



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

APLICACIÓN DE UN MODELO CINÉTICO EN LA BIOSORCIÓN DE ZINC Y MANGANESO

TESIS

Que para obtener el Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

**Camila Alejandra Sánchez Cubedo
Fausto Alan Aganza Moya**

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS	VII
INDICE DE TABLAS	VIII
RESUMEN	1
I.INTRODUCCIÓN	2
II. OBJETIVOS	5
Objetivo General	5
Objetivos Específicos	5
III. JUSTIFICACIÓN	6
V. ANTECEDENTES	7
5.1. Contaminantes del Agua	7
5.2 Metales Pesados	9
5.2.1 Contaminación por metales pesados.	10
5.2.2 Importancia del análisis de los metales pesados	13
5.2.3 Efectos Tóxicos de los Metales Pesados	13
5.2.4 Detectando los metales tóxicos	18
5.3 Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.	19
5.4 Digestión Anaerobia	22
5.6 Modelos cinéticos	26
5.6.1 Velocidad de Reacción	27
5.6.2 Constante de velocidad	27
5.6.3 Tipos de modelos cinéticos	28
VI.METODOLOGIA	31
6.1 Cuadro Experimental	31

6.1.1. Composición del medio mineral	32
6.2 Estudios en Continuo	33
6.2.1 Acondicionamiento y lavado del reactor	33
6.2.2 Cinética de Biosorción de Zn y Mn	35
6.2 Métodos Analíticos	35
6.2.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	35
6.2.2 Dextrosa	36
6.2.3 Ácidos grasos volátiles (AGV's).	37
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
7.1. Resultados del Acondicionamiento	38
7.1.1. Porcentaje de remoción de la demanda química de oxígeno	38
7.1.2. Consumo de Dextrosa	39
7.1.3 Ácidos grasos	40
7.2 Cinética de Biosorción	41
7.2.1 Biosorción de Zn y Mn	41
7.3 Modelos Cinéticos	44
7.3.1. Orden de reacción	44
CONCLUSIONES	48
BIBLIOGRAFIA	49

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fases de la digestión anaerobia.	24
Figura 2. Diagrama experimental de la metodología empleada.	31
Figura 3. Reactor anaerobio acidogénico con biomasa inmovilizada	34
Figura 4. Eficiencia de remoción de DQO durante las etapas de lavado y biosorción.	38
Figura 5 Consumo de dextrosa durante la etapa de biosorción.	39
Figura 6. AGV's totales producidos en el reactor durante.....	41
Figura 7 Cinética de biosorción de Zn.....	42
Figura 8. Cinética de biosorción de Mn.....	42
Figura 9. Cinética de biosorción de Zn y Mn.	43
Figura 10. Orden de reacción cero para el Zn.....	45
Figura 11. Representación de la cinética de primer orden del Mn.....	46

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Grupos contaminantes en el agua	7
Tabla 2. Concentraciones de promedio mensual y promedio diario de metales pesados establecidos en la NOM 001 ECOL 1996.	12
Tabla 3. Efectos tóxicos y límites de descarga [mg/L] de algunos metales.	15
Tabla 4. Clasificación de modelos cinéticos.....	25
Tabla 5. Composición del medio mineral utilizado en el bioreactor.....	32
Tabla 6. Constantes de velocidad y coeficientes de correlación para el Zn (II) en los diferentes órdenes de reacción por los diferentes modelos cinéticos.	45
Tabla 7. Constante de velocidad y coeficientes de correlación para el Mn en los diferentes órdenes de reacción por los diferentes modelos cinéticos.	46

RESUMEN

En los últimos años las actividades mineras, industriales y urbanas han experimentado un desarrollo muy notorio, lo cual ha causado que, en numerosos casos, se afecte seriamente la calidad del agua y sedimento de algunos sistemas acuáticos como ríos y lagos. De esta manera la alteración de los ríos, lagunas y mantos acuíferos resulta para Sonora una gran pérdida por ser esta una región desértica. Lo anterior se debe principalmente a la liberación de agua alterada de minas activas y abandonadas, e industria maquiladora, con altos niveles de metales pesados como cobre, hierro, zinc y manganeso. En este trabajo de investigación se busca aplicar un modelo cinético en la biosorción de zinc y manganeso; para establecer cuál es la relación que hay entre la velocidad de reacción y la concentración de los metales. Para lo cual se utilizó un reactor anaerobio de lecho empacado en etapa acidogénica. Se hizo un lavado y acondicionamiento del reactor, se alimentó con medio mineral con zinc y manganeso con una concentración de 20 ppm y un pH de 4. Se determinaron los valores de la demanda química de oxígeno, consumo de dextrosa y producción de ácidos grasos, para evaluar la etapa de acidogénesis del reactor, así como la concentración de los metales mediante la técnica espectrofotometría de absorción atómica. Se analizaron los modelos matemáticos de orden cero, uno, dos, pseudo primer y segundo orden. Los datos de las cinéticas de biosorción de zinc y manganeso se ajustaron adecuadamente a los modelos de orden cero y uno respectivamente.

I.INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre. Estos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas. En general esto puede ocurrir durante la extracción minera, el refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares. Además, la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo, agua superficial y subterránea y de ambientes acuáticos.

Tanto las fuentes naturales como antropogénicas pueden contribuir de manera importante a la emisión de elementos metálicos a la atmósfera. Cabe señalar que al comparar las emisiones globales, la emisión de elementos como selenio, mercurio y manganeso se realizan en su mayoría por fuentes naturales; sin embargo, en el plano regional las fuentes antropogénicas pueden contribuir de manera importante y estos metales se convierten en contaminantes.(Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México, 2012)

Se define impacto ambiental como la “Modificación del ambiente ocasionada por la acción del hombre o de la naturaleza”. Existen diversos tipos de impactos ambientales, pero fundamentalmente se pueden clasificar de acuerdo a su origen:

- 1- El aprovechamiento de recursos naturales ya sean renovables, tales como el aprovechamiento forestal o la pesca; o no renovables, tales como la extracción del petróleo o del carbón.

- 2- Contaminación. Todos los proyectos que producen algún residuo (peligroso o no), emiten gases a la atmosfera o vierten líquidos al ambiente.
- 3- Ocupación del territorio. Los proyectos que al ocupar un territorio modifican las condiciones naturales por acciones tales como desmonte, compactación del suelo y otras (Rojas, 2011).

Es por esto que se utiliza una técnica para lograr combatir estos problemas ambientales: biorremediación. Podemos definir biorremediación como la utilización de seres vivos para solucionar un problema ambiental, tales como suelo o agua subterránea contaminados. En un ambiente no contaminado, las bacterias, los hongos, los protistas, y otros microorganismos heterotróficos degradan constantemente la materia orgánica disponible, para obtener energía. Cuando un agente contaminante orgánico, combustible, petróleo u otro es accidentalmente liberado en un ambiente dado, algunos de los microorganismos indígenas morirán, mientras que sobrevivirán algunos otros capaces de degradar estos compuestos orgánicos. La biorremediación trabaja proveyendo a estos organismos de nutrientes, oxígeno, y otras condiciones que favorezcan su rápido crecimiento y reproducción. Estos organismos entonces podrán degradar el agente contaminante orgánico a una velocidad mayor, proporcionando una técnica para limpiar la contaminación, realizando los mismos procesos de biodegradación que ocurren naturalmente en el medio ambiente. Dependiendo del sitio y de sus contaminantes, la biorremediación puede ser más segura y menos costosa que soluciones alternativas tales como la incineración o el uso de terraplenes de los materiales contaminados. Una alternativa es la biosorción, para el tratamiento de soluciones contaminadas en bajas concentraciones. Debido a las características que

presenta como: disponibilidad, bajo costo, fácil operación, alta eficiencia, proceso eco-amigable y reduce al mínimo los sedimentos químicos es una opción viable para el tratamiento de soluciones contaminadas (Dotto *et. al.* 2013).

II. OBJETIVOS

Objetivo General

Aplicar un modelo cinético en la biosorción de zinc y manganeso en un biorreactor acidogénico anaerobio.

Objetivos Específicos

1. Evaluar el comportamiento del reactor monitoreando el consumo de dextrosa, la demanda química de oxígeno (DQO) y la producción de ácidos grasos y volátiles (AGV's).
2. Evaluar la cinética de biosorción de zinc y manganeso en un biorreactor acidogénico anaerobio.
3. Determinar el orden de reacción de la biosorción de zinc y manganeso.

III. JUSTIFICACIÓN

El Estado de Sonora es una entidad Federativa la cual en la actualidad cuenta con uno de los índices de crecimiento más rápidos del país no solo en población sino en industrialización (INEGI 2012). Cuando se habla de industrialización la contaminación del suelo, aire y agua están presentes, y sobre todo en Sonora es conocida la falta de agua, es por ello que al contaminar el agua los recursos naturales se ven afectados así como también los seres vivos que la consumen.

En los últimos años las actividades mineras, industriales y urbanas han experimentado un desarrollo muy notorio, lo cual ha causado que, en numerosos casos, se afecte seriamente la calidad del agua y sedimento de algunos sistemas acuáticos, por ejemplo, ríos y lagos. Lo anterior se debe principalmente a la liberación de agua alterada de minas activas y abandonadas, e industria maquiladora, con altos niveles de metales pesados como cobre, hierro, manganeso y zinc (Elder, 1988).

Lo mencionado anteriormente resulta en la disminución del recurso acuífero el cual es limitado en la región por ser esta una región desértica. De esta manera la alteración de los ríos, lagunas y mantos acuíferos resulta para Sonora una gran pérdida.

V. ANTECEDENTES

5.1. Contaminantes del Agua

Existen diferentes maneras en las cuales el agua se ve afectada, ya sea por fuentes industriales, domésticas o de otro tipo las cuales alteran la calidad y no pueden ser utilizadas directamente sin antes llevar un tratamiento previo a su uso. En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de los contaminantes y el efecto que producen.

Tabla 1. Grupos contaminantes en el agua

Contaminantes y procesos	Descripción	Fuentes
Contaminantes orgánicos	Se descomponen en el agua y disminuyen el oxígeno disuelto, induciendo la eutrofización	Fuentes industriales, domésticas, asentamientos humanos.
Nutrientes	Incluyen principalmente fosfatos y nitratos, su incremento en el agua induce a una eutrofización.	Fuentes domésticas, industriales, escorrentía agrícola.
Metales pesados	Se originan principalmente alrededor de centros industriales y mineros. También pueden provenir de actividades militares o a través de lixiviados.	Fuentes industriales, mineras, asentamientos humanos,
Contaminación microbiológica	Desechos domésticos no tratados, criaderos de animales (<i>E. Coli</i> , <i>protistos</i> , <i>amebas</i> , etc.).	Fuentes municipales.
Compuestos tóxicos orgánicos	Químicos industriales, dioxinas, plásticos, pesticidas agrícolas, hidrocarburos de petróleo, hidrocarburos policíclicos generados de la combustión del petróleo.	Fuentes industriales, asentamientos humanos, escorrentía agrícola.
Acidificación	Está relacionada con un pH bajo del agua dado por la deposición sulfúrica producida por la actividad industrial y por la emisiones urbanas.	Fuentes industriales y fuentes municipales

Agencia de Protección Ambiental EPA, 2000.

