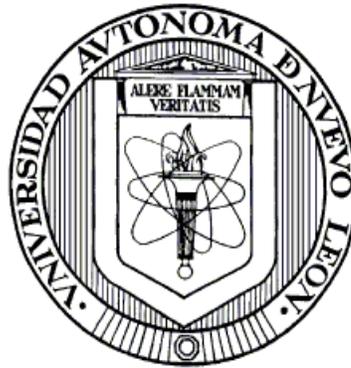


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE UN MODELO AXIAL Y EN ESTADO TRANSITORIO DE LA BIOSORCIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE BIOMASA DE *Saccharomyces cerevisiae* INMOVILIZADA EN ALGINATO DE CALCIO EN COLUMNA EMPACADA

Por

DANIEL PUENTES CAMACHO

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

Julio 2010

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE UN MODELO AXIAL Y EN ESTADO TRANSITORIO DE LA BIOSORCIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE BIOMASA DE *Saccharomyces cerevisiae* INMOVILIZADA EN ALGINATO DE CALCIO EN COLUMNA EMPACADA

Aprobación de la tesis:

Asesora de la Tesis Dra. María Teresa Garza González
Co asesor Dr Javier Rivera de la Rosa
Revisora Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola
Revisor Dr. José Ángel Loredo Medrano
Revisor Dr. César Sosa Blanco

Subdirector de Estudios de Posgrado  
Dra. María Teresa Garza González

## RESUMEN

**Daniel Puentes Camacho Fecha de graduación: Julio 2010**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE UN MODELO AXIAL Y EN ESTADO TRANSITORIO DE LA BIOSORCIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE BIOMASA DE *Saccharomyces cerevisiae* INMOVILIZADA EN ALGINATO DE CALCIO EN COLUMNA EMPACADA**

**Número de páginas: 96**

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables**

**Área de Estudio: Biotecnología**

**Propósito y Método del Estudio:** La biosorción de azul de metileno por *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en una matriz de alginato de calcio fue investigada en este trabajo. El pretratamiento de inmovilización favoreció el manejo del biosorbente aumentando su resistencia mecánica para uso en columna. Se desarrolló un diseño factorial  $2^3$  para determinar el mejor tratamiento variando condiciones de pH, concentración de colorante y tamaño de pellet. Los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich fueron usados para la descripción matemática del equilibrio de biosorción en lotes. Se encontró que el modelo de Langmuir describe mejor el proceso de biosorción. Se desarrolló una cinética de adsorción tomando en cuenta las mejores condiciones del proceso de biosorción. Se encontró que los datos se ajustan a un modelo de pseudo segundo orden. Se realizó un diseño factorial  $2^3$  en biosorción por columna tomando como respuesta la velocidad de adsorción. El proceso de biosorción fue llevado a cabo en una columna a escala banco con tres diferentes flujos. Se determinó el coeficiente de transferencia de masa para cada flujo a partir de un modelo axial y en estado transitorio.

**Contribuciones y Conclusiones:** La contribución de este estudio, es someter un material como adsorbente de bajo costo o bien un material que puede ser un deshecho que los adsorbentes convencionales (carbón activado), al igual que la fácil obtención del mismo, para la remoción de colorantes tóxicos, específicamente Azul de metileno. Se demostró que la biomasa *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio remueve eficazmente azul de metileno (91.5%), siendo este un material de bajo costo. Estas cualidades hacen posible la futura aplicación en aguas residuales provenientes de la industria textil, del papel, tintas, etc. Las condiciones de uso de este material, abarca un rango de pH, desde 5 hasta 8 sin alterar la eficiencia de porcentaje de remoción, siendo una cualidad que no todos los adsorbentes tienen. Se encontró una capacidad de adsorción de  $416.67 \text{ mg g}^{-1}$ , superior o comparables a otros bioadsorbentes que han sido modificados químicamente para mejorar el proceso de adsorción. Se observó que la mayor parte de la remoción se lleva a cabo dentro de los 30 primeros minutos, sin embargo el equilibrio se alcanza hasta llegar a los 120 minutos. Se realizó un diseño factorial  $2^3$  en columna de pequeña escala y se tomaron las mejores condiciones para posteriormente llevar a cabo experimentos a una columna a escala banco. Posteriormente, se hizo el modelamiento del proceso de biosorción en columna a escala banco y se determinó el coeficiente de transferencia de masa a tres diferentes flujos, con su variación axial y en estado transitorio del proceso.

**FIRMA DEL ASESOR:** \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada para el estudio de mi maestría, así como también al apoyo económico otorgado por el proyecto PAICYT 2009.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, por abrirme las puertas de sus instalaciones y el apoyo de cada una de las personas que se encuentran trabajando en este plantel.

En especial mi asesora Ma. Teresa Garza Gonzales y a mi co-asesor el Dr. Javier Rivera de la Rosa por el apoyo, tiempo y dedicación.

Un agradecimiento especial al Dr. Ángel Martínez, por sus consejos y apoyo profesional.

Un agradecimiento a mi Familia, empezando con mis Padres, Rosa Isela y Abel, a mis hermanos Abel, Ricardo, Miriam y Mariana, a mi Primo José Luis Callejas Heredia, por estos dos años de convivencia, a mis tías Gloria Alicia, Brenda, Rosa, a mis tíos José Luis, Arnoldo, Eduardo, y a toda mi familia en general que se encuentra en Sinaloa que de alguna manera manifiestan su apoyo.

A mis compañeros y amigos, Severo, Juan José Frausto, Iván Cárdenas, Iván Martínez, Héctor, Lina, Sylvia, Reynaldo, Rolando, Omar Cavazos, Juan

José Reyna, Carlos de sistemas, Carlos Auxiliar de Lab de Ing. Química y a Gilberto Lara (Fili).

También quiero agradecer profundamente a Karina Navarro, por el apoyo incondicional, su paciencia y sobretodo la muy buena manera de trato que siempre presenta.

## DEDICATORIA

*A mi esposa Marissa y a mi hija Brianna,  
por su amor, paciencia y apoyo.*

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
DEDICATORIA .....	iv
TABLA DE CONTENIDO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN .....	1
Capítulo 2 ANTECEDENTES .....	6
2.1 Colorantes.....	6
2.1.1 <b>Contaminación por colorantes</b> .....	6
2.1.2 <b>Colorante Azul de Metileno</b> .....	7
2.2 Tratamientos para la eliminación de colorantes .....	9
2.2.1 <b>Tratamientos Fisicoquímicos</b> .....	9
2.2.2 <b>Tratamientos Biológicos</b> .....	10
2.3 Biosorción .....	12
2.4 Biosorbentes microbianos de colorantes.....	15
2.5 Uso de levaduras para remoción de colorantes .....	16
2.6 Características de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	18
2.6.1 <b>La pared celular</b> .....	19
2.6.2 <b>Principales compuestos de la pared celular</b> .....	19
2.6.3 <b>Manoproteínas</b> .....	20
2.6.4 <b>Quitina</b> .....	20
2.6.5 <b>Glucano</b> .....	20
2.7 Factores que afectan la biosorción.....	21
2.7.1 <b>Inmovilización de la biomasa</b> .....	24
2.7.2 <b>Modelado de la biosorción</b> .....	26
2.7.3 <b>Equilibrio de Biosorción</b> .....	26
2.7.4 <b>Cinética de biosorción</b> .....	28
2.8 Proceso de biosorción en Columna Empacada .....	30
2.8.1 <b>Columna empacada en pequeña escala</b> .....	31
2.8.2 <b>Factores que afectan la transferencia de masa</b> .....	33
2.8.3 <b>Modelado de la biosorción en columna</b> .....	33
2.9 Hipótesis .....	39
2.10 Objetivo general .....	39
2.11 Objetivos particulares.....	39

Capítulo 3 Materiales y métodos .....	40
3.1 Material equipo y ubicación.....	40
3.2 Preparación de soluciones.....	40
3.3 Preparación del biosorbente .....	42
3.4 Caracterización del biosorbente.....	42
3.4.1 <b>Determinación del Punto de carga cero.</b> .....	42
3.4.2 <b>Determinación de sitios ácidos y básicos.</b> .....	43
3.5 Experimentos de biosorción por lotes .....	43
3.5.1 <b>Estudio de las variables del proceso.</b> .....	43
3.5.2 <b>Diseño Factorial 2<sup>3</sup>.</b> .....	44
3.5.3 <b>Determinación de la cinética de biosorción</b> .....	45
3.5.4 <b>Elaboración de las isotermas de adsorción.</b> .....	45
3.6 Estudio del proceso de biosorción en columna empacada .....	46
3.6.1 <b>Diseño Factorial en columna.</b> .....	46
3.6.2 <b>Cinética de adsorción en columna.</b> .....	47
3.6.3 <b>Modelado de la columna empacada.</b> .....	48
3.7 Disposición de los residuos generados .....	48
Capítulo 4 RESULTADOS .....	49
4.1 Caracterización de biosorbente.....	49
4.1.1 <b>Preparación de los pellets</b> .....	49
4.1.2 <b>Determinación del punto de carga cero y sitios ácidos y básico.</b> .....	51
4.2 Evaluación del proceso de biosorción por lotes de biosorción por lotes...52	
4.2.1 <b>Diseño factorial 2<sup>3</sup></b> .....	52
4.3 Cinética de Biosorción.....	57
4.3.1 <b>Cinética de Biosorción</b> .....	57
4.3.2 <b>Modelo cinético de pseudo primer orden.</b> .....	59
4.3.3 <b>Modelo cinético de pseudo segundo orden.</b> .....	60
4.4 Isotermas de adsorción .....	62
4.4.1 <b>Modelo de Langmuir</b> .....	63
4.4.2 <b>Modelo de Freundlich</b> .....	63
4.5 Diseño Factorial 2 <sup>3</sup> en columna.....	65
4.5.1 <b>Cinética de biosorción en columna</b> .....	66
4.6 Ajuste de datos a un modelo que represente el sistema de columna con su variación axial y en estado transitorio a escala banco. ....	70
Capítulo 5 Conclusiones.....	79
Capítulo RECOMENDACIONES .....	81
BIBLIOGRAFÍA.....	82
Apendice 1.....	92

Apéndice 2..... 95

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
TABLA I: Resumen de procesos fisicoquímicos para la eliminación de colorantes.	10
TABLA II: Algunos tratamientos biológicos para la eliminación de colorantes en efluentes textiles.	11
TABLA III: Resumen de las capacidades de remoción de colorantes de distintos tipos de biomasas microbianas	17
TABLA IV: Capacidades de adsorción de diferentes biomasas de levadura en la remoción de colorantes	18
TABLA V: Taxonomía de <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	22
TABLA VI: Biosorción de AM con diferentes biosorbentes en diferentes condiciones experimentales.	22
TABLA VII: Remoción de colorantes con biomasa inmovilizada en diferentes soportes	25
TABLA VIII: Diseño factorial $2^3$ para la operación por lotes de la biosorción de azul de metileno por <i>Saccharomyces cerevisiae</i> inmovilizada en alginato de calcio.	44
TABLA IX: Diseño factorial $2^3$ en micro-columna.	47
TABLA X: Relación biomasa-alginato para la preparación de los pellets.	49
TABLA XI: Resultados obtenidos para determinación de sitios ácidos y básicos totales.	51
TABLA XII: Diseño factorial para el proceso de biosorción de azul de metileno por <i>S. cerevisiae</i> por lotes.	53
TABLA XIII: Análisis de varianza en el diseño factorial $2^3$ del proceso de biosorción por lotes.	55
TABLA XIV: Resultados de la cinética de biosorción.	59
TABLA XV: Parámetros de los modelos cinéticos	61
TABLA XVI: Resultados de las isothermas de adsorción	62

TABLA XVII: Parámetros de equilibrio de adsorción para los modelos de Langmuir y Freundlich.	64
TABLA XVIII: Capacidad de adsorción de azul de metileno por diferentes biomásas.	65
TABLA XIX: Diseño factorial $2^3$ en columna de 1 cm de diámetro y 10 cm de altura.	66
TABLA XX: Parámetros obtenidos de la cinética de adsorción en columna	68
TABLA XXI: Parámetros obtenidos de la simulación de la biosorción de azul de metileno mediante <i>S. cerevisiae</i> inmovilizada a diferentes flujos.	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Métodos empleados para la degradación o remoción de colorantes en efluentes industriales.	4
Figura 2. Estructura molecular de azul de metileno.	8
Figura 3. Mecanismos de biosorción	12
Figura 4. Esquema de la pared celular de <i>S. cerevisiae</i> y <i>C. albicans</i> .	21
Figura 5. Zona de transferencia de masa (ZTM) en una columna de adsorción.	32
Figura 6. Típica curva de punto de ruptura de una columna de cama empacada.	32
Figura 7. Representación esquemática de la metodología.	41
Figura 8. Pellets de Biomasa <i>S. cerevisiae</i> inmovilizada en alginato de calcio.	50
Figura 9. Grafica del pH con respecto a los mL de solución titulante.	52
Figura 10. Gráfica de normalidad de Daniells.	54
Figura 11. Cinética de biosorción de azul de metileno mediante biomasa <i>S. cerevisiae</i> en condiciones de pH 8, concentración de colorante 100 mg L <sup>-1</sup> y tamaño de pellet 2mm.	58
Figura 12. Representación esquemática de la capacidad de biosorción con respecto al tiempo a pH 8, tamaño de esfera de 2 mm y rango 100 mg L <sup>-1</sup> de azul de metileno.	58
Figura 13. Gráfica del modelo de Pseudo-Primer Orden.	60
Figura 14. Gráfica del modelo de Pseudo Segundo-Orden.	61
Figura 15. Ajuste de los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno, a rangos de concentraciones de 50 a 2000 mg L <sup>-1</sup> , por <i>S. cerevisiae</i> inmovilizada en alginato de calcio.	64

Figura 16. Columna de adsorción en operación empacada con biomasa <i>S. cerevisiae</i> inmovilizada en alginato de calcio y fluyendo azul de metileno a 500 mg L <sup>-1</sup> a pH 8 y un flujo de 0.5 mL min <sup>-1</sup> .	67
Figura 17. Gráfica de la cinética de los datos experimentales del diseño factorial 2 <sup>3</sup> para la biosorción de azul de metileno por biomasa <i>S. cerevisiae</i> inmovilizada en alginato de calcio, en una columna empacada de 1 cm de diámetro y 10 cm de altura a un flujo continuo. La línea continua representa un modelo empírico (Ecuación 15).	69
Figura 18. Columna de adsorción escala banco en operación con flujo ascendente.	71
Figura 19. Resultados de la simulación (línea continua) y de los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno mediante <i>S. cerevisiae</i> en columna a escala banco con flujo de 15 mL min <sup>-1</sup> tomando solamente 3 salidas a lo largo de la altura de la cama (15, 25 y 43 cm).	73
Figura 20. Resultados de la simulación (línea continua) y de los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno mediante <i>S. cerevisiae</i> en columna a escala banco con flujo de 30 mL min <sup>-1</sup>	74
Figura 21. Resultados de la simulación (línea continua) y de los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno mediante <i>S. cerevisiae</i> en columna a escala banco con flujo de 60 mL min <sup>-1</sup> .	75
Figura 22. Valores del coeficiente de transferencia de masa obtenidos de la simulación de la biosorción de azul de metileno mediante <i>S. cerevisiae</i> inmovilizada a diferentes flujos	77

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>A</b>	Constante de equilibrio de enlace
<b>a</b>	Área interfacial por unidad de volumen de relleno de la torre ( $m^2/m^3$ )
<b>AM</b>	Azul de metileno
<b>ANOVA</b>	Análisis de Varianza
<b>B</b>	Constante relacionada con el calor de adsorción
<b>b</b>	Afinidad que presenta la biomasa por el contaminante ( $L\ mg^{-1}$ )
<b>C</b>	Concentración a la salida del efluente ( $mg\ L^{-1}$ )
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración inicial del sustrato ( $mg\ L^{-1}$ )
<b>c</b>	Concentración molar total del líquido ( $kmol/m^3$ )
<b>C<sub>AS</sub></b>	Moles de A absorbidos por unidad de volumen de fase sólida ( $kmol/m^3$ )
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentración en el equilibrio ( $mg\ L^{-1}$ )
<b>C<sub>f</sub></b>	Concentración final de la disolución de colorante ( $mg\ L^{-1}$ )
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentración inicial de la disolución de colorante ( $mg\ L^{-1}$ )
<b>C<sub>máx</sub></b>	Concentración máxima
<b>C/C<sub>0</sub></b>	Relación de concentraciones del influente y efluente.
<b>D<sub>AB</sub></b>	Difusión de un compuesto A a un compuesto B
<b>d<sub>p</sub></b>	Diámetro de partícula
<b>F</b>	Estadístico F
<b>g/L</b>	Gramos por litro
<b>h</b>	Constante de Planck
<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico
<b>k</b>	Constante de velocidad de reacción ( $L\ mg^{-1}\ s^{-1})^{1/n}$ )
<b>K<sub>1</sub></b>	Constante de velocidad de pseudo primer orden ( $min^{-1}$ )
<b>K<sub>2</sub></b>	Constante de velocidad de pseudo segundo orden [ $g/(g/mg.min)$ ]
<b>K<sub>ads</sub></b>	Constante aparente de equilibrio de adsorción
<b>K<sub>f</sub></b>	Constante de Freundlich ( $mg\ g^{-1})(L\ g^{-1})^n)^{-1}$ )
<b>K<sub>TH</sub></b>	Constante del modelo de Thomas ( $L\ g^{-1}\ h^{-1}$ )
<b>k<sub>x</sub></b>	Coefficiente de transferencia de materia en la fase fluida ( $kgmol\ A/m^2\ s$ )
<b>M</b>	Masa del biosorbente (g)
<b>m</b>	Constante de Henry ( $MolA/(MolB)(KgmolA/m^3SOL)$ )
<b>Meq/g</b>	Miliequivalente por gramo
<b>mL</b>	Mililitros
<b>μ</b>	Viscosidad ( $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ )

<b>N</b>	Orden de ecuación
<b>n</b>	Parámetro de Freundlich
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>p</b>	Valor estadístico
<b>pH</b>	Logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>q<sub>e</sub></b>	Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>exp</sub></b>	Capacidad de adsorción experimental (mg g <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>m</sub></b>	Capacidad máxima de adsorción (mg g <sup>-1</sup> )
<b>Q<sub>0</sub></b>	Concentración máxima del colorante en la fase sólida (mg g <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>s</sub></b>	Capacidad de adsorción simulada (mg g <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>t</sub></b>	Capacidad de adsorción en un tiempo determinado mg g <sup>-1</sup>
<b>R</b>	Constante universal de los gases
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de correlación
<b>Re<sub>p</sub></b>	Reynolds de partícula.
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>S</b>	Área de la sección transversal de la columna (vacía) (m <sup>2</sup> ).
<b>T</b>	Temperatura absoluta en °K
<b>t</b>	Tiempo (min)
<b>t<sub>eq</sub></b>	Tiempo de equilibrio (min)
<b>u<sub>0</sub></b>	Velocidad superficial.
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-Visible
<b>V</b>	Volumen de la disolución de colorante (L)
<b>V<sub>eff</sub></b>	Volumen de rendimiento (L)
<b>Vis</b>	Visible
<b>W</b>	Cantidad de biomasa (g)
<b>W<sub>B</sub></b>	Flujo molar del solvente B (agua) (kmol s <sup>-1</sup> ).
<b>X<sub>A</sub></b>	Fracción molar global de A en la fase fluida.
<b>X<sub>A0</sub></b>	Fracción molar interfacial de A en la fase fluida suponiendo que esta en equilibrio con CAS
<b>z</b>	altura de la columna (m)
<b>ρ</b>	Densidad (kg m <sup>-3</sup> ).
<b>ε</b>	Fracción de volumen de la columna ocupado por el líquido
<b>λ</b>	Longitud de onda

## Capítulo 1

### INTRODUCCIÓN

Actualmente, el resultado del desarrollo industrial y el progreso tecnológico a originado diversas formas de contaminación, las cuales alteran el equilibrio en la naturaleza. La vía más común para desechar contaminantes es por medio del agua, siendo ésta una fuente fundamental para la vida. Las aguas que contienen contaminantes son conocidas como aguas residuales, sin embargo, estas pueden alterar el orden del medio en donde son evacuadas si no son tratadas adecuadamente.

