8.9E-08	205	8.5E-09	473	7.2E-09	450	1.2E-08	300	1.9E-08
	155	3.1E-07	255	1.09E-08	265	3.6E-08	563	8.1E-09	510	1.7E-09	330	1.1E-08
					325	5.6E-09	1413	6.4E-09	1380	7.9E-10	390	7.0E-10
											450	2.0E-09
											510	7.8E-09
											1350	7.4E-11
											1440	1.1E-08