Sustancias químicas inorgánicas. En este grupo están incluidos ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio y el plomo. Si están en cantidades altas pueden causar graves daños a los seres vivos, disminuir los rendimientos agrícolas y corroer los equipos que se usan para trabajar con el agua.

Sedimentos y materiales suspendidos. Muchas partículas arrancadas del suelo y arrastradas a las aguas, junto con otros materiales que hay en suspensión en las aguas, son, en términos de masa total, la mayor fuente de contaminación del agua. La turbidez que provocan en el agua dificulta la vida de algunos organismos, y los sedimentos que se van acumulando destruyen sitios de alimentación o desove de los peces, rellenan lagos o pantanos y obstruyen canales, rías y puertos.

Sustancias radiactivas. Isótopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua y, a veces, se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando concentraciones considerablemente más altas en algunos tejidos vivos que las que tenían en el agua.

Contaminación térmica. El agua caliente liberada por centrales de energía o procesos industriales eleva, en ocasiones, la temperatura de ríos o embalses con lo que disminuye su capacidad de contener oxígeno y afecta a la vida de los organismos (Salud pública y atención primaria de salud, 2002).

5.2 Metales Pesados

Los metales pesados constituyen el 75% de los elementos conocidos, y están caracterizados por ser buenos conductores del calor y la electricidad, poseen alta densidad, y son sólidos en temperaturas normales (excepto el mercurio). Pueden formar aleaciones entre sí y son ampliamente utilizados. Se encuentran en forma de elementos nativos (mineral, geológico) o son producto de actividades antropogénicas (fungicidas, minería y fundición, industrias plásticas, y desechos) (GrietEeckhout, 2006).

Algunos metales pesados son: Arsénico (As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn), manganeso (Mn) y zinc (Zn) (Arce, 2000).

Los metales pesados pueden encontrarse en mayores cantidades en los extractos profundos de los ríos y en menor proporción en la superficie, los mantos acuíferos no contaminados pueden contener cantidades muy pequeñas (Arce, 2000).

El Zn y el Mn forman parte del grupo oligoelementos o micronutrientes que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Estos elementos minoritarios se encuentran en muy bajas concentraciones en el suelo y agua. Pasado cierto umbral biológico se vuelven tóxicos. La ausencia de estos micronutrientes causa enfermedades y su exceso intoxicaciones (Rojas, 2011).

5.2.1 Contaminación por metales pesados.

A nivel mundial existe la comisión de sobre el Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas, dicha Comisión está ampliando la colaboración con la Organización Mundial del Comercio (OMC), la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo (UNCTAD) y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), encaminada a promover la coherencia y el apoyo mutuo de las actividades en materia de comercio, medio ambiente y desarrollo sostenible. También se está intensificando la labor en diversos aspectos sectoriales. Al observar los inicios de una crisis del agua.

Los principales convenios internacionales en los que participa nuestro país y de los cuales se han derivado diversos compromisos y oportunidades para el control de la contaminación por metales pesados son:

- **Convenio de Basilea, 1989.** El objetivo de este convenio, es el de regular los movimientos transfronterizos de materiales y residuos peligrosos.
- **Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), 1990.** En 1990, el Consejo de la OCDE adoptó la Decisión/Recomendación para la Cooperación en la Investigación y la Reducción de Riesgos de las Sustancias Químicas existentes [C (90) 163/Final]. Esta Acta del Consejo de la OCDE trata de la reducción de riesgos de sustancias químicas al ambiente, o que dañen la salud de la población o los trabajadores. Se basa en la premisa de la cooperación internacional en actividades de reducción de riesgos que favorezcan los aspectos institucionales y técnicos del manejo

de riesgos en los países miembros al compartir esfuerzos y reducir la duplicación de éstos. Dentro de la OCDE se manejan cuatro sustancias, tres de las cuales son metales pesados: cadmio, mercurio, plomo.

- **Grupo de Trabajo para la Selección de Sustancias Químicas de la Comisión de la Cooperación de América del Norte.** Este grupo de trabajo, el cual forma parte del Grupo de Trabajo de Manejo Adecuado de Sustancias Químicas (MASQ) está trabajando para la nominación del Plomo como sustancia para la cual se tomen acciones para su control en Canadá, Estados Unidos y México.

- **Declaración para la Reducción de Riesgos por Plomo, 1996.** Esta declaración fue adoptada por los gobiernos de los países miembros de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) en la reunión del Comité de Políticas Ambientales a nivel Ministerial (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2012)

En México las especificaciones de contaminantes y de calidad se señalan en los “Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CCA-001-89” y la “NOM-127-SSA1-1994 “Salud Ambiental, Agua Para Uso y Consumo Humano-límites Permisibles de Calidad y Tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización”, los cuales presentan gran similitud con los principales lineamientos que en esta materia existen en diversos países tanto de América como de Europa.

Las aguas residuales procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el Pb, ZN, Hg, Ag, Ni, Cd y el As son

muy tóxicas para la flora y la fauna terrestres y acuáticas. La normatividad mexicana señala que los principales metales pesados que pueden causar efectos adversos al ambiente y por su abundancia en éste, son aluminio, plata, cadmio arsénico, cobre, fierro, mercurio, cobalto, vanadio, manganeso, níquel, zinc, magnesio, antimonio, cromo, selenio, titanio, berilio, estaño, boro, molibdeno, tungsteno, germanio, bismuto, plomo y telurio; de acuerdo con Lomelí y Tamayo (2005), en el agua, algunas sales solubles de los metales pesados como el plomo, cadmio y mercurio son muy tóxicas y acumulables por los organismos que los absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones.

La norma NOM 001 ECOL 1996, señala que los metales pesados y cianuro se consideran contaminantes cuando las concentraciones están por encima de determinados límites como promedio mensual (PM) y promedio diario (PD), pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana sólo se consideran los siguientes:

Tabla 2. Concentraciones de promedio mensual y promedio diario de metales pesados establecidos en la NOM 001 ECOL 1996.

Metal Pesado	PM [mg/L]	PD [mg/L]
As	0.1	0.2
Cd	0.1	0.2
Mn	2.0	4.0
Pb	0.2	0.4
Zn	10	20

esfuerzos de las agencias de salud pública fueron directamente contra las enfermedades. Los daños que han degradado al medio ambiente a través de las prácticas de la industria, consecuencias de sustancias tóxicas en las comidas, malas prácticas en la agricultura, efecto invernadero, deforestación, contaminación de suelos y ríos, entre otras han acelerado extinción de especies, mutación de otras tantas y por consiguiente daños a la salud. El riesgo no es fácilmente reducido ya que todos estos elementos se combinan y crean un medio ambiente aterrador lleno de químicos tóxicos desgraciadamente por efectos antropogénicos (Alejo, 2004).

Existen metales altamente tóxicos y nocivos para la salud, sin embargo, hay metales que, aunque son esenciales en dosis pequeñas para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo, pueden convertirse también en compuestos tóxicos debido a su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas (Cañizares-Villanueva, 2000). La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finamente aumenta las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos (Rosas Rodríguez, 2001), como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Efectos tóxicos y límites de descarga [mg/L] de algunos metales.

Metal	Límite descarga	Riesgos potenciales a la salud	Fuentes de contaminación
Arsénico	0.2	Problemas en la piel, daños al sistema circulatorio, riesgo de contraer cáncer.	Erosión natural, desechos de la producción del vidrio y electrónicos.
Cadmio	2.0	Daños a los riñones	Corrosión de tubos galvanizados, erosión natural de refinerías de metales.
Cobre	3.0	Problemas gastrointestinales, daños al hígado y riñones.	Corrosión en los sistemas de drenaje, desechos mineros.
Cromo (VI)	0.1	Dermatitis alérgica	Descargas de industrias químicas y agrícolas.
Hierro	3.0	Riesgo de cáncer de pulmón.	Común en aguas subterráneas,
Manganeso	2.0	Aumento de la expresión de la proteína ferroportina en células de riñón embrionarias humanas.	Procesos o producción de aleaciones de manganeso
Zinc	5.0	Náusea, vómito, dolores abdominales.	Corrosión de tuberías, efluentes de industrias mineras y de fertilizantes.
Níquel	3.0	Fibrosis pulmonar, dermatitis, problemas	Producción de pinturas, industrias electro-refinación, producción de minerales.
Plomo	0.1	Retraso en el desarrollo físico y mental de infantes, daños a los riñones en los adultos.	Corrosión, desechos de industrias químicas.

Fuente: Mungray *et al.*, 2012

Los metales pesados son un grupo de minerales que no poseen una función conocida en el cuerpo y son, de hecho, dañinos. Hoy, la humanidad está expuesta a los niveles más altos de metales tóxicos de toda la historia. De hecho cada uno de nosotros tiene cantidades excesivas de algunos o de todos ellos.

Muchos de estos metales pesados son inodoros, sin sabor y sin color, así que nadie reconoce que han estado expuestos a ellos. También, los metales pesados están en todo lugar, haciendo que el evitarlos sea casi imposible. Uno puede, sin embargo, minimizar su exposición a ellos. Los metales pesados son también persistentes y acumulativos (bioacumulación).

Un problema significativo causado por los metales tóxicos es que remplazan a los nutrientes minerales en lugar de enzimas unificadoras. Cuando esto ocurre, los metales inhiben, sobre estimulan o por otro lado, también alteran miles de enzimas, contribuyendo a muchas condiciones de salud. Dependiendo de donde se acumulan los metales pesados, los efectos resultantes pueden recibir nombres tales como hipotiroidismo, diabetes o cáncer.

Los metales pesados pueden también reducir y eventualmente remplazar otras sustancias en muchos tejidos, fomentando infecciones crónicas o causando irritación. Este proceso de remplazo mineral envuelve la erradicación de minerales preferidos. Por ejemplo, el cuerpo prefiere el zinc por sus 50+ enzimas críticas. Sin embargo, nuestro suelo y alimento es muy bajo en zinc. Por lo tanto, si uno no consume suficiente zinc, o si la exposición al cadmio, plomo o mercurio es demasiado alta, el cuerpo usará estos últimos en lugar del zinc.

Su habilidad para sustituir los minerales vitales significa, sin embargo, que los metales pesados no son totalmente dañinos. De hecho, pueden prolongar la vida. En realidad, ellos mantienen trabajando al cuerpo en caso de deficiencia de minerales vitales.

El peligro de los metales pesados empeora significativamente al comer alimentos bajos en minerales vitales. La abundancia de los minerales preferidos protege contra los metales pesados, ya que los minerales vitales compiten con los metales pesados para ser absorbidos y utilizados en enzimas y otras estructuras de los tejidos (Brauwald, E. *et. al.* 2001).