Las aguas residuales recogidas en comunidades y municipios deben ser conducidas, en última instancia, a cuerpos de agua receptores o al mismo terreno. La compleja pregunta acerca de que contaminantes contenidos en el agua residual – y a qué nivel – deben ser eliminados de cara a la protección del entorno, requiere una respuesta específica en cada caso concreto. (Metcalf & Eddy, 1996).

Los contaminantes que se encuentran en las aguas residuales pueden ser microorganismos (agentes patógenos provenientes de desechos orgánicos), los cuales requieren oxígeno, sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, sedimentos o material no soluble que se encuentra disperso, sustancias radiactivas, entre otras. Los procesos para eliminar estos compuestos, no siempre son factibles económicamente. El 22 de marzo de 2008, día mundial del agua, se llevó a cabo una asamblea general por las Naciones Unidas la cual

es llamada “El Agua, fuente de Vida” donde el saneamiento de las aguas fue uno de los temas a tratar. Así, el tema del Agua, en un tiempo no muy lejano, será uno de los principales temas de estudio en el mundo, y la importancia de implementar nuevas tecnologías para la eliminación de contaminantes en el agua ya es necesaria, llevando consigo un proceso sustentable económicamente.

Algunas industrias tales como las textiles, papel, colorantes y plásticos, usan colorantes al orden de teñir sus productos y también consumen volúmenes sustanciales de agua. Como resultado, ellos generan una gran cantidad de aguas residuales contaminadas con colorantes. Es visto que la percepción pública de la calidad del agua, está realmente influenciada por el color ya que es el primer contaminante a ser reconocido en las aguas residuales. La presencia de pequeñas cantidades de colorante en el agua (menos de 1 ppm para algunos colorantes) es altamente visible e indeseable (Banat, *et al.*, 1996, Robinson, *et al.*, 2001). Debido a que han incrementado las restricciones del contenido orgánico de los efluentes industriales, es necesario eliminar los colorantes de los efluentes antes de ser descargados.

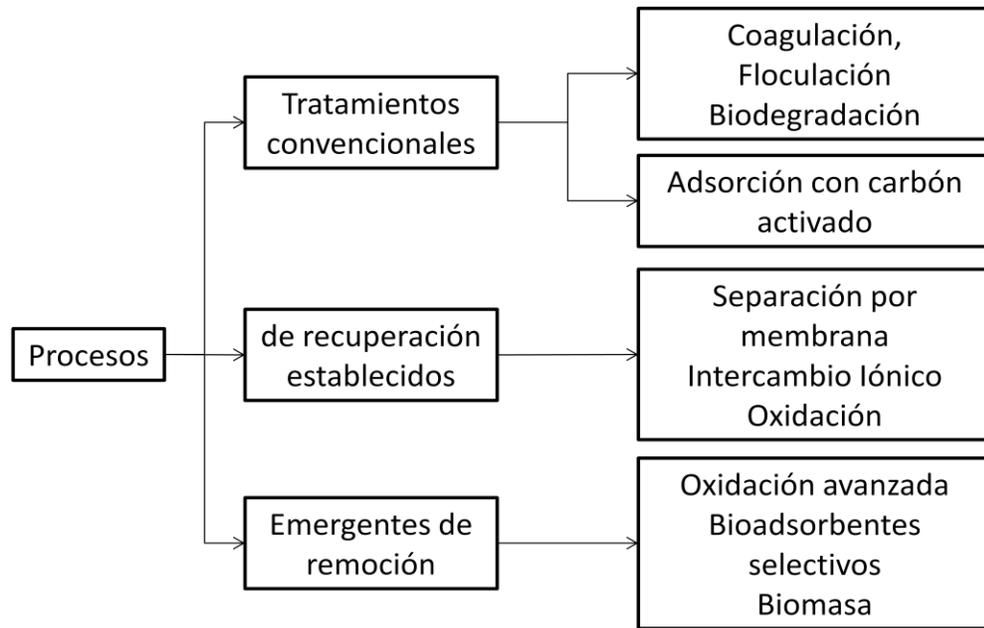
Los colorantes sintéticos son compuestos orgánicos que pueden dar brillo y color firme a otras sustancias. Éstas normalmente contienen una estructura molecular de compuestos aromáticos, tales como benceno, naftaleno, tolueno y xileno, principalmente, los cuales posiblemente provengan de derivados de hidrocarburos. Las estructuras moleculares de complejo aromático de los colorantes los hacen más estables y más difíciles de biodegradar (Fewson,

1988; Seshadri ,*et al.*, 1994). Dentro de las industrias que usan colorantes, las textiles consumen dos terceras partes de ellos. Los colorantes usados por las industrias textiles contienen diferentes estructuras, las cuales son en mayor abundancia los colorantes ácidos, básicos, dispersos, azo, diazo, antraquinonas básicas y colorantes-complejo-metal (Banat, *et al.*, 1996).

En la actualidad no se conoce exactamente el número de colorantes producidos a nivel mundial, pero se tiene un estimado de 10,000 colorantes con una producción mayor a  $7 \times 10^5$  toneladas y un aproximado de 5-10% del colorante permanece en los efluentes (Mohan, *et al.*, 2002).

El azul de metileno (AM) es un colorante ampliamente usado en la industria textil para la tinción de lana de oveja y para fibras de algodón. El azul de metileno es un colorante catiónico y es conocido por su alta adsorción en alimentos sólidos (Khan, *et al.*, 2005).

Variedad de métodos han sido estudiados para el tratamiento de aguas residuales (Banat, *et al.*, 1996), donde las tecnologías se dividen en diferentes categorías: biológicos, químicos y físicos. En la Figura 1 se muestran algunos de los tratamientos que se han implementado para la remoción de colorantes. Debido al alto costo y problemas de disposición, algunos de estos métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales no son aplicados a gran escala para las industrias textiles y para la de papel (Crini, 2006).



**Figura 1.** Métodos empleados para la degradación o remoción de colorantes en efluentes industriales (Crini, 2006).

La adsorción es una de las técnicas más aplicadas para remover ciertas clases de contaminantes, en especial aquellas que no son fácil de biodegradar por los procesos convencionales de tratamiento biológico.

Algunas investigaciones han sido enfocadas a la biosorción de colorantes por medio de biomasa microbiana tales como la de algas (Aksu y Tezer, 2005), hongos filamentosos (O'Mahony ,*et al.*, 2006), bacterias (Khan, *et al.*, 2005 ) y levaduras (Aksu y Domez, 2003). La biomasa de levaduras se presenta como una alternativa para la remoción de colorantes, por su bajo costo y facilidad de producción, además de que se puede obtener como subproducto de procesos industriales (Kapoor y Viraraghavan, 1995). La biomasa microbiana se puede utilizar viva, muerta o inmovilizada, lo que provee de innumerables alternativas de bioadsorbentes económicos y ecológicos, además de facilitar el diseño y operación de un biorreactor para remoción de estos contaminantes.

Por tal motivo en el trabajo de investigación se estudió el proceso de bioadsorción de azul de metileno de soluciones acuosas, utilizando biomasa de *Saccharomyces cerevisiae*, un material de bajo costo, inmovilizado en la matriz polimérica de alginato de calcio en sistema por lotes y en un biorreactor de una columna empacada con el fin de determinar los parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno.

## Capítulo 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1 Colorantes

##### 2.1.1 *Contaminación por colorantes*

Los colorantes utilizados en la industria son causas importantes de contaminación en los ecosistemas acuáticos. Entre los principales efectos de los colorantes que se descargan en el medio acuático sin tratamiento alguno, se encuentran: la interrupción del ciclo de reoxigenación (Malik, *et al.*, 2003), el bloqueo de la penetración de la luz solar y por lo tanto la disminución del proceso de fotosíntesis (Vilar, *et al.*, 2007), alterando la actividad biológica e inhibiendo el desarrollo de los animales y plantas acuáticos (Malik, *et al.*, 2003).

Muchos de los colorantes permanecen sin alteraciones después de ser tratados ya que son estables a la biodegradación y fotodegradación, lo que dificulta su remoción de las aguas residuales (Senthilkumaar, *et al.*, 2006). Además, se ha reportado que son causa de carcinogénesis, mutagénesis, teratogénesis, alergias, dificultades respiratorias y problemas durante el embarazo.

Según la Agencia de protección al medio ambiente EPA (por sus siglas en inglés “Environmental Protection Agency”), los colorantes se han agrupado en 14 categorías o clases: (1) Colorantes ácidos, (2) colorantes directas, (3) azoicas, (4) dispersas, (5) Colorantes sulfuro, (6) de fibra reactante, (7) básicas,

(8) de oxidación, (9) con mordiente (cromo), (10) desarrollados, (11) colorantes de cuba o tina, (12) pigmentos, (13) abrillantadores óptico/fluorescentes, y (14) solventes. De las clases anteriores, las primeras seis están consideradas como sustancias tóxicas (Kulkarni, 1985). Una forma general de caracterizar a los colorantes es por su carga, aniónicas (colorantes ácidos, directos y reactivos), catiónicas (básicos) y no iónicos (dispersos). Donde los colorantes ácidos, básicos y directos son solubles en agua y las dispersas presentan muy baja solubilidad y propiedades de dispersión coloidal (Mishra y Tripathy, 1993).

Más de 700,000 toneladas de colorante y cerca de 10,000 tipos diferentes se producen en el mundo por año. Desafortunadamente, alrededor de 10-15% del total de colorantes producidos, se liberan directamente a los ecosistemas acuáticos a través de los efluentes industriales.

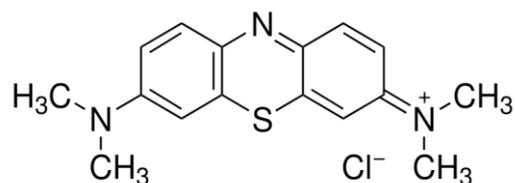
### 2.1.2 **Colorante Azul de Metileno**

El azul de metileno es un colorante ampliamente usado en la industria textil para la tinción de lana de oveja y para fibras de algodón y seda es un colorante catiónico y es conocido por su alta adsorción en alimentos sólidos (Khan, *et al.*, 2005).

El AM tiene una masa molecular de 373.9 g (373 Da), lo que corresponde a clorhidrato de azul de metileno con tres grupos de agua (Haque, *et al.*, 2002). La fórmula química del AM es  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  (cloruro de 3,7-bis[dimetilamina]-fanazationio o también conocido como cloruro de

tetrametilitionina. El carácter catiónico de la molécula de AM es debido a las cargas positivas del nitrógeno (El Qada y Allen, 2006).

En la Figura 2 se muestra la estructura de azul de metileno.



**Figura 2.** Estructura molecular de azul de metileno.

Según la EPA este colorante no es considerado como altamente tóxico, pero si puede tener varios efectos dañinos (Khan, *et al.*, 2005). Causa quemaduras en los ojos y puede ser responsable de enfermedades en los ojos de humanos y animales. Por inhalación puede provocar dificultad para respirar y por ingestión causa sensación de quemadura y puede provocar náusea, vómito, sudoración excesiva. Síntomas de gastritis, confusión mental y metemoglobinemia (Ghosh y Bhattacharyya 2002; Tan, *et al.*, 2008).

Azul de metileno es uno de un grupo de químicos o colorantes conocido como fotosensibilizador (Graham, *et al.*, 1972). A la luz visible en el rango de 585 – 670 nm excita la estructura de fenotiazina a un estado de radical libre o triplete. En solución, AM en estado triplete pasa electrones a oxígeno diatómico, permitiendo la formación de radicales superóxido. El radical superóxido es una

molécula biológicamente dañina (Foote,1976), conocida a oxidar ADN, polisacáridos y lípidos directamente o por generación secundaria de otros radicales (Fridovich, 1976).

## **2.2 Tratamientos para la eliminación de colorantes**

### **2.2.1 *Tratamientos Fisicoquímicos***

Existen diferentes tecnologías (Tabla II) que hacen frente a este tipo de contaminantes, entre las que destacan: precipitación, ozonización, fotoquímicos, ósmosis inversa, intercambio iónico y carbón activado.

Se ha encontrado que la adsorción es un método de remoción de colorantes más favorable que otras técnicas de tratamiento de aguas residuales con colorantes en términos de costo, sencillez de diseño y facilidad de manejo, además de ser independiente de la toxicidad de los contaminantes (Garg,*et al.*, 2004).

En la Tabla II se muestran algunas ventajas e inconvenientes de varios procesos no biológicos aplicados a la decoloración de aguas textiles residuales (Robinson, *et al.*, 2001).

Desafortunadamente, el alto costo de instalación y mantenimiento de dichas tecnologías impide adoptarlas en las pequeñas empresas. (Davis, *et al.*, 2003).

**TABLA I**  
**RESUMEN DE PROCESOS FISICOQUÍMICOS PARA LA**  
**ELIMINACIÓN DE COLORANTES.**

<b>Métodos físico-químicos</b>	<b>Descripción del método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Reactivo Fenton</b>	Reacción de oxidación usando $H_2O_2$ -Fe(II)	Decoloración efectiva de colorantes solubles e insolubles	Generación de lodos
<b>Ozonización</b>	Reacción de oxidación usando ozono gas	Aplicación en el estado gaseoso: no hay alteración de volumen	Vida media corta (20 min)
<b>Fotoquímicos.</b>	Reacción de oxidación utilizando principalmente $H_2O_2$ -UV	No produce lodos	Formación de subproductos
<b>Destrucción Electroquímica</b>	Reacción de oxidación usando electricidad	Desglosa compuestos no son peligrosos	Alto consumo de electricidad
<b>Carbón activado</b>	Eliminación del colorante por adsorción	Buena eliminación de una gran variedad de colorantes	Alto costo
<b>Filtración por membrana</b>	Separación física	Eliminación de todos los tipos de colorantes	Concentra la producción de lodo
<b>Intercambio iónico</b>	Resina de intercambio iónico	Regeneración: no hay pérdida de adsorbente	No es efectiva para todos los colorantes
<b>Coagulación electrocinética</b>	Adición de sulfato ferroso y cloruro férrico	Económicamente viable	Alta producción de lodos

Fuente: Robinson, *et al.*, 2001

### **2.2.2 Tratamientos Biológicos**

Entre los métodos biológicos para la remoción de colorantes se presenta la biodegradación y la biosorción. La tecnología de biodegradación conduce a la mineralización del colorante, y requiere nutrientes y condiciones ambientales

adecuadas para el crecimiento del microorganismo, mientras que la biosorción puede ser aplicada utilizando microorganismos vivos muertos o inmovilizados en diferentes tipos de matrices poliméricas, con la posibilidad de recuperar el colorante y reutilizar la biomasa, sin embargo, una vez que la biomasa haya perdido su eficiencia, se pasa a residuo industrial.

En la Tabla III se presentan las ventajas y desventajas de algunos de los procesos biológicos para la eliminación de colorantes.

La biosorción ofrece una alternativa atractiva para la solución de problemas de contaminación presentes y futuros. Las principales ventajas de esta tecnología para la remoción de contaminantes son su bajo costo y alta eficiencia del proceso.

