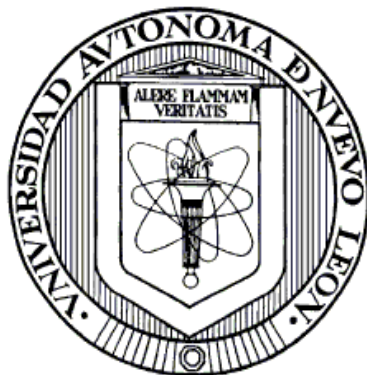


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



MODELADO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE Cr^{3+}
POR *Saccharomyces cerevisiae* EN COLUMNA

Por

ROLANDO OLIVAS SAUNDERS

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con orientación en
Procesos Sustentables

Diciembre, 2007

MODELADO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE Cr^{3+}
POR *Saccharomyces cerevisiae* EN COLUMNA

Aprobación de la tesis:

Asesor de la tesis
Dr. César Alberto Sosa Blanco

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Rolando Olivas Saunders

Fecha de Graduación: Diciembre, 2007

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: MODELADO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE Cr^{3+} POR *Saccharomyces cerevisiae* EN COLUMNA.

Número de páginas: 119	Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables
------------------------	--

Área de Estudio: Biotecnología

Propósito y Método del Estudio: Se investigó el efecto de transferencia de masa en el proceso de biosorción de Cr^{3+} en un sistema sencillo en solución por *Saccharomyces cerevisiae* residual. Se estudió el proceso de biosorción a diferentes niveles de agitación en un sistema discontinuo por lotes. La constante cinética de la reacción de adsorción se determinó mediante estudios cinéticos para una concentración dada de metal. Se determinó el rendimiento de sorción utilizando isotermas de sorción y las curvas fueron modeladas tanto a 4hr y 24hr y a diferentes niveles de agitación. Se obtuvieron curvas de decaimiento de concentración y se compararon los rendimientos de sorción tanto a diferentes niveles de agitación. Se obtuvieron los coeficientes de transferencia de masa. Se determinó que el proceso de biosorción de Cr^{3+} por *Saccharomyces cerevisiae* residual la transferencia de masa interna de las partículas de biosorbente es despreciable, el paso dominante en la transferencia de masa de este proceso es tan solo la transferencia de masa externa en el intervalo de número de Reynolds de partícula de 0 a 444.

Contribuciones y Conclusiones: Se contribuye en un mejor entendimiento de los procesos biotecnológicos de biosorción hacia un enfoque de la ingeniería y los procesos sustentables. Se contribuye con el cálculo de coeficientes de transferencia de masa para el proceso de biosorción de Cr^{3+} por biomasa residual de una empresa local además de los intervalos de condiciones de operación. Se determina la factibilidad técnica del proceso de biosorción de Cr^{3+} por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual en columna.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia y amigos por su apoyo, el alimento y las risas que convirtieron en algo sencillo todo aquello que no lo parecía.

Agradezco a Liby, Rosy, Ruth y Rafael, Rubén y Betty, Rosy Yoanna, Denisse, Lizde, Natalí y Sydney, infinitamente.

Agradezco a Dios por la Gran Ecuación que modela el Universo.

Agradezco a César Sosa, Rosy Miranda y Ma. Elena Rodríguez, por su amistad, ayuda incondicional y por las grandes lecciones que compartieron conmigo.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a la humanidad. Que como especie logremos desatar las cuerdas con las que nos hemos aprisionado.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	10
1.1.1. Biosorción.....	10
1.1.2. Levadura.....	14
1.1.3. Química del cromo..	16
1.1.4. Modelado de biosorción.....	17
1.1.5. Equilibrio de adsorción	18
1.1.6. Biosorción en columnas.....	21
1.1.7. Análisis crítico de los antecedentes.....	24
1.2 Hipótesis	28
1.3 Objetivo	28
2. Fundamento teórico.....	29
2.1 Equilibrio de adsorción.....	29
2.2 Cinética de adsorción.....	31
2.3 Transferencia de masa en procesos de adsorción.....	32
2.4 Diseño experimental	44
2.5 Curvas de ruptura	46
3. Materiales y metodología	49
3.1 Metodología	49
3.1.1. Metas.....	51
3.2 Preparación de soluciones.....	52
3.3 Preparación de biomasa	53
3.4 Experimentación	55
3.4.1. Determinación del punto de carga cero	55
3.4.2. Determinación del coeficiente de transferencia de masa	56
3.4.3. Determinación de la zona de transferencia de masa.....	59
3.5 Tratamiento de datos	63
3.5.1. Equilibrio y cinética de adsorción	63
3.5.2. Intervalo de control por transferencia de masa.....	65
3.5.3. Curvas de ruptura y ANOVA.....	68

4. Resultados y Discusión	69
4.1 Equilibrio de biosorción	69
4.2 Cinética de biosorción de Cr ³⁺	73
4.3 Coeficiente de transferencia de masa	74
4.4 Columnas de adsorción	81
4.5 Análisis de varianza	85
5. Conclusiones.....	91
6. Recomendaciones	94
Bibliografía	97
Apéndices	102
A. Método de Runge-Kutta de cuarto orden	103
B. Resumen Autobiográfico	107

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Concentraciones y niveles de metales pesados en agua residual local.....	3
2.	Antecedentes del proceso de biosorción.....	12
3.	Usos industriales y productos de la levadura.....	14
4.	Propiedades físicas del cromo metálico.....	17
5.	Comparación de resultados de la literatura actualizada.....	26
6.	Diseño factorial 2^3 general.....	45
7.	Diseño factorial para la operación de columnas empacadas con <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual.....	59
8.	Parámetros de Equilibrio de Sorción (Modelo de Langmuir) para la biosorción de Cr^{3+} por <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	70
9.	Retención de Cr^{6+} por biomasa de <i>Sargassum</i> sp.....	71
10.	Respuesta del diseño factorial para la operación de columnas empacadas con <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual.....	82
11.	Análisis de Varianza (ANOVA) para el diseño factorial 2^3	87

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Micrografía electrónica de barrido de la levadura <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	15
2.	Ejemplo de curvas de ruptura para el proceso de biosorción de Cr ³⁺ por <i>Sargassum</i> sp. empacada en columnas.....	23
3.	Perfil de concentraciones sobre una partícula adsorbente. Distribución de la capa límite de transferencia de masa.....	33
4.	Regiones de reacciones limitadas por transferencia de masa y limitadas por reacción.....	38
5.	Diagrama de cálculo para la simulación del proceso de adsorción.....	43
6.	Perfil de concentraciones en una columna de adsorción.....	47
7.	Biomasa de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> tratada y pulverizada, tratada y granulada, sin tratamiento.....	54
8.	Equipo para contacto por lotes (a) y microcentrífuga Mikro 22R (b) (Hettich Zentrifugen D-78532 Tuttlingen).....	57
9.	Procedimiento de muestreo para experimentos cinéticos y de equilibrio.....	58
10.	Sistema de columnas de adsorción empacadas con biomasa granulada de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual.....	62
11.	Equilibrio de adsorción de Cr ³⁺ a 4hr y 24hr a niveles de agitación de 100rpm y 700rpm por <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	72

12.	Efecto del nivel de agitación sobre el proceso de biosorción de Cr^{3+} en un sistema discontinuo por biomasa de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual.....	75
13.	Decaimiento de Cr^{3+} por biosorción en un sistema discontinuo con biomasa de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual.....	77
14.	Curva de operación para la biosorción de Cr^{3+} en un sistema discontinuo con biomasa de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual.....	80
15.	Curvas de ruptura para el proceso de biosorción de Cr^{3+} por <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual empacada en columna.....	83
16.	Curvas de ruptura para el proceso de biosorción de Cr^{3+} por <i>Sargassum</i> sp. empacada en columnas.....	84
17.	Distribución normal de los efectos para el diseño factorial 2^3 para el proceso de biosorción de Cr^{3+} en columnas empacadas con <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual.....	86
18.	Interacción pH-flujo volumétrico para el diseño factorial 2^3 para el proceso de biosorción de Cr^{3+} en columnas empacadas con <i>Saccharomyces cerevisiae</i> residual.....	88

NOMENCLATURA

- b***: Coeficiente de equilibrio de Langmuir relacionado la afinidad entre el sorbato y el sorbente.
- C_A***: Concentración de sorbato A en la solución (ppm).
- C_{A,R}***: Concentración de sorbato A en el sorbente después de sorción (ppm).
- C_f***: Concentración final en la solución, también concentración de equilibrio (ppm).
- C_{A0}***: Concentración inicial antes de la sorción (ppm).
- d_j***: Diámetro de la propela de agitación (cm).
- d_p***: Diámetro de la partícula (cm).
- D_{AB}***: $D_{Cr^{3+}-H_2O}$, difusividad iónica del Cr^{3+} en agua (cm^2/s).
- k_r***: Constante de velocidad de reacción para reacción de segundo orden ($cm^3/g \cdot s$).
- k_r***: Constante de velocidad de reacción para reacción de segundo orden dimensionada entre el área superficial (cm/s).
- k_L***: Coeficiente de transferencia de masa externa (cm/s).
- m***: Masa de biosorbente (g).
- N***: Número de muestras (adimensional).
- P***: Potencia de agitación aplicada al sistema discontinuo ($g \cdot cm^2/s^3$).
- q***: Capacidad de sorción a temperatura constante (mg/g).
- q_{max}***: Máxima capacidad de sorción posible en las condiciones de operación dadas (mg/g).
- Re_p***: Número de Reynolds de partícula (adimensional).
- S***: Área superficial externa específica del biosorbente (cm^2/g).
- Sc_L***: Número de Schmidt (adimensional).

- Sh_L** : Número de Sherwood (adimensional).
- T** : Diámetro interno del reactor (cm).
- v_L** : Volumen de líquido en el reactor (cm³).
- ρ_b** : Densidad de biosorbente (g/cm³).
- ρ_L** : Densidad de líquido (g/cm³).
- μ_L** : Viscosidad del líquido (g/cm·s).

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los metales son considerados importantes bienes en los mercados internacionales y se requieren enormes cantidades y diferentes tipos para mantener nuestro estilo de vida. Su extracción y amplio uso son la razón por la que sus niveles en el ambiente aumenten constantemente. Los metales son movilizados desde sus orígenes en depósitos naturales mediante las actividades tecnológicas humanas y tienden a alcanzar niveles inesperados en los ciclos naturales. Lejos de ser inertes son persistentes y presentan un peligro ya reconocido e identificado y se les ha implicado en serios riesgos a los balances naturales y finalmente a la salud humana (Volesky; 2003).

La contaminación del agua con metales pesados debida a la actividad humana es un grave problema ecológico que necesita ser resuelto mediante procesos sustentables (Papini y col.; 2004).

El término de metal pesado se utiliza para referirse a metales con gravedades específicas mayores de 4 ó 5 o de pesos atómicos elevados (Masters; 1998). En términos del impacto ambiental que producen, los metales pesados más peligrosos son el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cadmio (Cd), el cromo (Cr) y el arsénico (As). Los metales difieren de otras sustancias tóxicas en que no pueden ser degradados, lo cual los hace virtualmente indestructibles en el ambiente. Algunos de estos metales, como el cromo y el fierro, son nutrientes esenciales en nuestras dietas, pero en dosis elevadas pueden causar efectos nocivos en el cuerpo, tales como daños al sistema nervioso y al hígado, mutaciones e inducción a tumores (Masters; 1998), otros metales pesados como el Na, K, Ca, Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo son esenciales para el crecimiento humano en bajas concentraciones. El Cu, Zn, y Mn son esenciales para el crecimiento microbiano, mientras que a los metales Au, Ag, Pb, y Cd no se les conoce función biológica, y pueden ser altamente tóxicos para las células vivas (Gadd y Griffiths; 1978).

Se ha estimado que las concentraciones de cromo en las aguas de desecho de la industria cromadora local en Nuevo León se encuentra por encima de los niveles máximos permisibles por las normas oficiales mexicanas. Las

principales compañías productoras de desechos de iones de Cr^{3+} son las del cromado, fabricación de baterías, pigmentos y galvanoplastia (Papini y col.; 2004). En la **Tabla 1** se presentan los niveles máximos permisibles de cromo en el agua potable, como lo indica la norma NOM-127-SSA1-1994, los límites máximos en las descargas industriales al alcantarillado municipal, como lo indica la norma NOM-002-SEMARNAT-1996 y los niveles tóxicos en humanos reportados en la literatura (Masters; 1998), se muestra, además, la concentración de metales pesados en aguas de desecho reales de una cromadora local, esta agua residual tiene, en su composición, otros aniones asociados como sulfatos y cloruros (Soto; 2005).

TABLA 1
CONCENTRACIONES Y NIVELES DE METALES PESADOS EN AGUA
RESIDUAL LOCAL.

	NOM-127-SSA1-1994 Límite Máximo Permisible en Agua Potable.	NOM-002-SEMARNAT-1996 Límite Máximo Permisible de Descarga al Alcantarillado.	Niveles Tóxicos en Humanos Masters; (1998)	Análisis Típico de Agua de Desecho de Industria Cromadora Local (Soto, 2005)
Metal	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Zn^{2+}	5.00	6.0	1.00	720
Ni^{2+}	-	4.0	1.00	24
Fe_{TOT}	0.30	-	1.00	168
Cr^{3+}	0.05	0.5	1.00	435

Mediante este análisis se justifica al Cr^{3+} como la especie química que será analizada en el presente trabajo de investigación debido a que es de los metales que se encuentran en mayores concentraciones en los análisis típicos de las aguas de desecho locales y debido a su potencial peligro a la salud como ha sido reportado por previos autores (Masters; 1998).

Las presiones ambientales han dado lugar a la necesidad de remover metales pesados de soluciones relativamente diluidas antes de que puedan ser consideradas seguras para ser descargadas o recicladas. La minimización o eliminación de pérdidas de metales durante su extracción así como durante su uso es la meta máxima. Para lograr este objetivo efectiva y económicamente también se necesita entender el comportamiento de los metales en su forma disuelta en soluciones acuosas, esto en conjunto con el conocimiento y explotación de sus propiedades físicas y químicas y tomando ventajas de ellas en el procesado de metales y en las aplicaciones tecnológicas (Volesky; 2003).

Las tecnologías convencionales ya consolidadas para la remoción de metales pesados incluyen la precipitación química, la filtración por membrana, el intercambio iónico, y la ósmosis inversa. Entre los diferentes procesos, las tecnologías de precipitación química son las más comúnmente aplicadas (Papini y col.; 2004).

Desde la década de los ochentas se ha estudiado la biosorción como un proceso sustentable para la remediación de efluentes contaminados con metales pesados con resultados atractivos para sustituir las tecnologías existentes a la fecha debido a su gran capacidad adsorbente (Volesky; 1990).

La biosorción como ha sido definida, percibida e investigada esta basada en la retención “pasiva” de especies químicas por biomasa muerta que no realiza funciones metabólicas. Tal biomasa es una sustancia compleja cuyos diversos tipos de grupos activos pueden mostrar tendencias de enlazar otras sustancias químicas o iones, atrayéndolos desde la solución y ligándolos a la fase sólida de la biomasa. Al hacerlo, la masa sólida o partículas de sorbente de biomasa se enriquecen de aquellas especies de sorbato que son atraídas y atrapadas. El sorbato saturado es fácilmente aislado del líquido, incluso si se necesita un proceso adicional de separación de sólido-líquido. Este es el fundamento tecnológico primordial de un método poderoso y útil de sorción que es capaz de remover y aislar especies químicas específicas de una solución. Se puede distinguir la biosorción “pasiva” de lo que se define como bioacumulación, la cual es transporte y deposición activos de especies químicas mediados por procesos metabólicos, lo cual puede ser definido como una biosorción “activa” (Volesky; 2003).

Si se considera el uso de células vivas para un sistema de eliminación de metales, es necesario considerar que la toxicidad intrínseca puede conducir a

un envenenamiento, y consecuentemente a la inactivación de la biomasa debido a los procesos metabólicos de la biomasa. El uso de biomasa muerta o productos derivados de esta, elimina el problema de la toxicidad, no solo de la provocada por metales disueltos sino también por condiciones adversas de operación tales como la temperatura o el pH, en otras palabras, no es necesario cuidar límites superiores o inferiores en las condiciones de operación para mantener vivo al microorganismo utilizado como biosorbente (Shumate y Standberg; 1985).

En el campo de la sorción se presentan dos términos básicos, la adsorción y la absorción. Se entiende por adsorción como el proceso en el que se genera una interfase de acumulación o con el que se puede relacionar la concentración de sustancias en una superficie. Tal proceso puede ocurrir en una interfase entre dos fases, tales como líquido-líquido, líquido-sólido, gas-líquido o gas-sólido. La absorción, es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase se interpenetran casi uniformemente entre las de otra fase para formar una solución con ella (Volesky; 2003).

La adsorción es un proceso por el cual las moléculas se adhieren a superficies sólidas. La atracción a menudo se da en base a cargas electrostáticas. Mientras que el término adsorción implica un fenómeno de superficie, la captura misma puede tener lugar basada ya sea en fenómenos físicos (adsorción física) o mediante una variedad de enlaces químicos (quimisorción). Mientras que la adsorción física no es selectiva con respecto a las especies químicas

adsorbidas la quimisorción es específica e involucra fuerzas mucho más grandes que las de la adsorción física. De acuerdo con el importante trabajo de Langmuir (1918), las moléculas adsorbidas son retenidas en la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo como las que ocurren entre átomos y moléculas. Algunos ejemplos de la quimisorción son el acomplejamiento de metales y la quelación (Volesky; 2003).

La biosorción de metales pesados puede ser explicada al considerar diferentes tipos de interacciones físicas y químicas entre los grupos funcionales presentes en la pared celular y los iones de metales pesados en las soluciones. Los sitios activos en la célula responsables de la adsorción de metales pesados pueden ser muy diferentes dependiendo del tipo de biosorbente (Beolchini y col.; 2003).

El modelado del proceso de biosorción es particularmente útil para predecir el desempeño del proceso bajo diferentes condiciones. La simulación permite describir el fenómeno a través de la evaluación de constantes de equilibrio y de transferencia para definir las capacidades y límites de la adsorción. Algunos modelos matemáticos que han sido utilizados para el propósito de simular el proceso de biosorción, son tan solo empíricos y sus versiones computacionales son difíciles de utilizar. Hasta la fecha no hay disponible un modelo de simulación de rendimiento de columna de biosorción que incorpore todos los aspectos de la sorción, incluyendo las relaciones de equilibrio de sorción, transferencia de masa, y características de flujo de fluidos, y todo esto para sistemas multicomponentes (Figueira y col.; 2000).

El objetivo de este trabajo de investigación fue modelar el equilibrio de columna del proceso de biosorción por *Saccharomyces cerevisiae* residual en operación de columnas empacadas para definir los efectos de las variables de proceso y de la transferencia de masa sobre el rendimiento de remoción de Cr^{3+} en solución. En el presente trabajo se utilizó biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* muerta, subproducto de la industria cervecera local, que generalmente es utilizado como un complemento alimenticio de ganado. Esta biomasa es de bajo costo y se han demostrado sus capacidades como biosorbente (Volesky; 1990). Se estudió el comportamiento de la biosorción en columnas empacadas con *Saccharomyces cerevisiae* para extraer Cr^{3+} de un efluente industrial con el propósito de evaluar los fenómenos de equilibrio y transferencia de masa. En la experimentación se prepararon soluciones sintéticas de Cr^{3+} en concentraciones que simularan el análisis de la **Tabla 1**. Con esto se propone presentar más conocimiento sobre los procesos de biosorción y aportar a la comunidad científica dedicada a la resolución de problemas ambientales con tecnologías alternativas y sustentables.

Se han creado toda una gama de nuevos peligros, difíciles de ver, difíciles de comprender y problemas no resolubles de manera inmediata y, desde luego, no sin enfrentamientos con quienes ejercen el poder. Aquí, más que en cualquier otro ámbito, resulta esencial una comprensión de la ciencia por parte del público. Muchos científicos afirman que existe un peligro real si se siguen

haciendo las cosas como hasta ahora, que nuestra civilización industrial constituye una trampa explosiva (Sagan; 1998).