Uno de los metales pesados de importancia es el manganeso el cual es un compuesto muy común que puede ser encontrado en todas partes en la tierra. El manganeso es uno de los tres elementos trazas tóxicos esenciales, lo cual significa que no es sólo necesario para la supervivencia de los humanos, pero que es también tóxico cuando está presente en elevadas concentraciones en los humanos. Cuando la persona no cumple con la ración diaria recomendada, su salud disminuirá. Pero cuando la toma es demasiado alta problemas de salud aparecerán.

La toma de manganeso por los humanos mayoritariamente tiene lugar a través de la comida, como son las espinacas, el té y las hierbas. Después de ser absorbido en el cuerpo humano el manganeso será transportado a través de la sangre al hígado, los riñones, el páncreas y las glándulas endocrinas.

Los efectos del manganeso mayormente ocurren en el tracto respiratorio y el cerebro. Los síntomas por envenenamiento con manganeso son alucinaciones, olvidos y daños

en los nervios. El Manganese puede causar Parkinson, embolia de los pulmones y bronquitis.

Un síndrome que es causado por el manganese tiene los siguientes síntomas: esquizofrenia, depresión, debilidad de músculos, dolor de cabeza e insomnio.

Porque el manganese es un elemento esencial para la salud de los humanos la falta de este puede también causar efectos sobre la salud. Estos son los siguientes efectos: aumento de peso, intolerancia a la glucosa, coágulos de sangre, problemas de la piel, bajos niveles de colesterol, desorden del esqueleto, defectos de nacimiento, cambios en el color del pelo y síntomas neurológicos (Pérez, 2011).

5.2.4 Detectando los metales tóxicos

Los metales tóxicos son difíciles de detectar, ya que se alojan profundamente en los tejidos y órganos. Los exámenes de sangre son ineficaces para detectar una exposición crónica ya que el cuerpo a menudo remueve rápidamente los metales tóxicos de la sangre y los deposita y almacena en los tejidos donde son menos dañinos.

Las pruebas en los tejidos, tales como el análisis mineral del cabello, son por lo tanto de más ayuda. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos revisó más de 400 estudios empleando cabello y uñas para la detección de metales tóxicos.

Otro método de detección es una prueba desafiante en la cual se toma una inyección de un agente removedor tal como el EDTA o el DMPS, después de los cuales se analiza una prueba de orina de 24 horas para detectar los metales tóxicos. Esto

revelará ciertos metales acumulados en las arterias, venas y riñones, pero no detecta muchos otros.

Ninguna prueba puede detectar de modo cercano todos los metales tóxicos que hay en el cuerpo. Simplemente asumimos que todos tenemos una cantidad de metales tóxicos. Cualquier buen programa de salud debe incluir un plan para remover estos metales (Casdorff, 1995).

5.3 Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

Actualmente existe varios métodos para el tratamiento de aguas contaminadas entre las tecnologías convencionales se encuentran: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, osmosis inversa, adsorción y evaporación sin embargo son costosas y a veces poco eficaces. Por ejemplo, en los métodos químicos el agente activo no puede ser recuperado para su reutilización y el producto final es un lodo con alta concentración de metales pesados que debe ser eliminado (Muñoz, 2014).

Algunos de los métodos más empleados actualmente son los que se describen a continuación:

- Intercambio Iónico: es una sustancia sólida (tierras naturales, compuestos poliméricos sintéticos -resinas de intercambio iónico-) muy poco soluble en agua, dotada de grupos funcionales ácidos o básicos en su estructura, capaces de intercambiar iones del mismo signo que el ion de interés existente en el agua. De este modo, el contenido iónico tanto del intercambiador como del agua no se modifica pero sí su contenido

cualitativo. Una resina cargada negativamente es capaz de intercambiar aniones con la disolución, mientras que una resina cargada positivamente puede intercambiar cationes (Biesuz *et al.*, 1998; Bilba *et al.*, 1999; Zhao *et al.*, 2000).

El proceso de intercambio se detiene cuando se alcanza un equilibrio entre la concentración del ion de interés en la disolución a tratar y la concentración en la resina de intercambio. A partir de este punto de saturación la concentración del ion en el efluente aumenta drásticamente. Si el proceso es suficientemente reversible, después de que la resina retira el ion del agua y se satura de aquél, puede de nuevo regenerarse invirtiendo el proceso, en general mediante tratamiento con ácidos o bases débiles. La saturación o equilibrio entre la resina y la disolución es función de la mayor o menor afinidad del ion por la resina. Normalmente, una mayor carga eléctrica en el ion supone una mayor capacidad de ser retenido por la resina.

Los inconvenientes de estos procesos convencionales de eliminación de metales pesados son la generación de importantes volúmenes de lodos o de disoluciones de regeneración contaminados con metales pesados, el consumo de reactivos químicos, los elevados tiempos de contacto debido a que se basan en reacciones heterogéneas.

Se pueden comparar estos inconvenientes con algunas de las ventajas que presentan los procesos de membrana: sirven para recuperar productos valiosos, no es necesario añadir productos químicos, tienen bajo costes energéticos y su cambio de escala es sencillo (Camarillo, 2005).

Osmosis inversa: está basada en la búsqueda fundamental del equilibrio. Si dos fluidos que contienen diferente concentración de sólidos disueltos son puestos en contacto, estos se mezclarán hasta que la concentración se uniformice. Cuando estos dos fluidos están separados por una membrana semi-permeable (que deja pasar el fluido y no los sólidos disueltos), un fluido que contenga una menor concentración se moverá a través de la membrana hacia el fluido que contenga una mayor concentración de sólidos disueltos (Binnie *et.al.*, 2002).

La tecnología de membrana se ha convertido en una parte importante de la tecnología de la separación en los últimos decenios. La fuerza principal de la tecnología de membrana es el hecho de que trabaja sin la adición de productos químicos, con un uso relativamente bajo de la energía y conducciones de proceso fáciles y bien dispuestas. La tecnología de la membrana es un término genérico para una serie de procesos de separación diferentes y muy característicos. Estos procesos son del mismo tipo porque en todos ellos se utiliza una membrana. Las membranas se utilizan cada vez más a menudo para la creación de agua tratada procedente de aguas subterráneas, superficiales o residuales. Actualmente las membranas son competitivas para las técnicas convencionales. El proceso de la separación por membrana se basa en la utilización de membranas semi- permeables.

El principio es bastante simple: la membrana actúa como un filtro muy específico que dejará pasar el agua, mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias. Hay varios métodos para permitir que las sustancias atraviesen una membrana. Ejemplos de estos métodos son la aplicación de alta presión, el mantenimiento de un

gradiente de concentración en ambos lados de la membrana y la introducción de un potencial eléctrico.

La membrana funciona como una pared de separación selectiva. Ciertas sustancias pueden atravesar la membrana, mientras que otras quedan atrapadas en ella.

La filtración de membrana se puede utilizar como una alternativa a la floculación, las técnicas de purificación de sedimentos, la adsorción (filtros de arena y filtros de carbón activado, intercambiadores iónicos), extracción y destilación (Lenntech, 2009).

Las resinas de intercambio iónico son extremadamente caras cuando se tratan grandes volúmenes de efluentes contaminados conteniendo metales pesados en bajas concentraciones. Frente a estas técnicas, el empleo de microorganismos se presenta como alternativa eficiente y económica, pues es conocida su alta capacidad para retener metales solubles y particulados, sobre todo a partir de disoluciones diluidas, lo que hace que la movilización y recuperación de metales pesados de efluentes líquidos por medio de la biosorción presente ventajas en comparación con las técnicas convencionales expuestas anteriormente (Muñoz, 2014).

5.4 Digestión Anaerobia

La digestión anaerobia de la materia orgánica involucra cuatro pasos de transformación:

Hidrólisis. Este término indica la conversión de compuestos orgánicos complejos e insolubles (polisacáridos, proteínas y lípidos) en otros compuestos más sencillos y

solubles en agua como los azúcares, los aminoácidos, los ácidos grasos y los alcoholes. Esta etapa es fundamental para suministrar los compuestos orgánicos necesarios para la estabilización anaerobia en forma que puedan ser utilizados por las bacterias responsables de las etapas siguientes.

Acidogenesis. Los compuestos orgánicos sencillos generados en la etapa anterior son utilizados por las bacterias generadoras de ácidos, como resultado se produce su conversión en ácidos orgánicos volátiles, fundamentalmente en ácidos acético, propiónico y butírico.

Esta etapa la pueden llevar a cabo bacterias anaerobias o facultativas. Hay una gran variedad de bacterias capaces de efectuar la etapa de formación de ácidos, y además esta conversión ocurre con gran rapidez.

Acetogenesis. Los productos de fermentación son convertidos a acetato, hidrógeno y dióxido de carbono.

Metanogenesis. Una vez que se han formado ácidos orgánicos, y acetato, una nueva categoría de bacterias entra en acción, y los utiliza para convertirlos finalmente en metano y dióxido de carbono. El metano es un gas combustible e inodoro, y el dióxido de carbono es un gas estable, que forma parte de la atmósfera en la Figura 1 se muestra el diagrama esquemático.

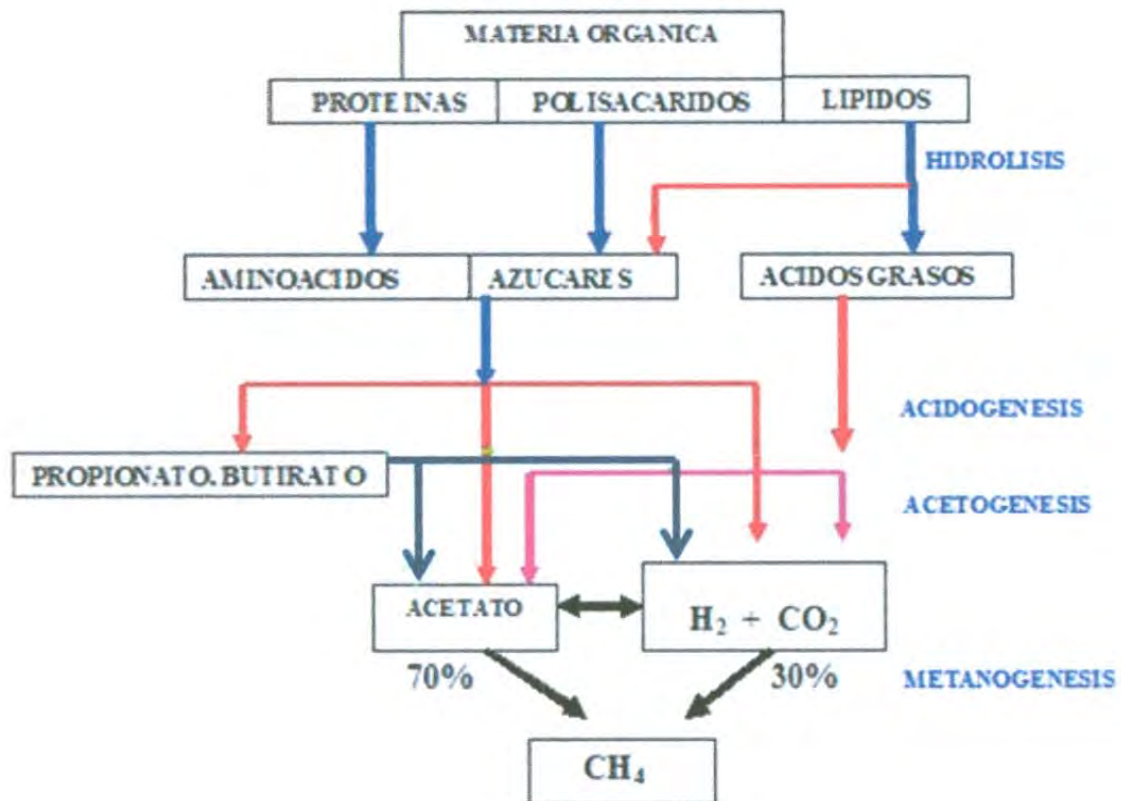


Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia.