**TABLA II**  
**ALGUNOS TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE**  
**COLORANTES EN EFLUENTES TEXTILES.**

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>El uso de hongos blancos de raíces</b>	Degradan los colorantes mediante enzimas sin costo extras	Son dependientes de nutrientes y condiciones ambientales
<b>EL uso de Cultivos mixtos</b>	Mediante la mezcla de diferentes bacterias, se pueden decolorar compuestos azo en 15 días	Debido a que se requiere un proceso de fermentación, no se puede tratar grandes volúmenes
<b>El uso de biomasa viva/muerta (biosorción)</b>	Adsorbe compuestos altamente tóxicos en poco tiempo (de minutos en algas a par de horas en bacterias) y se pueden recuperar los compuestos adsorbidos	En concentraciones muy altas de colorante pierde eficiencia
<b>El uso de sistemas de biorremediación anaeróbicos</b>	Bajo costo y producción de biogás (metano y sulfuro de hidrógeno)	Solo se aplica para colorantes azo, y no logra la mineralización de éstos,

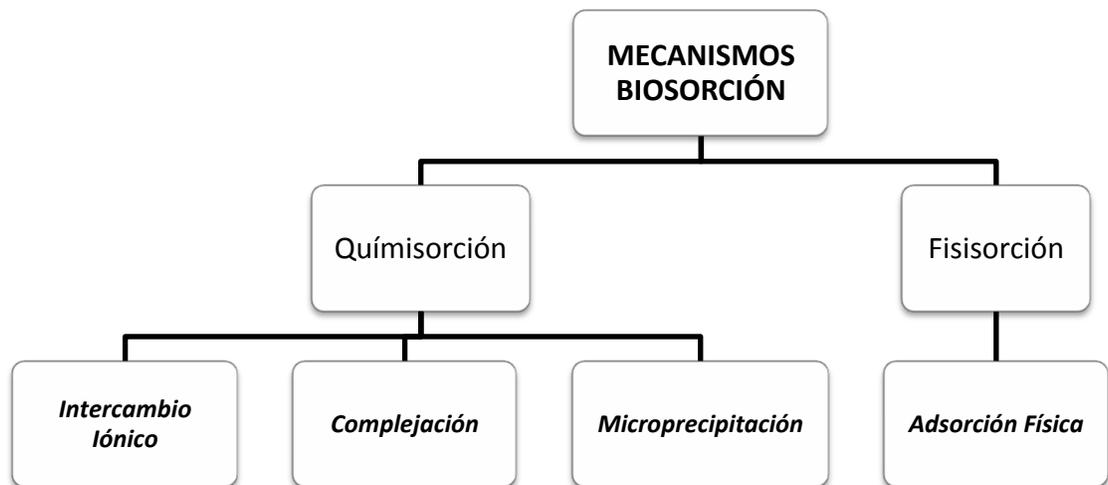
Fuente: Robinson *et al.*, 2001

## 2.3 Biosorción

La biosorción es la transferencia de un agente tóxico de una matriz contaminada a una biomasa. En la biosorción influyen fuerzas de Van der Waals, atracción eléctrica y atracción química entre el soluto y el adsorbente.

Este proceso involucra una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (adsorbato) que es por lo general agua que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (Cañizares, 2000).

Los principales mecanismos que explican la retención o secuestro del sorbato en las diferentes partes del biosorbente se presentan en la Figura 3.



**Figura 3.** Mecanismos de biosorción.

Los mecanismos de biosorción que a continuación se describen, han sido ampliamente estudiados para la remoción de metales, estos estudios son muy útiles para explicar la forma en que el biosorbente remueve el adsorbato.

**Fisisorción:** mediante interacciones débiles de tipo dipolar, o por atrapamiento en tamices moleculares.

**Adsorción física:** La unión entre la superficie del adsorbente y el contaminante se produce por fuerzas de atracción electrostática o de Van der Waals.

**Quimisorción:** incluye el intercambio iónico, coordinación, quelatación; e involucra altas energías de enlace entre el adsorbente y la especie contaminante.

**Intercambio iónico:** Gran parte de los adsorbentes contienen sales de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en sus estructuras; estos cationes pueden ser intercambiados con los contaminantes y quedar unidos al material.

Se considera que el intercambio iónico es el principal mecanismo de adsorción de las algas marinas y de algunos hongos; esto es debido al contenido en sales de los polisacáridos que forman sus estructuras celulares.

**Complejación:** La unión entre el adsorbente y el contaminante se produce a través de formación de complejos en la superficie del material, ésta contiene ligandos unidentados o polidentados (quelación), según si pueden coordinar uno o más electrones con el adsorbato .

**Microprecipitación:** La microprecipitación de los contaminantes tiene lugar cuando la solubilidad de los contaminantes alcanza su límite. Esto puede ocurrir debido a las condiciones locales (superficialmente o en el interior del biosorbente), que se originan gracias a desviaciones locales de determinados parámetros como el pH. Pero la microprecipitación se puede producir también por una interacción entre el contaminante y la superficie celular a través de la formación de un complejo, seguida de su hidrolización en la pared celular (Binupriya, *et al.*, 2010).

El proceso de biosorción tiene lugar esencialmente en la pared celular del microorganismo, la cual es químicamente compleja y característica de cada tipo de organismo, aunque puede diferir entre especies del mismo género. Los microorganismos tienen una gran cantidad de grupos funcionales en la superficie de la pared celular, lo cual les confiere la capacidad de unir contaminantes.

Estos grupos funcionales contribuyen a definir la carga de la superficie del microorganismo y entre ellos se incluyen los grupos funcionales carboxilos, aminos, imidazol, fosfatos, sulfhidrilos, sulfatos, hidroxilos entre otros.

La carga neta de la pared celular del microorganismo es negativa debido a la abundancia de los grupos funcionales carboxilos y fosfatos, sin embargo debido a la presencia de los grupos aminos e imidazol, los cuales tienen carga positiva, las paredes celulares se consideran como polifuncionales en cuanto a capacidad para unir metales (Volesky, 1999).

El mecanismo de remoción depende de la naturaleza química del contaminante, del tipo de biomasa, su preparación y propiedades de superficie así como de la temperatura, fuerza iónica, pH y la presencia de otros contaminantes (Fu y Viraraghavan, 2000).

La capacidad total de remoción es un parámetro insustituible en el análisis de cualquier sistema de adsorción, ya que la misma caracteriza a los adsorbentes y se calcula mediante la siguiente ecuación (Padmesh, *et al.*, 2005):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M} \quad (1)$$

Donde:

$V$  = Volumen de la solución con colorante (L)

$C_o$  = Concentración inicial de colorante en disolución ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$  = Concentración final de colorante en disolución ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$M$  = Cantidad de biomasa (g)

$q_e$  = Capacidad de adsorción en un tiempo determinado (mg de colorante X g de biomasa<sup>-1</sup>).

## 2.4 Biosorbentes microbianos de colorantes

Según Wase J. y Foster C., (1997), un biosorbente competitivo en el plano tecnológico, debe reunir las siguientes características:

- Capacidad para la captura y la liberación del contaminante en forma rápida y eficiente.
- Bajo costo y reciclable.
- Tamaño de partícula, forma y propiedades mecánicas adecuadas para la realización del proceso.
- Selectividad.

Varios tipos de biomasa microbiana han sido estudiados para determinar su potencial de biosorción, incluyendo bacterias, hongos, levaduras, algas marinas y de agua dulce (Pagnanelli, *et al.*, 2000; Robinson, *et al.*, 2001; El Sikaily, 2006). En la tabla IV se presenta la capacidad máxima de remoción de diversos colorantes mediante biomasa de distintos microorganismos.

También se han encontrado estudios con lodos activados donde se encuentran mezclas de biomasa microbiana (Crini, 2006).

Algunos derivados microbianos tales como metabolitos excretados, polisacáridos o componentes de la pared celular han sido usados como biosorbentes (Binupriya, *et al.*, 2010).

## **2.5 Uso de levaduras para remoción de colorantes**

La biomasa de levadura es un bioadsorbente económico, fácilmente disponible y posee características químicas que le permiten la captación de contaminantes, debido a la composición química de su pared celular. En la literatura se mencionan diferentes tipos de levaduras utilizadas para la remoción

de colorantes, entre ellas especies del género *Candida*, *Kluyveromyces* y *Schizosaccharomyces* (Aksu y Dönmez, 2006).

**TABLA III**  
**RESUMEN DE LAS CAPACIDADES DE REMOCIÓN DE COLORANTES**  
**DE DISTINTOS TIPOS DE BIOMASAS MICROBIANAS**

<b>Biomasa</b>	<b>Colorante</b>	<b>q<sub>m</sub> (mg/g)</b>	<b>Referencia</b>
<i>Chlorella vulgaris</i>	Rojo reactivo 5	555.6	Aksu y Tezer 2005
<i>Pithophora</i> sp.	Verde de Malaquita	117.6	Kumar, <i>et al.</i> , 2005
<i>Platanus vulgaris</i>	Verde de Malaquita	91.74	Hamdaoui, <i>et al.</i> , 2007
<i>Posidonia oceánica</i>	Azul de metileno	5.56	Ncibi, <i>et al.</i> , 2007
<i>Pithophora</i> sp	Verde de Malaquita	117.6	Kumar, <i>et al.</i> , 2005
<i>Spirodela polyrrhiza</i>	Azul básico 9	144.93	Waranusantigul, <i>et al.</i> , 2003
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Negro Reactivo 5	419	Vijayaraghavan y Yun, 2007b
	Rojo Reactivo 4	104.6	Won, <i>et al.</i> , 2005
	Azul Reactivo4	173.1	Han y Yun, 2007
	Naranja reactivo 16	186.6	Won, <i>et al.</i> , 2005
<i>Bacillus subtilis</i>	Azul reactivo 4	36.28	Binupriya, <i>et al.</i> , 2010
	Azul reactivo 4	42.96	Binupriya, <i>et al.</i> , 2010
<i>Paenibacillus macerans</i>	Azul Ácido 25	94.98	Colak, <i>et al.</i> , 2010
	Azul Ácido 062	95.09	
<i>Aspergillus niger</i>	Azul ácido 29	13.82	Fu y Viraraghavan, 2001
<i>Aspergillus niger</i>	Azul ácido 29	6.63	Fu y Viraraghavan, 2002
<i>Aspergillus foetidus</i>	Negro 5	106	Patel y Suresh, 2008
<i>Trametes versicolor</i>	Rojo Congo	52.32	Binupriya, <i>et al.</i> , 2008
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Rojo gemación H-E7B	1007.8	Aksu, <i>et al.</i> , 2005
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Naranja reactivo 16	190	O'Mahony, <i>et al.</i> (2002)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Azul de Antrazona	70	Farah, <i>et al.</i> , 2007
<i>Saccharomyces</i> sp.	Azul de remazol	173.1	Aksu y Dönmez, 2003
<i>Candida utilis</i>	Azul Remazol	113	Aksu, Z. y Dönmez, 2003
<i>Candida rugosa</i>	Reactivo Negro 5	31	Polman y Breckenridge, 1996
	Reactivo Azul 19	8	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Azul de anilina	220	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Rojo congo	93.1	Safarikova, <i>et al.</i> (2004)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Safranina O	46.6	

En la Tabla V se muestran los resultados obtenidos de capacidades de remoción de colorantes utilizando biomasa de levadura.

**TABLA IV**  
**CAPACIDADES DE ADSORCIÓN DE DIFERENTES BIOMASAS**  
**DE LEVADURA EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES**

<b>Material bioadsorbente</b>	<b>Colorante</b>	<b><math>q_{\max}</math>(mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referencia</b>
<i>Candida rugosa</i>	Reactivo Negro 5	31	Polman y Breckenridge, 1996
	Reactivo Azul 19	8	
<i>Cryptococcus heveanensis</i>	Reactivo Negro 5	76	Polman y Breckenridge, 1996
	Reactivo Azul 19	23	
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Remazol Turquesa	98	Bustard, <i>et al.</i> , 1998
	Remazol Rojo	68	
<i>Kluyveromyces waltii</i>	Reactivo Negro 5	72	Polman y Breckenridge, 1996
	Reactivo Azul 19	14	
<i>Pichia carsonii</i>	Reactivo Negro 5	32	Polman y Breckenridge, 1996
	Reactivo Azul 19	5	
<i>Candida utilis</i>	Azul Remazol	113	Aksu y Dönmez, 2003
Levadura de panadería	Azul de Metileno	51.5	Yu, <i>et al.</i> , 2009
Levadura de panadería modificada en poliacrilamida	Azul de Metileno	869.6	Yu, <i>et al.</i> , 2010
Levadura de panadería modificada en Ácido poliámico	Azul de Metileno	680.3	Yu <i>et al.</i> , 2009

## 2.6 Características de *Saccharomyces cerevisiae*.

*Saccharomyces cerevisiae* es un hongo unicelular, un tipo de levadura utilizado industrialmente para la fabricación de pan, cerveza y vino. El ciclo de vida de las levaduras alterna dos formas, una haploide y otra diploide. Ambas formas se reproducen de forma asexual por gemación. En condiciones muy determinadas la forma diploide es capaz de reproducirse sexualmente. En estos casos se produce la meiosis en la célula formándose un asca que contiene

cuatro ascosporas haploides. La pared celular de los hongos es una estructura con gran plasticidad, que da la forma a la célula, controla la permeabilidad celular y protege a la célula de los cambios osmóticos. Además de estas importantes funciones, constituye el lugar de interacción con el medio externo, localizándose en ella las adhesinas y un gran número de receptores que tras su activación, desencadenarán una compleja cascada de señales en el interior de la célula (Chaffin, 1998).

Esta levadura puede producirse a mucho menos costos que otros materiales adsorbentes, y su rápido crecimiento permite la pronta disponibilidad de la biomasa. También puede ser obtenido como un subproducto en la industria de la fermentación (Pelzcar, *et al.*, 1982).

#### **2.6.1 *La pared celular.***

Comprende la parte más importante en la biosorción. La pared fúngica está compuesta básicamente de polisacáridos y proteínas. Entre los polisacáridos destacan la quitina, el glucano y el manano o el galactomanano. Las proteínas generalmente están asociadas a polisacáridos formando glicoproteínas. Todos estos compuestos están asociados entre sí dando lugar a la estructura rígida que es la pared celular (Bowman, 2006).

#### **2.6.2 *Principales compuestos de la pared celular.***

Está visto que la capacidad de la levadura para retener colorantes es debido a la interacción entre los grupos químicos sobre la superficie de la levadura y los colorantes. La composición química de la levadura es por lo tanto

crucial en el mecanismo de remoción de colorantes. La pared celular de la levadura contiene polisacáridos y proteínas, incluyendo grupos funcionales tal como carboxilos, sulfatos, carbonilos, amino y grupos amino (Pontón, 2008).

### 2.6.3 **Manoproteínas**

Las proteínas representan el 30-50% del peso seco de la pared fúngica en los hongos levaduriformes y el 20-30% del peso seco de la pared de los hongos filamentosos. La mayoría de las proteínas están asociadas a glúcidos por enlaces O ó N, formando manoproteínas. Las proteínas de la pared tienen diversas funciones, participando en el mantenimiento de la forma celular, interviniendo en los procesos de adhesión, protegiendo a la célula de sustancias extrañas, participando en la absorción de moléculas (Bowman y Free, 2006).

### 2.6.4 **Quitina.**

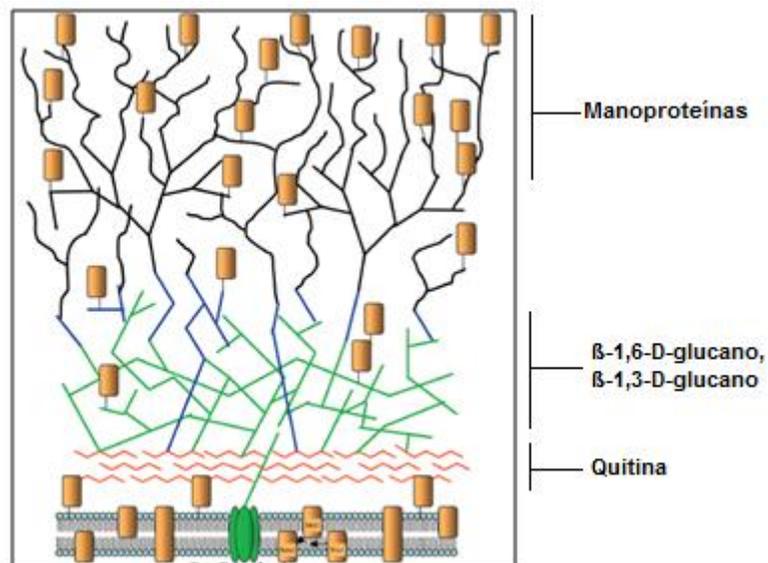
La quitina se sintetiza a partir de N-acetil glucosamina por la enzima quitin sintasa, que deposita los polímeros de quitina en el espacio extracelular próximo a la membrana citoplásmica. El contenido en quitina de la pared fúngica varía según la fase morfológica del hongo. Representa el 1-2% del peso seco de la pared celular de las levaduras (Chattaway, *et al.*, 1968).

### 2.6.5 **Glucano.**

El glucano es el polisacárido estructural más importante de la pared y representa el 50-60% del peso seco de esta estructura. La mayoría de los

polímeros de glucano están compuestos de unidades de glucosa con uniones  $\beta$ -1,3 (65-90%), aunque también hay glucanos con enlaces  $\beta$ -1,6  $\beta$ -1,4,  $\alpha$ -1,3 y  $\alpha$ -1,4. El  $\beta$ -1,3-D-glucano es el componente estructural más importante de la pared, al que se unen covalentemente otros componentes de esta estructura (Douglas, *et al.* 1994).

En la Figura 4 se muestra la representación esquemática de la estructura de la pared celular de *S. cerevisiae*.



**Figura 4.** Esquema de la pared celular de *S. cerevisiae* y *C. albicans*.

## 2.7 Factores que afectan la biosorción

La remoción de colorantes mediante la bioadsorción es afectada por diferentes factores, tales como pH, temperatura y concentración de biomasa, el estado de la biomasa entre otros.

**TABLA V**  
**TAXONOMÍA DE *Saccharomyces cerevisiae***

Reino	<i>Fungi</i>
División	<i>Ascomycota</i>
Clase	<i>Hemiascomycetes</i>
Orden	<i>Saccharomycetales</i>
Familia	<i>Saccharomycetaceae</i>
Género	<i>Saccharomyces</i>
Especie	<i>cerevisiae</i>

En la tabla VII se muestran los resultados de algunos estudios de remoción de Azul de Metileno, utilizando diferentes tipos de biosorbentes y condiciones experimentales.