“...La era de la dejadez, de las medidas a medias, de los expedientes lisonjeros y de los retrasos está llegando a su fin, hemos entrado a un período de consecuencias...” (Churchill; ca. 1930). Ahora vivimos en un período de consecuencias ambientales. Los problemas ambientales, finalmente, no son sobre debate científico o diálogo político. Esta situación es, finalmente, sobre quiénes somos como seres humanos. Es sobre nuestra capacidad de trascender sobre nuestras propias limitaciones. Tenemos todo lo necesario para hacer frente a este desafío urgente. Lo único que se requiere es voluntad (Gore; 2005).

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1. Biosorción.

El proceso de biosorción ha sido ampliamente estudiado para la extracción y recuperación de metales pesados de efluentes contaminados. Se ha comprobado la gran capacidad del proceso de biosorción para lograr la retención de metales pesados selectivamente, aún por encima de la capacidad de resinas comerciales (Brower y col; 1997). Previamente, para el proceso de biosorción, se ha utilizado biomasa de *Sargassum fluitans* (Schiewer y Volesky; 1996), *Pseudomonas aeruginosa* (Chang y Huang; 1998), *Arthrobacter* sp (Beolchini, y col; 2001), pulpa de remolacha (Reddad y col; 2002), *Rhizopus oligosporus* (Beolchini, y col; 2003), *Rhizopus nigricans* (Bai y Abraham; 2005) y carbones activados producidos a partir de desechos agrícolas (Mohan; 2005), entre otras biomásas.

La estructura de la pared celular de ciertas algas, hongos y bacterias es la responsable del fenómeno de biosorción, y han demostrado poseer propiedades adsorbentes de metales pesados (Volesky; 1990). Las investigaciones sobre biosorción revelan que este es un fenómeno complejo en el que las especies metálicas se depositan en el material sólido (adsorbente) a través de varios mecanismos: intercambio iónico, complejación, quelación, microprecipitación, etc. (Volesky; 1990).

Además de hacerse estudios sobre diferentes biomásas, también se han estudiado las condiciones óptimas para la adsorción de metales. Como ejemplo, se han estudiado los efectos de los factores ambientales y las condiciones de crecimiento sobre la capacidad de captación Pb, Cd y Zn por *Citrobacter*. Se encontró que la retención de metal por *Citrobacter* está influenciada por el pH de la solución, la concentración inicial del metal, la concentración de la biomasa y el tipo de medio de crecimiento. El proceso de adsorción del metal no se vio afectado por la edad del cultivo o cambios en la temperatura. (Paranik y Pakinkar, 1999).

En la **Tabla 2** se presenta un resumen y comparación de los algunos materiales biosorbentes que han sido estudiados en previos trabajos de investigación, las capacidades máximas de adsorción y las conclusiones obtenidas en el período de 1995 – 2003

TABLA 2
ANTECEDENTES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN.

Año	Ref.	Metales	Biosorbente	Remoción Máxima	Conclusiones
1995	Volesky y Holan.	Pb, Cd, U, Cu, Zn, Cr	<i>Sargassum</i> y <i>Ecklonia</i>	25% masa de metales en biomasa.	Se muestra la capacidad de las algas pardas para retener metales pesados. Los grupos funcionales carboxilato, sulfato y fosfato de las paredes celulares son los principales agentes biosorbentes.
1998	Kratochvil y Volesky	Cu, Ca, Fe	<i>Sargassum</i>	2.3 meq/g (Cu)	El mecanismo predominante es el intercambio iónico. Las afinidades de los iones metálicos hacia el biosorbente disminuyen en el orden Cu>Ca>Fe.
1998	Kratochvil y col.	Cr	<i>Sargassum</i>	40mg/g	Se determina el mecanismo de intercambio iónico y es modelado exitosamente.
1998	Riordan y col.	Pb	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	127mg/g (lavada) 99mg/g (sin lavar)	Se demostró que la biosorción en este estudio involucró procesos combinados de adsorción y de precipitación debida parcialmente a las sustancias liberadas de la biomasa a través de la pared celular hacia la solución.
1999	Ferraz y Teixeira	Cr y Pb	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	-	Se caracterizó la influencia de factores fisicoquímicos tales como el pH y la concentración de co-iones. Se observó competencia entre los iones Cr y Pb por los mismos sitios de retención. El pH óptimo de porción fue pH 5.
2001	Klimmeck y col.	Cd, Pb, Ni y Zn	<i>Lyngbya taylorii</i>	3.08mmol/g (Pb)	Se mejoró la biosorción del material sorbente a través de una fosforilación de la biomasa.
2003	Niu y Volesky	Au y Cr	Quitina	0.56mmol/g (Cr)	Se determina la capacidad adsorbente de biomateriales derivados de residuos orgánicos. Además se comprueba su capacidad para adsorber complejos aniónicos como el dicianoaurato.

Mientras que el pH es un factor importante en el crecimiento de la biomasa en el presente trabajo de investigación la biomasa esta muerta y no presenta actividad metabólica. El pH es un factor determinante únicamente para las especies químicas presentes en la solución. En el presente trabajo se utilizó biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* muerta, subproducto de la industria cervecera local, que generalmente es utilizado como un complemento alimenticio de ganado. Esta biomasa es de bajo costo y se han demostrado sus capacidades como biosorbente (Volesky; 1990).

Otros autores también han utilizado biomasas que son desechos o residuos de procesos y sin aplicación aparente. Un ejemplo de esto es la investigación de Leyva-Ramos y colaboradores (2006) quienes determinaron experimentalmente la capacidad de adsorción para la retención de Cd^{2+} de soluciones acuosas en olotes de maíz oxidado en un sistema discontinuo por lotes. La capacidad de biosorción natural del olote se incrementó de 3.8 a 10.8 veces cuando la biomasa fue oxidada con ácido cítrico y ácido nítrico, respectivamente. Se analizó el efecto del pH de la solución en la isoterma de adsorción en olote natural y en olote modificado con ácido cítrico y se observó que la capacidad de adsorción depende grandemente en el pH de la solución. La adsorción de Cd^{2+} en olote fue reversible y el Cd^{2+} fue desorbido casi completamente. Desarrollando balances de materia para los iones, se corroboró que el proceso de adsorción de Cd^{2+} con olote modificado con ácido cítrico se debe principalmente a intercambio iónico (Leyva-Ramos y col.; 2005).

1.1.2. Levadura.

Las levaduras son los microorganismos más importantes y más ampliamente utilizados en la industria. Estos hongos unicelulares se cultivan por sus propias células, por sus componentes celulares y por los productos finales que producen durante la fermentación alcohólica. En la **Tabla 3** se muestran los principales usos industriales y productos de la levadura (Madigan y col.; 2004).

TABLA 3
USOS INDUSTRIALES Y PRODUCTOS DE LA LEVADURA
(MADIGAN Y COL.; 2004).

Producción de células de levadura

Levadura de panadería para la fabricación de pan
Levadura desecada como suplemento alimenticio
Levadura desecada como pienso animal

Productos de la levadura

Extracto de levadura por medios de cultivo
Vitamina B, Vitamina D
Enzimas para la industria alimentaria; invertasa (sucrasa),
galactosidasa
Productos para investigación bioquímica: ATP, NAD⁺, RNA

Productos de fermentación de la levadura

Etanol para alcohol industrial y como aditivo de la gasolina
Glicerol

Alcohol para bebidas

Cerveza, vino

Bebidas destiladas

Whisky, brandy, vodka, ron

Las células de levaduras son mucho más grandes que las bacterias, miden aproximadamente $8\mu\text{m}$ y pueden distinguirse de ellas no solamente por su tamaño sino también por poseer sistemas membranosos intracitoplasmáticos así como núcleo. Algunas levaduras poseen reproducción sexual por conjugación en la que se fusionan dos células. Las levaduras prosperan típicamente en hábitat con azúcares, tales como frutos, flores y cortezas de árboles. Un buen número vive simbiote con animales, especialmente insectos y algunas son patógenas para animales incluido el hombre. La levadura más conocida es *Saccharomyces cerevisiae*. Las levaduras comerciales de hoy en día son muy diferentes de su ancestro silvestre, ya que han sido manipuladas por el hombre voluntaria o involuntariamente durante los últimos siete mil años. Fue el primer eucariota cuyo genoma se secuenció por primera vez. En la **Figura 1.** se muestra una micrografía de *Saccharomyces cerevisiae* (micrografía tomada por J. Forsdyke) (Madigan y col.; 2004).

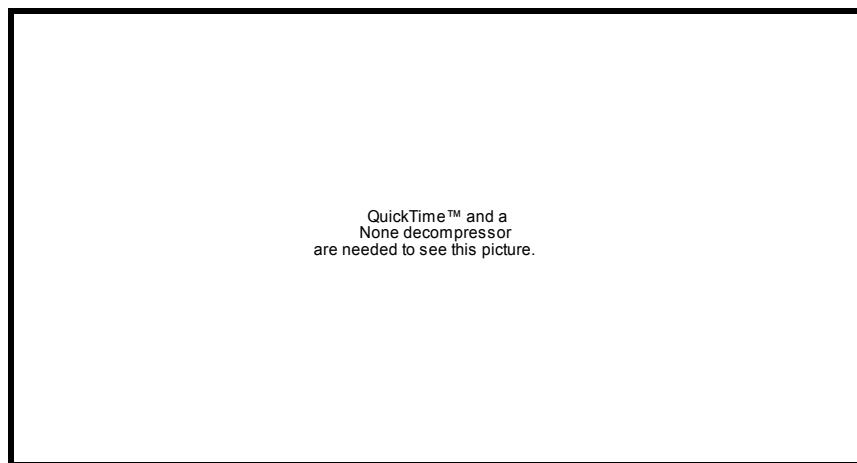


Figura 1. Micrografía electrónica de barrido de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* (el diámetro es de $8\mu\text{m}$).

1.1.3. Química del cromo.

El cromo es el elemento veinticuatro en la tabla periódica que se encuentra en el Grupo VIB que contiene al molibdeno y al tungsteno. Es un metal de color azul blanquecino que cristaliza en sistemas cúbicos. Su única fuente importante es la cromita, un mineral. Vauquelin descubrió el cromo en 1797 en un nuevo mineral rojo conocido como crocoita (PbCrO_4) en Siberia. Existen dos clases de cromo disponibles en la industria: (1) el ferrocromo y (2) el cromo metálico. El ferrocromo es producido por la reducción indirecta de minerales que contengan este elemento.

En la **Tabla 4** se muestran las propiedades físicas del cromo metálico. El cromo metálico es producido electrolíticamente o por la reducción de compuestos de cromo, generalmente Cr_2O_3 . El cromo se caracteriza químicamente por las varias valencias que presenta, principalmente 2, 3 y 6 aunque también puede mostrar valencias 4 y 5 en compuestos de fenilo y probablemente cero en carbonilo de cromo (Hampel; 1968).

TABLA 4
PROPIEDADES FÍSICAS DEL CROMO METÁLICO (HAMPEL; 1968)

Número atómico	24
Peso atómico	51.996
Isótopos	50(4.31%), 52(83.76%), 53(9.55%), 54(2.386%)
Estructura cristalina, 20°C	Cúbica centrada en el cuerpo $a_0 = 2.8844 - 2.8848 \text{ \AA}$
Densidad, 20°C	7.19 g cm^{-3}
Punto de fusión	1875°C
Punto de ebullición	2199°C
Calor de fusión	$3.2-3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$

1.1.4. Modelado de biosorción.

El modelado del proceso de biosorción es primordial para su mejor comprensión y útil para predecir el desempeño del proceso bajo diferentes condiciones. Uno de los modelos más importantes para describir los procesos de adsorción es el modelo de las isothermas de adsorción de Langmuir. Fue desarrollado considerando a la adsorción como un fenómeno químico; es un modelo empírico que se formuló con base en la suposición de que la adsorción de moléculas se lleva a cabo únicamente en una capa sencilla.

1.1.5. Equilibrio de adsorción.

Inicialmente este modelo fue desarrollado para estudiar la adsorción de gases en superficies porosas aunque el mismo modelo es de gran utilidad en el estudio de sistemas de adsorción de especies iónicas en solución. Combinado con un balance de materia de los sitios activos, se desarrolló la siguiente relación **(1)** conocida como la isoterma de Langmuir (Volesky; 2003):

$$q = q_{\max} \frac{b C_{Af}}{1 + b C_{Af}} \quad (1)$$

Donde q , es la capacidad de adsorción de la biomasa (mg/g) y q_{\max} es la máxima capacidad de adsorción (mg/g) en miligramos de metal por gramo de biomasa y b es un parámetro de afinidad de la especie química y el adsorbente. La capacidad de adsorción q de la especie metálica A se calcula como se muestra en la siguiente ecuación **(2)**:

$$q = (C_{A0} - C_A) \frac{V_L}{m} \quad (2)$$

Mediante este sencillo modelo se puede cuantificar, comparar y analizar la capacidad de adsorción de una biomasa y una especie química metálica, además de la afinidad del metal por los sitios de retención de la biomasa.

Schiewer y Volesky (1996) desarrollaron un modelo de sitios de intercambio de dos iones y tres iones con los datos experimentales para la biosorción de Cd, Cu y Zn con biomasa de *Sargassum fluitans* en sistemas que contenían dos iones metálicos y protones a diferentes valores de pH. Utilizaron un modelo para el intercambio iónico de dos sitios entre metales divalentes y protones en la biosorción para describir el comportamiento de múltiples sitios y múltiples iones. Las constantes de equilibrio obtenidas fueron comparables con aquellas obtenidas para sistemas que solo contenían un ión metálico. Esto abre la posibilidad de predecir el desempeño de sorción para sistemas de tres cationes a partir de constantes de equilibrio de sistemas de dos cationes. El modelo obtenido fue capaz de predecir el equilibrio de enlace para los tres metales como una función del pH y de la concentración final de metal (Schiewer y Volesky; 1996).

En otros estudios con algas marinas cafés Yang y Volesky determinaron la velocidad de biosorción dinámica de iones Cd^{2+} sobre biomasa no viva de *Sargassum fluitans* a pH constante de 4.0. Utilizaron un modelo de difusión intraparticular en una dimensión, combinado con las isotermas de adsorción de Langmuir para desarrollar y describir la velocidad de biosorción total de iones cadmio en partículas planas de biomasa de algas (Yang y Volesky, 1999).

Suh y col. (2000) estudiaron el efecto del pH sobre la acumulación de Pb^{2+} en *Saccharomyces cerevisiae* y *Aureobasidium pullulans*. La velocidad de

acumulación inicial de Pb^{2+} de *A. pullulans* fue mucho más alta que para *S. cerevisiae* debido a la diferencia en el mecanismo de acumulación del Pb^{2+} . Las cinéticas de acumulación de estos dos microorganismos no se adaptan fielmente a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich; o no son adecuados del todo para explicar el fenómeno de acumulación ya que el mecanismo es diferente al de biosorción. Esto muestra la complejidad del modelado del proceso de biosorción y además de la variedad de sistemas y variables que deben ser consideradas (Suh y col.; 2000). También se han realizado importantes esfuerzos para modelar el proceso de adsorción con respecto a los fenómenos de transporte, en particular en el área referente a la transferencia de masa.

Leyva-Ramos y colaboradores (2005) obtuvieron las isotermas de adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} en carbones activados en sistemas discontinuos. Los datos de decaimiento de concentración se obtuvieron en un adsorbedor de canasta rotatorio y fueron interpretados por un modelo matemático, el cual toma en cuenta la velocidad de adsorción, el transporte de masa externo y la difusión intraparticular. Los resultados mostraron que la velocidad global de adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} fue principalmente controlada por difusión intraparticular la cual se debió únicamente a la difusión de volumen de poro. La contribución a la resistencia de transporte de masa externo fue despreciable. Las difusividades efectivas de volumen de poro de Cd^{2+} y Zn^{2+} fueron predichas satisfactoriamente utilizando las difusividades iónicas de los metales y la tortuosidad del carbón activado (Leyva-Ramos y col.; 2005)

1.1.6. Biosorción en columnas.

Las columnas empacadas son unas de las operaciones unitarias más utilizadas en los procesos de adsorción. El requisito principal de un proceso de biosorción a gran escala es que el sorbente pueda ser usado en una configuración de reactores apropiada tales como un reactor de cama empacada, de cama fluidizada o de tanque agitado. La remoción de metales en operación discontinua generalmente llevó a una utilización ineficiente de la capacidad de adsorción del adsorbente (Bai y Abraham; 2005). En una operación continua el adsorbente está en contacto permanente con solución fresca de metales y por lo tanto generalmente se obtiene una utilización altamente eficiente del adsorbente (Schiewer y Volesky; 1996). Las ventajas de la operación en configuración de columna empacada de flujo continuo son: no requerir separación sólido-líquido, escalamiento virtualmente ilimitado y regeneración y lavado realizados *in-situ*. Algunas de sus desventajas son: no poder manejar suspensiones, requerir la alternación de columnas y ser sensible a las caídas de presión (Volesky; 2003).

Bai y Abraham (2005) estudiaron la adsorción de Cr^{6+} por el hongo *Rhizopus nigricans* inmovilizada en un polímero y realizaron una comparación entre las eficiencias de varias configuraciones de reactores en el proceso de biosorción. El rendimiento de biosorción de la biomasa en reactores de cama empacada, cama fluidizada y tanque agitado fueron comparados. Analizaron continuamente la remoción y recuperación de iones de Cr^{6+} de las soluciones acuosas. La máxima capacidad de remoción de 139.14mg/g fue obtenida para la concentración inicial más alta. Encontraron que la máxima capacidad de remoción q_{max} (mg/g) fue registrada por el reactor de tanque agitado (159.26) seguido por el reactor de cama fluidizada (153.04) y el reactor de cama empacada (123.33). La remoción de metales en operación discontinua generalmente llevó a una utilización ineficiente de la capacidad de adsorción del adsorbente (Bai y Abraham; 2005).

Naja y Volesky (2006) determinaron que el desempeño global de columnas de adsorción de flujo continuo está fuertemente relacionado con la longitud y la forma de la zona de intercambio iónico que se desarrolla durante el contacto sólido-líquido. Esta zona se desarrolla entre la sección de la columna que se satura gradualmente con el sorbato y la sección de biosorbente virgen. Debido a la diferencia de concentraciones entre la sección saturada y la sección virgen se genera transferencia de masa. Esta zona es donde ocurre la mayor transferencia de masa desde la solución hacia el sorbente, por lo tanto es conocida como la Zona de Transferencia de Masa (ZTM) (Naja y Volesky;

2006). El perfil de la ZTM puede ser analizado mediante curvas de ruptura que son gráficos de concentración adimensional (C_A/C_{A0}) contra volúmenes de cama como se muestra en la **Figura 2**, donde se presentan curvas de ruptura para el proceso de biosorción de Cr^{3+} por biomasa de *Sargassum sp.* en columnas empacadas (Cossich y col.; 2006).

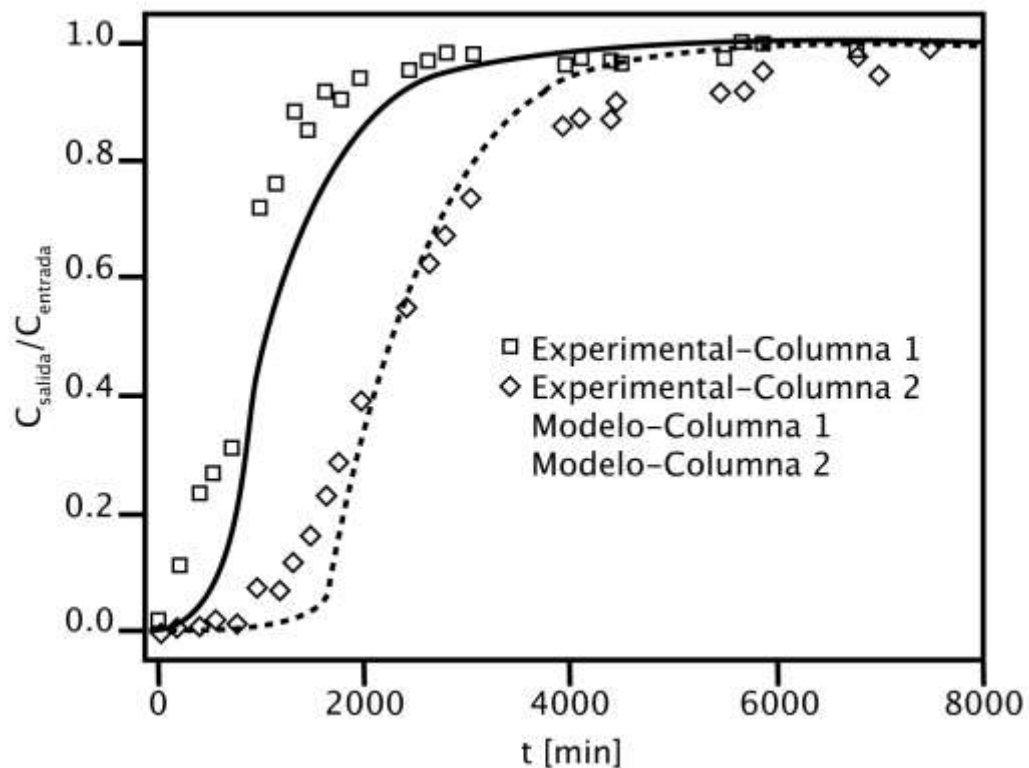


Figura 2. Ejemplo de curvas de ruptura para el proceso de biosorción de Cr^{3+} por *Sargassum sp.* empacada en columnas (Cossich y col.; 2006).