5.5 Aplicación de modelos matemáticos a la Biorremediación.

La cinética de proceso de biosorción permite determinar el tiempo que necesita el proceso de biosorción para alcanzar el equilibrio y la velocidad del procedimiento (Tapia, 2003).

Nielsen y Villadsen (1994) dan como definición de modelo cinético para la descripción de un proceso microbiano la siguiente: la correlación verbal o matemática entre velocidades y concentración de reactantes/productos, los cuales son insertados en balances de materia y permiten la predicción del grado de conversión de sustratos y el rendimiento de productos individuales en otras condiciones de operación.

La complejidad de los modelos cinéticos para describir el cambio producido dentro de la célula durante una transformación microbiana puede ser muy amplia. Se han propuesto numerosos modelos cinéticos, los cuales se pueden clasificar según se recoge en la Tabla 4 (García-Ochoa *et al.*, 1999).

La biorremediación microbiana se refiere al conjunto de procesos por medio de los cuales los microorganismos son estimulados para degradar contaminantes orgánicos e inorgánicos hasta niveles ambientales seguros. Los microorganismos aplican reacciones enzimáticas para convertir los compuestos tóxicos en una forma menos tóxica, utilizando la energía liberada para sus procesos metabólicos (Robles-González *et al.*, 2008; Akpor, 2010). Los procesos llevados a cabo con microorganismos han llegado a ser una fuente importante de numerosos productos comerciales, pero también en productos tales como la cosmética, el análisis clínico y químico, en la biorremediación con fines ambientales.

Tabla 4. Clasificación de modelos cinéticos

Modelo Cinético	Concepto
NO ESTRUCTURADO- -NO SEGREGADO	La biomasa se considera como un único componente. Se considera una célula media como representativa del cultivo.
METABÓLICO	Normalmente no estructurado-no segregado. Se describen las rutas metabólicas como una red de reacciones empleando un esquema simplificado de reacción, con relaciones estequiometrias definidas
ESTRUCTURADO (o de CÉLULA)	La descripción de la biomasa se realiza considerándola formada por varias especies. Se tienen en cuenta los componentes intracelulares.
SEGREGADO	En la descripción del microorganismo se considera la distribución de alguna propiedad.

(García-Ochoa *et al.*, 1999).

Los modelos más sencillos o no estructurados no-segregados son empleados para numerosas aplicaciones en la solución de problemas de ingeniería, pero para una mejor descripción del sistema es necesario utilizar modelos que tengan en cuenta esquemas de reacción complejos, es decir que tengan en cuenta las rutas del metabolismo de cada microorganismo.

5.6 Modelos cinéticos

Un modelo matemático es la representación abstracta de algún aspecto de la realidad. Su estructura está conformada por dos partes, la primera son todos aquellos aspectos que caracterizan la realidad modelizada, y la segunda no son más que las relaciones existentes entre los elementos antes mencionados (Regalado *et al.*, 2008).

El orden de reacción es una magnitud experimental, que depende de la forma en que la velocidad se relaciona con la concentración (Laidler, 1979).

Cualquier reacción típica en la naturaleza ocurrirá a una medida dependiente de ciertos factores, o el rango al cual algunos componentes de algún producto alimenticio esta reducido en concentración con el calor. El rango de la reacción es indicado por una medida constante (k) y fue Labuza (1982) quien encontró que algunas reacciones se ajustaron a un orden de reacción con la siguiente expresión matemática:

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^n \quad \text{Ecuación 1}$$

La cual representa la velocidad de cambio en la concentración de A (Levine, 2009).

Donde:

n = orden de la reacción.

k = constante de velocidad.

A = componente de concentración.

t = tiempo

5.6.1 Velocidad de Reacción

La velocidad de reacción se define como la cantidad de sustancia que se transforma en una determinada reacción por unidad de volumen y tiempo y se puede deducir de la pendiente dA/dt en el punto que corresponde, siendo A la concentración y t el tiempo.

En algunas reacciones las velocidades son proporcionales a las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia; en tales casos es conveniente hablar del orden de reacción (Montaño Fimbres, 2001).

Para medir la velocidad de reacción, debe seguirse la concentración de un reactivo o producto en función del tiempo (Levine, 2009).

5.6.2 Constante de velocidad

La constante k de la ecuación anterior se denomina constante de velocidad de reacción. En ocasiones cuando presenta alguna variación en las condiciones experimentales, se le llama coeficiente de velocidad. Las unidades de la constante de

velocidad se deducen fácilmente de la ecuación cinética, y varían con el orden de reacción (Montaño Fimbres, 2001).

5.6.3 Tipos de modelos cinéticos

Mediante el método de integración se consideran las ecuaciones de cero, uno, dos, pseudo primera y pseudo segunda para determinar el orden de reacción de las reacciones, ya que, son los modelos entre los cuales se pueden encontrar las cinéticas de reacción de zinc y manganeso.

Se integra la Ecuación 1 para los órdenes de reacción cero, primer, segundo, pseudo primera y pseudo segundo respectivamente de la forma siguiente:

Reacción de orden cero

Ecuación en forma diferencial:

$$-\frac{dA}{dt} = kA^0 \quad \text{Ecuación 2}$$

Despejando para integrar:

$$\int dA = k \int dt \quad \text{Ecuación 3}$$

Integrando se obtiene:

$$A = kt + C \quad \text{Ecuación 4}$$

Reacción de orden uno

Ecuación en forma diferencial:

$$-\frac{dA}{dt} = kA^1 \quad \text{Ecuación 5}$$

Despejando para integrar:

$$\int \frac{dA}{A} = k \int dt \quad \text{Ecuación 6}$$

Integrando se obtiene:

$$\ln A = kt + C \quad \text{Ecuación 7}$$

Reacción de orden dos

Ecuación en forma diferencial:

$$-\frac{dA}{dt} = kA^2 \quad \text{Ecuación 8}$$

Despejando para integrar:

$$\int \frac{dA}{A^2} = k \int dt \quad \text{Ecuación 9}$$

Integrando se obtiene:

$$\frac{1}{A} = kt + C \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde: C= constante de Integración

Reacción de pseudo primer orden

Ecuación en forma diferencial:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(C_{A0} - x)b \quad \text{Ecuación 11}$$

Integrando:

$$k = bk_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right] \quad \text{Ecuación 12}$$

Reacción de pseudo segundo orden

$$\frac{dx}{dt} = k_2(C_{A0} - x)^2b \quad \text{Ecuación 13}$$

Después de la integración:

$$k = bk_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right]^2 \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde:

C_A = es la cantidad de metal adsorbido (mg/L)

t = tiempo (min)

C_{A0} = la concentración inicial (mg/L)

k = constante de la ecuación (mg/L-min)

b = concentración inicial del otro elemento y es constante en el transcurso de la reacción.

Si el modelo lineal representa un buen ajuste con un coeficiente de correlación R^2 cercano a uno, el proceso de adsorción puede ser descrito como quimisorción (Wankasi, 2006).

VI.METODOLOGIA

6.1 Cuadro Experimental

En la Figura 2 se presenta el diagrama general de la experimentación, del reactor anaerobio acidogénico de flujo continuo de lecho empacado con zeolita del tipo clinoptilolita.

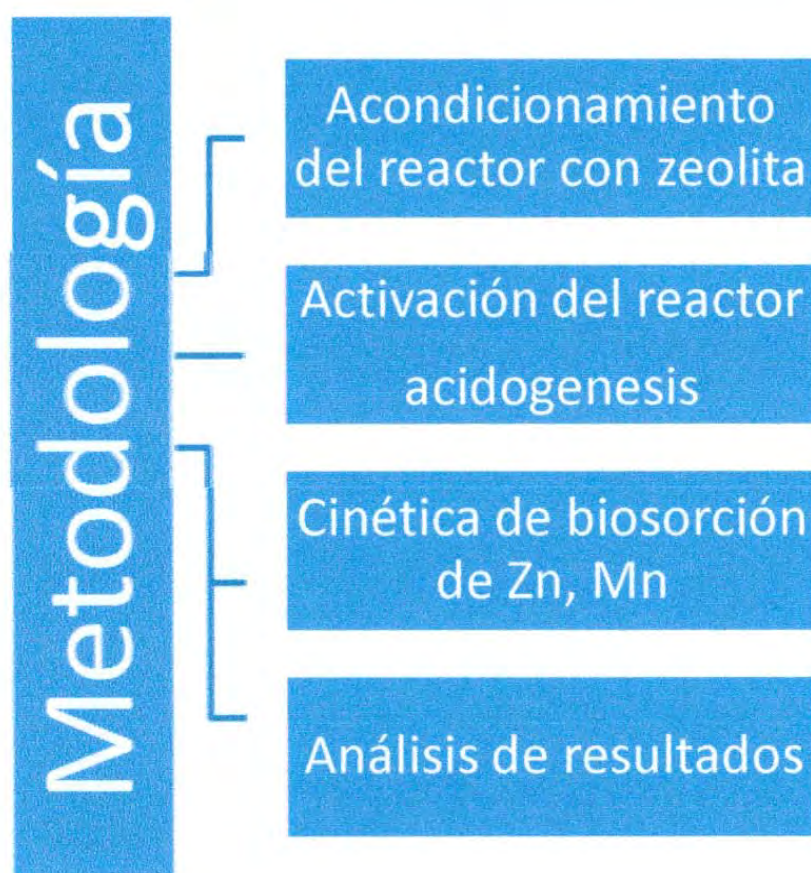


Figura 2. Diagrama experimental de la metodología empleada.

6.1.1. Composición del medio mineral

La composición del medio mineral propuesto por Visser (1995) se muestra en la Tabla 5, este medio se utilizó después del lavado del reactor para eliminar los metales.

Tabla 5. Composición del medio mineral utilizado en el biorreactor.