**TABLA VI**  
**BIOSORCIÓN DE AM CON DIFERENTES BIOSORBENTES EN DIFERENTES CONDICIONES EXPERIMENTALES**

Adsorbente	Condiciones experimentales	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referencia
<i>Caulerpa racemosa</i> var. <i>cylindracea</i>	18 °C, pH 7	5.23	Cengiz y Cavas 2008
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	25 °C, pH 8	339.20	Vijayaraghavan, <i>et al.</i> , 2008
<i>C. Lentillifera</i>	25 °C, pH 7	417.00	Marungrueng y Pavasant 2007
<i>Gelidium</i>	20°C, pH 6	171.00	Vilar , <i>et al.</i> , 2007
<i>Posidonia oceánica</i> (L.) Fibras	30 °C, pH 6	5.56	Ncibi, <i>et al.</i> ,2007
<i>Fomes fomentarius</i>	20 °C	232.70	Maurya, <i>et al.</i> , 2006
<i>Streptomyces rimosus</i>	20 °C	34.30	Nacera y Aicha, 2006
<i>Sargassum muticum</i>	25 °C	279.20	Rubin, <i>et al.</i> , 2005
Cáscara de Cacahuete	50 °C, pH 3.6	161.30	Ozer, <i>et al.</i> , 2007
<i>Ulva latuca</i>	25 °C, pH 10	40.20	El-Sikaily, <i>et al.</i> , 2006

En este trabajo se utilizó biomasa inmovilizada en alginato de calcio y se variaron el pH, concentración de colorante y diámetro de la esfera.

El pH influye sobre los grupos funcionales de la pared que participan en la unión de los contaminantes, además afecta la estructura química del colorante, facilitando o dificultando su remoción (Aksu y Tezer, 2005)

En la tabla VII se observa que los pH's estudiados para remoción de Azul de Metileno varían entre 5 y 8, no obstante, se han realizado otras investigaciones para la remoción de diferentes colorantes, entre las que se pueden citar estudios realizados Polman, J. y Breckenridge, C. en 1996, quienes manejan pH de 2 para la remoción del colorante azul reactivo 19, utilizando biomasa de levadura *Saccharomyces cerevisiae*. Asimismo, Aksu, Z. y Dönmez, G., en el 2003 reportaron que a pH 2.0 se favorece la remoción del colorante azul de remazol utilizando *Saccharomyces cerevisiae* y *Saccharomyces pombe*. Posteriormente Aksu, Z., en el 2005 quien reporta altas capacidades de remoción de los colorantes Rojo Gemación H-E7B (GR), Azul Turquesa Gemasol G (GTB) y Negro Gemactivo HFGR (GB) a pH 2 utilizando biomasa de *Rhizopus arrhizus*. Farah J.Y. et al., (2007) utilizando biomasa de *Saccharomyces cerevisiae*, reportan un pH de 7 para la remoción de Azul de Astrazona. Por otro lado Patel, R. y Suresh, S. en el 2008, trabajaron con biomasa de *Aspergillus foetidus* para remoción del colorante negro 5 con una alta eficiencia a pH de 2-3. En este mismo año Binupriya A.R. et al., estudiaron la remoción del colorante Rojo Congo mediante pellets de

micelio modificado y nativo de *Trametes versicolor* y determinaron el pH de 4 como óptimo para la remoción.

### **2.7.1 Inmovilización de la biomasa**

La biomasa puede ser utilizada viva o muerta, en estado libre o inmovilizada. El uso de biomasa libre presenta desventajas tales como el tamaño de partícula, baja resistencia mecánica, dificultad para separarla del efluente una vez que se haya realizado la remoción del contaminante y baja capacidad de regeneración (Vijayaraghava *et al.*, 2008). Sin embargo, algunas de estas desventajas pueden superarse inmovilizando la biomasa, lo que además facilita la operación de sistemas de columnas empacadas con flujo continuo (Vijayaraghava *et al.*, 2007).

La inmovilización de la biomasa se puede llevar a cabo básicamente por dos métodos: atrapamiento y entrecruzamiento siendo la técnica de atrapamiento la más ampliamente aplicada. Se han utilizado diferentes soportes para la inmovilización, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, entre los que se pueden mencionar, alginato de sodio y polisulfonas (Vijayaraghava *et al.*, 2007), carboximetil-celulosa (Wang *et al.*, 2008), alcohol polivinílico (Chen *et al.*, 2003), Matrices de sílica (Meunier, *et al.*, 2010), polisilicatos (Cano-Rodríguez, *et al.*, 2002) entre otros.

En la Tabla VIII se presenta un resumen de diferentes tipos de biomasa inmovilizadas en distintos soportes para la remoción de colorantes.

**TABLA VII**  
**REMOCIÓN DE COLORANTES CON BIOMASA**  
**INMOVILIZADA EN DIFERENTES SOPORTES**

<b>Soporte de inmovilización</b>	<b>Miicroorganismo</b>	<b>Colorante</b>	<b>Referencia</b>
Esponja de Nylon	<i>Pycnoporus cinnabarinus</i>	Azul Remazol Brillante	Schliephake y Lonergan, 1996
Esferas de hydrogel de Polivinilalcohol	<i>Trametes versicolor</i>	Poly R-478	Leidig <i>et al.</i> , 1999
Poliuretano	<i>P. chrysosporium</i>	Poly R-478	Rodríguez, <i>et al.</i> , 2000
Esponja de Nylon	<i>P. chrysosporium</i>		
Poliuretano	<i>P. chrysosporium</i>	Poly R-478	Mielgo, <i>et al.</i> , 2002
Esferas de alginato	<i>T. hirsuta</i>	Rojo de Fenol Índigo Carmín,	Domínguez, <i>et al.</i> , 2005
Esponja de acero	<i>T. hirsuta</i>	Índigo Carmín Lanaset Marino Negro Directo38 Café Directo 2	Rodríguez Couto, <i>et al.</i> , 2004
ZrOCl <sub>2</sub> -activado Piedra pómez	<i>P. chrysosporium</i>	Rojo Directo 23 Azul Directo 15 Naranja Directo 26 Verde Directo 6 Rojo Congo Violeta de Metilo, Rojo Congo Rojo Ácido	Pazarlioglu, <i>et al.</i> , (2005)
Esferas de alginato	<i>P. chrysosporium</i>	Naranja Ácido 114 Azul de Metileno Verde Ácido	Radha, <i>et al.</i> , 2005
Esferas de alginato	<i>T. versicolor</i>	Amaranto	Ramsay, <i>et al.</i> , 2005
Esferas de alginato	<i>F. trogii</i>	Negro Ácido 52	Park, <i>et al.</i> , 2006
Kissiris (un mineral)	<i>P. chrysosporium</i>	Azul de Metileno	Karimi, <i>et al.</i> , 2006
Poliuretano	<i>I. lactus</i>	Naranja Reactivo 16	Tavèar, <i>et al.</i> , 2006
Esferas de carboximetil-celulosa	<i>Aspergillus fumigatus</i>	Azul Reactivo 19	Wang y Hu, 2008

La cantidad de biomasa en la matriz de inmovilización así como el diámetro de las esferas puede influir en la remoción. Vijayaraghavan, K., en el 2009 estudió el efecto de la concentración de biomasa en esferas de alginato y polisulfona, en ambos casos se observó un incremento en la eficiencia de la remoción al aumentar la dosis de biomasa, no obstante la capacidad de remoción, decreció.

### **2.7.2 Modelado de la biosorción**

El modelado del proceso de biosorción es primordial para su mejor comprensión y útil para predecir el desempeño del proceso para diferentes condiciones. Uno de los procesos más importantes para describir los procesos de adsorción es el modelo de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich. Estos modelos utilizan parámetros que reflejan, evalúan la naturaleza del biosorbente y son de gran utilidad para poder comparar el rendimiento del proceso de bioadsorción

### **2.7.3 Equilibrio de Biosorción.**

Los datos del equilibrio de la biosorción pueden ser modelados usando los modelos de adsorción tales como los modelos de Langmuir (Ec. 2) y Freundlich (Ec. 3).

$$q_e = \frac{q_{\max} bC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

$$q = K_f C_f^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Donde  $q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b$  es la constante de equilibrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración en equilibrio (ppm), el parámetro  $K_f$  es la constante de Freundlich ( $\text{L g}^{-1}$ )<sup>1/n</sup>. La principal razón por la que se ha extendido el uso de estas isothermas es que incorporan constantes que son interpretables fácilmente.

El modelo de Langmuir sirve para estimar el valor de adsorción máximo del colorante por el adsorbente, lo cual no sería posible ser alcanzado en los experimentos. La constante  $b$  representa la afinidad entre el adsorbente y el colorante. Por otra mano, el modelo de Freundlich es una ecuación empírica empleada para describir sistemas heterogéneos (Padmesh, *et al.*, 2005).

El modelo matemático de Langmuir se utiliza en su forma lineal para el tratamiento de los datos experimentales:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

La ecuación de Freundlich se utiliza en su forma lineal para el análisis de los datos experimentales:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (5)$$

#### 2.7.4 **Cinética de biosorción.**

El principal interés de la cinética de bioadsorción es la manipulación de los datos experimentales que representen el mejor modelo cinético. Existen modelos cinéticos disponibles para entender el comportamiento del adsorbente y examinar el mecanismo de control del proceso de la adsorción. El diseño, estudio, análisis, operación y control cinético del proceso de bioadsorción es de amplio uso para la determinación del modelo cinético a fin de explicar el mecanismo de eliminación de contaminantes en el medio ambiente (Ho *et al.*, 2000). La cinética de adsorción en tratamiento de aguas es importante para evaluar el transcurso y mecanismo del proceso de bioadsorción (Ho y McKay, 1999). Los bioensayos cinéticos describen el tiempo necesario en el que el sistema llega al equilibrio (Lagergren, 1898).

Los modelos cinéticos de primer y segundo orden son aplicados para distintos sistemas de biosorción. Cuando estos modelos intentan describir el proceso de biosorción basado en la capacidad adsorbente, son llamados modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Ho y McKay, 1999)

Lagergren propuso un método de análisis de adsorción de pseudo primer orden obteniendo la ecuación cinética en la forma.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

donde:

$q_e$  = Cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio (mg g<sup>-1</sup>)

$q_t$  = Cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio a cualquier tiempo (mg g<sup>-1</sup>)

$k_1$  = Constante de velocidad de pseudo primer orden (min<sup>-1</sup>)

La forma integral de la ecuación anterior con  $q_t = 0$  y  $t = 0$  conduce a:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (7)$$

El modelo cinético de pseudo segundo orden fue propuesto por Blanchard. La ecuación de pseudo segundo orden basado en el equilibrio de adsorción es expresada en su forma cinética con la siguiente ecuación.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Y su forma integral es la siguiente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (9)$$

donde:

$q_t$  = cantidad de colorante adsorbida en cualquier tiempo (mg g<sup>-1</sup>)

$q_e$  = cantidad de colorante adsorbida en el equilibrio (mg g<sup>-1</sup>)

$k_2$  = Constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden  
[g (mg min)<sup>-1</sup>]

$t$  = Tiempo (min)

## 2.8 Proceso de biosorción en Columna Empacada

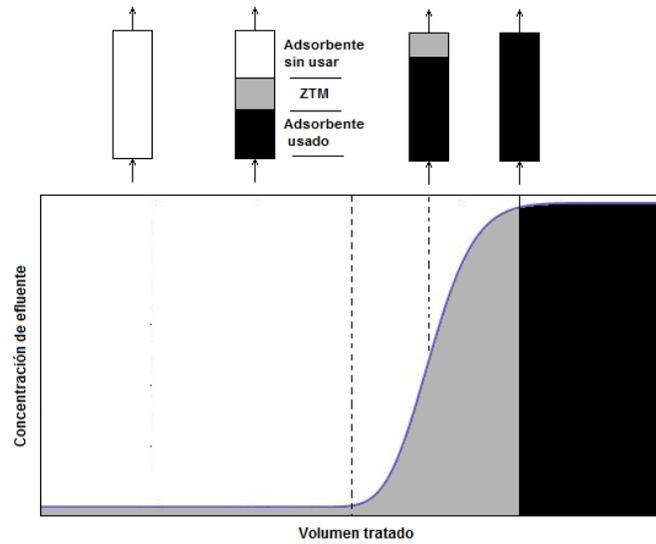
Los procesos de remoción de contaminantes por adsorción a gran escala, en la práctica, las columnas de cama empacada para flujos continuos son a menudo preferidas, debido a que no ocupan demasiado espacio, concentran el contaminante y puede ser recuperado por desorción. En tales sistemas los perfiles de concentración en las fases líquido y adsorbente o sólido varían en ambos, tiempo y espacio. Como resultado, el diseño y optimización de columnas de cama empacada son difíciles de llevar a cabo sin un acercamiento de modelado cuantitativo. Desde una perspectiva del modelado del proceso, el comportamiento dinámico de una columna de cama empacada esta descrita en términos de perfil de tiempo – concentración del efluente, como es, la curva de ruptura (Hamdaoui, 2006).

El proceso de biosorción en columna de flujo continuo es el siguiente paso para el estudio de un adsorbente para un posible uso a mayor escala. Investigadores han trabajado con diferentes biomasas como adsorbentes de bajo costo y han propuesto modelos matemáticos que describan el funcionamiento del fenómeno de biosorción en columna empacada (Almaguer-Cantú *et al.*, 2008, Naja y Volesky, 2006). También se han utilizados modelos más sencillos que también han resultado describir bien el comportamiento de la biosorción, como lo son el modelo de Thomas y Yoon-nelson, que han sido utilizados por varios investigadores (Padmesh, *et al.*, 2005; Aksu, *et al.*, 2007).

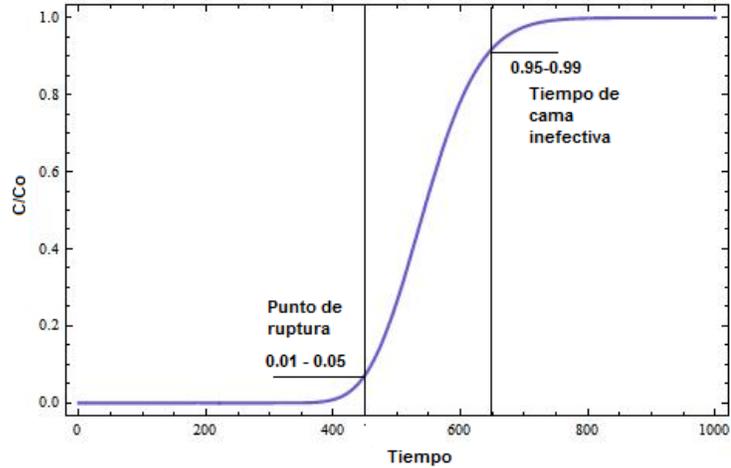
### 2.8.1 ***Columna empacada en pequeña escala.***

Las columnas empacadas han sido estudiadas por separado, en serie o en paralelo. Existen dos maneras de manejar una columna con respecto a la entrada del fluido, ascendente y descendente. Las pruebas de columna en pequeña escala pueden ser manejadas para simular el potencial del funcionamiento del adsorbente y los resultados obtenidos extrapolados en el diseño de reactores a gran escala (Metcalf & Eddy, 1996).

En pruebas de columna en pequeña escala, el colorante pasa a través de la cama de la columna, entonces ocurre una rápida adsorción. Bajo continuos flujos del influente, la zona de equilibrio de adsorción se mueve hasta arriba de la cama. Como la zona de equilibrio se acerca al final de la columna, la concentración del colorante incrementa, y finalmente la concentración inicial es igual a la concentración de salida. Es de aquí el concepto del punto de quiebre, con las siglas en inglés “breakthrough”, que puede ser definido como la cantidad de colorante en el influente que pasa por la cama antes de que una concentración máxima de colorante en el efluente sea alcanzada (Figura 5) (Eckenfelder, 2000; Zhou *et al.*, 2004). Los valores del punto de quiebre y de saturación de la columna son a menudo usados y reportados para evaluar los sistemas de adsorción en columna. Estos valores son definidos como el fenómeno cuando la relación de concentraciones de salida a entrada ( $C/C_0$ ) están en 5% a 95% respectivamente. Una típica figura del punto de ruptura de la curva en una columna empacada con el punto de quiebre y la saturación es ilustrada en la Figura 6.



**Figura 5.** Zona de transferencia de masa (ZTM) en una columna de adsorción.



**Figura 6.** Típica curva de punto de ruptura de una columna de cama empacada (Christian Brother University 2004).

### **2.8.2 Factores que afectan la transferencia de masa.**

El funcionamiento total de la biosorción en columna 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 gradualmente llega a ser saturada con el colorante y la sección del biosorbente virgen. Al principio de la biosorción, la primera capa de biosorbente es “golpeado” con una alta concentración de colorante. Teóricamente aquí es donde está el mayor flujo de transferencia de masa. Esta zona se puede ver afectada por el tamaño de partícula del biosorbente, la velocidad de flujo, la resistencia a la transferencia de masa, la difusión intraparticular y la dispersión axial (Naja y Volesky, 2006).

### **2.8.3 Modelado de la biosorción en columna**

Se ha reportado la aplicación de diferentes modelos para la biosorción en columna empacada. Algunos de los cuales se presentan a continuación.

Padmesh T.V.N. *et al.*, (2005), montaron una columna con *Azolla filiculoides* inactivada en proceso por carga, para la bioadsorción de rojo ácido 88, verde ácido 3 y naranja ácido 7. Para el proceso por carga (batch) usaron los modelos de Langmuir y Freundlich para las descripciones matemáticas. Encontraron que la capacidad de adsorción fue dependiente del pH para cada tinta. Los estudios de columna consistieron en evaluar los parámetros tal como concentración del colorante entrante (50-100 mg/L), la altura de la cama (15-25 cm), la velocidad de flujo (5-15 mL/min). Encontraron que para esta cepa, la altura óptima para la

cama fue de 25cm, un flujo de 5mL/min y una concentración de colorante inicial de 100 mg/L para Verde ácido 3, utilizando el modelo de Thomas.