En el trabajo de investigación de Naja y Volesky (2006) el modelado del comportamiento de la ZTM bajo diferentes condiciones en una columna de adsorción de flujo continuo y cama empacada permitió la predicción de curvas

de ruptura para Cd^{2+} adsorbido por biomasa de *Sargassum fluitans* cargada de iones Ca^{2+} . Un estimado preciso del comportamiento de la ZTM mientras avanza a lo largo de la columna puede obtenerse al interpretar las curvas de ruptura. La dinámica de la ZTM fue descrita bajo diferentes condiciones de operación, diferentes longitudes de columna y velocidades de flujo. La comprensión fundamental de la dinámica de la ZTM es crítica y particularmente importante para el escalamiento del proceso de biosorción y para poder mantener la eficiencia del proceso (Naja y Volesky; 2006). Muchos de los modelos desarrollados y utilizados en investigaciones previas son complejos y generalmente son específicos para el sistema que se está estudiando.

1.1.7. Análisis crítico de los antecedentes.

La biosorción es una alternativa viable, de bajo costo y de alta eficiencia, que aprovecha las capacidades adsorbentes de la biomasa y puede ser utilizada para el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados tóxicos, cumple con los principios de sustentabilidad. A partir de la investigación bibliográfica realizada se determina que aún cuando se han realizado diferentes intentos de desarrollar modelos matemáticos para poder simular y optimizar el

proceso de biosorción con diferentes tipos de biomasa en columnas empacadas de escala banco, o cualquier otra configuración de reactor, poco se ha hecho por hacerlo mediante el diseño de experimentos factorial y su potencial predictivo basado en la estadística para estimar los fenómenos de equilibrio y transferencia de masa. No se han definido las interacciones de las variables en el proceso de biosorción de columna empacada.

En la **Tabla 5** se presenta un resumen y comparación de literatura de procesos de adsorción y desorción en el período de 2000-2006.

TABLA 5
COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE LA LITERATURA ACTUALIZADA

Año	Ref.	Resumen	Sistema	Sorbente	Resultados	Conclusiones
2000	Figueira y col.	Se estudió la biosorción de Cu, Cd y Zn.	PBR(a)	Biomasa de <i>Sargassum</i> tratada con NaOH	$K_{Zn}/K_{Na}=2.60$ $K_{Zn}/K_{Ca}=0.88$	Se modeló el mecanismo principal de sorción por sargazo, el intercambio iónico. Se modelaron los datos de equilibrio por lotes y de biosorción dinámica.
2000	Vegliò y col.	Estudio preliminar de la biosorción de Cu, comparación literaria.	CSTR(b) con membranas UF/MF.	Membrana de polisulfonato. Biomasa de <i>Arthrobacter</i> .	$q_{max}=15\text{mg/g}$	Se propuso un modelo matemático para describir el proceso de biosorción en un reactor de membrana. Se comprobó la factibilidad económica del proceso.
2001	Beolchini y col.	Se estudió la biosorción de cobre. Se implementó un diseño factorial.	CSTR con membranas UF/MF.	Biomasa de <i>Arthrobacter</i> .	modelos	Se desarrolló un modelo matemático capaz de predecir efectivamente los datos experimentales bajo condiciones diferentes de operación.
2001	Brosillon y col.	Se estudió la transferencia de masa en la adsorción de VOC(d) en zeolita.	FBR(c)	Zeolitas hidrofóbicas comerciales.	$q_{max}=1.28$ [mol/kg] acetona	Se utilizó el método de diferencias finitas para el modelado del proceso de adsorción. Se simularon líneas de aparición basadas en el modelo de (LDF)(e). Se encontró un valor constante de la difusividad efectiva independiente de la cantidad de VOC.
2002	Li y col.	Se estudió la separación de proteínas de las sales y de glucosa	Columna RSP(f).	Franelas de algodón 425, 435 y 448.	(g)/HETP(%) 15.1 algodón	Existe una masa óptima de material de empacado que minimiza la altura de plato. La HETP fue modelada como una función de la masa y fue modelada de acuerdo a una ecuación modificada de van Deemter.
2002	Kamio y Kondo.	Se investigó la separación de galio e indio.	Columna empacada	Microcápsulas con ácido mono-2-etilhexilfosfónico	Máxima remoción. Galio $q=9.15\text{mol/m}^3$	Se estableció la ecuación teórica para las curvas de ruptura de metales. Se logró la separación selectiva de galio e indio utilizando los indicios obtenidos de los modelos de equilibrio.
2005	Bai y Abraham.	Se estudió la adsorción de Cr(VI) en diferentes tipos y configuraciones de reactores.	PBR FBR CSTR	Biomasa de <i>Rhizopus nigricans</i> .	$q=123.33\text{mg/g}$ $q=153.04\text{mg/g}$ $q=159.26\text{mg/g}$	Se determinó que la remoción de metales se volvía más efectiva al aumentar los tiempos de residencia y al aumentar la profundidad de empaque de las columnas. Se modelaron las curvas de ruptura de metales.

- (a) Packed Bed Reactor (reactor/columna de cama empacada).
- (b) Continuous Stirred Tank Reactor (reactor continuo de tanque agitado).
- (c) Fluidized Bed Reactor (reactor/columna de cama fluidizada).
- (d) Volatile Organic Compounds (compuestos orgánicos volátiles).
- (e) Linear Driving Force (fuerza conductora lineal).
- (f) RSP: Rolled Continuous Stationary Phase. Tipo de columna que se construye al enrollar ajustadamente una pieza de tela textil en una varilla y después se inserta en una columna, usualmente a modo de cromatografía.
- (g) HETP: Height Equivalent to a Theoretical Plate (altura equivalente a un plato teórico).

Los modelos utilizados por los diferentes autores están basados principalmente en los fenómenos de transporte de momento y masa, estos modelos tienen una fuerte base teórica y han sido usados no solo en procesos de adsorción sino en el diseño de operaciones unitarias en general. La predicción de resultados mediante el uso de modelos matemáticos ha sido largamente estudiada en los procesos de biosorción, mediante el correcto modelado de los datos experimentales y la comprobación de estos modelos se puede lograr un estimado de las condiciones de operación óptimas en una operación unitaria, y en este caso, en sistemas de adsorción de metales pesados para la remediación de efluentes contaminados. En el presente trabajo de investigación se utilizará la amplia capacidad del diseño factorial de experimentos, una herramienta estadística que ha sido poco utilizada en el estudio de la adsorción, para lograr una mejor comprensión del proceso de biosorción de iones de Cr^{3+} en columnas empacadas con biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual.

1.2 HIPÓTESIS

El proceso de biosorción de Cr^{3+} por *Saccharomyces cerevisiae* residual en columna es técnicamente factible y puede ser descrito mediante modelos de equilibrio de columna que incluya los efectos de los fenómenos de equilibrio y transferencia de masa.

1.3 OBJETIVO

Modelar el equilibrio de columna del proceso de biosorción por *Saccharomyces cerevisiae* residual en operación de columnas empacadas para definir los efectos de las variables de proceso y de la transferencia de masa sobre el rendimiento de remoción de Cr^{3+} en solución.

CAPITULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Equilibrio de adsorción.

Con el objetivo de describir cuantitativamente el fenómeno de adsorción, se requiere un modelo matemático. La isoterma de Langmuir es un modelo emírico que fue inicialmente desarrollado considerando a la adsorción como un fenómeno químico. Se formuló la suposición de que la adsorción de moléculas se lleva a cabo únicamente en una capa sencilla. También se hizo la suposición de que las moléculas adsorbidas no interactúan entre ellas, tampoco con las especies en la fase líquida. Las especies en el bulto de la solución y en el sorbato son consideradas ideales.

Combinado con un balance de materia de los sitios activos, se desarrolló la siguiente relación **(1)** conocida como la isoterma de Langmuir (Volesky; 2003):

$$q = q_{\max} \frac{b C_{Af}}{1 + b C_{Af}} \quad (1)$$

Donde q , es la capacidad de sorción de la biomasa (mg/g), b es una constante de afinidad del a especie adsorbida y el adsorbente, C_{Af} es la concentración de residual final de la especie metálica en la solución y q_{\max} es la máxima capacidad de sorción (mg/g).

La capacidad de adsorción del adsorbente se calcula como se muestra en la siguiente ecuación **(2)**:

$$q = (C_{A0} - C_A) \frac{V_L}{m} \quad (2)$$

Donde C_{A0} es la concentración inicial de la especie metálica A, C_A es la concentración de A, V_L es el volumen de líquido en el sistema (L) y m es la masa de adsorbente. Es importante notar en el modelo de Langmuir **(1)** que la capacidad de adsorción es una función de la concentración final del metal $q = q(C_{Af})$ y no es función de la concentración inicial $q \neq q(C_{A0})$, por tanto las isotermas de adsorción deben representarse como curvas de q vs. C_f .

2.2 Cinética de adsorción.

Para describir la cinética de la reacción de adsorción se utilizó un modelo generalizado del mecanismo de la reacción de adsorción **(3)**. Se entiende como reacción de adsorción al proceso mediante el cual una especie metálica se adsorbe en el sorbente (Volesky; 2003). La especie **A** se adsorbe en diferentes sitios y mediante varios mecanismos, debido a que son diversos sitios y mecanismos de reacción, muchos de los cuales no pueden ser descritos con precisión, estos sitios de adsorción pueden ser representados por una sola especie generalizada. La ecuación cinética resultante **(3)** se muestra a continuación:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_r C_A^n \quad (3)$$

Esta constante cinética k_r es posteriormente dimensionada para ser comparada con el coeficiente de transferencia de masa y determinar los intervalos de operación en los que domina la transferencia de masa o la cinética de la reacción de adsorción.

2.3 Transferencia de masa en procesos de adsorción.

Los dos tipos de resistencia a la difusión esenciales en el estudio de la transferencia de masa son (1) la resistencia externa: difusión de las especies entre el seno del fluido y la superficie externa del catalizador; y (2) la resistencia interna o intraparticular: la difusión de las especies desde la superficie exterior del gránulo (o boca del poro) al interior del gránulo (Fogler; 2001).

Para poder explicar claramente la difusión de reactivos o especies desde el seno del fluido hasta la superficie externa de un catalizador o material sorbente, se debe hacer el análisis del flux de fluido sobre un solo gránulo de sólido. Tal como se muestra en la **Figura 3**, sólo ocurre reacción en el catalizador (en este caso, adsorción en el sorbente) y no en el fluido que lo rodea. La velocidad del fluido en las inmediaciones del gránulo esférico varía con la posición alrededor de la esfera. La capa límite hidrodinámica suele definirse como la distancia desde un objeto sólido hasta el punto en que la velocidad del fluido es un 99% de la velocidad de volumen, U_0 . De forma similar, el espesor de la capa límite de transferencia de masa, δ , se define como la distancia desde un objeto sólido hasta el punto en que la concentración de la especie que se difunde llega a

99% de la concentración de volumen (Fogler; 2001). En la **Figura 3** se muestra la capa límite de la superficie de un gránulo de biosorbente.

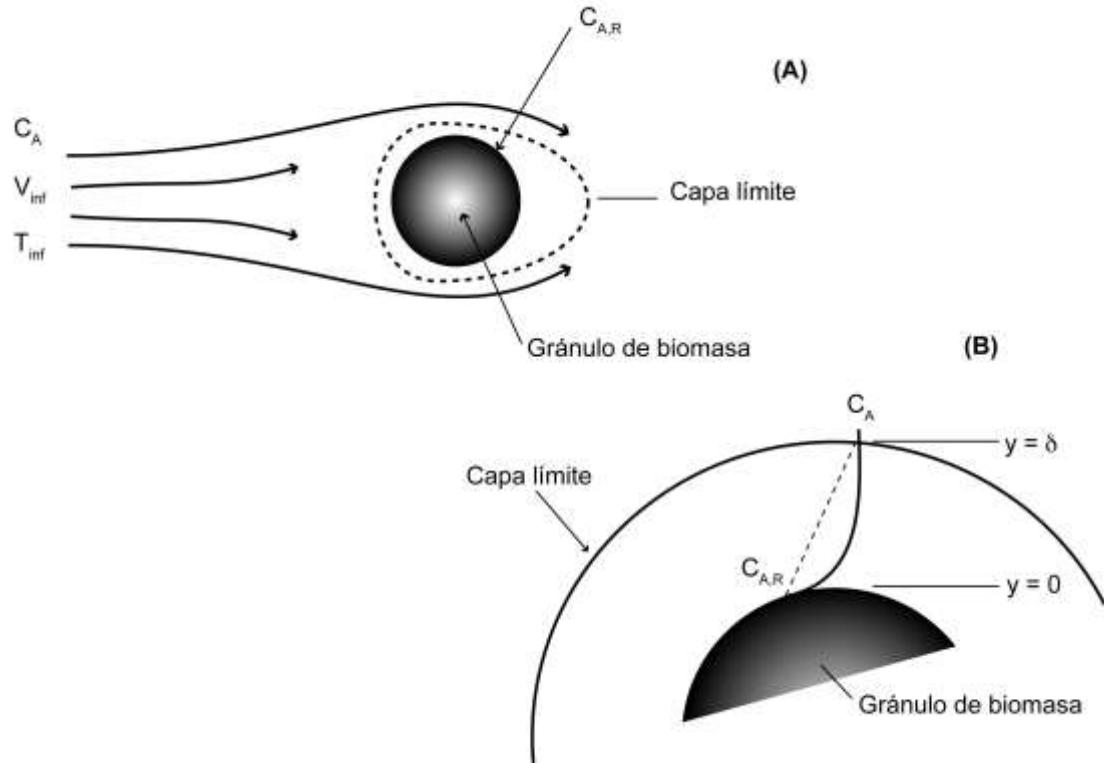


Figura 3. Perfil de concentraciones sobre una partícula adsorbente. Distribución de la capa límite de transferencia de masa (Fogler; 2001).

Una forma útil de modelar el transporte difusivo consiste en tratar la capa de fluido junto a una frontera sólida como una película estacionaria de espesor δ . Se dice que toda la resistencia a la transferencia de masa se encuentra dentro de esta película estacionaria hipotética, y que las propiedades (como concentración, temperatura) del fluido en el borde exterior de la película son idénticas a las del seno del fluido. Este modelo puede servir para resolver fácilmente la ecuación diferencial de la difusión a través de una película

estacionaria. La línea punteada de la **Figura 3b** representa el perfil de concentración predicho por el modelo de la película estacionaria hipotética, mientras que la línea continua representa el perfil real. Si el espesor de la película es mucho menor que el radio del gránulo, se puede hacer caso omiso de los efectos de curvatura. Así solo es necesario resolver la ecuación de difusión unidimensional. El flux de la especie A, $W_{Ar}(P)$, es el flujo de masa a través de un área en el espacio debido a un potencial generado por la diferencia de concentraciones, en este caso, desde el bulto de la solución (concentración alta) hasta una posición o punto específico sobre la esfera de adsorbente (concentración baja). Tanto para la contradifusión equimolar como para concentraciones diluidas la solución de $W_{Ar}(P)$ tiene la forma siguiente (4)

$$W_{Ar}(P) = \frac{D_{AB}}{\delta} (C_{Ab} - C_{A,R}) \quad (4)$$

Donde D_{AB} es la difusividad de la especie metálica A en el medio, δ es el espesor de la capa límite de la transferencia de masa, C_{Ab} es es la concentración de A en la solución y $C_{A,R}$ es la concentración de A en la superficie del adsorbente. El coeficiente de transferencia de masa k_c se define como el cociente de la difusividad entre el espesor de la película de transferencia de masa. En la siguiente ecuación (5) se muestra la definición del coeficiente de transferencia de masa.

$$k_c = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (5)$$

El coeficiente de transferencia de masa medio sobre la superficie es **(6)**:

$$k_c = \frac{\int_A k_c dA}{A} \quad (6)$$

Donde dA representa el diferencial de área a través de donde fluye la masa y A el área perpendicular respectiva al flux molar. El flux molar desde el seno del fluido hasta la superficie es entonces como se muestra en la siguiente relación:

$$W_{Ar} = k_c (C_{Ab} - C_{A,R}) \quad (7)$$

Habiendo sido definido el flux y el coeficiente de transferencia de masa es necesario definir un modo para estimarlos a partir de datos experimentales. Existen correlaciones de números adimensionales que pueden ser utilizadas para estimar tales coeficientes tales como los de transferencia de calor y transferencia de masa. En el caso de geometrías similares, las correlaciones de transferencia de calor y de masa son análogas. Si existe una correlación de transferencia de calor para el número de Nusselt, se puede estimar el coeficiente de transferencia de masa sustituyendo los números de Nusselt y de Prandtl en esa correlación por los números de Sherwood de Schmidt, respectivamente (Fogler; 2001). La forma diferencial unidimensional del flux de masa para contradifusión equimolar **(8)** se muestra a continuación,

$$W_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (8)$$

Donde la dirección z es en el eje perpendicular al plano de la superficie del adsorbente. El número adimensional de Sherwood, análogo al número de Nusselt en transferencia de calor **(9)** es,

$$Sh_L = \frac{k_L d_p}{D_{AB}} \quad (9)$$

Cabe esperar el el número de Schmidt, análogo al número de Prandtl, sea el cociente de la difusividad de cantidad de movimiento entre la difusividad de la masa, D_{AB} . El número adimensional de Schmidt **(10)** es,

$$Sh_L = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (10)$$

Por lo tanto la correlación para la transferencia de masa en el caso de flux alrededor de un gránulo esférico **(11)** es análoga a la dada para la transferencia de calor, es decir,

$$Sh = 2 + 0.6Re^{0.5} Sc^{0.333} \quad (11)$$

Esta relación se conoce como la correlación de Frössling (Fogler; 2001). En las reacciones dominadas por la transferencia de masa, la reacción superficial es tan rápida que la velocidad de transferencia del reactivo del seno de la fase gaseosa o líquida a la superficie limita la velocidad de reacción global. Por tanto las reacciones limitadas por transferencia de masa responden de forma muy

diferente a cambios en la temperatura y las condiciones de flux que las reacciones limitadas por la velocidad; este es el caso de las reacciones de adsorción.

En la **Figura 4** se muestra la variación en la velocidad de reacción con el tamaño de partícula y la velocidad sobre la partícula. A tamaños constantes de partículas si la velocidad es baja, el espesor de la capa límite de transferencia de masa es grande y la difusión limita la reacción. A medida que se incrementa la velocidad sobre la esfera, el espesor de la capa límite disminuye y la transferencia de masa a través de la capa de frontera ya no limita la velocidad de reacción. También cabe señalar que para una velocidad dada se pueden alcanzar condiciones limitantes de la reacción utilizando partículas muy pequeñas. Sin embargo, cuanto menor sea el tamaño de partícula, mayor será la caída de presión en un lecho empacado, este comportamiento y tendencia se muestra en la **Figura 4** (Fogler; 2001). La zona limitada por difusión corresponde a velocidades bajas y/o partículas gruesas. La zona limitada por reacción corresponde a partículas finas y/o velocidades altas.