Compuesto	[mg/L]
$C_6H_{12}O_6$	5
NH_4Cl	703
KCl	270
KH_2PO_4	169
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	150
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	50
Extracto de levadura	18
Soln. de elementos traza	1mL

6.2 Estudios en Continuo

6.2.1 Acondicionamiento y lavado del reactor

Los estudios en continuo se llevaron a cabo en dos etapas, una de acondicionamiento y lavado del reactor y otra para los estudios de biosorción, se utilizó un biorreactor de acrílico con un volumen de operación de 1.21 litros con altura de 50cm y un diámetro interior de 7cm, empacado con 1.05 kg de clinoptilolita con tamaño de partícula de 4-4.75 mm. Las condiciones de operación fueron: temperatura constante de 30°C, con un flujo de 1.21 L/día, para un tiempo de residencia hidráulica (TRH) de 1 día. El pH se mantuvo en un promedio de 4 el cual se muestra en la Figura 3.

En un estudio previo se utilizó el reactor con la biomasa inmovilizada en la zeolita para reducir la concentración de cobre y hierro (Figuroa, 2013) , debido a esto, el biorreactor se lavó con 2 litros de medio mineral libre de cantidades considerables de metales pesados durante 57 días para asegurar que no quedaran residuos de los metales antes mencionados. La preparación del medio mineral consistió en la adición de reactivos con cantidades específicas para satisfacer la necesidad de los microorganismos (Tabla 5). Para su posterior análisis de metales se tomó una muestra de solución a la salida del reactor.



Figura 3. Reactor anaerobio acidogénico con biomasa inmovilizada en clinoptilolita, con recirculación.

- 1.- Bomba de influente, 2.- bomba de recirculación, 3.- toma de efluente, 4.- biorreactor de acrílico, 5.- tanque de alimentación.

6.2.2 Cinética de Biosorción de zinc y manganeso

En la Figura 3 se muestra el reactor el cual se le alimentó medio mineral (2L /d) con el cual se le dio el lavado previo pero ahora con la adición de las sales metálicas disueltas en él. Se prepararon soluciones estándar de Zn y Mn, a partir de sulfato de zinc ($ZnSO_4$) y sulfato de manganeso ($MnSO_4$), en concentraciones de 20 ppm para ambos metales y se añadieron al medio mineral, con un pH de 4. Al igual que en el lavado, la alimentación del medio mineral con las sales metálicas fue por la parte inferior del reactor moviéndose hacia arriba a la superficie donde salía por una manguera con un codo en Y que dividía el flujo en dos secciones una parte se recirculaba nuevamente al reactor para mejorar la eficiencia de la biosorción y la otra se direccionaba al contenedor del efluente. Las muestras de influente y efluente fueron tomadas diarias para poder determinar DQO, dextrosa, AGV'S, concentración y así poder ajustar un modelo cinético.

6.2 Métodos Analíticos

6.2.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) se determinó de acuerdo a los procedimientos establecidos en APHA (1995), para lo cual se tomaron muestras diarias del influente y efluente del reactor.

Para realizar la prueba se tomaron 2 mL de la muestra de interés y se pusieron en contacto con 1 mL de solución digestora ($K_2Cr_2O_7$) y 2 mL de ácido sulfúrico con sulfato de plata. Los tubos se homogenizaron con ayuda de un vórtex y finalmente se

colocaron en un digestor Hach DRB-200 a 150 °C durante 2 horas. Los tubos se dejaron enfriar y posteriormente se midió la absorbancia a una longitud de onda de 620 nm en un colorímetro Hach DR/890. Para calcular la concentración de DQO (mg/L) se realizó una curva de calibración (0 - 1000 mgDQO/L) base dextrosa (Anexo A). Las muestras experimentales fueron diluidas previamente para lograr que los valores de absorbancia estuvieran dentro de la curva estándar.

6.2.2 Dextrosa

La concentración de dextrosa se determinó por medio del método del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), el cual se basa en la reducción del DNS (color amarillo) por la dextrosa (o cualquier azúcar reductor) al ácido 3-amino-5-nitrosalicílico (color rojo ladrillo). La presencia de este compuesto se detecta por la lectura de absorbancia en la zona de 540 – 570 nm. El reactivo DNS consiste en una solución compuesta por: ácido 3,5-dinitrosalicílico ($C_7H_4N_2O_7$) 0.1 % (p/v), tartrato sódico potásico ($NaK(COO)_2(CHOH)_2 \cdot 4H_2O$) 30% (p/v) e hidróxido de sodio (NaOH) 0.4 M (Miller, 1959). Para la medición se tomaron 0.2 mL de muestra y se colocaron en tubos de vidrio con tapón de rosca, posteriormente se agregaron 2 mL del reactivo DNS y la mezcla se homogenizó con ayuda del vórtex. Los tubos se colocaron en una estufa Thermo Scientific 48 L, a una temperatura de 100 °C durante 10 minutos. Se dejaron enfriar y se determinó la absorbancia a 570 nm en un espectrofotómetro Thermo Spectronic 20D+. Previamente se realizó una curva estándar de dextrosa en el rango de 0 - 5 g/L.

6.2.3 Ácidos grasos volátiles (AGV's).

Se determinaron los AGV's totales para conocer si la biomasa del reactor se mantenía en fase acidogénica por el método volumétrico propuesto por Powell y Archer (1989), el cual consiste en la siguiente metodología:

1. Se toman 100 mL de muestra efluente y se midió el pH (pH_{muestra}).
2. Se añade hidróxido de sodio (NaOH) hasta llegar a $pH_2 = 11.8$.
3. Se tituló con ácido clorhídrico (HCl) hasta llegar a $pH_3 = 9.4$. Anotar la cantidad de ácido utilizado entre pH_2 y pH_3 , registrar el valor $T_{2,3}$.
4. Continuar añadiendo HCl y registrar la cantidad de ácido $V_{4,5}$ necesario para pasar de $pH_4 = 6.9$ a $pH_5 = 4.8$.
5. Añadir ácido hasta $pH_6 = 2.2$. Que es cuando todo el CO_3 y HCO_3 se han convertido a CO_2 . Burbujear el matraz con aire para eliminar el CO_2 de la solución.
6. Titular con NaOH y registrar la cantidad de volumen necesario $T_{7,8}$ para pasar de $pH_7 = 4.8$ a $pH_8 = 6.9$.

6.2.4 Modelos cinéticos

Para el análisis de los datos de la cinética de biosorción se aplicaron los modelos cinéticos mencionados en el apartado 5.6, en donde se sustituyeron los datos obtenidos de la experimentación a las ecuaciones de orden cero, uno, dos, pseudo primer y pseudo segundo orden, para determinar a cual modelo se ajusta mejor.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Resultados del Acondicionamiento

7.1.1. Porcentaje de remoción de la demanda química de oxígeno

La Figura 4 muestra la eficiencia de remoción de DQO, durante el lavado (los primeros 57 días) y durante la alimentación del Zn y Mn. Como se observa el porcentaje de remoción se mantuvo por debajo del 35% lo cual indica que la biomasa se encontraba en etapa acidogénica lo cual indica que la dextrosa se convirtió en ácidos grasos. Comparando los resultados con Figueroa, (2013) se observa también la baja remoción de DQO, indicando que se favoreció la etapa acidogénica de la digestión provocando un bajo porcentaje de remoción para los últimos días de la experimentación.

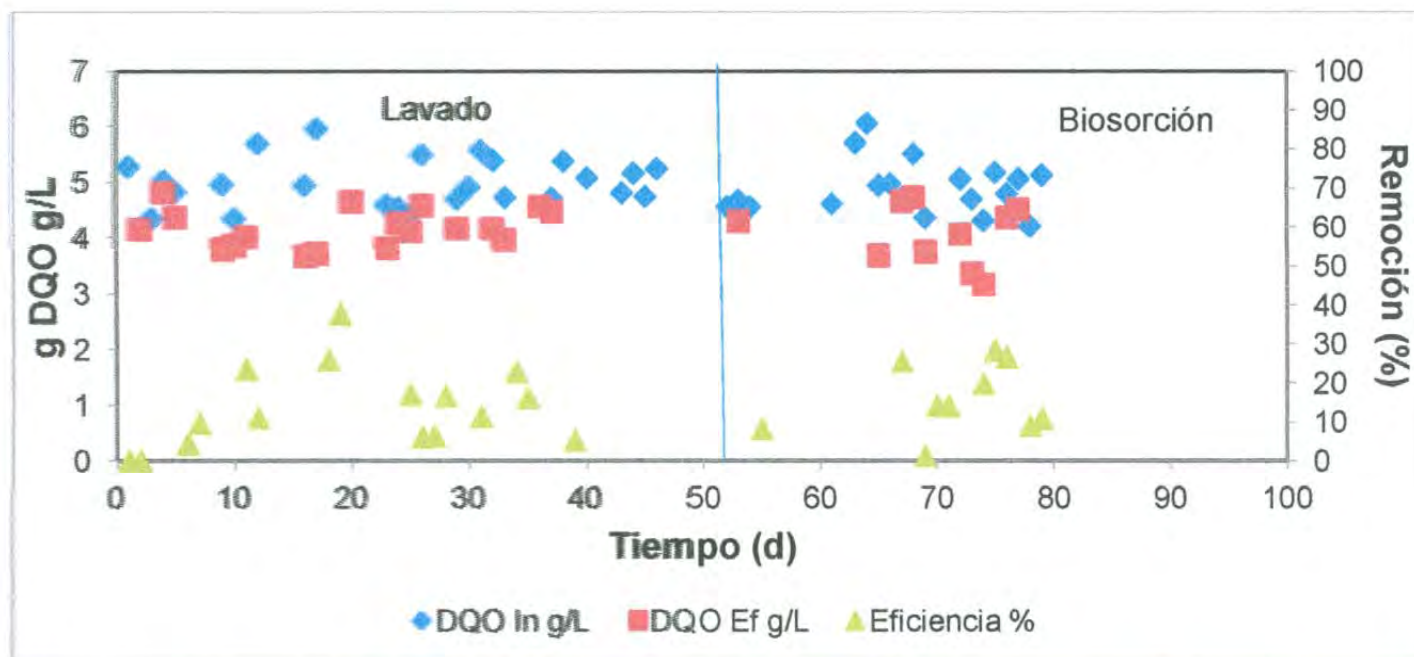


Figura 4. Eficiencia de remoción de DQO durante las etapas de lavado y biosorción.

7.1.2. Consumo de Dextrosa

Una manera de evaluar el grado de acidogénesis puede ser midiendo el consumo del sustrato, en este caso la dextrosa, por los microorganismos, para después convertirse en AGV'S (García-Morales *et al.*, 1999). En la Figura 5 se presenta el grado de consumo de dextrosa en el reactor. La dextrosa fue alimentada a una concentración constante de 5 g/L durante todo el experimento. Se puede observar que el consumo de la dextrosa fue en mayor proporción del 85% en adelante lo que significa que la eficiencia en relación a la concentración alimentada fue mayor a lo esperado. Se observa también que, los puntos que representan al efluente están muy cercanos a cero, lo que plasma gráficamente las concentraciones de dextrosa a la salida del reactor y que el consumo durante el proceso fue bueno.