Modelo de Thomas:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + \exp\left(\frac{K_{TH}}{F} (Q_0 M - C_0 V_{eff})\right) \quad (10)$$

Donde:

$K_{TH}$  = Constante del modelo de Thomas ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

$Q_0$  = Máxima concentración de soluto en la fase solida ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$V_{eff}$  = Volumen de rendimiento (L).

M = Masa del biosorbente (g).

Vijayaraghavan K., *et al.*, (2008), usaron biomasa de *Corynebacterium glutamicum* obtenida de los efluentes de una industria de fermentación, usando polvo de biomasa de 0.1-0.25 mm. Esta fue protonada con 0.1 M de  $\text{HNO}_3$  y fue inmovilizada en matrices de alginato de calcio y polisulfona, donde para los datos experimentales del sistema por carga (batch), utilizaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Toth.

Encontraron que para biomasa inmovilizada en esferas, la adsorción es un proceso multietapas que envuelve pasos elementales. Donde usaron el modelo de Weber y Morris, para identificación de mecanismos involucrados en

el proceso de adsorción fue probando el dato experimental en un argumento intraparticular.

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (11)$$

Así la constante de difusión intraparticular  $k_i$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) pudo ser obtenida de la grafica de  $qt$  contra  $t^{1/2}$ . Como resultado encontraron que usando esta cepa protonada en un estado inmovilizado tiene un potencial para la remoción del colorante negro reactivo 5.

Fu Y. y Viraraghavan T., (2003), realizaron un estudio en columna de bioadsorción con *Aspergillus niger*, donde cuatro diferentes colorantes fueron usados, Azul 29 ácido, Azul 9 básico, Rojo Congo y Rojo 1 disperso de soluciones acuosas. La biomasa fue inmovilizada como una matriz en polisulfona en forma de granos esféricos. Utilizaron el modelo de Thomas, para determinar el punto de quiebre de la curva de adsorción.

Aksu Z. *et al.*, (2007), llevaron a cabo bioadsorción continua con *Rhizopus arrhizus* en una columna de cama fija de colorantes reactivos, Rojo H-E7B, Azul-G los cuales son monoazo tipo reactivo y Negro HFGR un diazo tipo reactivo, donde encontraron que la cantidad de colorante adsorbido decrece con el incremento de la velocidad del flujo e incremento con el aumento de concentración de colorante para cada colorante. Utilizaron los modelos de Thomas y Yoon-Nelson para los datos experimentales, para predecir los puntos de quiebre de las curvas y para determinar la capacidad de bioadsorción de la columna y usarla para cada colorante por diseño de proceso. Encontraron que

ambos modelos fueron convenientes para describir el comportamiento dinámico de la columna con respecto a la velocidad de flujo y concentración de colorante entrante.

Un reciente estudio en el funcionamiento de columna de cama empacada a escala banco es el de Almaguer-Cantú, *et al.* (2008), realizando bioadsorción de plomo y cadmio con el alga *Chlorella* sp. inmovilizada, donde se determinó el coeficiente de transferencia de masa ( $k_x$ ), ajustando los datos experimentales a las ecuaciones de continuidad.

$$(1 - \varepsilon)Sdz \frac{\partial c_{As}}{\partial t} = (k_x a)(x_A - x_{Ao})Sdz \text{ como ecuación para sólido (12)}$$

$$\varepsilon Sc \frac{\partial x_A}{\partial t} = -W_B \frac{\partial x_A}{\partial z} - S(k_x a)(x_A - x_{Ao}) \text{ Como ecuación para el fluido (13)}$$

Donde:

$\varepsilon$  = Fracción de volumen de la columna ocupado por el líquido

$S$  = Área de la sección transversal de la columna (vacía) ( $m^2$ ).

$C_{AS}$  = Moles de A absorbidos por unidad de volumen de fase sólida ( $kmol/m^3$ )

$x_A$  = fracción molar global de A en la fase fluida.

$x_{Ao}$  = fracción molar interfacial de A en la fase fluida suponiendo que está en equilibrio con  $C_{AS}$

$k_x$  = Coeficiente de transferencia de materia en la fase fluida ( $kgmol A/m^2 s$ )

$c$  = concentración molar total del líquido (kmol/m<sup>3</sup>)

$W_B$  = Flujo molar del solvente B (agua) (kmol s<sup>-1</sup>).

$z$  = altura de la columna (m).

$a$  = área interfacial por unidad de volumen de relleno de la torre (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>).

$m$  = Constante de Henry (MolA/(MolB)(KgmolA/m<sup>3</sup><sub>SOL</sub>)<sup>-1</sup>)

El proceso se llevó a cabo en una columna de 5 cm de diámetro y 50 cm de altura, a escala banco en laboratorio, donde determinaron el coeficiente de transferencia de masa a diferentes flujos (Ec. 12 y Ec. 13). Determinaron la rapidez de adsorción por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C)^N \quad (14)$$

Donde separando variables en la ecuación 14 e integrando para las condiciones frontera;  $C = 0$  a tiempo  $t = 0$  y  $C$  a tiempo  $t$ . El resultado de la ecuación es la siguiente:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{C_0} \left[ (N+1)(kt) + C_0^{1-N} \right]^{1/(1-N)} \quad (15)$$

Los datos experimentales pueden ser ajustados a la ecuación 15 y determinar los parámetros de velocidad de adsorción  $k$  y el número de orden  $N$ .

El grupo de variables que dio la mejor constante cinética en esta parte de a metodología fueron llevadas a condiciones experimentales a escala banco.

Yun J.X. *et al.*, (2005), determinaron el coeficiente de dispersión axial a lo largo de la altura de un sistema de cama expandida con partículas de poro adsorbente por la medición de distribución de tiempos utilizando un trazador de respuesta de pulso. Encontraron una correlación del coeficiente de dispersión axial con la altura de la cama tomando en cuenta los efectos del líquido y propiedades de partícula, comportamiento del flujo, movimiento de partícula y la variación del tamaño de partícula.

Por tal motivo en el trabajo de investigación se estudió el proceso de bioadsorción de azul de metileno de soluciones acuosas, utilizando biomasa de *Saccharomyces cerevisiae*, un material de bajo costo, inmovilizado en la matriz polimérica de alginato de calcio en sistema por lotes y en un biorreactor de una columna empacada con el fin de determinar los parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno.

## **2.9 Hipótesis**

La biosorción de azul de metileno por biomasa *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio, empacada en una columna es factible y puede ser descrita por un modelo con variación axial y estado transitorio.

## **2.10 Objetivo general**

Estudiar la remoción de azul de metileno mediante la biomasa *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio, empacada en una columna y ajustar los datos experimentales a un modelo con variación axial y en estado transitorio del proceso.

## **2.11 Objetivos particulares**

- Caracterizar la biomasa
- Determinar las mejores condiciones para la biosorción
- Determinar la cinética de biosorción del colorante
- Realizar las isotermas de biosorción y determinar la capacidad máxima de remoción.
- Realizar estudios de biosorción de colorante en una columna empacada.
- Ajustar los datos experimentales a un modelo que represente el sistema de columna con su variación axial y en estado transitorio.

## Capítulo 3

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Material equipo y ubicación

Balanza Analítica (Sartoris B 120 S) del Laboratorio de Electroquímica

Medidores de pH Thermo Orion Star Series del Centro de Capacitación de Casa Rocas

Espectrofotómetro Varian 3100 FTIR Laboratorio de Química Industrial

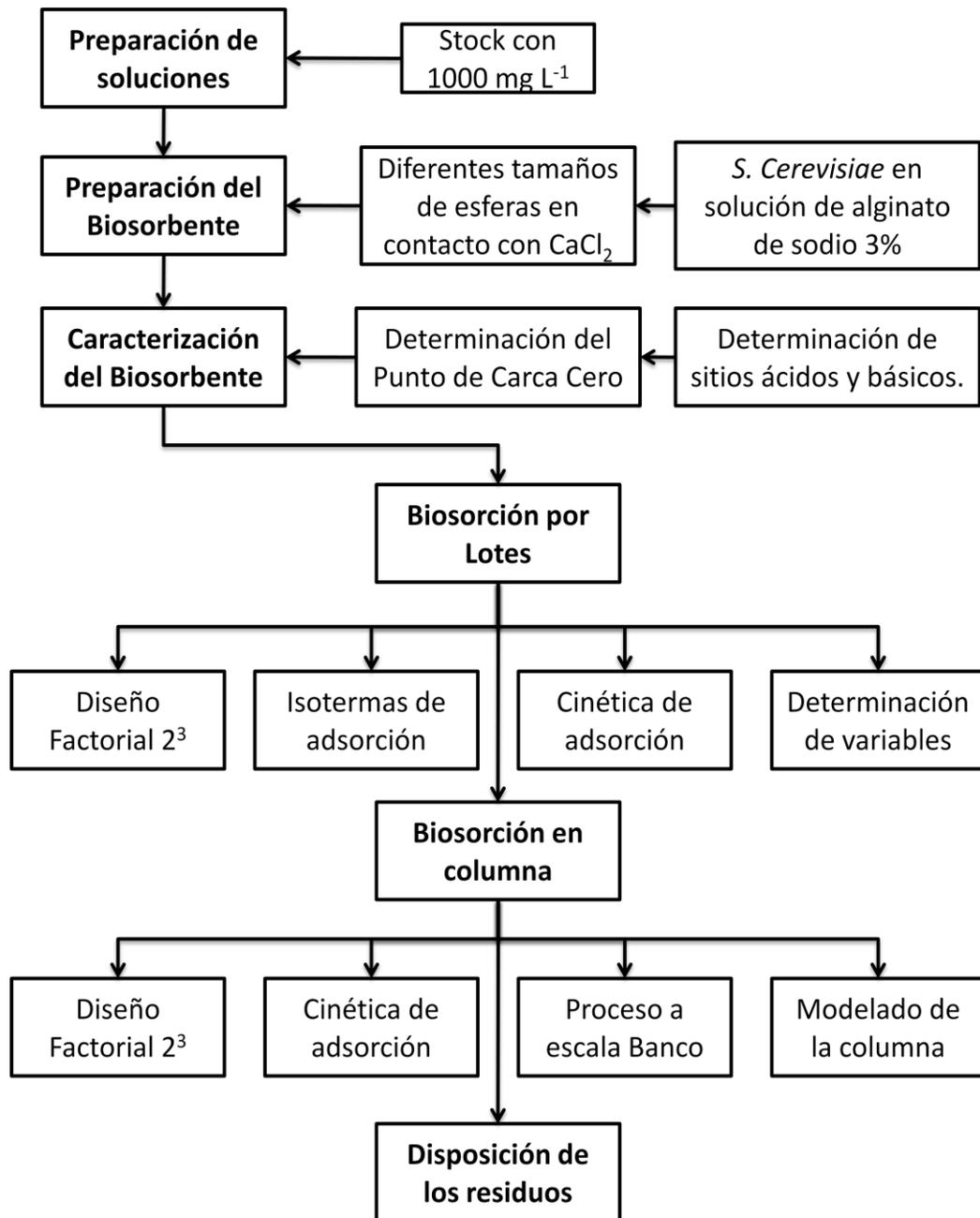
Agitador- Baño de Temperatura Controlada PolyScience del Centro de Capacitación de Casa Rocas

Espectrofotómetro de UV-Vis Varian Cary100 Conc del Laboratorio de Electroquímica

#### 3.2 Preparación de soluciones

Las soluciones de azul de metileno fueron preparadas con Azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3ClS$ ) (Productos Químicos de Monterrey, S.A. de C.V.). Se disolvió un gramo en un litro de agua tridestilada como solución stock de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de azul de metileno. Se disolvieron soluciones de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para realizar la curva de calibración. Se realizaron diluciones de 50, 100, 500 y  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  a partir de soluciones Stock de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Las soluciones se prepararon con agua tridestilada. El ajuste de pH se llevó a cabo con HCl y NaOH 0.1 N. Se utilizó una solución de alginato de sodio ( $C_6H_7O_6Na_n$ ) al 3% v/v y una solución 0.1 M de  $CaCl_2$  para la inmovilización de alginato de calcio.

En la Figura 7 se muestra esquemáticamente la metodología comprendida en este trabajo.



**Figura 7.** Representación esquemática de la metodología

### **3.3 Preparación del biosorbente**

La biomasa utilizada en este estudio fue *Saccharomyces cerevisiae* de panadería, la cual es de color amarillo y en estado seco. La inmovilización se llevó a cabo de la siguiente manera: se suspendieron diferentes cantidades de biomasa (3, 6, 9 y 12 gr de biomasa) en 100 mL de solución de alginato de sodio al 3% v/v, con el fin de lograr diferentes relaciones de biomasa – alginato (1:1, 2:1, 3:1 y 4:1) para seleccionar el mejor tratamiento de preparación. Posteriormente se pasó a una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.1 M, como solución receptora, para que se lograra el estado sólido de alginato de calcio, por lo tanto se formaron los pellets de biomasa inmovilizada en alginato de calcio. Se utilizaron dos puntas de diferentes tamaños en la salida del contenedor conteniendo la solución de alginato de sodio – biomasa para lograr los dos diferentes tamaños de pellet.

### **3.4 Caracterización del biosorbente**

#### **3.4.1 *Determinación del Punto de carga cero.***

El punto de carga cero (PCC) fue determinado para la biomasa *Saccharomyces cerevisiae* en forma libre e inmovilizada la cual corresponde al pH en el que la superficie de la biomasa se encuentra iónicamente neutra; esta se determina utilizando agua desionizada y descarbonatada. El agua se descarbonata hirviendo 100 mL de agua desionizada durante 20 min en un matraz Erlen Meyer, el cual se tapa con algodón. Se toman 10 mL de agua desionizada y descarbonatada, de ahí se añaden 0.5g de biomasa, la

suspensión resultante se agita durante 48 hr. Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH, este valor corresponde al punto de carga cero. Esta técnica ha sido utilizada para determinar el PCC de otras biomásas (Leyva-Ramos, *et al.*, 2005).

#### **3.4.2 *Determinación de sitios ácidos y básicos.***

Se llevó a cabo la determinación de sitios activos siguiendo la metodología de Boehm, para la determinación de ácidos y básicos totales.

Los sitios ácidos y básicos fueron determinados poniendo en contacto 1 gr de biomasa en 50 mL de solución de HCl y NaOH 0.1 N en un matraz de aforación de 50 mL. El matraz fue puesto en baño maría PolyScience a temperatura constante de 25 °C durante cinco días. El matraz fue entonces agitado dos veces por día. Una vez transcurrido los cinco días, se tomaron alícuotas de 10 mL y se tituló con NaOH y HCl 0.1 N (Leyva-Ramos, *et al.* 2005). La titulación fue llevada a cabo por triplicado usando un Potenciómetro Thermo Orion Star Series.

### **3.5 Experimentos de biosorción por lotes**

#### **3.5.1 *Estudio de las variables del proceso.***

Los experimentos de bioadsorción se llevaran a cabo en un agitador con temperatura controlada a 150 rpm. El contenido de colorante en el sobrenadante se determinara por medio de espectrofotometría de UV-Vis.

La eficiencia de bioadsorción se determinará en función del % de remoción:

$$\%remoción = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (16)$$

La capacidad de biosorción fue calculada mediante la Ec. (1) la cual fue representativa para la comprensión de los datos (Padmesh, *et al.*, 2005).

### 3.5.2 *Diseño Factorial 2<sup>3</sup>*.

El diseño factorial se llevó a cabo tomando en cuenta el pH inicial, la concentración de colorante y el tamaño de partícula o pellet, tomando dos niveles como se puede ver en la Tabla IX.

**TABLA VIII.**  
**DISEÑO FACTORIAL 2<sup>3</sup> PARA LA OPERACIÓN POR LOTES DE LA**  
**BIOSORCIÓN DE AZUL DE METILENO POR *Saccharomyces cerevisiae***  
**INMOVILIZADA EN ALGINATO DE CALCIO.**

Experimento	Factores		
	pH	[colorante]	Tamaño pellet
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

Un estudio previo a este proceso fue el de Cobos-García R. *et al.*, donde utilizaron la temperatura como un factor que pudiera tener significancia. Sin embargo, no mostró ser un factor importante. Por otra mano, la concentración de colorante y el pH fueron muy significativos para el proceso de biosorción de azul de metileno con levadura de panadería (Cobos-García, *et al.* 2009).

### 3.5.3 **Determinación de la cinética de biosorción**

Para llevar a cabo los experimentos de la cinética de biosorción del colorante azul de metileno mediante la biomasa *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio, fue tomando en cuenta las mejores condiciones de la biosorción que fueron determinadas en el punto anterior.

En un tubo de ensayo se colocaron 25 esferas de 2 mm de diámetro (0.04 g) con 10 mL de solución de azul de metileno a 100 ppm, ajustando el pH a 8 con 0.1 N de HCl y NaOH. Los tubos de ensayo se mantuvieron a 25°C en un baño maría con agitación constante. Se detuvo el proceso a diferentes intervalos de tiempo (0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120 y 600 min). La solución de azul de metileno resultante a cada intervalo de tiempo, fue separado y fueron analizadas por espectrofotometría UV-Vis a la longitud de onda máxima correspondiente a azul de metileno ( $\lambda_{max} = 664$  nm). Los experimentos fueron llevados a cabo por triplicado.

Una vez realizada la cinética fue posible determinar la capacidad de adsorción en donde alcanza el equilibrio, por lo tanto, la rapidez con que este proceso se lleva a cabo.