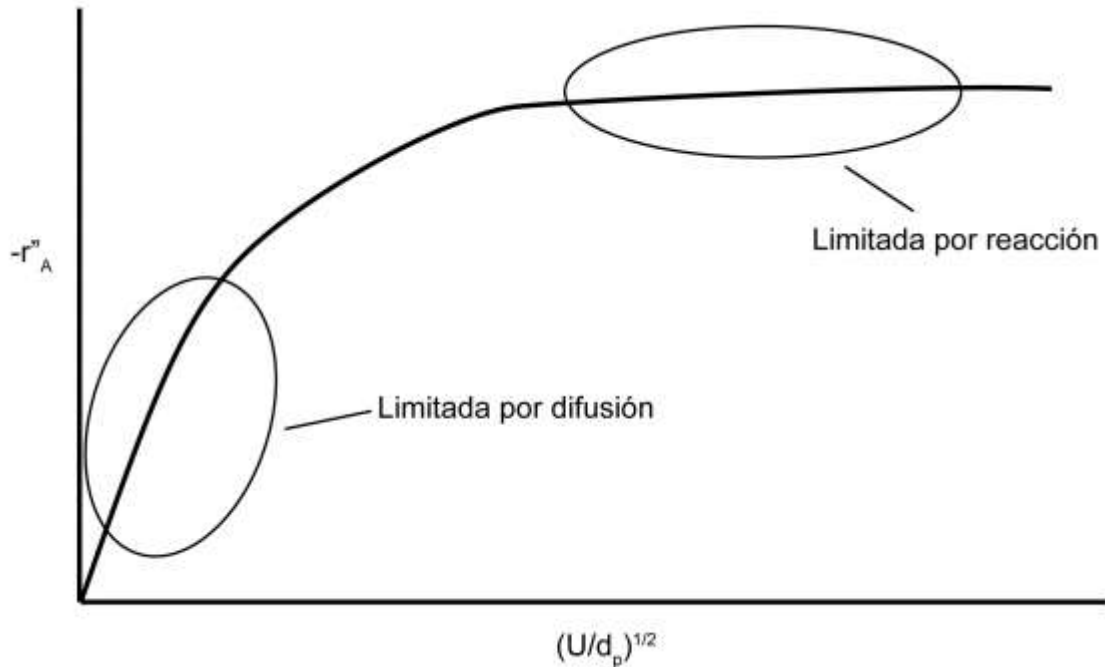


Figura 4. Regiones de reacciones limitadas por transferencia de masa y limitadas por velocidad de reacción.

La velocidad de adsorción global en un sólido poroso puede ser descrita por un mecanismo de tres pasos consecutivos: (i) transporte de masa externo, (ii) difusión intraparticular y (iii) velocidad de adsorción en un sitio interno. La difusión intraparticular en sistemas líquido-sólido poroso puede estar gobernada por difusión del volumen de poro o difusión superficial o una combinación de ambos. Se utilizó un modelo difusivo para interpretar la velocidad de adsorción de un ión metálico en solución sobre un carbón activado. El modelo fue derivado haciendo un balance de materia en la solución líquida y en el adsorbente y asumiendo lo siguiente: (i) la difusión intraparticular sólo se debe a la difusión de volumen de poro, (ii) la velocidad de adsorción en un sitio es instantánea y (iii) las partículas del carbón son esféricas (Leyva-Ramos y col.; 2005). Suposiciones similares pueden aplicarse para la levadura

Saccharomyces cerevisiae pulverizada. Un balance de materia del sorbato A entre la solución y las partículas de biosorbente (en la película de transferencia de masa) en el adsorbedor discontinuo resulta en la siguiente ecuación (12):

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mS k_L (C_A - C_{A,R}) \quad (12)$$

Donde m es la masa de adsorbente, S es el área superficial específica del adsorbente, k_L es el coeficiente de transferencia de masa externo, C_A es la concentración de A en la solución y $C_{A,R}$ es la concentración de A en la superficie del adsorbente (ver **Figura 3**). Esta ecuación indica que la acumulación de sorbato A en la solución líquida fuera del adsorbente es igual a la rapidez de transferencia de masa que deja la solución y entra en el sorbente. El término de la izquierda se refiere a la velocidad de disminución de la masa del sorbato en la solución acuosa debido a que se está transfiriendo a la superficie de la biomasa y el término de la derecha representa la velocidad de difusión del sorbato desde el seno de la solución hasta la superficie de la partícula. Dado el caso de que la difusión de volumen de poro de la biomasa sea despreciable, y la transferencia de masa externa sea el paso dominante, esta ecuación modelará adecuadamente el sistema. La condición inicial es:

$$t = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad (13)$$

Una opción para estimar el coeficiente de transferencia de masa externa, k_L , es mediante el procedimiento sugerido por Furusawa y Smith (Furusawa y Smith;

1973). Este procedimiento está basado en el hecho de que a medida que t se aproxima a cero C_A se aproxima a C_{A0} y $C_{A,R}$ se aproxima a cero donde $C_{A,R}$ es la concentración del sorbato en la solución acuosa, justamente en la superficie de la partícula. La sustitución de estas dos condiciones en el balance de materia (12) resulta en la siguiente relación (14):

$$k_L = \frac{V}{mSC_{A0}} \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_{t=0} \quad (14)$$

La expresión $(dC_A/dt)_{t=0}$ representa la pendiente inicial de la curva de decaimiento de concentración ($t=0$) y puede ser estimada utilizando los dos primeros valores de la curva de decaimiento de concentración (Leyva-Ramos y col.; 2005).

La ecuación de rapidez de sorción puede ser descrita, asumiendo transferencia de masa de film e intraparticular combinadas, donde el número de Sherwood Sh_A relaciona el coeficiente de transferencia de masa y el tiempo de residencia en la columna, es el parámetro que eventualmente será utilizado para el escalamiento de la columna (Naja y Volesky; 2006):

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = Sh_A (q_A^* - q_A) \quad (15)$$

Donde q_A^* es la remoción de equilibrio de la especie A, a concentración C_A , la concentración de la especie en la fase líquida, por el biosorbente.

Se han desarrollado ecuaciones y relaciones de números adimensionales tales como la relación de Frössling (11) que han sido modificadas y ajustadas para sistemas u operaciones específicos. Existen relaciones de números adimensionales descritas para sistemas de adsorción en operación discontinua. Mediante estos grupos adimensionales se puede calcular el coeficiente de transferencia de masa en función de la potencia de agitación y se puede determinar un intervalo de operación (Treybal; 1981). A continuación se muestran las correlaciones para el número de Schmidt (16) y para el número de Reynolds de partícula (17) para sistemas discontinuos, partículas completamente suspendidas de $d_p < 2\text{mm}$ y diferencias de densidades moderadas entre las fases sólida y líquida:

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AB}} \quad (16)$$

$$Re_p = d_p^{\frac{4}{3}} \left(\frac{Pg_c}{v_L} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\rho_L^{\frac{2}{3}}}{\mu_L} \quad (17)$$

Donde Sc_L es el número adimensional de Schmidt para la solución, μ_L es la viscosidad de la solución, ρ_L es la densidad de la solución, D_{AB} es la difusividad de la especie metálica A (16), Re_p es el número adimensional de Reynolds de partícula, d_p es el diámetro promedio de la partícula, P es la potencia de agitación del sistema, y v_L es el volumen de fluido en el tanque agitado (17). Utilizando estos dos grupos adimensionales (16, 17) se puede obtener un nuevo grupo adimensional, el número de Sherwood (18), mediante este número

y con el valor de la difusividad del Cr^{3+} se puede evaluar un nuevo coeficiente de transferencia de masa mediante otra relación del número de Sherwood **(19)** y su reacomodo **(20)**:

$$Sh_L = 2 + 0.47 Re_p^{0.62} \left(\frac{d_i}{T} \right)^{0.17} Sc_L^{0.36} \quad (18)$$

$$Sh_L = \frac{k_L d_p}{D_{AB}} \quad (19)$$

$$k_L = \frac{Sh_L D_{AB}}{d_p} \quad (20)$$

Donde d_i es el diámetro del agitador en el reactor discontinuo y T es el diámetro interno del tanque o reactor **(18)**. El intervalo de operación será descrito como un intervalo de coeficientes de transferencia de masa calculados con las ecuaciones descritas desde el número de Schmidt **(16)** hasta el arreglo del número de Sherwood **(20)**, estos coeficientes de transferencia de masa, función del número de Reynolds de partícula el cual a su vez es una función de la potencia de agitación P **(17)**, serán comparados con la constante de velocidad de reacción de adsorción y se determinarán los niveles de agitación para los cuales el fenómeno de transferencia de masa domina sobre el proceso de biosorción. Debido a que el tamaño de cada operación ya sea en escala laboratorio, banco o a gran escala será diferente es apropiado reportar los pasos dominantes de la transferencia de masa con respecto a los números adimensionales de Reynolds de partícula Re_p .

En la **Figura 5** se muestra un diagrama de cálculo para la simulación del proceso de adsorción de Cr^{3+} por *Saccharomyces cerevisiae* residual.

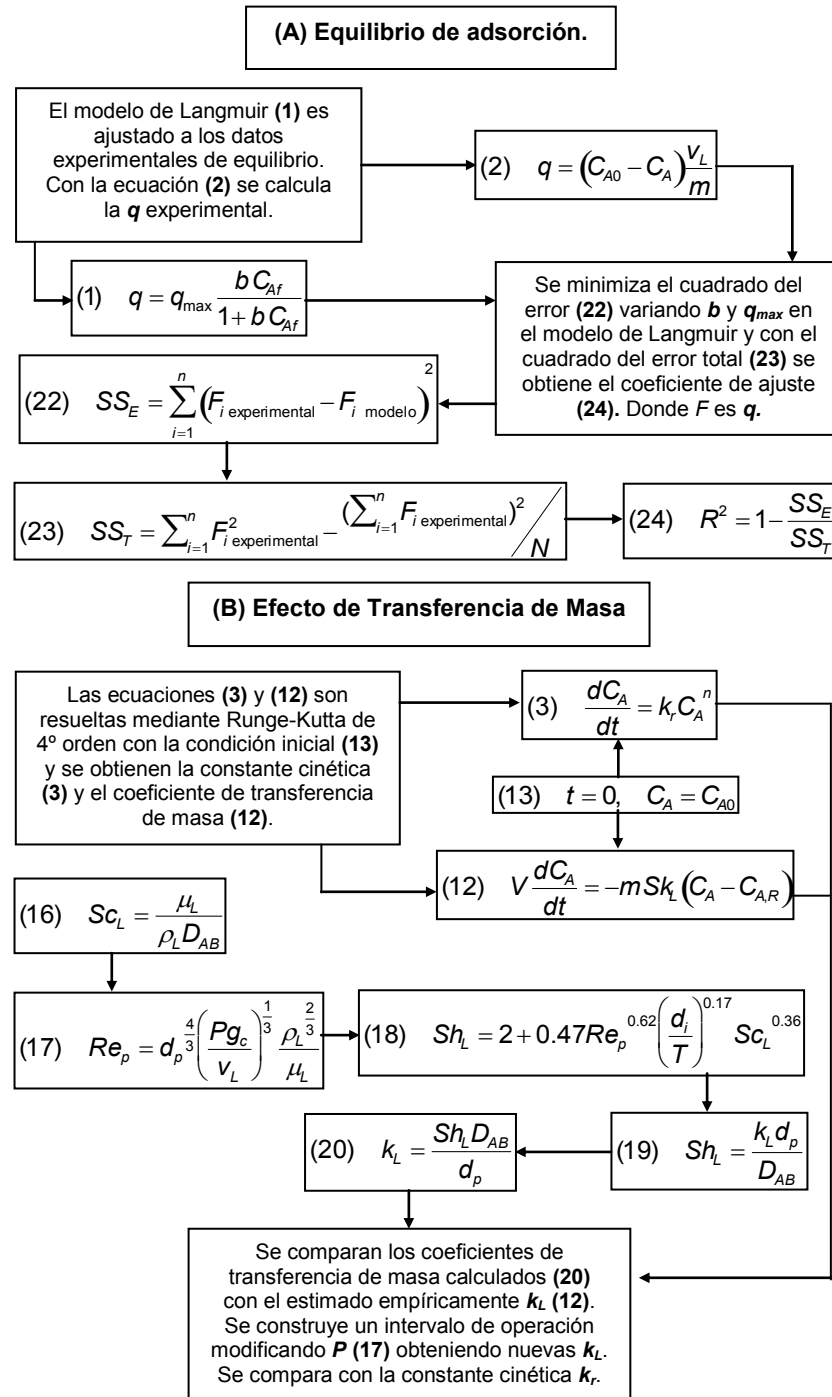


Figura 5. Diagrama de cálculo para la simulación del proceso de adsorción.

2.4 Diseño experimental.

El objetivo de la experimentación es determinar cuales son los factores más significativos en el proceso de adsorción de Cr^{3+} por *Saccharomyces cerevisiae* en columnas empacadas calibrar los modelos de simulación.

El enfoque correcto para trabajar con varios factores en un sistema es conducir un experimento factorial. Se trata de una estrategia experimental en la que los factores se hacen variar en conjunto, en lugar de uno a la vez. Un diseño factorial completo de dos niveles esta compuesto de 2^f experimentos donde f es el número de factores que se desea analizar en el experimento y la base 2 se refiere a los niveles en que es estudiado cada factor, en este caso, un nivel alto (+) del factor dado y un nivel bajo (-) de ese mismo factor. Un diseño factorial fraccionado 2^f que contiene 2^{f-p} corridas se le llama fracción $1/2^p$ del diseño 2^f o, de manera más simple, diseño factorial fraccionado 2^{f-p} . En estos diseños deben seleccionarse p generadores independientes. La relación de definición de este diseño se compone de los p generadores elegidos inicialmente y sus $2^p - p - 1$ interacciones generalizadas. Un criterio razonable es seleccionar los generadores para que el diseño 2^{f-p} resultante tenga la resolución más alta posible. De este modo, un diseño de experimentos de cinco

factores ($f = 5$), puede ser reducido aun diseño 2^3 utilizando dos generadores ($p = 2$) | análisis de varianza (ANOVA) se deriva de la partición de la variabilidad total en sus partes componentes (Montgomery; 2004). En la **Tabla 6** se muestra un diseño factorial general para un diseño 2^3 . Donde (+) significa el nivel alto de un factor y (-) representa el nivel bajo.

TABLA 6
DISEÑO FACTORIAL 2^3 GENERAL.

Experimento	Factores		
	A	B	C
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

Aplicando los niveles y factores de un sistema a un diseño factorial se podrá determinar la influencia de estos factores sobre una variable de respuesta determinada. Un diseño factorial similar puede ser ajustado de modo que se pueda describir adecuadamente una columna de adsorción de metales pesados.

2.5 Curvas de ruptura.

Las curvas de ruptura son curvas generadas al graficar en los que en el eje de las ordenadas se muestra la concentración adimensional C_A/C_{A0} en la salida del efluente de una columna empacada y en el eje de las abscisas se grafican los volúmenes de cama adimensionales, en otras palabras, el gasto volumétrico entre el volumen del lecho empacado.

Dado que C_A es la concentración de la especie **A** en la **salida** de la columna y C_{A0} la concentración de la especie **A** en la **entrada** de la columna. La zona de transferencia de masa (MTZ) es la zona donde ocurre la mayor transferencia de masa desde la solución hacia el sorbente en una columna de adsorción. El perfil de la zona de transferencia de masa generalmente puede ser analizado mediante las curvas de ruptura de una columna de adsorción (C_A/C_{A0} vs. **Volumen de Cama**) (Naja y Volesky; 2006). En la **Figura 6** se muestra un diagrama de una columna de adsorción, un perfil de concentraciones en la zona de transferencia de masa y una curva de ruptura hipotéticos.

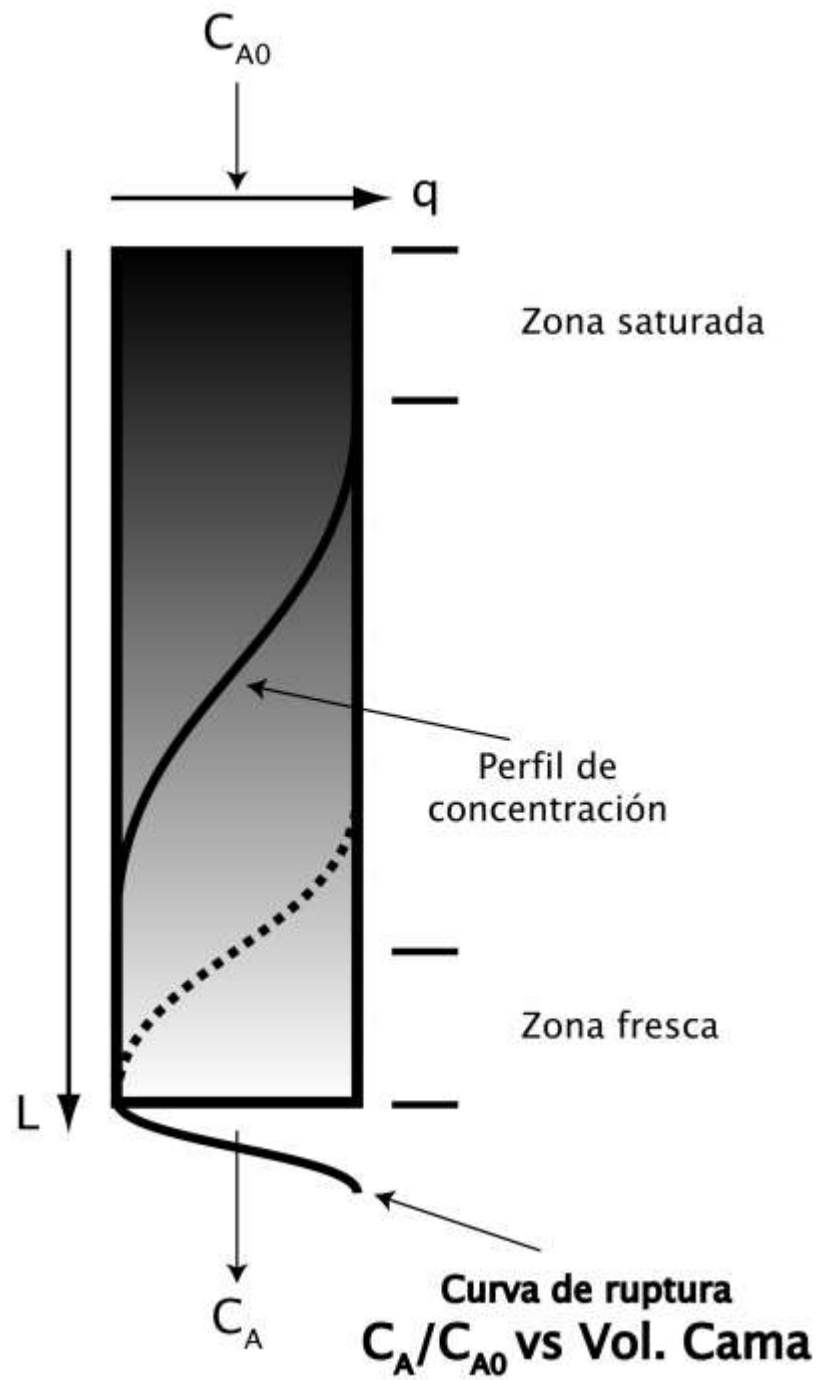


Figura 6. Perfil de concentraciones en una columna de adsorción. Perfil de la ZTM determinado por el perfil de la curva de ruptura.

Un indicio de una fuerte afinidad entre el sorbato y el sorbente es que el sistema presenta curvas de ruptura con una pendiente pronunciada (Ver **Figura 2**). Entre más pronunciada sea la pendiente mayor es esta afinidad, lo cual se traduce en un mayor rendimiento de la capacidad de sorción de la biomasa, un acortamiento de la zona de transferencia de masa y por lo tanto una mejor utilización de la columna de adsorción (Volesky; 2003).