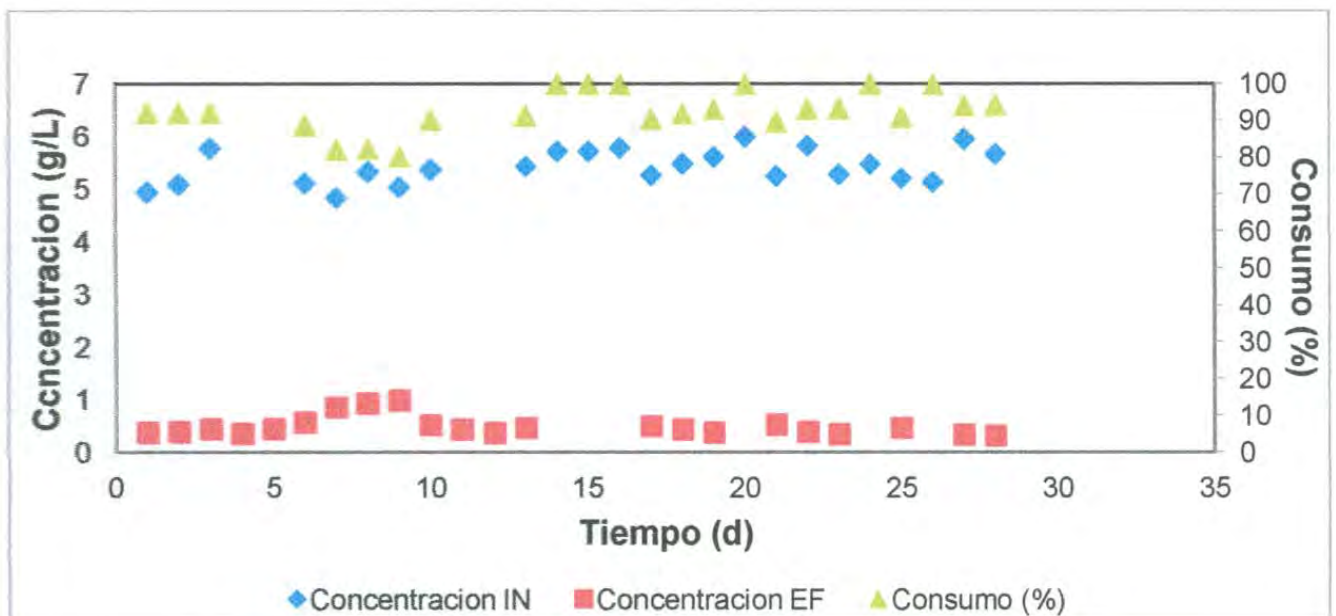


Figura 5. Consumo de dextrosa durante la etapa de biosorción.

7.1.3 Ácidos grasos

En la Figura 6 se muestran los AGV's totales producidos en el reactor durante el periodo de lavado y de experimentación con metales, donde se puede observar el comportamiento de los AGV's durante dicho periodo y como se mantuvo estable para comprobar que el reactor estaba en acidogénesis al observar que el pH promedio del efluente se mantenía en 3. Se observa que a partir del día 65, es decir, 10 días después de iniciar la biosorción hay una disminución sobre la producción de AGV's lo que significa que los metales provocaron una inhibición sobre la producción de AGV's, después de la alimentación inicial se aprecia un ligero incremento en la producción de AGV's, lo que puede indicar que fue una etapa de adaptación ante la presencia de los metales en la etapa de biosorción. Figueroa (2013), reporta que los metales no tienen un efecto significativo en la producción de AGV's, y que la biomasa acidogénica puede ser utilizado en el proceso de biosorción de metales pesados. Comparada con los resultados obtenidos se muestra que las condiciones de operación establecidas en el reactor fomentaron el crecimiento de la biomasa, así como una mejora notable en la producción de AGV's en la etapa acidogénica del reactor. En la investigación de Figueroa se observa una inhibición sobre la producción de AGV's solo durante los primeros días de la alimentación de los metales. Los que para ambas investigaciones permite concluir que la biomasa acidogénica puede utilizarse en un proceso de remoción de Zn y Mn.

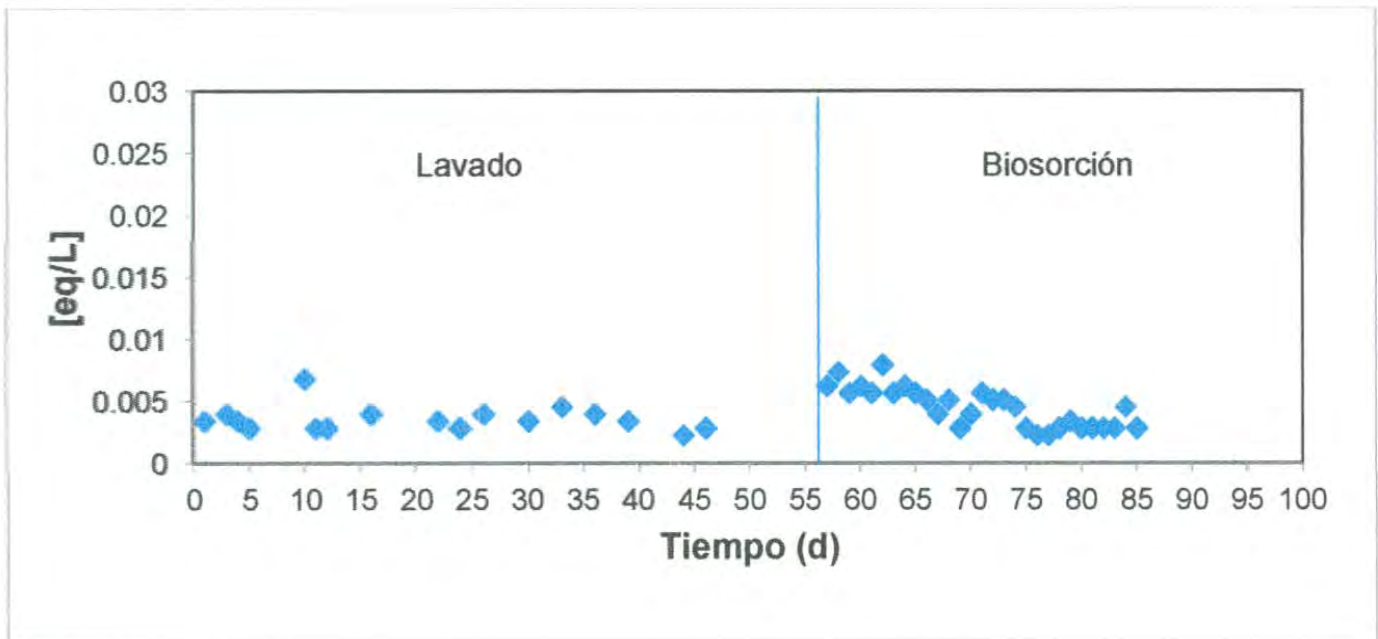


Figura 6. AGV's totales producidos en el reactor durante las etapas de lavado y biosorción.

7.2 Cinética de Biosorción

7.2.1 Biosorción de Zn y Mn

En la Figura 7 se representa la biosorción del zinc donde se muestra la curva de ruptura dada durante los primeros días de la experimentación. A diferencia del estudio realizado por Figueroa, 2013 donde **analizo** la biosorción de Cu (II) y Fe (II) dándose la biosorción al tercer día; en la presente investigación la biosorción de Zn y Mn se dio desde el día 1 hasta donde se observa en la gráfica, que llego a lo que se consideró su saturación y la columna se volvió ineficiente.

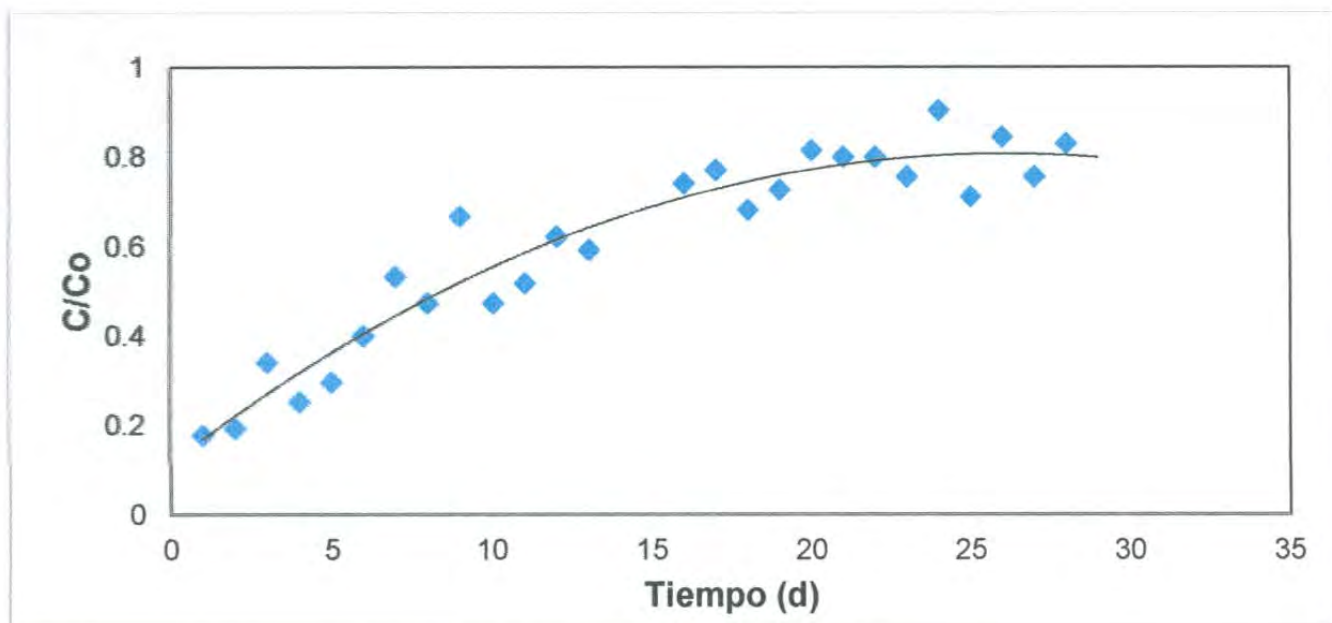


Figura 7. Cinética de biosorción de Zn.

En la Figura 8 se representa la biosorción del manganeso donde se muestra la curva de ruptura dada durante los primeros días de la experimentación al igual que lo señalado en la Figura 7. En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos por el manganeso, donde la biosorción se da hasta llegar a una saturación del biorreactor.