### 3.5.4 **Elaboración de las isotermas de adsorción.**

Para la elaboración de las isotermas, de igual manera, se llevaron a cabo diferentes experimentos variando la concentración en un rango de 50 a 2000 mg L<sup>-1</sup>. El pH fue manejado a 8. Esto se llevó a cabo en tubos de ensayo con 10 mL de solución de azul de metileno con 25 pellets de 2 mm (0.04 g) de biomasa

inmovilizada a 25°C. Todos los experimentos estuvieron en contacto durante 120 minutos. El sobrenadante fue separado por decantación y analizado por espectrofotometría UV-Vis. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

Una vez llevado a cabo los experimentos, los datos experimentales fueron ajustados a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich. Se determinó la capacidad máxima de adsorción y la afinidad del biosorbente por el colorante.

### **3.6 Estudio del proceso de biosorción en columna empacada**

#### **3.6.1 *Diseño Factorial en columna.***

Las pruebas se llevaron a cabo en una columna de 1 cm de diámetro a 10 cm de altura. Se manejaron dos niveles de concentración, de tamaño de pellet y de pH. La columna se empacó colocando 50 esferas de 5 mm, y 125 esferas de 2 mm (correspondientes a 203.9 mg). Se propusieron concentraciones de colorante inicial mas elevadas para el proceso de biosorción en columna, para que el tiempo de saturación se lleve a cabo en un tiempo más corto. También se encontró que esta biomasa inmovilizada tiene gran capacidad de adsorción ( $416.67 \text{ mg g}^{-1}$ ), por lo que un mayor tiempo de residencia y un aumento en las concentraciones fueron propuestas a ser más adecuadas. Todos los tratamientos se mantuvieron a un flujo ascendente y temperatura constante, de  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  y 25°C respectivamente. La toma de muestra fue en lapsos de 5 min en los primeros 50 minutos y lapsos de 10 minutos.

Se utilizó una bomba de infusión Quemyx Inc Fusion 100, en la cual se adaptaron jeringas BD de 60 mL. Las condiciones que se utilizaron se presentan en la Tabla X.

**TABLA IX**  
**DISEÑO FACTORIAL 2<sup>3</sup> EN COLUMNA DE 1 CM DE DIAMETRO X 10 CM DE ALTURA.**

Variable	Alto	Bajo
pH	8	5
Tamaño de esfera (mm)	5	2
Concentración de colorante (ppm)	1000	500

### 3.6.2 *Cinética de adsorción en columna.*

Los datos experimentales del diseño factorial visto anteriormente, sirvieron para ajustar los datos experimentales a la ecuación 14, donde graficando la relación de la concentración del efluente y la concentración del influente ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo, muestra la tendencia de los datos en forma cinética.

El grupo de variables que de la mejor cinética de biosorción, será el que tenga mejor constante de rapidez de adsorción, del cual se seleccionará el mejor tratamiento.

Para el ajuste de los datos experimentales, se utilizó el programa OriginPro 8. Donde se introdujo la ecuación 14 la cual corresponde a la cinética de biosorción, con el fin de determinar los parámetros  $k$  y  $n$ .

### 3.6.3 **Modelado de la columna empacada.**

La mayoría de las operaciones de transferencia de masa que se utilizan para separar los componentes de una solución, logran hacerlo al poner la solución que va a separarse en contacto con otra fase insoluble (adsorbente). La rapidez con la cual un componente se transfiere de una fase a otra depende de un coeficiente llamado transferencia de masa, o de rapidez, y del grado de desviación del sistema del equilibrio. La transferencia se termina cuando se el equilibrio es dado y la concentración de entrada es igual que la concentración de salida (Treybal, 1988).

El tratamiento que mayor parámetro  $k$  arrojó, de la ecuación 14, fue el que se utilizó para llevarlo a escala banco. Se utilizaron las ecuaciones 12 y 13, que consideran la variación axial y en estado transitorio del proceso. Es decir, ecuación para la fase líquida móvil y una ecuación para la fase sólida fija. Este modelo considera que la transferencia de masa se está llevando a cabo en la superficie del material, lo cual puede tener alguna discrepancia. Una vez ajustados los datos experimentales, se determinan los parámetros de transferencia de masa  $k_x a$ .

## **3.7 Disposición de los residuos generados**

Los residuos generados en el presente trabajo se dispusieron de acuerdo a lo especificado en el reglamento de los laboratorios y de seguridad e higiene de la Facultad de Ciencias Químicas, en contenedores correspondientes (colorantes y basura industrial).

## Capítulo 4

### RESULTADOS

#### 4.1 Caracterización de biosorbente

##### 4.1.1 *Preparación de los pellets*

La solución de alginato de sodio al 3%, fue mezclada con las diferentes cantidades de biomasa, y luego fueron pasadas a una solución receptora 0.1 M de  $\text{CaCl}_2$  para formar su estado sólido, alginato de calcio. Se utilizaron dos diferentes puntas a la salida de cada solución hacia la solución receptora para formar dos tamaños diferentes de pellets.

En la Tabla XI se muestra el porcentaje de remoción de los pellets obtenidos y se seleccionó el de la relación Biomasa-alginato 2:1, ya que se obtuvo la mejor remoción y presenta mejor manejo en la preparación del mismo.

**TABLA X.**  
**RELACIÓN BIOMASA-ALGINATO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS PELLETS.**

<b>Relación Biomasa-alginato</b>	<b>% remoción</b>
Blanco	79.0
1:1	82.0
2:1	<b>87.4</b>
3:1	86.0
4:1	84.6

Se ha reportado que entre más biomasa contenga un pellet, tendrá mejor capacidad de adsorción, pero también se ve afectada debido a que altas concentraciones de biomasa en la matriz de alginato de calcio, tienden a

separarse, es decir, la biomasa no queda bien atrapada. (Vijayaraghavan, *et al.*, 2007). Sin embargo, la suspensión de la biomasa en la solución de alginato de sodio fue complicada para las relaciones 3:1 y 4:1 de biomasa-alginato. Se sabe que *S. cerevisiae* es un hongo unicelular, una vez puesta en solución, las células tienden a separarse individualmente, logrando una suspensión homogénea en el medio. Se puede ver que en la Tabla XI no varía considerablemente el porcentaje de remoción con respecto a la cantidad de biomasa, sin embargo, la relación 2:1 de biomasa-alginato presentó un buen manejo en la preparación de los pellets, por lo que se llevaron a cabo todos los experimentos con esta proporción.



**Figura 8.** Pellets de Biomasa *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio.

En la Figura 8 se muestra la forma esférica que se logró en los pellets, la cual representa una forma estable y de fácil manejo. La única desventaja de la inmovilización por alginato de calcio es que su forma depende completamente

de estar hidratado, de otra forma, se deshidrata y los pellets presentan deformidad (Vijayaraghavan *et al.* 2007).

#### 4.1.2 **Determinación del punto de carga cero y sitios ácidos y básico**

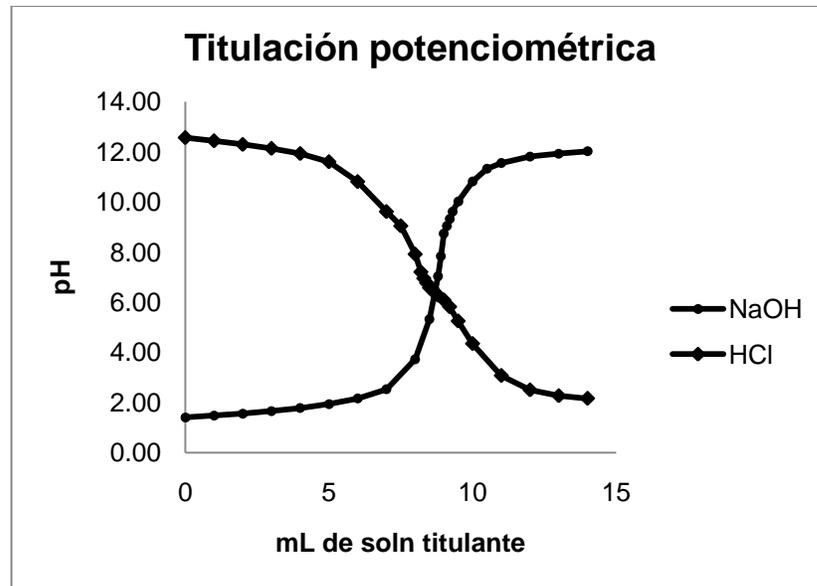
Se determinó el PCC poniendo en contacto la biomasa en agua desionizada y descarbonatada durante 48 hrs a 25°C y con agitación constante la cual resulto estar en un pH de 4.4 para biomasa libre y 5.7 para la biomasa inmovilizada. Rodriguez-Cantú, *et al.*, (2008), encontraron un punto de carga cero similar para *S. ovarum* y *S. cerevisiae*. Se determinaron los sitios activos por la metodología de titulación potenciométrica de Boehm, en la Tabla XII se pueden observar la cantidad de sitios ácidos y básicos totales.

**TABLA XI.**  
**RESULTADOS OBTENIDOS PARA DETERMINACIÓN DE**  
**SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS TOTALES.**

<b>Grupos</b>	<b>meq g<sup>-1</sup></b>	<b>%</b>
Ácidos totales	<b>0.900</b>	64
Básicos totales	<b>0.500</b>	36

Se puede observar que la cantidad de sitios ácidos predomina con respecto a los sitios básicos, indicando que la biomasa esta protonada. Esto favoreció que exista mayor cantidad de carga negativa en la superficie de la biomasa ya que existe mejor afinidad de azul de metileno, el cual está cargado positivamente.

En la Figura 9 se puede apreciar la grafica de pH con respecto a los mililitros de NaOH y HCl como solución titulante en la determinación de los grupos ácidos y básicos totales por la metodología de titulación potenciométrica de Boehm.



**Figura 9.** Grafica del pH con respecto a los mL de solución titulante.

## 4.2 Evaluación del proceso de biosorción por lotes de biosorción por lotes

### 4.2.1 *Diseño factorial 2<sup>3</sup>*

Se realizó un diseño de experimentos, donde los factores que se tomaron en cuenta son el pH, concentración de colorante inicial y tamaño de esfera o pellet. El diseño se llevó a cabo variando la concentración de 50 y 100 ppm, pH de 5 y 8 y los tamaños de esfera fueron de 2 y 5 mm.

En la Tabla XIII se muestran los diferentes tratamientos que fueron llevados a cabo. Se puede ver que el mayor porcentaje de remoción fue de 91.5% con una capacidad de adsorción en equilibrio de 25.36 mg g<sup>-1</sup>.

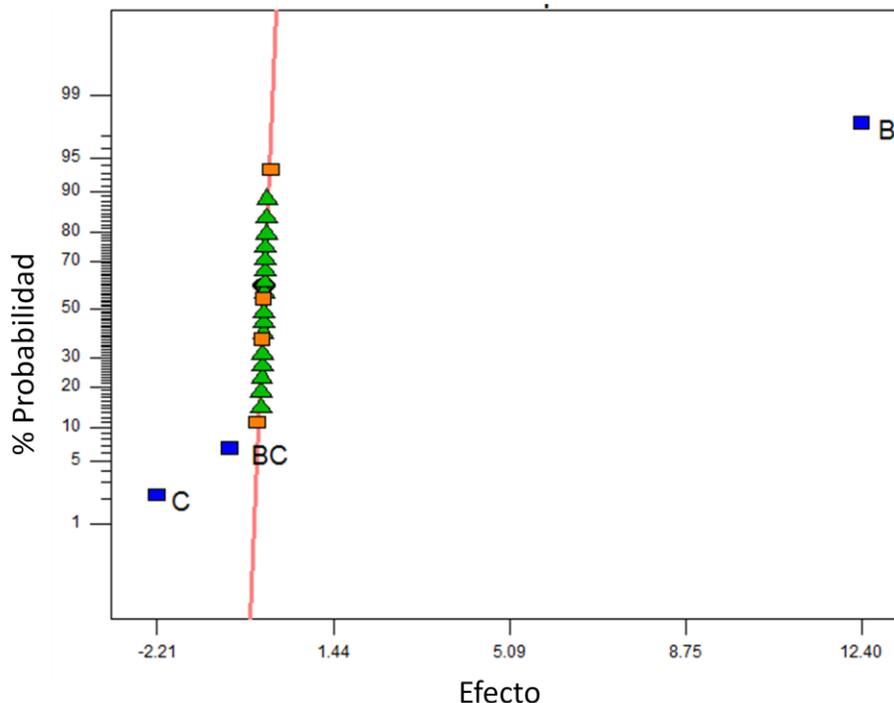
**TABLA XII.**  
**DISEÑO FACTORIAL PARA EL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE**  
**AZUL DE METILENO POR *S. cerevisiae* POR LOTES.**

Experimentos	Factores			Remoción (%)	q mg g <sup>-1</sup>
	pH	Conc. Colorante mg L <sup>-1</sup>	Diam esfera (mm)		
1	5	50	2	87.73	12.16
2	8	50	2	87.33	12.10
3	5	100	2	90.40	25.06
4	8	100	2	<b>91.50</b>	<b>25.36</b>
5	5	50	5	87.13	10.76
6	8	50	5	85.00	10.49
7	5	100	5	90.40	22.32
8	8	100	5	90.47	22.34

Cobos-García R., *et al.* (2009) encontraron un tiempo de equilibrio de biosorción de Azul de metileno mediante *S. cerevisiae* en forma libre de 20 minutos, sin embargo, todos los experimentos fueron realizados a un tiempo de 120 min. Cabe aclarar que la inmovilización de la biomasa es un pre-tratamiento donde la biomasa queda atrapada, esto hace menos rápido el proceso de adsorción, sin embargo, puede aumentar la capacidad de adsorción (Vijayaraghavan, *et al.*, 2007). Así, de este modo, todos los experimentos fueron llevados a cabo durante 120 min.

De acuerdo al análisis de varianza mostrado en la Tabla XIV se puede ver que el pH no tiene una influencia significativa con respecto a la capacidad de remoción. El tratamiento numero 4 fue el mejor resultado en el proceso de

remoción, el cual corresponde a las condiciones de pH 8, tamaño de esfera de 2 mm y una concentración de colorante mayor de 100 ppm. En la Figura 10 se muestra la gráfica de Daniell's donde se identifican los efectos que son mas representativos los cuales están fuera de la línea de normalidad.



**Figura 10.** Gráfica de normalidad de Daniell's.

En el análisis de varianza, se puede apreciar que la concentración de colorante es el que tiene mayor efecto en el proceso de biosorción por lotes. En la Tabla XIV se muestra el análisis de varianza mostrando los resultados del diseño factorial  $2^3$  del proceso de biosorción de azul de metileno mediante *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio.

Los resultados obtenidos fueron de gran importancia para la comprensión del proceso de biosorción en sistema por lotes. El pH que es uno de los factores

más importantes en el proceso de biosorción, no tuvo efecto significativo en este proceso, esto se puede deber a que exista gran afinidad entre el adsorbente y el colorante. Tomando en cuenta la cantidad de sitios ácidos en la superficie de la pared celular de la levadura, que es alrededor de 64%, podría estar altamente cargado electronegativamente en la solución acuosa. La interacción entre el bioadsorbente cargado negativamente y el colorante catiónico fue principalmente a través de fuerzas electrostáticas. A soluciones de pH bajo, la carga negativa neta del bioadsorbente podría decrecer, pero la carga positiva neta del colorante podría aumentar. De igual manera, si el pH de la solución es alto, la carga electropositiva neta del colorante decrece, y la carga electronegativa neta del bioadsorbente aumenta debido a la desprotonación de los grupos funcionales. Esto puede ser favorable, ya que la capacidad de adsorción no se ve afectada por el pH, esto favorecería al manejo del proceso de biosorción con esta biomasa a un amplio rango de pH.

**TABLA XIII**  
**ANÁLISIS DE VARIANZA EN EL DISEÑO FACTORIAL 2<sup>3</sup> DEL PROCESO**  
**DE BIOSORCIÓN POR LOTES.**

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Media cuadrada</b>	<b>Valor F</b>	<b>Prob &gt; F</b>
A – pH	2.81E-06	1	2.81E-06	0.0001	0.9903
B - Conc Colorante	<b>921.965</b>	1	921.965	50196.685	<b>&lt; 0.0001</b>
C - Tamaño de esfera	<b>29.233</b>	1	29.233	1591.646	<b>&lt; 0.0001</b>
AB	0.153	1	0.153	8.374	0.0106
AC	0.092	1	0.092	5.034	0.0394
BC	<b>2.875</b>	1	2.875	156.566	<b>&lt; 0.0001</b>
ABC	0.002	1	0.002	0.133	0.7199
Error	0.293	16	0.018		
Total	954.617	23			

Una vez llevado a cabo el diseño de experimentos y obteniendo las respuestas de los diferentes tratamientos, se encontró que la capacidad de adsorción aumenta con respecto a la concentración de colorante, seguido por el tamaño de esfera, también se encontró un efecto significativo en la interacción Concentración de colorante – Tamaño de esfera, esto puede deberse a que a partículas más pequeñas exista mayor área superficial. En este proceso el pH no tiene un efecto significativo con respecto a la capacidad de remoción de este proceso en los rangos evaluados.

Estos resultados coinciden con las investigaciones de Yu, J.X. *et al.*, (2010), quienes utilizaron levadura de panadería modificada con ácido poliámico para la remoción de azul de metileno, ellos encontraron que el pH en un intervalo de 4-10 no tuvo un efecto significativo sobre la adsorción, sin embargo en un intervalo de 2-4 la remoción se incrementa aproximadamente en un 7% (Yu, *et al.* 2010).

Por otro lado Saeed, A., *et al.*, (2009) trabajaron con biomasa de *Trichoderma viride* libre e inmovilizada en Lofa esponja para remover Azul de Metileno y determinaron que en ambas biomásas, la capacidad de remoción de incrementa hasta cinco veces al aumentar el pH de 2 a 6; mientras que a un pH entre 6 y 10 la capacidad de remoción de la biomasa no tienen cambios significativos. Efectos similares encontraron Kumar, K.V., *et al.*, (2005) utilizando biomasa de semillas de mango, Hameed, B.H., *et al.*, (2008) con biomasa de cáscara de pomelo. Sin embargo, no todos los microorganismos reaccionan igual ante el mismo ambiente al que son expuestos.