El porcentaje de retención **(21)** se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\%Retenci\text{---}n = \left(1 - \frac{C_{salida}}{C_{entrada}}\right) \times 100 \quad (21)$$

El porcentaje de retención presentará información sobre la capacidad de la biomasa para poder ser utilizada en operaciones unitarias de adsorción. Mediante el porcentaje de retención del metal se interpreta la eficiencia de extracción del metal desde la solución. Para cada experimento en el diseño factorial se obtendrían curvas de ruptura. Cada experimento en el diseño factorial se realizará por triplicado y se reportará la media aritmética de la respuesta.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 METODOLOGÍA

Se siguió una metodología de trabajo dividida en tres etapas principales mediante las cuales se aplicó el método científico.

La primera etapa se enfocó a la experimentación preliminar, se diseñaron los experimentos factoriales en dos niveles y se montaron las columnas de adsorción previo al empacado.

En la segunda etapa se realizaron pruebas con diferentes niveles de flujo, temperatura, concentraciones iniciales, pH y factor L/D servirán para determinar los efectos de los fenómenos de transporte sobre el proceso de biosorción en columna. La operación en diferentes tamaños de columna sirvió para definir los modelos de operación.

En la tercera etapa se realizó el tratamiento de datos obtenidos en la segunda etapa, esto incluye la comparación contra los reportados en bibliografía y a distintas condiciones.

El tratamiento matemático y estadístico de los resultados se basó en el análisis de varianza (ANOVA) y finalmente se determinó el efecto de la transferencia de masa sobre el proceso de biosorción.

3.1.1. Metas.

- Determinar el equilibrio de sorción mediante experimentos en sistemas discontinuos (por lotes).
- Determinar el coeficiente de transferencia de masa para el proceso de biosorción de Cr^{3+} *Saccharomyces cerevisiae*.
- Realizar los experimentos factoriales con las diferentes variables experimentales.
- Definir el perfil de la Zona de Transferencia de Masa para la operación de biosorción de Cr^{3+} por *Saccharomyces cerevisiae* en columna.
- Comprobar los modelos, parámetros y correlaciones obtenidos aplicándolos a columnas a diferentes condiciones de operación.

3.2 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Todas las soluciones de Cr^{3+} se prepararon a partir de sales de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fermont, Productos Químicos Monterrey, S.A. de C.V.). Se disolvieron las cantidades exactas para obtener soluciones de Cr^{3+} de concentraciones de 5, 10, 25, 40, 50, 65, 80, 100, 120, 150, 200, 250 y 400ppm. Las soluciones se prepararon con agua destilada y desionizada. Se ajustó el pH de las soluciones a pH 5.26 el cual es el punto de carga cero de la biomasa lavada con agua desionizada, el procedimiento para estimar el punto de carga cero se describe más adelante.

3.3 PREPARACIÓN DE LA BIOMASA

Para este estudio se utilizó *Saccharomyces cerevisiae*, subproducto del proceso de fermentación para la producción de cerveza local (**Figura 7 derecha**). La biomasa, tal como se recibió es de color amarillo claro y de textura fibrosa y frágil. La biomasa se lavó con agua desionizada y se filtró hasta estabilizar el pH en la solución residual de lavado. La ruptura de la pared celular por efectos de osmosis sobre la pared celular no es considerada en el proceso, ya que se espera que la biomasa este muerta y no realice funciones metabólicas, no es necesario conservar la biomasa intacta estructuralmente, el objetivo del lavado es remover las posibles impurezas presentes adquiridas en el proceso industrial de fermentación. La biomasa se deja reposar por 48hr en un cuarto frío y se decanta. Posteriormente es secada a 80-90°C durante 48hr en una estufa Thelco Modelo 17 (Thelco, Precision Scientific). Se midió el área superficial específica, **S** (cm²/g) mediante BET modelo SA3100 (Coulter ®), la muestra se preparó secándose a 60°C el valor de el área superficial fue **S** = 1850cm²/g. Después del secado la levadura es una masa sólida y dura por lo que se pulveriza en un molino Micro-Mill (Scienceware, Bel-Art Products).

La relación masa-volumen utilizada fue 1g/l para todos los experimentos en operación discontinua, tanto cinéticos como de equilibrio.

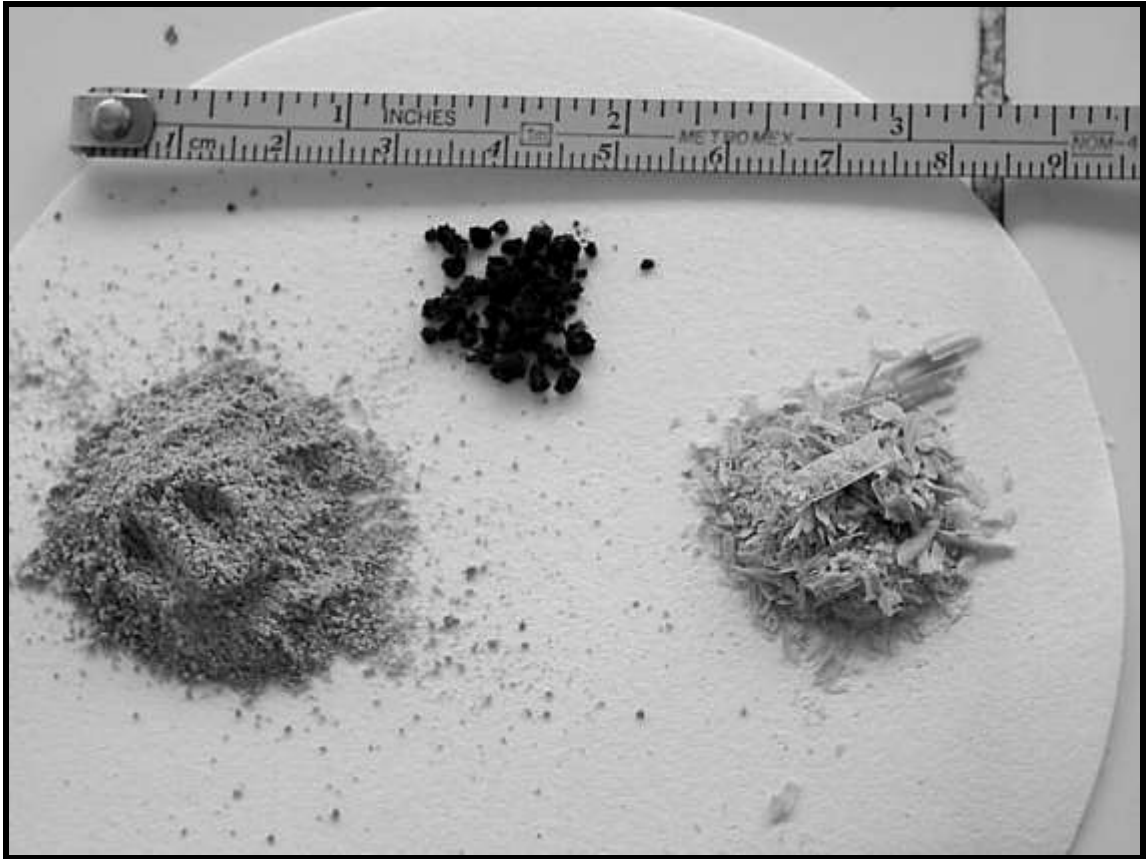


Figura 7. Biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* tratada y pulverizada (izquierda), tratada y granulada (centro), sin tratamiento (derecha).

3.4 EXPERIMENTACIÓN

3.4.1. Determinación del punto de carga cero.

Se determinó el punto de carga cero de la biomasa el cual corresponde al pH en el que la superficie de la biomasa se encuentra iónicamente neutra; este se determina utilizando agua desionizada y descarbonatada. El agua se descarbonata hirviendo 100ml de agua desionizada por 20min en un matraz Erlen Meyer. Se toman 10ml de agua desionizada y descarbonatada y se añaden 0.5g de biomasa, la suspensión resultante se agita durante 48hr y seguido de esto se mide el pH, este es el pH de la carga cero en un pH-metro Orion 420A+ (Thermo Orion Aplus™). Este procedimiento ha sido utilizado previamente para la determinación de la carga cero de otras biomasas (Leyva-Ramos y col.; 2005).

3.4.2. Determinación del coeficiente de transferencia de masa.

Los experimentos de decaimiento de concentración se realizaron a una temperatura 30°C, y se aplicó agitación constante el sistema tanto a 150rpm como a 700rpm en una plancha de calentamiento con agitación magnética (Cimarec® 2 Thermolyne, Barnstead International). Se midieron 300ml de solución y se colocaron en matraces Erlen Meyer de 500ml (Pyrex®). Se tomaron diez muestras continuamente en intervalos de 6min, después se tomaron cuatro muestras cada hora y una última muestra a las 24hr para determinar la concentración a $t \rightarrow \infty$. Se toma una alícuota de 1.3ml con una micropipeta de volumen variable (1-10ml) (Finnpipette®) y la muestra es centrifugada a 12000rpm durante 5min en una microcentrífuga Mikro 22R (Hettich Zentrifugen D-78532 Tuttlingen). Se tomó una alícuota de 1ml del sobrenadante con una micropipeta de volumen fijo (1000ml) (Finnpipette®). La alícuota fue acidificada y aforada a 25ml. Se midió el pH al final de las pruebas de la solución reaccionante.

Las muestras fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica en un espectrofotómetro (Solaar S4, AA Series Spectrometer, Thermo Elemental) para determinar la concentración residual en el sobrenadante. En la **Figura 8a**

se muestra el equipo utilizado para los experimentos en sistemas discontinuos de decaimiento de concentración (cinéticos). En la **Figura 8b** se muestra la microcentrífuga Mikro 22R.



Figura 8. Equipo para contacto por lotes (a) y microcentrífuga Mikro 22R (b) (Hettich Zentrifugen D-78532 Tuttlingen).

Los experimentos de equilibrio se realizaron en una incubadora Max Q 5000 (Barnstead® LTS-054) a 150rpm y 30°C. En matraces Erlen Meyer de 250ml (Pyrex®) se colocaron 100ml de solución de Cr^{3+} y 0.1g de biomasa. Se permitió el contacto sólido líquido durante 4hr y 24hr para permitir que el sistema alcanzara el equilibrio y comparar el desarrollo del perfil de la isoterma de sorción. Se siguió el mismo procedimiento de preparación de las muestras que en las pruebas cinéticas. Todas las pruebas y determinaciones se realizaron por triplicado. En la **Figura 9** se muestra un diagrama del procedimiento general de muestreo.

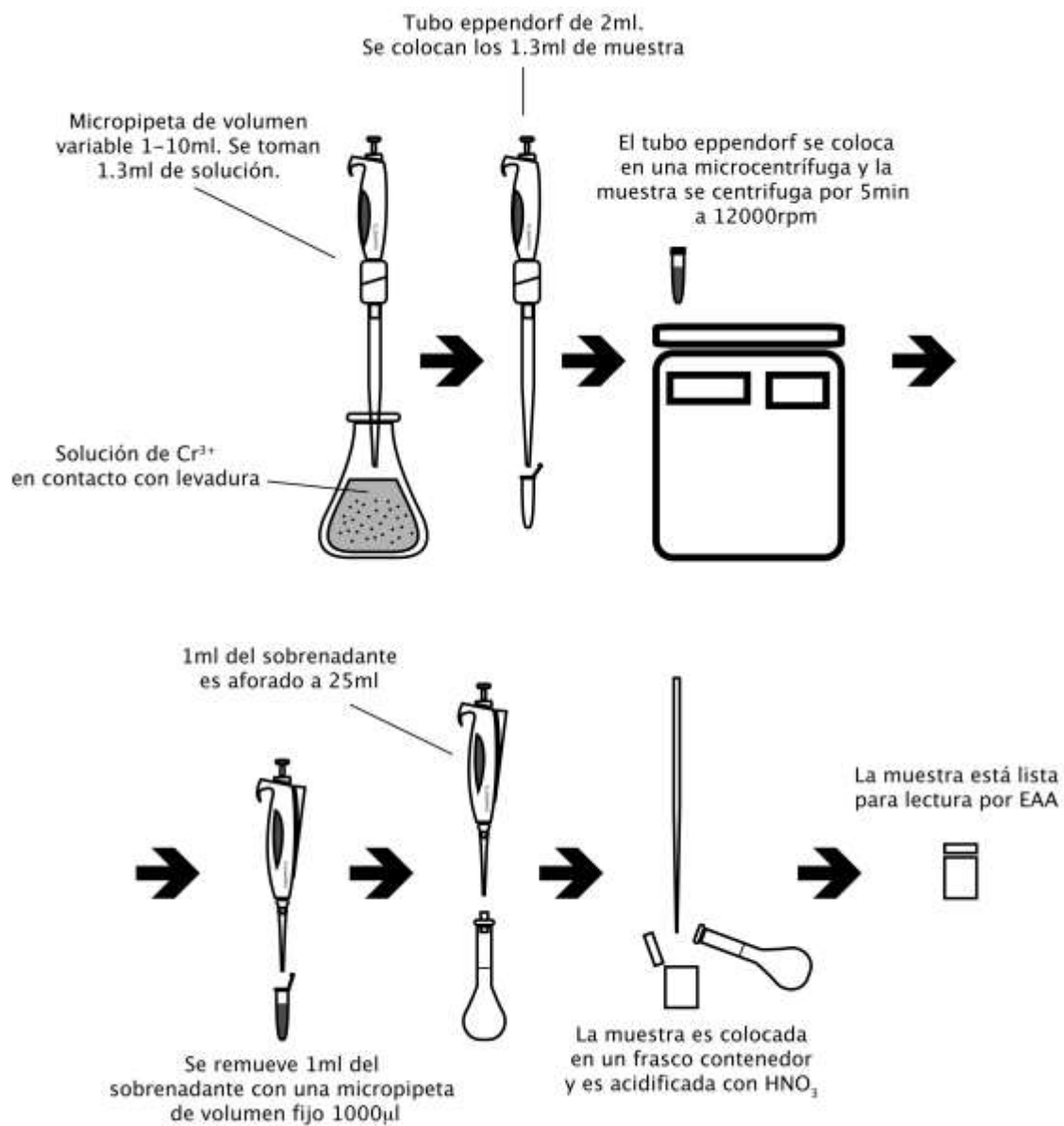


Figura 9. Procedimiento de muestreo para experimentos cinéticos y de equilibrio.

3.4.3. Determinación de la zona de transferencia de masa.

Para determinar el perfil de la zona de transferencia de masa en las columnas de adsorción, se debe tomar en cuenta la influencia de los diferentes factores de operación sobre el proceso mismo de biosorción. En la **Tabla 7** se muestra el diseño factorial 2^3 que se utilizó en la operación de columnas.

TABLA 7.

DISEÑO FACTORIAL PARA LA OPERACIÓN DE COLUMNAS EMPACADAS
CON *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* RESIDUAL.

Experimento	Factores		
	A C_i [ppm]	B pH	C Q [$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$]
1	200	5	100
2	10	5	100
3	200	3	100
4	10	3	100
5	200	5	20
6	10	5	20
7	200	3	20
8	10	3	20

Se decide utilizar los factores concentración inicial del metal (A), pH inicial de la solución (B) y flujo volumétrico (C) debido a que se cree que pueden ser significativos sobre el proceso de biosorción, tal hipótesis está basada en trabajos realizados por autores previos. En las pruebas preeliminares con las columnas de adsorción se comenzó con un diseño factorial fraccionado 2^{5-2} que

incluía además a la relación L/D (longitud-diámetro, con un nivel alto de 34) y a la temperatura del sistema (nivel alto 60°C); se descartó al factor de la temperatura porque a temperaturas por encima de 50°C los gránulos de biomasa se derretían y la columna se atascaba rápidamente. Se continuó con un diseño factorial fraccionado 2^{4-1} pero se discontinuó porque para una relación L/D = 34 con una carga de biomasa de 5g la caída de presión era demasiado grande y la columna se inundaba prontamente.

Mediante estas pruebas preeliminares se determinó que la mejor manera de analizar la operación en columna era con un diseño factorial 2^3 con los factores concentración inicial del metal (A), pH inicial de la solución (B) y flujo volumétrico (C) en niveles altos y bajos como se muestra en la **Tabla 6**. Se operó la columna a temperatura ambiente y la relación L/D = 6.

La variable de respuesta para el diseño factorial es el porcentaje de remoción del metal en la solución. Se decide utilizar esta variable de respuesta contra la capacidad de sorción debido a que el porcentaje de remoción proporcionará información sobre la factibilidad técnica del proceso mientras que la capacidad de sorción q , es un factor propio de la biomasa y su aplicación en la ingeniería es limitada. El porcentaje de remoción será calculado con la ecuación descrita previamente **(21)** para cada experimento en el diseño factorial. Cada experimento en el diseño factorial se realizará por triplicado y se reportará la media aritmética de la respuesta.

Para los experimentos en columna se utilizó una bomba peristáltica sciQ323 323E/D Pump 400rpm US (Watson Marlow) de flujo variable. El flujo de la bomba se controla mediante las rpm de la bomba por lo que se tiene que hacer una curva de calibración para la bomba. Se utilizó una manguera de silicón de tamaño 0.125x0.250in ASTP 16F #50 para conducir el flujo de las soluciones sintéticas.

Se utilizó una columna de 1.3cm de diámetro interno y una altura de 7.5cm. Se cargaron 5g de biomasa granulada en la columna con una relación de $L/D = 6$ (longitud-diámetro).

En la **Figura 10a** se muestra la columna empacada que se utilizó, en la **Figura 10b** se muestra el sistema que se utilizó para la columna de adsorción, se observan los contenedores de las soluciones por tratar (derecha) y tratada después de salir de la columna de adsorción (izquierda). Las columnas fueron empacadas con biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* tratada y granulada como se muestra en la **Figura 7** (centro). Las muestras se tomaron a la **salida** de la columna lo que corresponde al valor de C_A , el valor de C_{A0} se tomó en el contenedor de la muestra sintética a ser tratada, en otras palabras, a la **entrada** de la columna.



Figura 10. Sistema de columnas de adsorción empacadas con biomasa granulada de *Saccharomyces cerevisiae* residual.

3.5 TRATAMIENTO DE DATOS

3.5.1. Equilibrio y cinética de adsorción.

Todos los experimentos fueron realizados por triplicado por lo que se reporta la media aritmética de las replicas. Los datos de equilibrio obtenidos para el sistema de sorción fueron tratados mediante Microsoft Excel®. Se ajustó un modelo de equilibrio de biosorción a los datos experimentales en equilibrio (observando en la parte cinética que este se alcanza completamente después de 6hr). Debido a que es un modelo fenomenológico comprobado se ajusta a los datos de equilibrio el modelo de Langmuir:

$$q = q_{\max} \frac{b C_{Af}}{1 + b C_{Af}} \quad (1)$$

Mediante el modelo de Langmuir **(1)** y la capacidad de sorción **(2)** el equilibrio de sorción puede ser determinado. Los valores de C_{Af} (concentración final o concentración de equilibrio) se tomaron de los datos experimentales de

equilibrio. Se calculó después de un ajuste favorable con el modelo de Langmuir una q en función de la concentración de equilibrio, el parámetro b (coeficiente relacionado con la afinidad entre el sorbente y el sorbato) y el parámetro q_{max} (máxima sorción de sorbato posible a las condiciones dadas, miligramos de metal por gramo biomasa).

Se minimizó la siguiente función objetivo **(22)** cambiando b y q_{max} en el modelo de Langmuir **(1)** con Microsoft Excel® Solver (Montgomery; 2004):

$$SS_E = \sum_{i=1}^n (F_{i \text{ experimental}} - F_{i \text{ modelo}})^2 \quad (22)$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^n F_{i \text{ experimental}}^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n F_{i \text{ experimental}})^2}{N} \quad (23)$$

Donde F es la variable dependiente que se desea obtener a partir del modelo, en este caso, la q de equilibrio. Además se obtuvieron los coeficientes de ajuste **(24)** del modelo de Langmuir para los datos experimentales utilizando la suma de cuadrados total **(23)** y la suma del cuadrado del error **(22)**.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} \quad (24)$$

La ecuación cinética ajustando el modelo **(3)** a los datos de decaimiento de concentración utilizando una cinética de segundo orden mediante el método numérico de Runge-Kutta de 4º orden utilizando la condición inicial que a

tiempo cero la concentración de la especie metálica A es igual a la concentración inicial de la solución **(13)**.

$$\frac{dC_A}{dt} = k_r C_A^n \quad (3)$$

La constante cinética k_r obtenida al resolver la ecuación diferencial **(3)** es posteriormente dimensionada con el área superficial específica S de la biomasa para poder ser comparada con el coeficiente de transferencia de masa k_L .