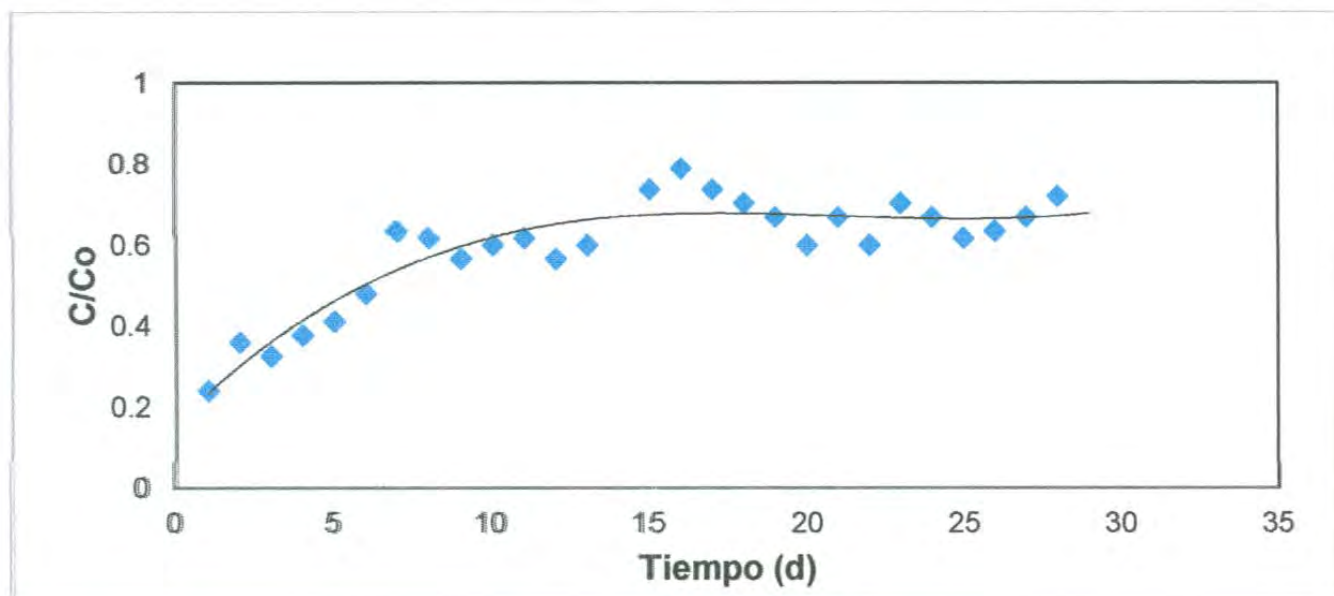


Figura 8. Cinética de biosorción de Mn.

En la Figura 9 se observa que la biosorción del Zn y Mn se lleva a cabo durante los primeros días de la alimentación de los metales disueltos en el medio mineral introducidos 57 días después del lavado. A su vez se observa la curva de ruptura, que indica los días exactos durante los cuales el reactor llegó a la saturación, durante la biosorción de los metales pesados. Según Apiratikul, *et. al.*, 2004, señala que la biosorción de dos metales en conjunto se dificulta por la competitividad que estos pueden provocar una vez ingresados al reactor. Según su investigación en el estudio de la biosorción de mezclas binarias de metales pesados, la biosorción se da mejor con un metal en lugar de ser una mezcla binaria, esto por su compleja interacción bimetalica en el reactor. En la Figura 9 se muestra que en el caso de Zn y Mn la mezcla binaria no tuvo efecto negativo y la biosorción de ambos metales fue casi idéntica dándose durante los primeros 8 días hasta llegar a su saturación.

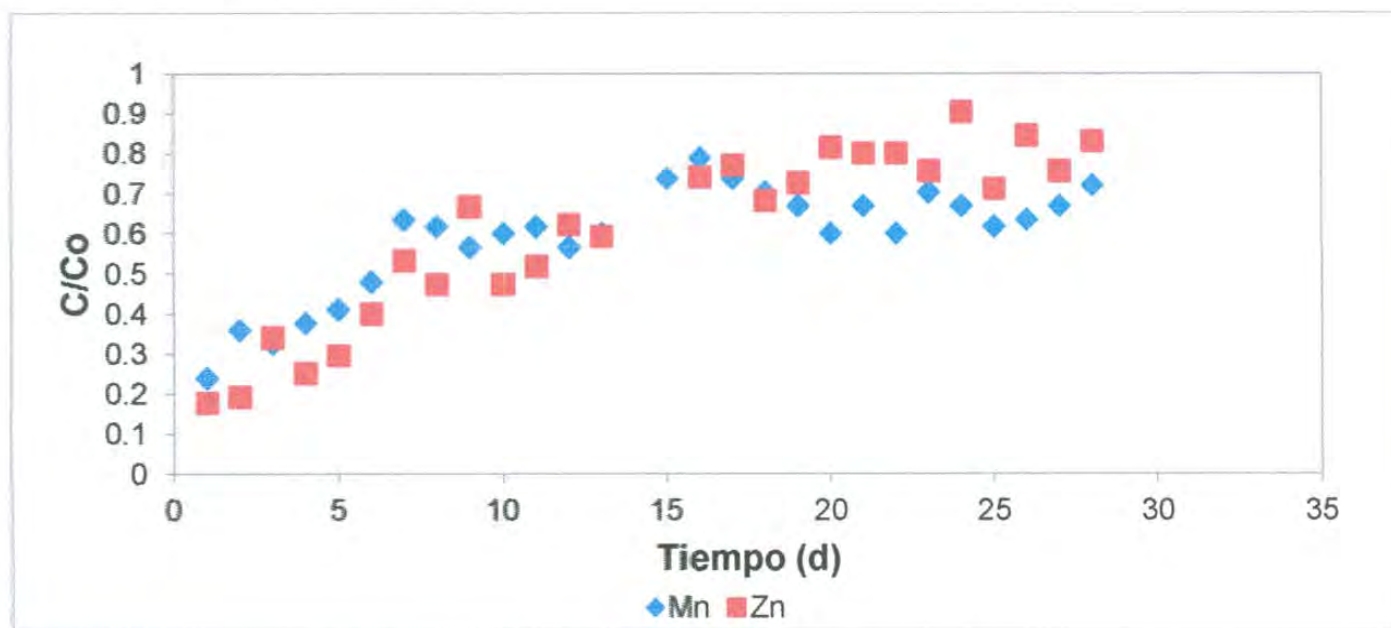


Figura 9. Cinética de biosorción de Zn y Mn.

Valencia Ríos (2013), reporta que los factores tiempo, flujo, longitud del reactor así como concentración son variables considerables para la capacidad de adsorción. Valencia Ríos (2013), en su investigación de la predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada señala que las curvas de ruptura obtenidas a diferentes condiciones de operación de la columna muestran que tanto el tiempo de ruptura como la capacidad de adsorción del carbón activado aumentan con un incremento en la altura del lecho, disminuyen cuando el flujo volumétrico aumenta, y el tiempo de ruptura disminuye y la capacidad de adsorción aumenta cuando se incrementa la concentración inicial de iones Pb(II).

7.3 Modelos Cinéticos

7.3.1. Orden de reacción

Para determinar el orden de reacción de la biosorción de Zn y Mn que se llevó a cabo una regresión lineal simple para cada ecuación con los valores obtenidos. De igual manera se calcularon los parámetros cinéticos, k , para sustituir los valores de la concentración obtenidos en cada tiempo.

Se seleccionó el orden de reacción donde los datos se ajustan mejor, es decir, donde la R^2 (coeficiente de correlación) de la regresión realizada es más próxima al valor 1; significando el valor 1 una alta correlación y el valor 0 una baja o poca correlación.

En la Tabla 6, se presentan las constantes de velocidad y el valor de R^2 , de los diferentes órdenes de reacción para el Zn durante la etapa de biosorción.

Tabla 6. Constantes de velocidad y coeficientes de correlación para el Zn en los diferentes órdenes de reacción por los diferentes modelos cinéticos.

Orden	k	Coefficiente R ²
Cero	0.0317	0.8424
Primer	0.0439	0.7827
Segundo	0.0782	0.6131
Pseudo primero	0.0073	0.5106
Pseudo segunda	0.0217	0.2623

En la Figura 10 se muestra la gráfica el orden de reacción que mejor se ajusta según los resultados obtenidos durante la etapa de biosorción del Zn, en la cual se obtiene un R² de 0.8424 en el orden de reacción 0, que comparada con los otros órdenes de reacción es la que mejor se ajusta al valor deseado.

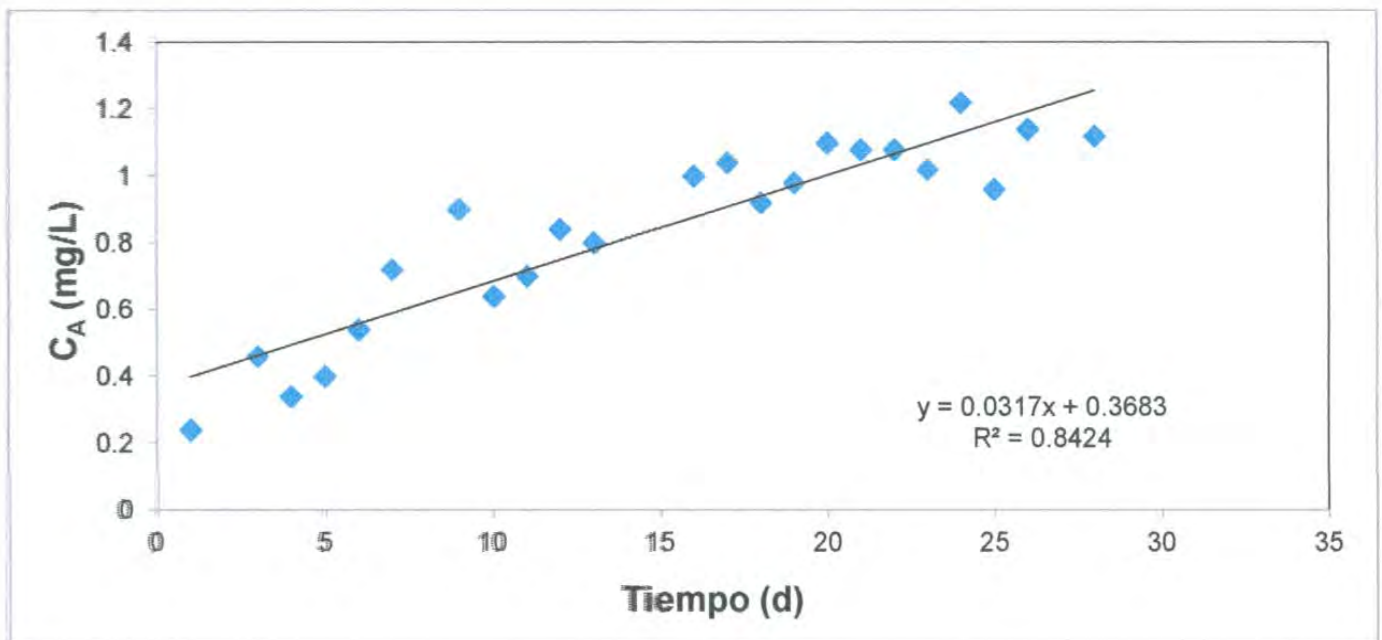


Figura 10. Orden de reacción cero para el Zn.

En la Tabla 7, se presentan las constantes de velocidad y el valor de R^2 , de los diferentes órdenes de reacción para el Mn durante el proceso de la biosorción.