## 4.3 Cinética de Biosorción

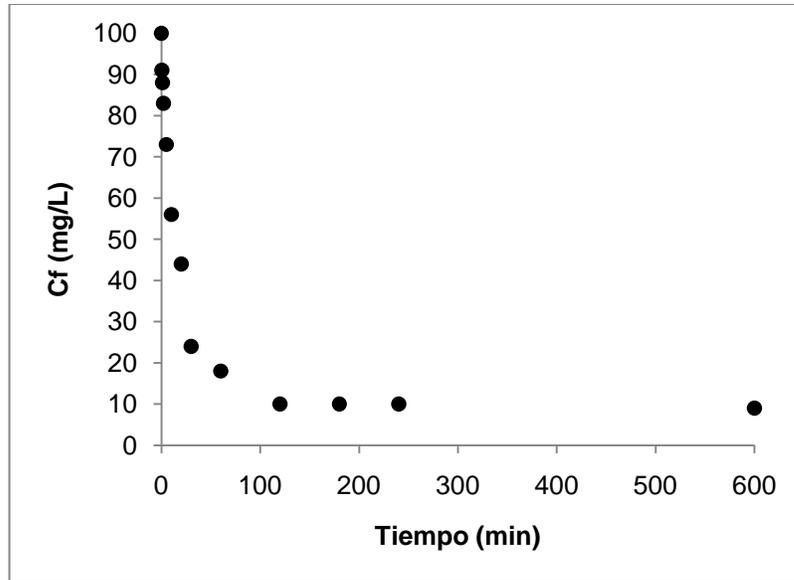
### 4.3.1 *Cinética de Biosorción*

La cinética de biosorción predijo el tiempo donde la capacidad máxima de biosorción en equilibrio fue llevada a cabo. El tiempo donde se logró el equilibrio fue de 120 minutos. Sin embargo, se llevó a un tiempo de 600 minutos para corroborar que el equilibrio fue completado. La cinética se realizó con el tratamiento que fue mejor en la remoción del colorante, la cual corresponde a las condiciones de pH 8, tamaño de esfera de 2 mm y una concentración de colorante de 100 ppm. Los experimentos fueron hechos por triplicado.

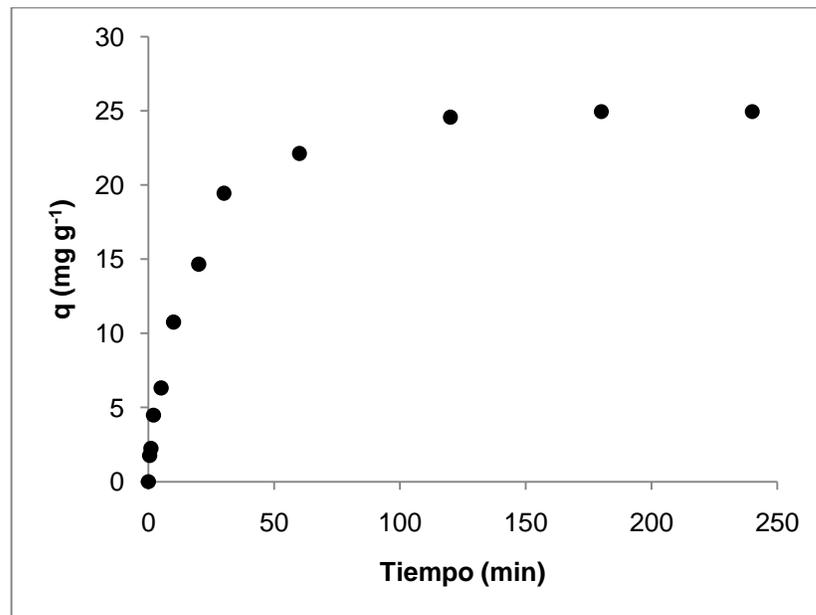
En la Figura 11 se presenta la gráfica del porcentaje de remoción con respecto al tiempo.

Como se puede ver, el proceso de biosorción fue relativamente rápido, es decir que al cabo de 30 minutos se remueve un 76% y decrece la velocidad encontrando que a los 60 minutos, un 82% de remoción, sin embargo, se logró hasta no después de los 120 min el equilibrio donde se mantiene constante hasta los 600 min de experimentación.

En la Figura 12 y Tabla XV, se puede apreciar la capacidad de adsorción  $q$  llegando al equilibrio con respecto al tiempo donde un porcentaje de remoción de 91% y una capacidad máxima de equilibrio de  $25.22 \text{ mg g}^{-1}$  fue alcanzado.



**Figura 11.** Cinética de biosorción de azul de metileno mediante biomasa *S. cerevisiae* en condiciones de pH 8, concentración de colorante 100 mg L<sup>-1</sup> y tamaño de pellet 2mm.



**Figura 12.** Representación esquemática de la capacidad de biosorción de la biomasa de *S. cerevisiae* con respecto al tiempo a pH 8, con tamaño de esfera de 2 mm y rango de concentraciones de 5 a 2000 mg L<sup>-1</sup>.

**TABLA XIV**  
**RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN**

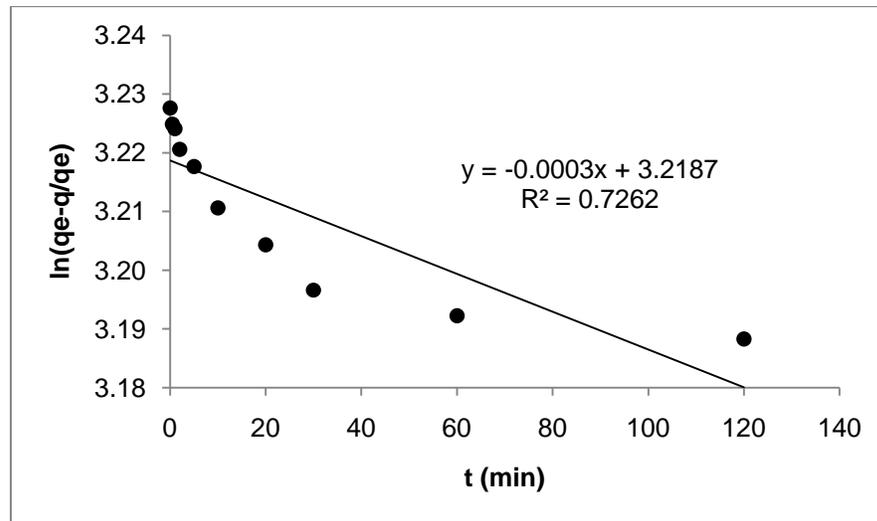
tiempo (min)	% remoción	q (mg g-1)
0	0	0.00
0.5	9	1.76
1	12	2.25
2	17	4.49
5	27	6.32
10	44	10.75
20	56	14.67
30	76	19.44
60	82	22.13
120	90	24.56
600	91	25.22

Vijayaraghavan, K. *et al.* (2007) inmovilizaron *Corynebacterium glutamicum* en matrices de polisulfona y de alginato, donde realizaron cinéticas de adsorción de negro reactivo 5 y encontraron un tiempo de equilibrio de 180 minutos. Sin embargo, cuando la biomasa se encuentra en forma libre, la adsorción pasa a ser más rápido. Cobos-García, R. *et al.*, (2009), encontraron un tiempo de equilibrio de 20 min para *S. cerevisiae* en forma libre con colorante azul de metileno.

#### 4.3.2 **Modelo cinético de pseudo primer orden.**

Con los resultados obtenidos en la cinética de adsorción, fue posible utilizar la ecuación 7, la cual representa la forma linealizada para el tratamiento de los datos. En la siguiente figura (Figura 13) se presenta la grafica de pseudo-primer orden.

Se puede apreciar a simple vista que la linealización de los datos cuenta con un alto porcentaje de error con un coeficiente de correlación de 0.7262. El proceso de biosorción de AM con biomasa *S. cerevisiae* inmovilizada no se ajusta a este modelo de pseudo-primer orden en el proceso por lotes.



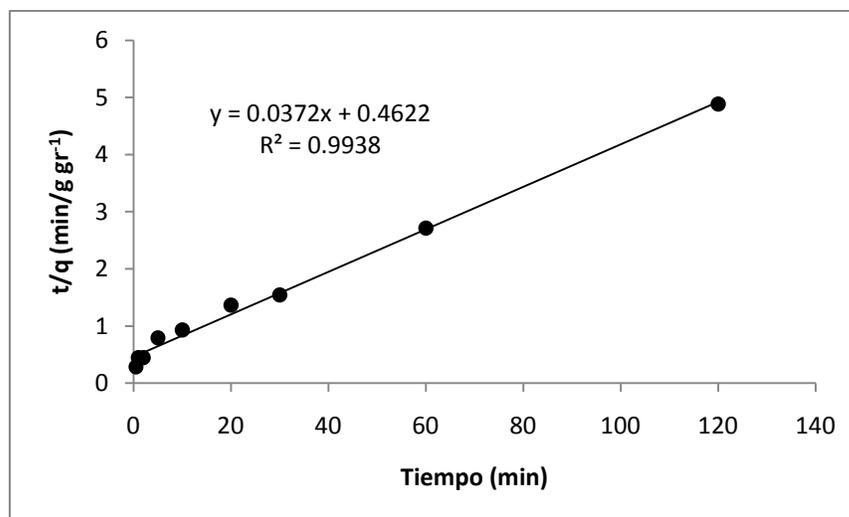
**Figura 13.** Gráfica del modelo de Pseudo-Primer Orden.

#### 4.3.3 **Modelo cinético de pseudo segundo orden.**

El ajuste de los datos al modelo de pseudo segundo orden se llevó a cabo utilizando la ecuación 9 propuesta por Blanchard. La ecuación muestra la forma linealizada para una cinética de adsorción de segundo orden.

En la Figura 14, se muestra el ajuste matemático de los datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden en su forma linealizada. De acuerdo al coeficiente de correlación (0.9938) que es más cercano a 1, lo cual significa que existe una correlación positiva casi perfecta, ya que si  $R$  fuera igual a 1, entonces sería una correlación positiva perfecta entre las dos

variables aleatorias cuantitativas. En la Tabla XVI se muestran las constantes de rapidez de adsorción para cada modelo y su coeficiente de correlación  $R$ .



**Figura 14.** Gráfica del modelo de Pseudo Segundo-Orden.

**TABLA XV**  
**PARÁMETROS DE LOS MODELOS CINÉTICOS**

	$k$ (g [mg min] <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>Pseudo-primer orden</b>	6.91E-04	0.7262
<b>Pseudo-segundo orden</b>	2.99E-03	0.9938

Vijayaraghavan, K. *et al.*, (2008) encontraron parámetros cinéticos similares con *Corynebacterium glutamicum* inmovilizada en matriz de polisulfona en la remoción de azul de metileno, donde encontraron una constante de velocidad en equilibrio de  $3.2 \times 10^{-4}$  y  $0.8 \times 10^{-4}$  g (mg min)<sup>-1</sup> para biomasa libre e inmovilizada respectivamente. Mohan *et al.* (2002) reportaron que la cinética de adsorción de azo-colorantes se ajustaba a una reacción de segundo orden. Otros resultados similares al obtenido en la presente investigación son los reportados por Cengiz, S. y Cavas, L., (2007) para la

remoción de azul de metileno con biomasa de algas y Hameed, *et al.*, (2007) para la remoción de colorantes básicos con cáscara de pomelo.

#### 4.4 Isotermas de adsorción

Se utilizaron dos modelos que han sido ampliamente utilizados para representar el fenómeno de adsorción, el modelo de Langmuir y el de Freundlich. Se construyeron isotermas de adsorción a partir de diferentes concentraciones, los ensayos se realizaron poniendo en contacto 25 esferas de 2 mm de diámetro, tomando las mejores condiciones resultantes del diseño factorial, en 10 mL de azul de metileno tal y como se muestra en la Tabla XVII, los datos experimentales y los resultados.

**TABLA XVI**  
**RESULTADOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN**

$C_0$	$C_e$	$q_{experimental}$ (g/mg)	Modelo	
			Langmuir	Freundlich
			q simulado (g/mg)	
0	0.00	0.00	0.00	0.00
50	6.30	12.10	29.16	32.56
100	8.50	25.36	38.41	39.08
200	11.67	52.19	51.02	47.43
300	13.91	79.29	59.39	52.77
400	19.88	105.35	79.99	65.60
500	26.91	131.12	101.38	78.89
600	34.57	156.71	121.81	91.90
700	41.18	182.59	137.42	102.24
800	48.59	208.26	153.06	113.08
900	78.40	227.71	201.53	151.35
1000	80.61	254.81	204.43	153.94
1250	154.43	303.65	270.22	228.76
1500	284.50	336.89	321.95	331.95
1750	454.67	359.01	351.89	441.72
2000	704.69	359.01	372.43	576.92

#### 4.4.1 **Modelo de Langmuir**

Los valores de concentración final o de equilibrio se tomaron de los datos experimentales cinéticos. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y se tomó el valor promedio para los cálculos. Se calculó con el modelo de Langmuir el parámetro  $b$  y  $q_{max}$ , graficando  $q_e$  en función de la concentración en equilibrio.

Los parámetros  $b$  y  $q_{max}$  fueron obtenidos minimizando la función por la técnica de mínimos cuadrados mediante la herramienta Solver, en Excel.

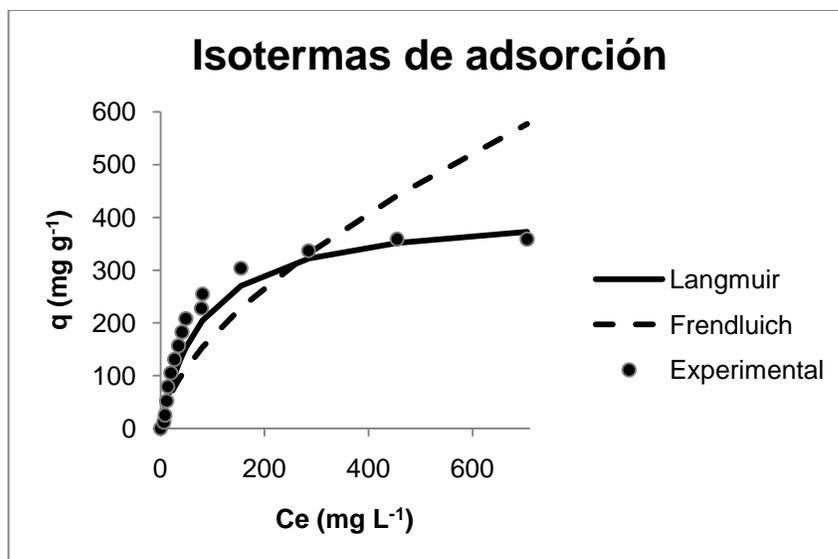
El modelo de Langmuir propone que el proceso se está llevando a cabo en una adsorción por monocapa. Para lo cual, este proceso fue bien representado por este modelo tal y como se muestra en la Figura 15.

#### 4.4.2 **Modelo de Freundlich**

Cuando en el proceso de remoción de colorantes, se entiende que la adsorción se está llevando a cabo a partir de varias capas de colorante adsorbidas en la superficie del material adsorbente, se ve bien reflejado por el modelo de Freundlich.

Los datos experimentales fueron ajustados el modelo por la técnica de mínimos cuadrados, utilizando la herramienta Solver, en Excel.

En la Figura 15, se puede ver la gráfica de la capacidad de adsorción con respecto al tiempo, tanto como el ajuste matemático del modelo de Freundlich.



**Figura 15.** Ajuste de los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno, a rangos de concentraciones de 50 a 2000 mg L<sup>-1</sup>, por *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio.

Se pudo apreciar que el modelo de Langmuir representó mejor a los datos experimentales, lo cual nos indica que la biosorción se puede estar llevando a cabo sobre la superficie en una monocapa (Rodríguez-Cantú, *et al.*, 2008).

En la Tabla XVIII se muestran los parámetros de la ecuación de Langmuir y Freundlich, una vez ajustados los datos experimentales. Se encontró una capacidad máxima de biosorción ( $q_{max}$ ) de 416.67 mg g<sup>-1</sup>.

**TABLA XVII.**  
**PARÁMETROS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN PARA LOS**  
**MODELOS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.**

Modelo	Parámetros	Valores
Langmuir	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	416.67
	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.01
	$R^2$	0.96
Freundlich	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	12.14
	$n$	0.61
	$R^2$	0.77

En la Tabla XIX están algunas comparaciones de la capacidad de adsorción de azul de metileno mediante algunos biosorbentes.

**TABLA XVIII.**  
**CAPACIDAD DE ADSORCION DE AZUL DE METILENO POR DIFERENTES BIOMASAS**

<b>Biomasa</b>	<b>Capacidad de adsorción (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cita</b>
Levadura de panadería modificada con ácido polimetacrílico	869.6	Yu, <i>et al.</i> , 2009
Levadura de panadería modificada con ácido poliámico	680.3	Yu, <i>et al.</i> , 2010
Levadura de panadería sin modificar	51.4	Yu, <i>et al.</i> , 2009
<i>Caulerpa lentillifera</i>	417	Marungrueng y Pavasant (2007)
Alga marina <i>Sargassum muticum</i>	279.2	Rubin, <i>et al.</i> , 2005
<i>Enteromorpha spp.</i>	274	Ncibi, <i>et al.</i> , 2009
<i>Trichoderma viride</i> ,	55.06	Saeed, <i>et al.</i> , 2009
Levadura de panadería inmovilizada en alginato de calcio	<b>416.17</b>	En este trabajo.

#### 4.5 Diseño Factorial 2<sup>3</sup> en columna.

Las pruebas se llevaron a cabo en una columna de 1 cm de diámetro a 10 cm de altura. Se manejaron dos niveles, variando la concentración, el tamaño de pellet y el pH. Se empacó la columna colocando 50 esferas de 5 mm y 125 esferas de 2 mm respectivamente como proporción de masa para cada tamaño.