3.5.2. Intervalo de control por transferencia de masa.

Basándose en un balance de materia externo sobre la especie metálica, se desarrolla el modelo que describe la transferencia de masa externa **(12)** alrededor de una partícula de biosorbente. El modelo para la transferencia de masa externa **(12)** se resuelve mediante el método numérico de Runge-Kutta de 4º orden utilizando la condición inicial dada **(13)** (Ver anexos).

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_L(C_A - C_{A,R}) \quad (12)$$

$$t = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad (13)$$

Dado el caso de que el modelo previamente descrito en el balance de materia (12) describa adecuadamente el proceso de adsorción, esto será un fuerte indicio de que la transferencia de masa externa controla el proceso de adsorción de Cr^{3+} por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual.

Mediante las relaciones de números adimensionales se puede formar un criterio de operación mediante el cual se determinen las condiciones de operación en las cuales domina el proceso de transferencia de masa o la cinética de la reacción de adsorción.

Se utilizaron correlaciones para sistemas de adsorción en operación discontinua y partículas completamente suspendidas de $d_p < 2\text{mm}$ y diferencias de densidades moderadas entre las fases sólida y líquida. Mediante estos grupos adimensionales se calculó un coeficiente de transferencia de masa en función de la potencia de agitación y se determinó el intervalo de operación (Treybal; 1981). A continuación se muestra la correlación para el número de Schmidt (16) y para el número de partícula Reynolds (17):

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AB}} \quad (16)$$

$$Re_p = d_p^{\frac{4}{3}} \left(\frac{Pg_c}{V_L} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\rho_L^{\frac{2}{3}}}{\mu_L} \quad (17)$$

Utilizando estos dos grupos adimensionales (16) y (17) se obtuvo el número adimensional de Sherwood (18), mediante este número y con el valor de la

difusividad del Cr^{3+} se evaluó un nuevo coeficiente de transferencia de masa mediante otra relación del número de Sherwood **(19)** y el nuevo coeficiente de transferencia de masa se resolvió mediante el reacomodo del número de Sherwood **(20)**:

$$Sh_L = 2 + 0.47Re_p^{0.62} \left(\frac{d_i}{T} \right)^{0.17} Sc_L^{0.36} \quad (18)$$

$$Sh_L = \frac{k_L d_p}{D_{AB}} \quad (19)$$

$$k_L = \frac{Sh_L D_{AB}}{d_p} \quad (20)$$

El intervalo de operación fue desarrollado como un intervalo de coeficientes de transferencia de masa calculados con las ecuaciones descritas desde el número de Schmidt **(16)** hasta el arreglo del número de Sherwood **(20)**, esos coeficientes de transferencia de masa, función del número de Reynolds de partícula **(17)**, fueron comparados con la constante de velocidad de reacción de adsorción k_r y se determinaron los niveles de agitación para los cuales el fenómeno de transferencia de masa domina sobre el proceso de biosorción. El algoritmo se puede verificar en la **Figura 4**.

3.5.3. Curvas de ruptura y ANOVA.

Habiendo sido montado el sistema de columna de adsorción empacada con biomasa granulada de *Saccharomyces cerevisiae* residual descrito en la **Figura 10** y fluyendo la solución sintética a través de la columna de acuerdo a las condiciones de operación mostradas en la **Tabla 7**, se tomaron muestras a la salida de la columna que fueron analizadas por espectroscopia de adsorción atómica. Mediante estos datos de concentración de salida C_A , se graficaron las curvas de ruptura C_A/C_{A0} vs volumen de cama y se calculó el porcentaje de remoción (21) medio para cada experimento en la **Tabla 7**. De este modo se obtuvo el perfil de concentraciones en la columna de adsorción y el perfil de la ZTM mediante el perfil de la curva de ruptura. Además se determinaron cuáles condiciones de operación son más favorables para el proceso mediante el porcentaje de remoción promedio estimado para cada experimento.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN

Se determinaron los parámetros de equilibrio en el modelo de Langmuir **(1)** ajustando el modelo a los datos experimentales de equilibrio obtenidos. En la **Tabla 8** se muestran los parámetros de la ecuación de Langmuir para el ajuste para las isotermas de sorción para el proceso de biosorción de Cr^{3+} por *Saccharomyces cerevisiae* residual.

TABLA 8
 PARÁMETROS DE EQUILIBRIO DE SORCIÓN (MODELO DE LANGMUIR)
 PARA LA BIOSORCIÓN DE Cr^{3+} POR *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*.

Parámetro	100rpm		700rpm
	4hr	24hr	24hr
q_{max}	13.952	13.653	26.199
b	0.014	0.102	0.153
R^2	0.924	0.972	0.989

Se puede observar en la **Tabla 8** que a 4hr la q_{max} es mayor que cuando se ha desarrollado el perfil completamente a 24hr pero esto es resultado del ajuste del modelo y no indica una mejoría en el rendimiento de adsorción de Cr^{3+} debido a que esto no sigue el comportamiento normal de un proceso de adsorción. Además la capacidad de adsorción aumenta significativamente al aumentar el nivel de agitación de 100rpm a 700rpm en el sistema por lotes. Se determina que la capacidad de remoción máxima a 100rpm es de 13.653mg/g lo cual es equivalente a un 6.8% de remoción de los iones de Cr^{3+} en la solución aunque se determinó que a concentraciones bajas desde 5ppm a 25ppm el porcentaje de remoción se encuentra en el intervalo de remoción del 37% al 62%.

Los valores de capacidad de remoción de Cr^{3+} son similares a aquellos obtenidos por otros autores, tales como 15mg/g para la remoción de Cr^{3+} y Cr^{6+} por biomasa del alga *Sargassum* como se muestra en la **Tabla 9** (Kratochvil y col.; 1998). Los valores marcados en la **Tabla 9** son comparables con aquellos obtenidos para el equilibrio de sorción de Cr^{3+} con biomasa de levadura *Saccharomyces cerevisiae*.

TABLA 9.
RETENCIÓN DE Cr^{6+} POR BIOMASA DE *SARGASSUM SP*
(KRATOCHVIL Y COL.; 1998).

Condiciones Iniciales			Condiciones de Equilibrio (después de 6hr)				
C_i [Cr^{6+}] mg/l	C_i [Cr^{3+}] mg/l	pH _i	C_f [Cr^{6+}] mg/l	C_f [Cr^{3+}] mg/l	pH _i	$q(\text{Cr}_{\text{TOT}})$ mg/g	$\text{Cr}^{6+}:\text{Cr}^{3+}$ -
101	0	2	16	41	2.1	9	0.4
200	0	2	86	49	2.2	15	1.8
343	0	2	233	7	2.4	25	33.3
648	0	2	484	1	2.6	38	484.0
1022	0	2	773	-	2.6	60	
blanco	0	6.5	0	0	3.8	0	

En la **Figura 11** se muestra la representación gráfica de las isotermas de sorción tanto a 4hr como a 24hr a niveles de agitación de 100rpm y 700rpm. Los puntos representan las medias aritméticas de las tres réplicas para cada experimento. Las líneas sólidas representan el modelo ajustado a los datos

experimentales. Una isoterma favorable como la que se observa a 4hr de contacto se vuelve fuertemente favorable a 24hr (McCabe y col.; 2001).

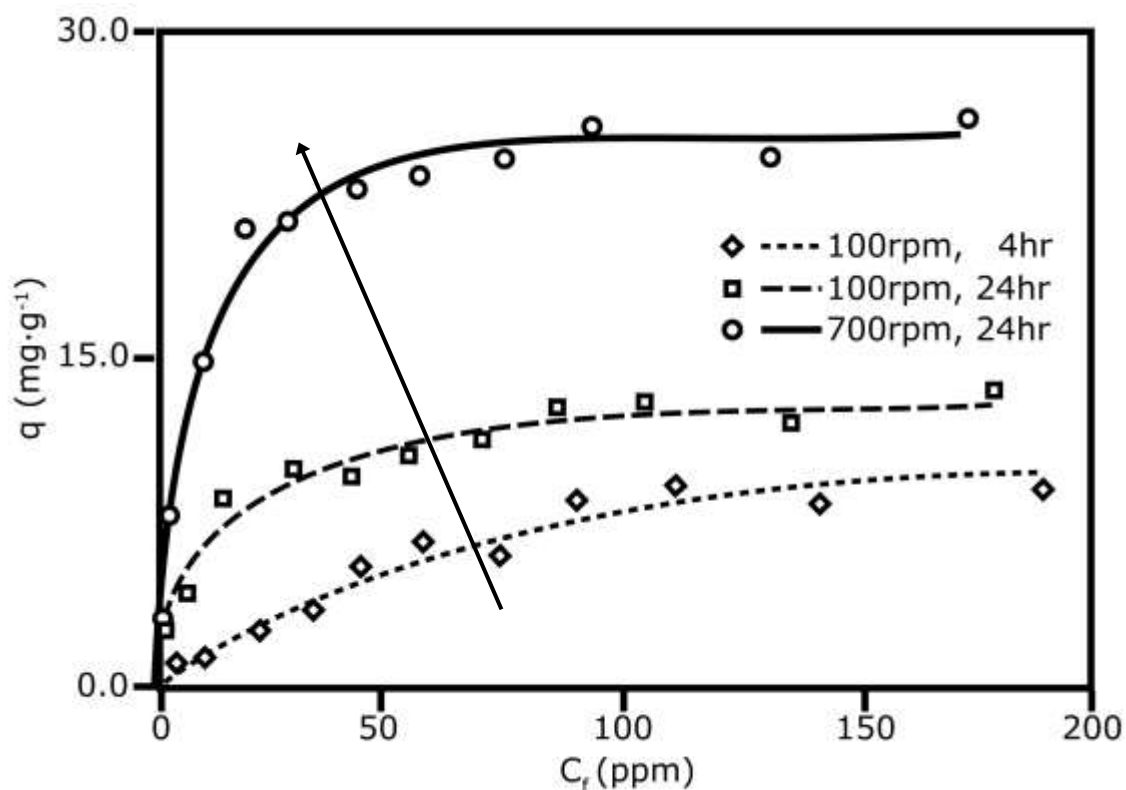


Figura 11. Equilibrio de adsorción de Cr³⁺ a 4hr y 24hr a niveles de agitación de 100rpm y 700rpm por *Saccharomyces cerevisiae*.

Se puede apreciar, al comparar las curvas en la **Figura 11** que la capacidad máxima de sorción se obtiene en concentraciones de equilibrio de entre 100 y 200ppm. Para este sistema el mayor porcentaje de retención se logra a concentraciones alrededor de las 50ppm (ver **Tabla 10**) aún cuando la máxima capacidad de adsorción sea a concentraciones.

4.2 CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE Cr³⁺

Se comprobó que la cinética de biosorción de Cr³⁺ por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual sigue una cinética de 2º orden como sucede con otros procesos similares. Previamente se ha demostrado que para el proceso de adsorción de cobre por biomasa *Rhizopus oligosporus* también sigue una cinética de 2º orden (Beolchini y col.; 2001). El pH de las soluciones disminuyó desde el punto de carga cero **pH = 5.26** hasta **pH = 4.1**. La ecuación cinética **(3)** fue resuelta mediante el método de Runge-Kutta de 4º orden utilizando la condición inicial dada **(13)** y la minimización del cuadrado del error **(22)**. Se determinó que para el proceso de biosorción discutido en éste trabajo, utilizando una cinética de segundo orden ($n = 2$) y de acuerdo a la ecuación cinética **(3)** la constante cinética de reacción es a 700rpm (donde el proceso está controlado por la cinética de sorción):

$$k_r = 8.187 \times 10^1 \text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$$

Dimensionando la constante cinética de la reacción de adsorción, k_r , con el área superficial específica, $S = 1850\text{cm}^2/\text{g}$, se obtiene una nueva constante cinética que puede ser comparada con el coeficiente de transferencia de masa, k_L :

$$k_r = 4.425 \times 10^{-2} \text{cm/s}$$

4.3 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA

Se espera que al aumentar la agitación de un sistema discontinuo aumentará el número de Reynolds (McCabe y col.; 2001) y que esto causará un adelgazamiento en la película de transferencia de masa. Al aumentar el nivel de agitación de 100rpm a 700rpm el proceso se vuelve controlado por la cinética del proceso y la remoción global aumenta, esto con una concentración inicial de Cr^{3+} de 200ppm (Leyva-Ramos y col.; 2005). Las líneas representan el modelo para la transferencia de masa externa (12). Éste fenómeno se

aprecia claramente en las curvas de decaimiento de concentración de Cr^{3+} en la Figura 12.

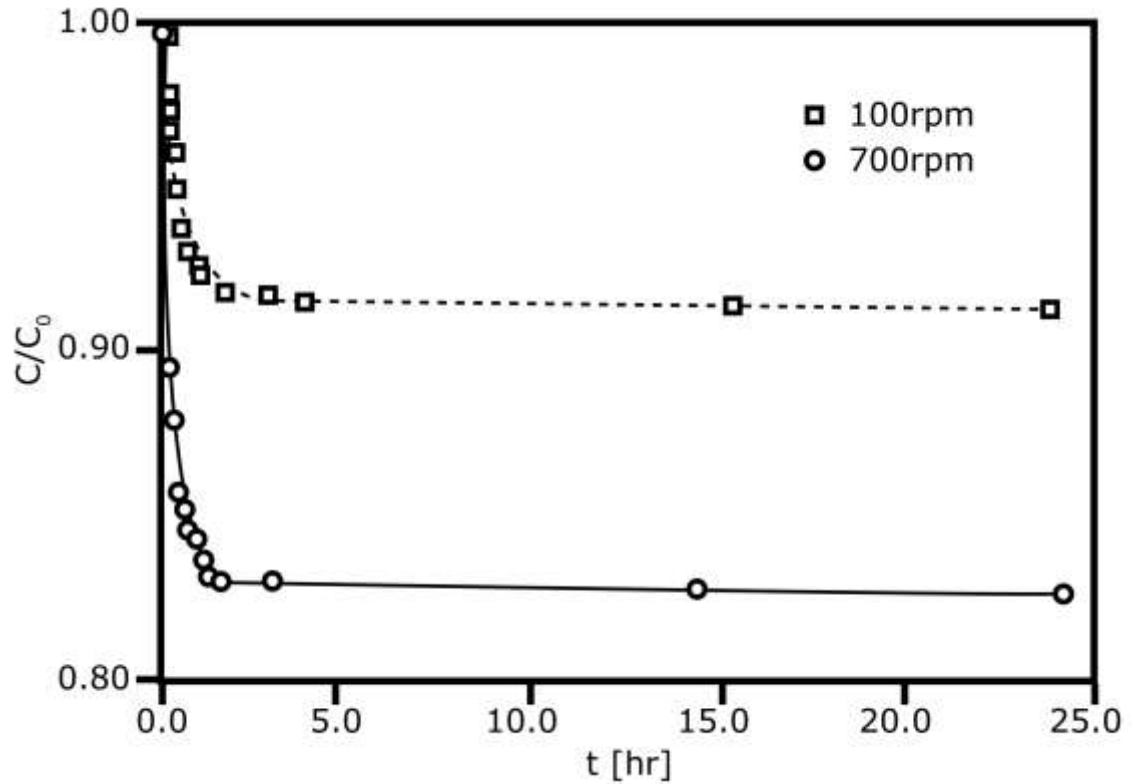


Figura 12. Efecto del nivel de agitación sobre el proceso de biosorción de Cr^{3+} en un sistema discontinuo por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual.

El coeficiente de transferencia de masa fue obtenido resolviendo la ecuación diferencial del balance de materia (12) mediante el método numérico de Runge-Kutta de 4º orden utilizando la condición inicial dada (13) y minimizando el cuadrado del error (22) contra los datos experimentales cambiando el valor de k_L .

Los resultados de las pruebas de decaimiento de concentración de Cr^{3+} en 700rpm fueron repetidos para lograr la mínima resistencia a la adsorción por transferencia de masa y observar la consistencia del proceso. Los puntos representan la media de los datos experimentales, los cuales se realizaron por triplicado; la línea sólida representa el modelo del balance de materia **(12)**.

En la **Figura 13** se muestran el decaimiento típico para una concentración de 200ppm de Cr^{3+} . Se observa que aún cuando los datos difieren de los datos previamente obtenidos a 700rpm (**Figura 10**) el modelo sigue ajustándose satisfactoriamente a los datos experimentales, además las remociones en el equilibrio ($t \rightarrow \infty$) son similares. Las diferencias pueden deberse a variaciones en los lotes de la biomasa, distribución de tamaño de partícula e incluso sustancias que hayan permanecido después del tratamiento de lavado.

Al ajustarse satisfactoriamente el modelo previamente descrito para el balance de materia que considera únicamente la transferencia de masa externa **(12)** se tiene un fuerte indicio de que en el proceso de biosorción de Cr^{3+} por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual la transferencia de masa es primordialmente externa y el efecto de la transferencia de masa interna (difusión en poro) puede ser despreciado.

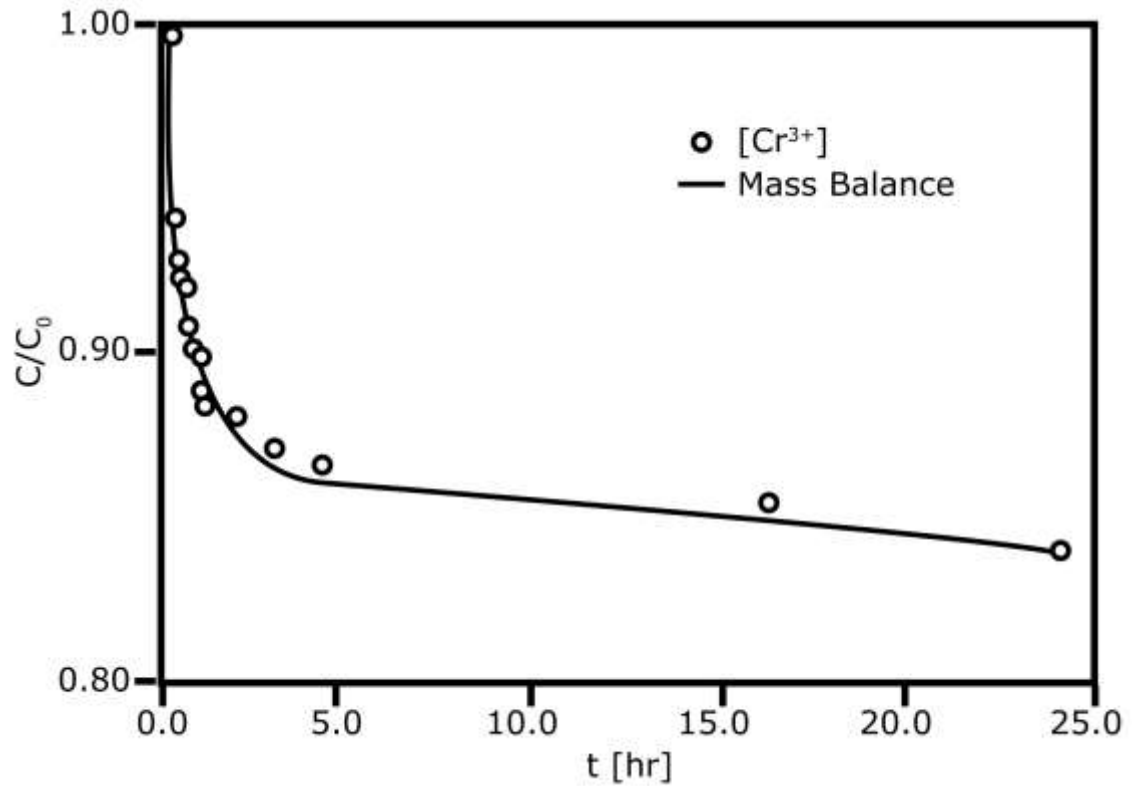


Figura 13. Decaimiento típico de Cr^{3+} por biosorción en un sistema discontinuo con biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual.