Tabla 7. Constante de velocidad y coeficientes de correlación para el Mn en los diferentes órdenes de reacción por los diferentes modelos cinéticos.

Orden	k	Coefficiente R^2
Cero	0.0089	0.6976
Primer	0.0205	0.8762
Segundo	0.0188	0.7182
Pseudo primero	0.0029	0.861
Pseudo segunda	0.0029	0.7847

En la Figura 11 se muestra la gráfica el orden de reacción que mejor se ajusta según los resultados obtenidos durante la etapa de biosorción del manganeso, en la cual se obtiene un R^2 de 0.8762 en el orden de reacción 1, que comparada con los otros órdenes de reacción es la que mejor se ajusta al valor deseado.

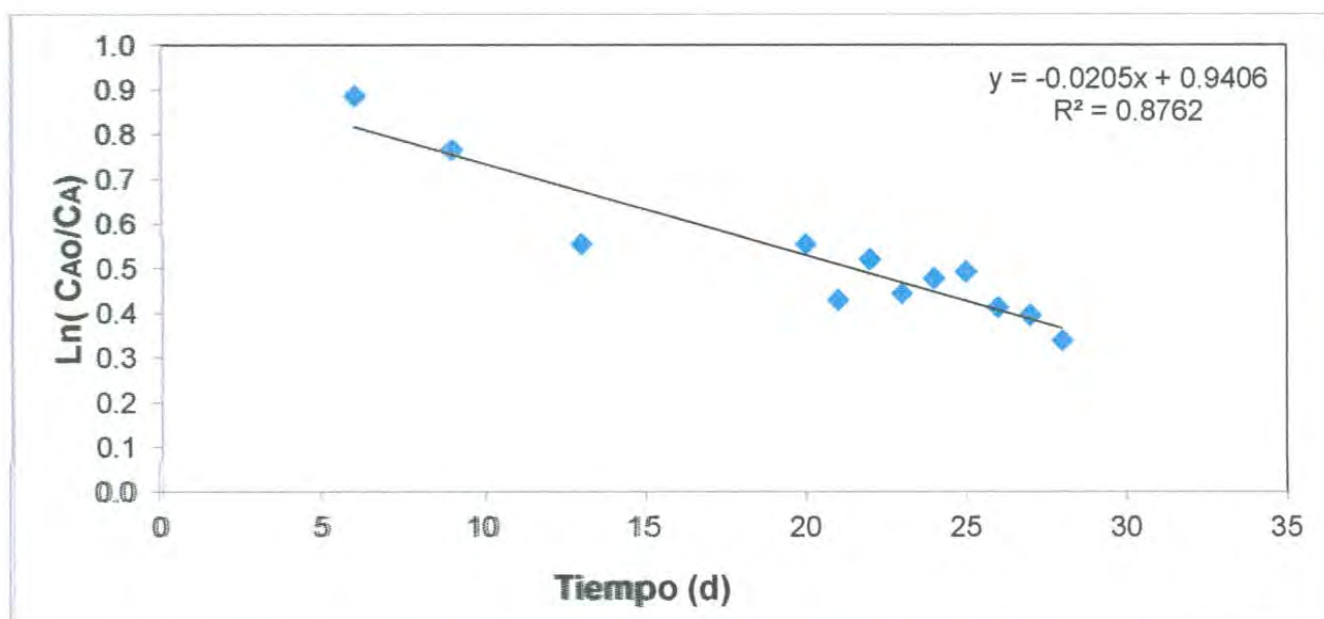


Figura 11. Representación de la cinética de primer orden del Mn.

Para la obtención del modelo cinético según el orden de reacción que mejor se ajusta a los datos experimentales fue de orden 0 para Zn, y orden 1 para Mn. Para dicha determinación se utilizó el paquete Excel en su función gráfica donde se obtuvieron los valores de la pendiente y la intercepción de cada ecuación como también el valor del coeficiente de relación (R^2). El orden de relación seleccionado fue aquel en donde mejor se ajustaron los datos. Esto se hizo a través de R^2 cuyo valor se encuentra entre "0" indicando una baja correlación y "1" alta correlación. Y el orden de reacción seleccionado fue aquel en que el valor de R^2 resultó más alto.

Las cinéticas de reacción no solo se pueden utilizar para determinar el orden de reacción de Zn y Mn también es útil para la determinación con otros metales como en el estudio de Figueroa Torres (2013) con Cu (II) y Fe (II) que utilizo modelos cinéticos para el cálculo de la biosorción de dos metales, o también para determinar los órdenes de reacción de algunos alimentos como muestra Montaña Fimbres (2001) para determinar la calidad física del ajo estos son ejemplos de la utilidad que le podemos dar a los modelos cinéticos y los beneficios que podemos obtener de ellos.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo se concluye lo siguiente:

Durante los primeros días de la alimentación de los metales se provocó una inhibición sobre la producción de AGV's pero el consumo de la dextrosa no se vio afectada por tales circunstancias; se encontró una eficiencia elevada con lo cual se puede concluir que los factores relacionados al reactor beneficiaron la remoción.

Las condiciones de operación del reactor fomentaron la rápida biosorción de los metales en las condiciones establecidas de acidogénesis.

Se observó que la biosorción se dio durante los primeros días de la alimentación con el rango de concentraciones utilizadas.

Los datos experimentales resultantes en la biosorción se ajustaron adecuadamente al modelo cinético de orden cero para manganeso y orden uno para zinc.

Dado lo anterior se puede concluir que la biomasa acidogénica puede ser utilizada en un proceso de remoción de zinc y manganeso.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguado J., (2008). Los metales pesados en aguas residuales. Grupo de Fisicoquímica de Procesos Industriales y Medioambiente, FQPIMA. Universidad Complutense de Madrid.
- APHA, (1995). Standard Methods: Washington D.C., American Public Health Association.
- Apiratikul, Ronbanchob, (2004). Biosorption of binary mixtures of heavy metals by green macro alga, caulerpa lentillifera. Songklanakarin J. Sci. Technol., 2004, 26(Suppl. 1): 199-207.
- Arce García O., (2000). Metales pesados presentes en el agua. Manual de prácticas. Universidad Mayor de San Simón, Bolivia.
<http://www.fcyt.umss.edu.bo/docentes/29/practicas/practica4.pdf> bajado en junio 11, 2014.
- Brauwald, E. et. al. (2001), editors, Harrison's Principles of Internal Medicine, McGraw-Hill Professional, 15th edition.
- Calmano, W., J. Hong, U. Forstner, (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Water Science Technology. 28 (8-9): 223-235.
- Camarillo, Blas, (2005). Separación selectiva de metales pesados en efluentes industriales mediante tecnología PSU. Tesis Doctoral, Universidad de Castilla - la Mancha. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Pp. 53-54.

- Cañizares-Villanueva RO (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 42: 131-143.
- Dekov V.M., Komy Z., Araújo F., Van Put A., Van Griekenet, (1997). Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan-Sohag traverse). *The science of the total environment*. 201:195-210.
- Dotto G.L. J.A.V. Costa, L.A.A. Pinto, (2013). Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Pp. 136-137
- Environmental Protection Agency (EPA), (1982). Handbook for sampling and sample preservation of water and wastewater. (Report No. EPA-600/4-82-029). Pp 415
- Environmental Protection Agency (EPA), (1983). Methods for chemical analysis of water and wastes. Report No. EPA-600/4-79-020. Pp. 544
- Figueroa, Gonzalo Mauricio. (2013). Biosorción de Cu y Fe con biomasa anaerobia acidogénica inmovilizada en clinoptilolita. Tesis de grado. Universidad de Sonora, Maestría en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química.
- Garban B., (1996). Origin, retention and release of the trace metals from sediments of the River Seine. *Water, Air and Soil Pollution*. 87, 363-381.
- García-Ochoa E., VE. Santos J.A. Casas, (1999). "Kinetic modeling of microbial processes".

T-150075

- GrietEeckhout, S., (2006). *Mercure : une solution qui nous empoisonne*. Laboratoire Europeo de Radiación del Sincrotrón en Grenoble, Francia. <http://www.scienceinschool.org/2007/issue7/mercury/Spanish>. Junio 18, 2014.
- Ho Y. S., (2006) Review of second order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*. Pp. 681-689
- Labuza, T.P and Riboh, D., (1982). "Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrients losses in food. *Food technology*. Pp 66-74.
- Laidler, M.A., (1979). "Cinética de Reacciones" ED. Alhambra. La Fuensanta, Móstoles (Madrid). PP. 43-47.
- Levine, I. N., (2009) "Principios de Fisicoquímica". Sexta edición. Pp. 846
- Lomelí R. M. G. y R. Tamayo O., (2005). Contaminación por metales. http://www.sagan-gea.org/hojared_AGUA/paginas/15agua.html junio 20, 2014.
- Martínez Rodríguez, L.A. (2002). Estudio de contaminación del río La Laja, Jalisco. Tesis de grado. Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Cs. Biológicas y Agropecuarias.
- Montaño Fimbres, (2001). "Determinación de un modelo cinético en la calidad física del ajo (*Allium sativum* L.). Durante su almacenamiento. PP. 52, 54.
- Mungray , A. A., S. V. Kulkarni, y A. K. Mungray, (2012). "Removal of heavy metal from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration technique. Review from *Central European Journal of Chemistry*. V 10, pp. 27-46.

- Muñoz C., (2014). "Biosorción de plomo, zinc y plata con biomasa microbiana aislada de aguas residuales de la provincia de Jaén". Universidad de Jaén, Andalucía, España.
- Nielsen, J. y J. Villadsen., (1994). "Bioreaction engineering principles". Plenum Press. New York and London.
- Pérez Vázquez, Ramón G., (2011). Efecto de los metales pesados en el medio ambiente y la salud humana. Departamento de Geología. Universidad de Pinar del Río "Hermanos Saíz Montes de Oca", Cuba.
- Regalado A. Peralta R., (2008). "Como hacer un modelo matemático". Temas de Ciencia y Tecnología. Vol. 12, número 35, pp. 9-18.
- Rojas M., (2001). "Estudios de la contaminación de los recursos hídricos en la cuenca del Río San Pedro, previos a la construcción de una hidroeléctrica (P.H. Las Cruces) en Nayarit, México".
- Rosas Rodríguez, (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona.
- Valencia Ríos, J., Castellar O., (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. Pp. 141-158.

Vega G. S., Reynaga O.J., (1990). Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud. Noriega, Limusa. México.

Viarengo, A., (1985). Biochemical effects of trace metals. Marine Pollution Bulletin. Vol 16 pp153-159.

Wankasi M., (2006). Sorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solution by chloride complexation. Soil & sediment contamination. Pp. 841-859

Wittmann, G., (1981). Toxic Metals. Metal Pollution in the Aquatic Environment, Chapter 4, editorial Springer Link. Pp 3-70.

Yarto, M., Ize I., Gavilán A., (2007). El universo de las sustancias químicas peligrosas y su regulación para un manejo adecuado. Instituto Nacional de Ecología, Dirección de Investigación sobre Sustancias Químicas y Riesgos Ecotoxicológicos.