En trabajos previos realizados por otros autores, el proceso de adsorción no ha sido descrito satisfactoriamente únicamente considerando la transferencia de masa externa por lo que ha sido necesario incluir modelos que además consideren la transferencia de masa interna de la partícula y la difusión de poro del adsorbente (Leyva-Ramos y col.; 2005).

Mediante la comparación de la constante cinética $k_r = 4.425 \times 10^{-2} \text{cm/s}$ con los coeficiente de transferencia de masa, obtenidos al evaluar las relaciones de números adimensionales previamente descritas en la metodología **(16 y 20)**, se podrá definir el intervalo de operación de número de Reynolds de partícula para el cual domina el proceso de transferencia de masa y donde comienza a gobernar la reacción de adsorción.

Se resuelve la correlación para el número de Schmidt **(16)** y para el número de Reynolds **(17)** de partícula para el sistema un sistema por lotes agitado con diferencia de densidades moderadas entre las fases y partículas completamente suspendidas con de $d_p < 2 \text{mm}$. El valor de la difusividad iónica del Cr^{3+} , D_{AB} fue tomado de bibliografía (Lide; 2004):

$$Sc_L = \frac{\mu}{\rho_L D_{AB}} \quad (16)$$

$$Sc_L = \frac{0.009 \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(1.1176 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3})(1.785 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})} = 428.16$$

$$Re_p = d_p^{\frac{4}{3}} \left(\frac{Pg_c}{v_L} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\rho_L^{\frac{2}{3}}}{\mu_L} \quad (17)$$

$$Re_p = (0.06 \text{cm})^{\frac{4}{3}} \left(\frac{(1.146 \times 10^9 \text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-3})(1)}{300 \text{cm}^3} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(1.1776 \text{g} \cdot \text{cm}^3)^{\frac{2}{3}}}{0.009 \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 443.83$$

Utilizando estos dos grupos adimensionales **(16)** y **(17)** se obtiene el número de Sherwood **(18)**, mediante este número y con el valor de la difusividad iónica del Cr^{3+} se evalúa el coeficiente de transferencia de masa mediante otra relación para el número de Sherwood **(19)** y su reacomodo **(20)**:

$$Sh_L = 2 + 0.47(Re_p)^{0.62} \left(\frac{d_i}{T} \right)^{0.17} Sc_L^{0.36} \quad (18)$$

$$Sh_L = 2 + 0.47(443.83)^{0.62} \left(\frac{2.5\text{cm}}{10\text{cm}} \right)^{0.17} (428.16)^{0.36} = 146.01$$

$$k_L = \frac{Sh_L D_{AB}}{d_p} \quad (20)$$

$$k_L = \frac{(146.01)(1.785 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})}{0.06\text{cm}} = 4.425 \times 10^{-2} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

El coeficiente de transferencia de masa $k_L = 4.425 \times 10^{-2} \text{cm/s}$ tiene el mismo valor de la constante cinética $k_r = 4.425 \times 10^{-2} \text{cm/s}$, lo cuál indica que al aumentar el número de Reynolds de partícula hasta $Re_p = 443.83$ el proceso de adsorción deja de ser controlado por transferencia de masa y es ahora controlado por la reacción de adsorción.

El intervalo de operación de coeficientes de transferencia de masa en, función del número de Reynolds de partícula Re_p , el cual a su vez es una función de la potencia de agitación P (17), es construido variando el valor de P desde $P = 0W$ hasta que se alcanza la condición $k_r = k_L$. En la **Figura 14** se muestra la representación gráfica de la construcción del intervalo de operación.

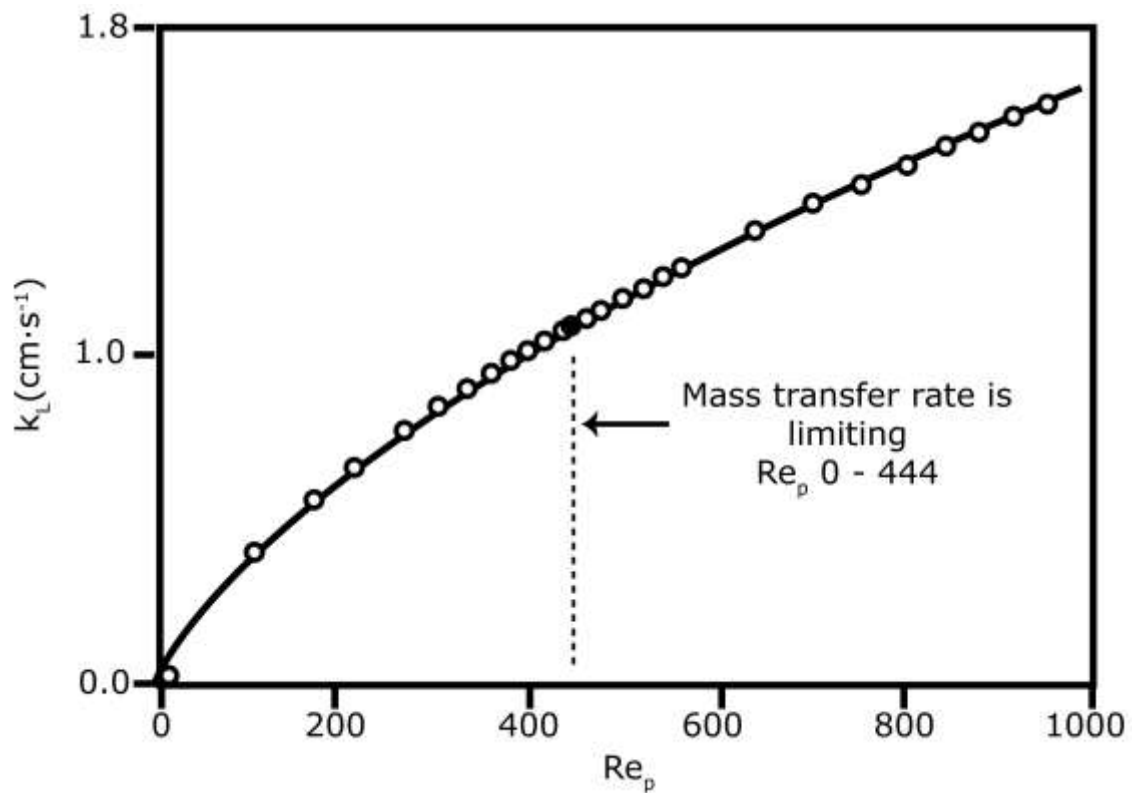


Figura 14. Curva de operación para la biosorción de Cr^{3+} en un sistema discontinuo con biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual.

Mediante estos resultados y las relaciones de números adimensionales se pueden estimar los niveles de agitación requeridos para minimizar la resistencia a la adsorción por la transferencia de masa sin importar el tamaño del sistema de adsorción que se requiera utilizar.

4.4 COLUMNAS DE ADSORCIÓN

Se operó un sistema de columnas empacadas (**Figura 10**) con biomasa granulada de *Saccharomyces cerevisiae* residual tratada y granulada (**Figura 7**) con una bomba peristáltica de flujo variable, para obtener curvas de ruptura de columna como se ha descrito previamente (**Figuras 2 y 6**).

Se construyeron las curvas de ruptura para el sistema de adsorción en columna para cada experimento en el diseño factorial como se muestra en la **Tabla 10**; además se reporta el porcentaje de remoción medio para cada experimento, el cual es la variable de respuesta para el análisis de varianza (ANOVA).

TABLA 10
 RESPUESTA DEL DISEÑO FACTORIAL PARA LA OPERACIÓN DE
 COLUMNAS EMPACADAS CON *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*
 RESIDUAL

Experimento	Factores			Respuesta
	A C _i [ppm]	B pH	C Q [ml/min]	%Remoción Promedio
1	200	5	100	24.98
2	10	5	100	72.88
3	200	3	100	13.75
4	10	3	100	51.23
5	200	5	20	14.09
6	10	5	20	50.59
7	200	3	20	19.45
8	10	3	20	63.32

Se puede observar que la mayor remoción se obtuvo en los experimentos 2, 4 y 8 del diseño factorial 2^3 . La condición de operación que coincide con este aumento en el rendimiento de sorción es únicamente la concentración en el nivel bajo, esto es a 10ppm de Cr^{3+} en el flujo de alimentación de la columna.

En la **Figura 15** se muestran las curvas de ruptura para el sistema de adsorción en columna empacada. Se observa que las columnas de sorción se saturan en la mayoría de las condiciones de operación a aproximadamente 90 volúmenes de cama.

QuickTime™ and a
TIFF (Uncompressed) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 15. Curvas de ruptura para el proceso de biosorción de Cr³⁺ por *Saccharomyces cerevisiae* residual empacada en columna.

Se observa que en general se detectan concentraciones de metal desde la primer muestra a la salida, lo cual indica que las condiciones de operación utilizadas o las dimensiones de la columna no favorecen a la completa remoción del metal en el efluente contaminado sintético.

Las curvas de ruptura obtenidas (**Figura 15**) no presentan un perfil favorable como el que se obtiene para otras biomasas con mayores afinidades por el metal. En la **Figura 16** se muestran curvas de ruptura para el proceso de

biosorción de Cr^{3+} por biomasa de *Sargassum sp.* en columnas empacadas, estas curvas presentan un perfil favorable para el aprovechamiento de la biomasa (Cossich y col.; 2006).

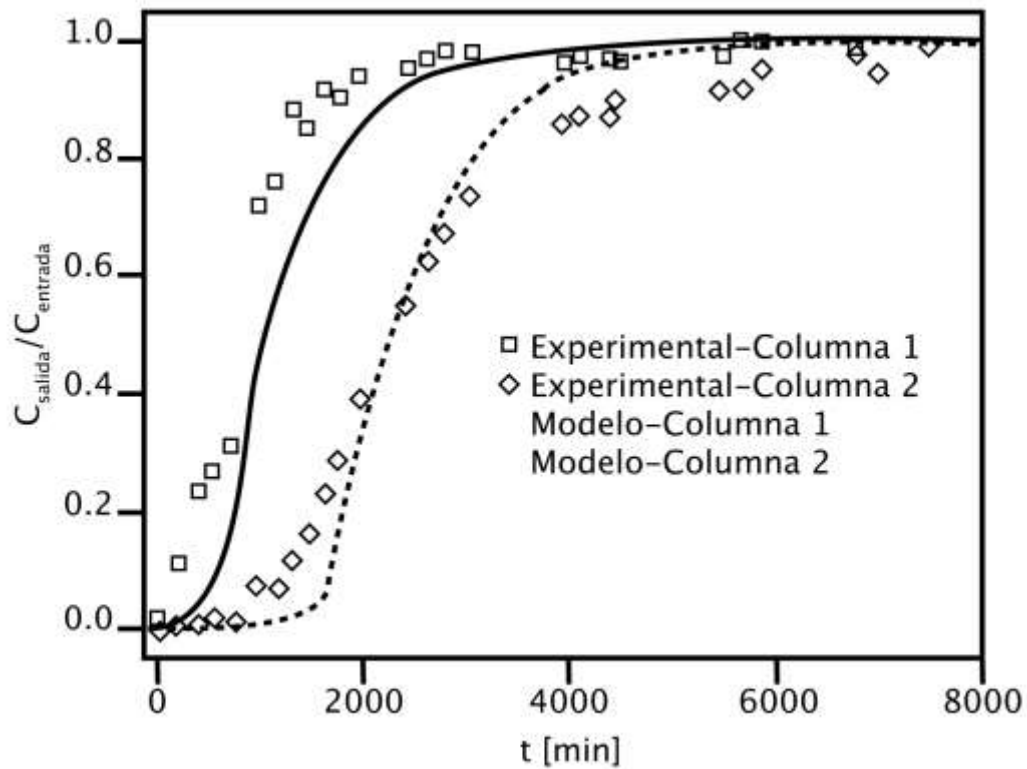


Figura 16. Curvas de ruptura para el proceso de biosorción de Cr^{3+} por *Sargassum sp.* empacada en columnas (Cossich y col.; 2006).

Aún cuando las curvas de ruptura obtenidas en el presente trabajo de investigación no son favorables, los rendimientos de sorción sí son satisfactorios; se logra obtener hasta un 90% de remoción, lo cuál equivale a disminuir la concentración de Cr^{3+} hasta 1ppm, nivel donde el Cr^{3+} deja de considerarse tóxico para humanos como se indica en la **Tabla 1**.

4.5 ANÁLISIS DE VARIANZA

El análisis de varianza (ANOVA) es primordial para el correcto análisis de los datos experimentales obtenidos y en la determinación de los factores que tienen un efecto significativo sobre el proceso. Un análisis de la distribución normal del efecto de los factores descritos en la **Tabla 10** muestra los factores que tienen un efecto significativo sobre el proceso de biosorción de Cr^{3+} por *Saccharomyces cerevisiae* empacada en una columna de adsorción. En la **Figura 17** se muestra la gráfica de la distribución normal de los efectos. Se utiliza la misma designación de factores: (A) C_i [ppm] (concentración de iones Cr^{3+} en la entrada de la columna), (B) pH (de la solución) y (C) Flujo volumétrico [ml/min].

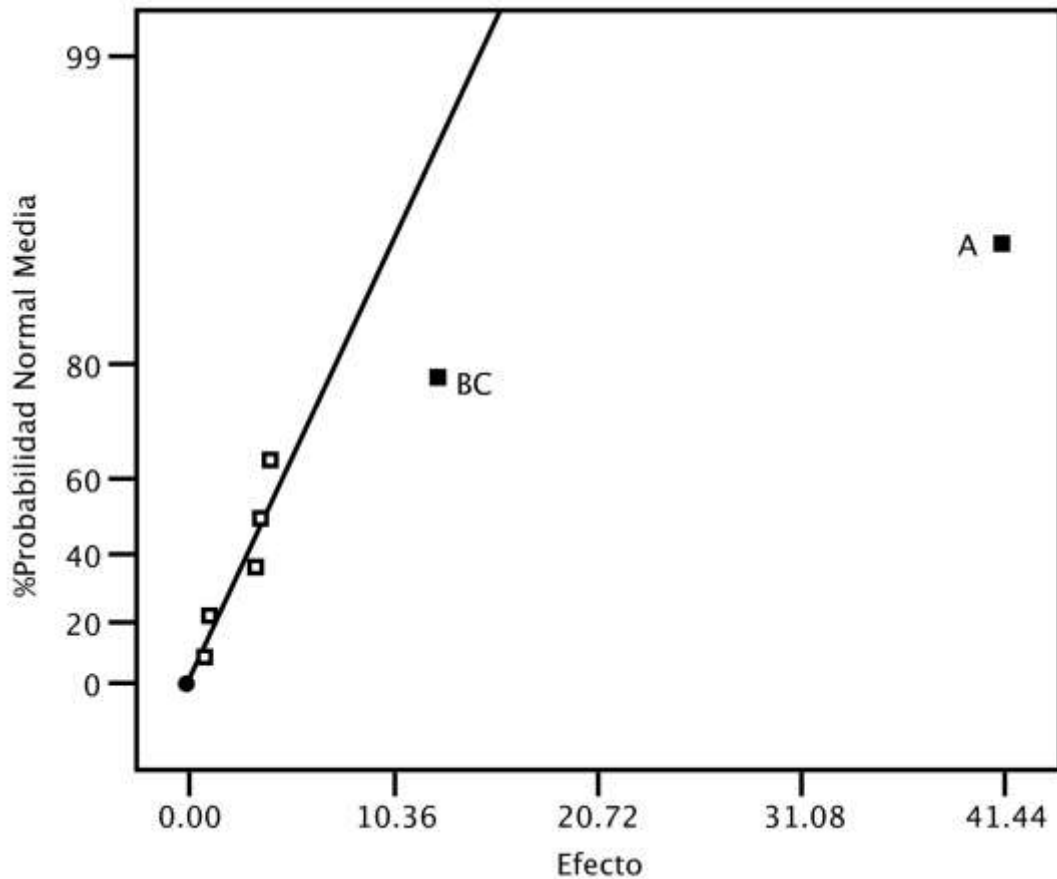


Figura 17. Distribución normal de los efectos para el diseño factorial 2^3 para el proceso de biosorción de Cr^{3+} en columnas empacadas con *Saccharomyces cerevisiae* residual.

Aquellos factores fuera de la curva de distribución normal, son los que tienen una influencia considerable y significativa sobre el proceso de biosorción de Cr^{3+} . En la **Figura 17** se puede observar que los factores que tienen un efecto significativo sobre el proceso son: (A) la concentración de entrada a la columna y (BC) una interacción entre el pH de la solución y el flujo volumétrico de solución. En la **Tabla 11** se muestra el análisis de varianza desarrollado para el diseño descrito en la **Tabla 10**.

TABLA 11
ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA) PARA EL DISEÑO FACTORIAL 2³.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	Prob. > F	
Modelo	3758.875425	2	1879.437713	93.2164941	0.0001	Signif.
A	3434.132813	1	3434.132813	170.3263795	< 0.0001	
BC	324.742613	1	324.742613	16.1066087	0.0102	
Residual	100.810335	5	20.162073			
Total	3859.685788	7				

El valor de $F = 93.22$ del modelo implica que el modelo es significativo. Existe solo un 0.01% de probabilidad de que el valor F del modelo se deba a ruido. El valor de probabilidad menor a 0.05 indica que solo el factor A y la interacción BC son significativos lo cual indica que influyen sobre el proceso de biosorción de Cr^{3+} por *Saccharomyces cerevisiae* en columnas empacadas, además de que pueden ser utilizados en un modelo de regresión en los niveles experimentales utilizados. Este modelo de regresión se encuentra descrito en la siguiente ecuación **(25)**:

$$\%Remoci\text{---}\# 38.78625 - 20.71875(A) + 6.37125(B)(C) \quad (25)$$

Es importante indicar que éste modelo de regresión **(25)** tan solo es válido dentro de los intervalos de operación descritos por los niveles altos y bajos del

presente diseño de factorial. Es de gran importancia entender las interacciones significativas entre los factores involucrados en un proceso, mediante la explicación de estas interacciones se pueden determinar condiciones de operación favorables para el proceso de sorción. En la **Figura 18** se muestra el diagrama para la interacción que existe entre los factores (B) pH de la solución y (C) flujo volumétrico.

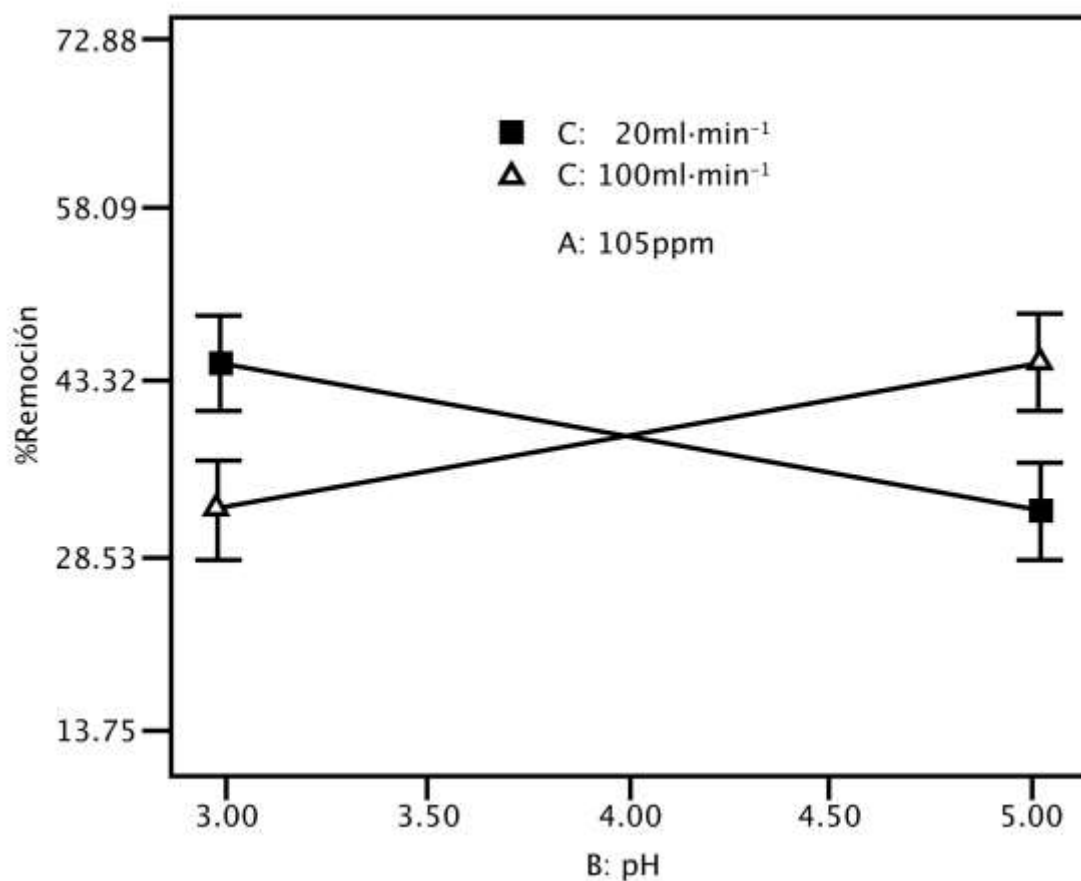


Figura 18. Interacción pH-flujo volumétrico para el diseño factorial 2^3 para el proceso de biosorción de Cr^{3+} en columnas empacadas con *Saccharomyces cerevisiae* residual.

Esta interacción puede ser explicada en términos del flujo volumétrico, el número de Reynolds y la contradifusión equimolar de la manera siguiente: Al aumentar el flujo volumétrico en la columna aumentará el número de Reynolds de partícula alrededor del granulo biosorbente, lo cual generará un adelgazamiento en la capa límite de transferencia de masa y la resistencia a la transferencia de masa se vera disminuida. La elevada presencia de protones (pH bajo) causará el transporte de masa de especies ácidas desde el bulto de la solución hacia la superficie del adsorbente interfiriendo de este modo con la adsorción de los iones metálicos.

Como se ha demostrado previamente, uno de lo principales procesos en el mecanismo de biosorción es el intercambio iónico (Volesky; 1990). La reducción de pH en la solución después del proceso de adsorción es un indicio del intercambio iónico que ocurre entre protones en los grupos adsorbente y los iones de Cr^{3+} . Una concentración alta de protones en la solución (pH bajo) no favorece la transferencia de protones desde una zona de concentración baja de protones (superficie del adsorbente) y por lo tanto el intercambio iónico se ve limitado. Al aumentar el pH, la concentración de protones disminuirá y la adsorción de los iones metálicos se verá favorecida.

Al existir un flujo volumétrico bajo la resistencia por la transferencia de masa en la película es considerablemente grande de modo que tanto los protones como los iones metálicos en la solución se ven impedidos a ser transferidos desde el

bulto de la solución hacia la superficie del adsorbente. Por lo tanto se requiere un mayor tiempo de contacto entre las fases sólida y líquida para lograr una adsorción favorable. Para las condiciones de operación dadas estos dos fenómenos se encuentran en balance aproximadamente a pH 4 para los dos niveles de flujo volumétrico.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

El proceso biosorción de Cr^{3+} por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual es técnicamente factible. Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se llega a las siguientes conclusiones:

El intercambio iónico es un mecanismo predominante en la biosorción por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* por la reducción en el pH en los experimentos de decaimiento de concentración de Cr^{3+} .

La capacidad de adsorción es favorecida por el tiempo de contacto entre las fases sólida y líquida, esto permite a las especies metálicas el tiempo suficiente

para interactuar, realizar el intercambio iónico y lograr la adsorción de los metales hasta alcanzar el equilibrio.

El aumento en nivel de agitación en el proceso discontinuo de adsorción favorece la capacidad de remoción debido a que la resistencia a la transferencia de masa disminuye y el proceso es controlado por la cinética de sorción.

El paso limitante en el proceso de biosorción de Cr^{3+} por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual es la transferencia de masa externa para un intervalo de número de Reynolds de partícula $Re_p = 0 - 444$. Por encima de $Re_p = 444$ el proceso es controlado por la reacción de adsorción en un tanque agitado.

El proceso de biosorción de Cr^{3+} por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual en operación de columnas es viable y es posible obtener rendimientos satisfactorios.

Mediante la correcta aplicación del diseño de experimentos los efectos de factores que influyen en los proceso de biosorción de Cr^{3+} por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual en operación de columnas pueden ser correctamente estudiados.

Aún cuando el perfil de las curvas de ruptura y por lo tanto el perfil de concentraciones de la zona transferencia de masa en la columna no es favorable se pueden obtener rendimientos favorables de hasta el 90% de remoción. Este rendimiento puede ser incrementado al aumentar la carga de biomasa, cambiar las dimensiones de la columna e incluso recirculando el efluente de salida de la columna.

Las interacciones encontradas entre los factores en la operación en columnas empacadas con biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* residual son favorables para el escalamiento del proceso. Ajustando correctamente las condiciones de operación y de acuerdo a las necesidades de flujo se pueden obtener rendimientos de sorción favorables.

CAPÍTULO 6

RECOMENDACIONES

Con base en los resultados y las conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación se hacen las siguientes recomendaciones:

Continuar estudios más detallados de las características físicas de la biomasa. Se recomienda realizar estudios para determinar la distribución de poro en la biomasa. Además se recomienda hacer estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar y analizar las características estructurales de la biomasa.

Buscar y aplicar diferentes técnicas de preparación de gránulos de biomasa u otros procesos y matrices de inmovilización mediante los cuales se pueda

lograr un mejor rendimiento de adsorción de la levadura. Se recomienda incluir este factor en un diseño de experimentos.

Continuar el presente trabajo de investigación incluyendo las interacciones de más iones metálicos y de co-iones presentes en soluciones de varios componentes.

Realizar análisis de decaimiento de sorción donde se incluya modelos de adsorción que consideren el fenómeno de difusión en poro y comprobar que el proceso está dominado por el proceso de transferencia de masa externa.

Probar diferentes configuraciones y tamaños de reactores y analizar los perfiles de concentración en la zona de transferencia de masa mediante el uso de curvas de ruptura.

En el diseño de experimentos se recomienda utilizar puntos centrales en el diseño y determinar si existe curvatura en las superficies de respuesta y encontrar máximos y mínimos en la operación de sorción.

Se recomienda, dentro de los intervalos de operación determinados en el presente trabajo de investigación, manejar niveles bajos de flujo para pH bajo y flujos altos para pH moderados, esto para lograr la máxima remoción posible.

Se recomienda continuar el estudio de las interacciones entre los diferentes factores posibles de operación en columna de biosorción, además de continuar el trabajo mediante el uso del diseño de experimentos para lograr la optimización del proceso.

BIBLIOGRAFÍA

Allen, S.J.; Koumanova, B.; Kircheva, Z.; Nenkova, S. *Adsorption of 2-Nitrophenol by Technical Hydrolysis Lignin: Kinetics, Mass Transfer, and Equilibrium Studies*. Ind. Eng. Chem. Res. (2005), 44, 2281-2287.

Azevedo, D.C.S.; Rodrigues, A.E. *Bilinear Driving Force Approximation in the Modeling of a Simulated Moving Bed Using Bidisperse Adsorbents*. Ind. Eng. Chem. Res. (1999), 38, 3519-3529.

Bai, S.D.; Abraham, T.E. *Continuous adsorption and recovery of Cr(VI) in different types of reactors*. Biotech. Prog. (2005), 21, 1692-1699.

Beolchini, F.; Pagnanelli, F.; Veglio, F. *Modeling of Copper Biosorption by *Arthrobacter sp.* in a UF/MF Membrane Reactor*. Environ. Sci. Technol. (2001), 35, 3048-3054.

Beolchini, F.; Pagnanelli, F.; Reverberi, A.P.; Veglio, F. *Copper Biosorption onto *Rhizopus Oligosporus*: pH-Edge Tests and Related Kinetic and Equilibrium Modeling*. Ind. Eng. Chem. Res. (2003), 42, 4881-4887.

Brosillon, S.; Manero, M.H.; Fussard, J.N. *Mass Transfer in VOC Adsorption in Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves*. Environ. Sci. Technol. (2001), 35, 3571-3575..

Brower, J.B.; Ryan, R.L; Pazirandeh, M. *Comparisson of Ion-Exchange Resins and Biosorbente for the removal of Heavy Metals from Plating Factory Waste Waters*. Environ. Sci. Technol. (1997), 31, 2910-2914.

Chang, J.S.; Huang, J.C. *Selective Adsorption/Recovery of Pb, Cu, and Cd with Multiple Fixed Beds Containing Immobilized Bacterial Biomass*. Biotechnol. Prog. (1998), 14, 375-741.

Chen, J.P.; Hong, L.; Wu, S.; Wang, L. *Elucidation of Interactions between Metal Ions and Ca Alginate-Based Ion-Exchange Resin by Spectroscopic Analysis and Modeling Simulation*. Langmuir (2002), 18, 9413-9421.

Cossich, E.S.; Silva, E.A.; Tavares, C.R.G.; Mesquita, H.M. ; L.S. Eidan, L.S. *Modeling of chromium biosorption by seaweed Sargassum sp. biomass in fixed-bed column in series*. (2006). Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Brasil.

Ferraz A.I.; Teixeira, J.A. *The use of flocculating brewer's yeast for Cr(III) and Pb(II) removal from residual wastewaters*, Bioprocess Engineering 21 (1999) 431-437. (1999).

Figueira, M.M.; Volesky, B.; Azarian, K.; Ciminelli, V.S.T. *Biosorption Column Performance with a Metal Mixture*. Environ. Sci. Technol. (2000), 34, 4320-4326. ACS es0010271.

Fogler, H. Scott. *Elementos de Ingeniería en las Reacciones Químicas. Tercera Edición*. Prentice Hall. (2001). ISBN 970-26-0079-0.

Furusawa, T.; Smith, J.M. *Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries*. Ind Eng Chem fundam. (1973). 12:197-203.

Gadd, G.M. y Griffiths, A. J. *Microorganisms and heavy metal toxicity*. Microbial Ecol. (1978) 4: 303-317.

Gadre, S.A.; Ritter, J.A. *New Model for Nonlinear Adsorption and Diffusion Based on a Quartic Concentration Profile Approximation*. Ind. Eng. Chem. Res. (2002), 41, 4353-4361.

Gore, A. *The time to act is now*. 21st Century Grassroots Politics. Thursday 03, November (2005).

Goswami, A.N.; Nanoti, A.; Garg, M.O.; Gupta, P. *A New Approach to the Estimation of Linear Driving Force Parameters in the Numerical Simulation of Pressure Swing Adsorption Process*. Ind. Eng. Chem. Res. (2001), 40, 4967-4972.

Hampel, C.A. *The Encyclopedia of the Chemical Elements*. Reinhold Book Corporation. (1968).

Hosetti, B.B.; Frost, S. *A review of sustainable value of effluents and sludges from wastewater stabilization ponds*. Ecological Engineering 5 (1995) 421-431.

Kamio, E.; Kondo, K. *Separation of Rare Metal Ions by a Column Packed with Microcapsules Containing an Extractant*. Ind. Eng. Chem. Res. (2002), 41, 3669-3675.

Klimmeck, S.; Stan, H.J.; Wilke, A.G.B. *Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel and zinc by algae*. Environmental Science and Technology, (2001), 35, 4283-4288

Kratochvil, D.; Volesky, B. *Advances in the biosorption of heavy metals*. Trends in Biotechnology Vol 16, Issue 7, July (1998), 291-300.

Kratochvil, D.; Pimentel, P; Volesky, B. *Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent*. Environ. Sci. Technol. (1998), 32, 2693-2698

Kiefer, R.; Höll, W.H. *Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups*. Ind. Eng. Chem Res. (2001), 40, 4570-4576.

Leyva-Ramos, R.; Rangel-Mendez, J.R.; Bernal-Jacome, L.A.; Berber-Mendoza, M.S. *Intraparticle diffusion of cadmium and zinc ions during adsorption from aqueous solution on activated carbon*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2005. 80: 924-933 (2005).

Leyva-Ramos, R.; Bernal-Jacome, L.A.; Acosta-Rodriguez, I. *Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob*. Separation and Purification Technology 45 (2005) 41–49.

Li, C.; Ladisch, C.M.; Yang, Y.; Hendrickson, R.; Keim, C.; Mosier, N. and Ladisch. M.R. *Optimal Packing Characteristics of Rolled, Continuous Stationary-Phase Columns*. Biotech. Prog. (2002), 18, 309-316.

Lide, D.R. Handbook of Chemistry and Physics. 84th Edition. CRC Press (2004).

Madigan, M.T.; Martinoko, J.M.; Parker, J. *Brock. Biología de los Microorganismos*. 10^a Edición. (2004). Pearson Educación. Prentice Hall. ISBN: 84-205-3679-2.

Marques, M.F., Pinheiro, H.M. *pH effects on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery biomass*. Bioprocess Engineering 23 (2000) 135-141.

Masters, G.M. *Introduction to Environmental Engineering and Science*. Second Edition. Prentice Hall (1998). ISBN 0-13-155384-4.

McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P. *Unit Operations of Chemical Engineering. International Edition*. (2001). McGraw-Hill. ISBN 0-07-118173-3.

Metcalf and Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Fourth Edition. McGraw-Hill. (2004). ISBN 007-124140-X.

Mohan, D.; Singh, K.P.; Singh, V.K. *Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth*. Ind. Eng. Chem. Res. (2005), 44, 1027-1042.

Montgomery, D.C. *Diseño de Experimentos*. 2ª Edición. Limusa Wiley. (2004). ISBN 968-18-6156-6.

Naja, G.; Volesky, B. *Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column*. Department of Chemical Engineering, McGill University. Environmental Science And Technology. (2006).

Nakamura, S. *Métodos Numéricos Aplicados con Software*. Prentice Hall. 1ª Edición 1992. ISBN 9688802638.

Niu, H.; Volesky, B. *Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells*. Hidrometallurgy. (2003). 71 (1-2) 209-215.

Paranik. P. R.; Paknikar K.M. *Biosorption of lead, cadmium and zinc by Citrobacter strain MCM B-181: characterization studies*. Biotechnology Progress. (1999). 15, 228-237.

Papini, M.P.; Saurini, T.; Bianchi, A.; Majone, M.; Beccari, M. *Modeling the Competitive Adsorption of Pb, Cu, Cd, and Ni onto a Natural Heterogeneous Sorbent Material (Italian "Red Soil")*. Ind. Eng. Chem. Res. (2004), 43, 5032-5041.

Prisciandaro, M.; Del Borghi, A.; Vegliò, F. *Factorial Experiments in the Optimization of Alkaline Wastewater Pretreatment*. Ind. Eng. Chem. Res. (2002), 41, 5034-5041.

Reddad, Z.; Gerente, C.; Andres, Y.; Le Cloirec, P. *Modeling of Single and Competitive Metal Adsorption onto a Natural Polysaccharide*. Environ. Sci. Technol. (2002), 36, 2242-2248.

Riordan, C.; McHale, A.P. *Removal of lead from solution using non-living residual brewery yeast*, Bioprocess Engineering 19 (1998) 277-280. 1998.

Sagan, C. *Billions and Billions*. The Estate of Carl Sagan. (1998) 1st Edition.

Schiewer, S.; Volesky, B. *Modeling Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption*. Environ. Sci. Technol. (1996), 30, 2921-2927. ACS es950800n.

Shumate II, S.E.; Strandberg, G.W. *Accumulation of metals by microbial cells. Comprehensive Biotechnology. Principles, Applications and regulations of Biotechnology in industry, Agriculture and Medicine*. M. Moo-Young, C.N. Robinson, y J.A. Howell (eds). Pergamon Press, New York. (1985) Vol. 4, pp 235-247.

Soto-Regalado, E. *Minimización de Residuos en la Pequeña Industria Galvánica*. Fac. de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, México (2005). Tesis.

Suh J.H.; Kim, D.S. *Effects of Hg²⁺ and cell conditions on Pb²⁺ accumulation by Saccharomyces cerevisiae*. *Bioprocess Engineering* 23 (2000) 327-329. 2000.

Treybal, R.E. *Mass Transfer Operations*. McGraw Hill. 3rd Edition (1981). ISBN 0-07-066615-6.

Vannela, R.; Verma, S.K. *Cu²⁺ Removal and recovery by SpiSORB: batch stirred and up-flow packed bed columnar reactor systems*. *Bioprocess Biosyst Eng.* (2006) 29:7-17.

Vegliò, F.; Beolchini, F.; Barba, D. *Experimental Study and Simulation on the Biosorption of Copper(II) in Membrane Reactors: A Preliminary Study*. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002), 39, 2480-2484.

Volesky, B. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press. (1990). ISBN 0849349176.

Volesky, B.; Holan, Z.R. *Biosorption of Heavy Metals*, *Biotechnol, Prog.* (1995). 11, 235-250.

Volesky, B. *Sorption and biosorption*. BV Sorbex, Inc. Québec, Canada. (2003).

Walker, S.L.; Redman, J.A.; Elimelech, M. *Influence of Growth Phase on Bacterial Deposition: Interaction Mechanisms in Packed-Bed Column and Radial Stagnation Point Flow Systems*. *Environ. Sci. Technol.* (2005).

Yun, Y-S.; Niu, H.; Volesky, B. *The effect of impurities on metal biosorption*. In *International Biohydrometallurgy symposium*. (2001). Ciminelli VST, et al., ed (Elsevier; Amsterdam). Pp 189-197.

APÉNDICES

APÉNDICE A

MÉTODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN

MÉTODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN

Una desventaja fundamental de los métodos de Euler consiste en que los órdenes de precisión son bajos. Esta desventaja tiene dos facetas. Para mantener una alta precisión se necesita un intervalo h pequeño, lo que aumenta el tiempo de cálculo y provoca errores de redondeo. En los métodos de Runge-Kutta, el orden de precisión aumenta al utilizar puntos intermedios en cada intervalo. Una mayor precisión implica además que los errores decrecen más rápido al reducir h , en comparación con los métodos de precisión baja (Nakamura; 1992).

Considérese la siguiente ecuación diferencial ordinaria **(26)**:

$$y' = f(f, t) \quad y(0) = y_0 \quad (26)$$

Para calcular y_{n+1} en $t_{n+1} = t_n + h$ dado un valor de y_n , se integra la ecuación anterior **(26)** en el intervalo $[t_n, t_{n+1}]$:

$$y_{n+1} = y_n + \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(y,t)dt \quad (27)$$

Los métodos de Runge-Kutta se obtienen al aplicar un método de integración numérica al integral del lado derecho de la ecuación anterior **(27)**. El método de Runge-Kutta de tercer orden es resultado de un esquema de integración numérica de orden superior para el segundo término de la ecuación **(27)**.

El método de Runge-Kutta de cuarto orden se obtiene de una manera análoga a la del tercer orden, excepto que se utiliza un paso intermedio adicional para evaluar la derivada. El método de Runge-Kutta de cuarto orden tiene una precisión hasta el término de cuarto orden del desarrollo de Taylor, por lo que el error local es proporcional a h^5 .

Existen dos versiones del método de Runge-Kutta de cuarto orden; la primera se basa en la regla de 1/3 de Simpson; la segunda se basa en la regla de 3/8 de Simpson.

En el presente trabajo de investigación se utilizó la versión basada en la regla de 1/3 de Simpson del método de Runge-Kutta de cuarto orden **(28)** el cual se describe de la siguiente manera:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= hf(y_n, t_n) \\ k_2 &= hf\left(y_n + \frac{k_1}{2}, t_n + \frac{h}{2}\right) \\ k_3 &= hf\left(y_n + \frac{k_2}{2}, t_n + \frac{h}{2}\right) \\ k_4 &= hf(y_n + k_3, t_n + h) \\ y_{n+1} &= y_n + \frac{1}{6} [k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4] \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Este método numérico fue aplicado para resolver las diferentes ecuaciones diferenciales utilizadas en el presente trabajo de investigación.

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Rolando Olivas Saunders

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: MODELADO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE Cr^{3+} POR *Saccharomyces cerevisiae* EN COLUMNA

Campo de Estudio: Biotecnología

Biografía:

Datos Personales: Nacido en México, Distrito Federal el 4 de Julio de 1981, hijo de Lilia Libertad Saunders Javier y Rubén Alfredo Olivas Barocio.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniero Químico en 2005 con mención honorífica.

Experiencia Profesional: Maestro por Asignatura de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 2005, asistente de investigación en el Posgrado de de Procesos Sustentables desde 2005.