En la Tabla XX se presentan los valores y los niveles en los que se operó la micro-columna. Se utilizó una bomba de infusión Quemyx fusion 100, colocando una jeringa BD de 60 mL. El modo de operación de la columna fue con flujo ascendente de  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  y a temperatura constante  $25^\circ\text{C}$ .

Las soluciones respuesta fueron recolectadas cada 5 min para los primeros 50 min. A partir de este tiempo se recolectaron las muestras cada 10 min. Las muestras fueron diluidas al rango de 1 a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , para luego ser medidas por espectrofotometría UV-Vis.

**TABLA XIX**  
**DISEÑO FACTORIAL  $2^3$  EN MICRO-COLUMNNA.**

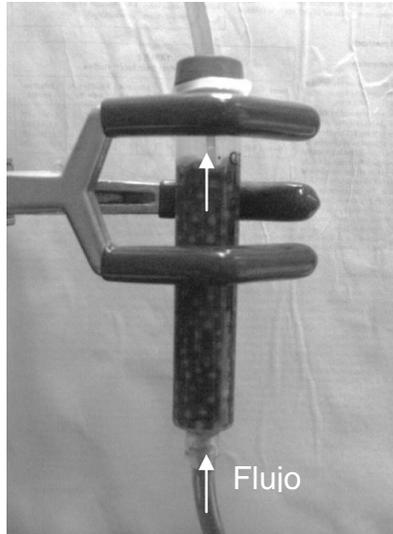
Variable	Alto	Bajo
pH	8	5
Tamaño de esfera (mm)	5	2
Concentración de colorante ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1000	500

En la Figura 16 se muestra una fotografía justo en el momento donde el colorante pasa a través de la cama empacada con pellet de biomasa *S. cerevisiae* inmovilizada con alginato de calcio. En este proceso el flujo es ascendente y se indica el flujo con flechas de ascenso.

#### 4.5.1 ***Cinética de biosorción en columna***

Para la cinética de adsorción, se tomaron las respuestas de la relación de concentración del efluente a concentración inicial ( $C/C_0$ ) de cada tratamiento

llevado a cabo en el diseño factorial en columna. Se determino la constante de rapidez así como el pseudo orden de la biosorción.



**Figura 16.** Columna de adsorción en operación empacada con biomasa *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio y fluyendo azul de metileno a  $500 \text{ mg L}^{-1}$  a pH 8 y un flujo de  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ .

En la Tabla XXI están los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la biosorción en columna. El mejor parámetro resultante  $k$  que es la constante de rapidez de adsorción que se obtuvo de todos los tratamientos, fue el que se llevó a escala banco, debido a que es el tratamiento con las condiciones que favorecen la rapidez de adsorción de azul de metileno por *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio en los rangos experimentales tratados.

Cabe aclarar que este proceso llevado a cabo en columna se ha utilizado para metales tal como el plomo y cadmio (Almaguer-Cantú, *et al.*, 2008), es decir, si comparamos la masa molecular de los metales con respecto a la

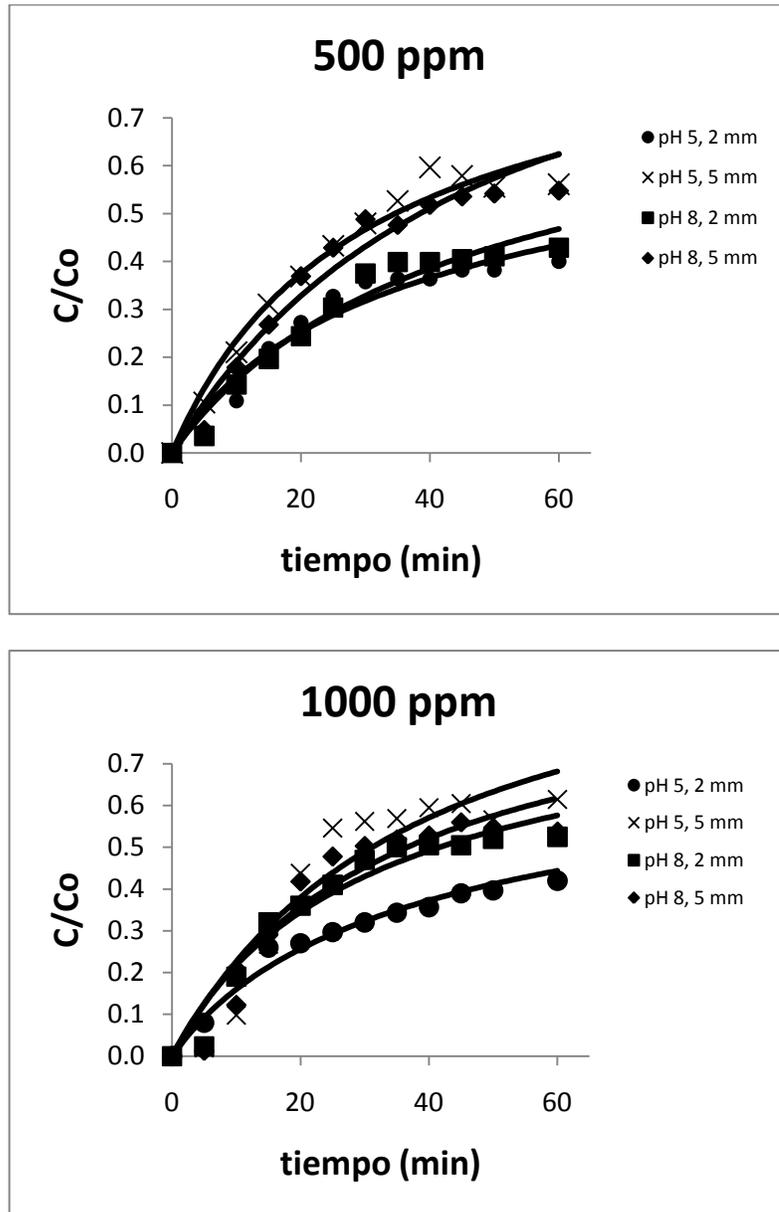
molécula de azul de metileno, se puede tener una gran diferencia de tamaños, tomando en cuenta que el radio iónico de un metal como el  $\text{Pb}^{+2}$  es de 1.2 Å (Almaguer-Cantú, *et al.*, 2008) y el de azul de metileno de 8.2 Å. Esta consideración pudo tener un efecto significativo en la velocidad con la que permea los poros de la matriz de alginato.

**TABLA XX**  
**PARÁMETROS OBTENIDOS DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN COLUMNA**

[C](mg L <sup>-1</sup> )	pH	Diámetro esfera (mm)	$k(\text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1})^{1/n}$	<i>N</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	$\chi^2$
500	5	2	$1.05 \times 10^{-9}$	3.62	0.9455	$1.12 \times 10^{-03}$
500	5	5	$5.10 \times 10^{-6}$	2.25	0.9714	$1.13 \times 10^{-03}$
1000	5	2	$5.48 \times 10^{-9}$	3.45	0.9738	$5.21 \times 10^{-04}$
1000	5	5	$8.90 \times 10^{-5}$	1.62	0.8968	$6.03 \times 10^{-03}$
500	8	2	$1.72 \times 10^{-7}$	2.75	0.9626	$8.75 \times 10^{-04}$
<b>500</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b><math>1.07 \times 10^{-4}</math></b>	<b>1.63</b>	<b>0.9628</b>	<b><math>1.73 \times 10^{-03}</math></b>
1000	8	2	$2.94 \times 10^{-7}$	2.55	0.9479	$1.91 \times 10^{-03}$
1000	8	5	$5.22 \times 10^{-5}$	2.09	0.9108	$4.10 \times 10^{-03}$

Los resultados de la constante de rapidez de adsorción *k* fueron menores con respecto a la remoción de metales, como ya se mencionó anteriormente, esto se puede deber a una diferencia de tamaños. Almaguer-Cantú. *et al.*, (2008) encontraron una rapidez de adsorción de  $1.83 \times 10^{-3} (\text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1})^{1/n}$  para plomo y  $3.57 \times 10^{-3} (\text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1})^{1/n}$  para cadmio. Estos resultados son 10 veces mayores que los resultados obtenidos en la remoción de azul de metileno.

En la Figura 17 se muestra la gráfica de la cinética en columna de 1 cm de diámetro y 10 cm de altura, y el ajuste del modelo cinético de la ecuación 15. El ajuste de los datos se llevó a cabo en el programa OriginPro8.



**Figura 17.** Gráfica de la cinética de los datos experimentales del diseño factorial  $2^3$  para la biosorción de azul de metileno por biomasa *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio, en una columna empacada de 1 cm de diámetro y 10 cm de altura a un flujo continuo. La línea continua representa un modelo empírico (Ecuación 15).

#### **4.6 Ajuste de datos a un modelo que represente el sistema de columna con su variación axial y en estado transitorio a escala banco.**

Se realizaron pruebas de adsorción a escala banco con una columna de 5 cm de diámetro y 43 cm de altura. La columna comprende 4 etapas que son herméticas, las cuales cada etapa o fracción tiene 2 salidas, por lo cual se tomaron muestras a lo largo de la axialidad de la torre, colocando jeringas BD de 5 mL. Las jeringas fueron colocadas tal que la muestra fue tomada en la pared de la columna, tomando como una lectura promedio y despreciando la consideración de la variación radial. Las muestras fueron tomadas a diferentes intervalos de tiempo, donde se tomaron 3 muestras de 1 mL en cada intervalo de tiempo durante seis horas.

Para la prueba a escala banco, se tomaron en cuenta las mejores condiciones de adsorción de la cinética realizada en columnas de 1 cm de diámetro y 10 cm de altura, es decir, el tratamiento que presentó mejor rapidez de adsorción fue llevado a cabo a escala banco. Las condiciones corresponden a un pH de 8, una concentración de colorante de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , y un tamaño de esfera de 5 mm. De manera que la columna fue empacada con esferas de 5 mm, y haciéndole pasar azul de metileno con  $500 \text{ mg L}^{-1}$  variando los flujos, 15, 30 y  $60 \text{ mL min}^{-1}$  a un pH de 8

En la Figura 18 se muestra la columna empacada previamente con *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio a escala banco en operación.



**Figura 18.** Columna de adsorción escala banco en operación con flujo ascendente, se puede apreciar el colorante azul de metileno entrando en la parte inferior.

El modelo que se utilizó corresponde a las ecuaciones 17 y 18, las cuales representan un balance de materia en un diferencial  $dz$ , una ecuación para la fase fluida móvil y una para la fase sólida fija, considerando el sistema axial y en estado transitorio del proceso.

$$(1 - \varepsilon)Sdz \frac{\partial c_{As}}{\partial t} = (k_x a)(x_A - x_{Ao})Sdz \text{ como ecuación para sólido (17)}$$

$$\varepsilon Sc \frac{\partial x_A}{\partial t} = -W_B \frac{\partial x_A}{\partial z} - S(k_x a)(x_A - x_{Ao}) \text{ Como ecuación para el fluido (18)}$$

Se utilizó la técnica de diferencias finitas hacia delante para la solución de las ecuaciones. Ambas ecuaciones se resuelven simultáneamente utilizando la distribución en equilibrio en la interface,  $X_{Ao} = mC_{As}$  siendo  $m$  una constante, y las condiciones límite:

$$CL_1 \text{ para } t = 0, C_{As} = 0 \text{ para cualquier } z > 0$$

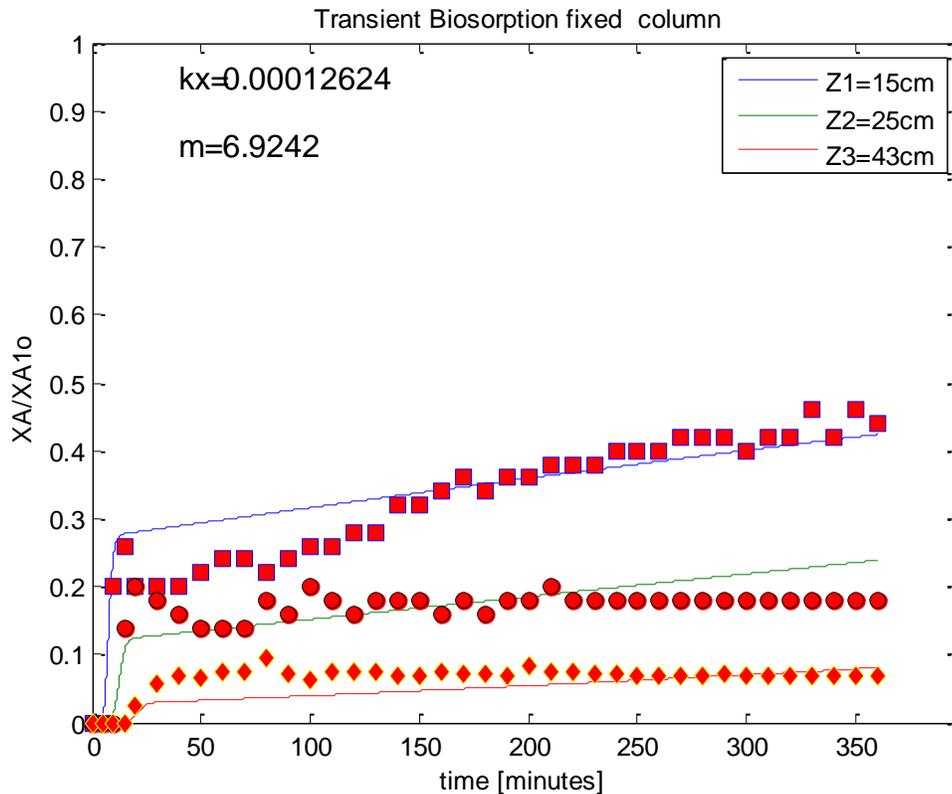
$$CL_2 \text{ para } z = 0, X_{A1} = 0 \text{ para cualquier } t > 0$$

Para realizar la modelación de la biosorción de azul de metileno se utilizó una rutina de optimización en MATLAB<sup>®</sup>. La función objetivo (*funerr*) a minimizar es la desviación promedio absoluta entre las fracciones experimentales y las fracciones predichas mediante el ajuste que presenta la ecuación 19, donde  $x_{M,i}^{exp}$  es el dato experimental y  $x_{M,i}^{pred}$  es la fracción molar predicha, quedando los parámetros  $k_x$  y  $m$  en las ecuaciones 17 y 18.

$$funner = \frac{1}{n} \sum_i^n ABS \left( \frac{x_{M,i}^{exp} - x_{M,i}^{pred}}{x_{M,i}^{exp}} \times 100 \right) \quad (19)$$

En la Figura 19 se muestran los datos experimentales a diferentes flujos en la columna empacada a escala banco, donde se toman lecturas a las distintas alturas de la cama a  $z_2 = 15$  cm,  $z_3 = 25$  cm, y  $z_5 = 43$  cm, el valor del parámetro  $k_x$  es el promedio de los parámetros de transferencia de masa obtenidos a

diferentes alturas, lo cual representa la variación con respecto al sistema axial de la columna y en estado transitorio.

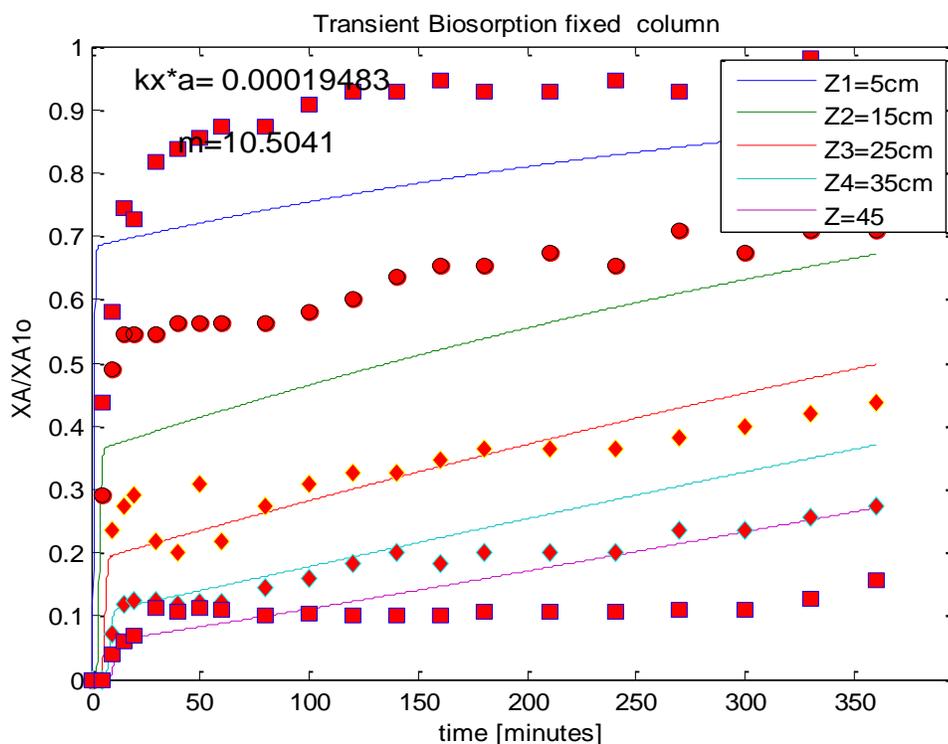


**Figura 19.** Resultados de la simulación (línea continua) y de los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno mediante *S. cerevisiae* en columna a escala banco con flujo de  $15 \text{ mL min}^{-1}$  tomando solamente 3 salidas a lo largo de la altura de la cama (15, 25 y 43 cm).

Estos resultados de la Figura 19 solo se aprecian tres series de datos, debido a que se colocaron solamente tres colectores de muestra, a 15cm, 25 cm y a 43 cm. Las líneas representan la simulación del ajuste de los datos experimentales. Se puede ver que a  $15 \text{ mL min}^{-1}$ , la tendencia de los datos son en forma continua ascendente y que la saturación es más rápido a una altura menor de la columna ( $z2 = 15 \text{ cm}$ ).

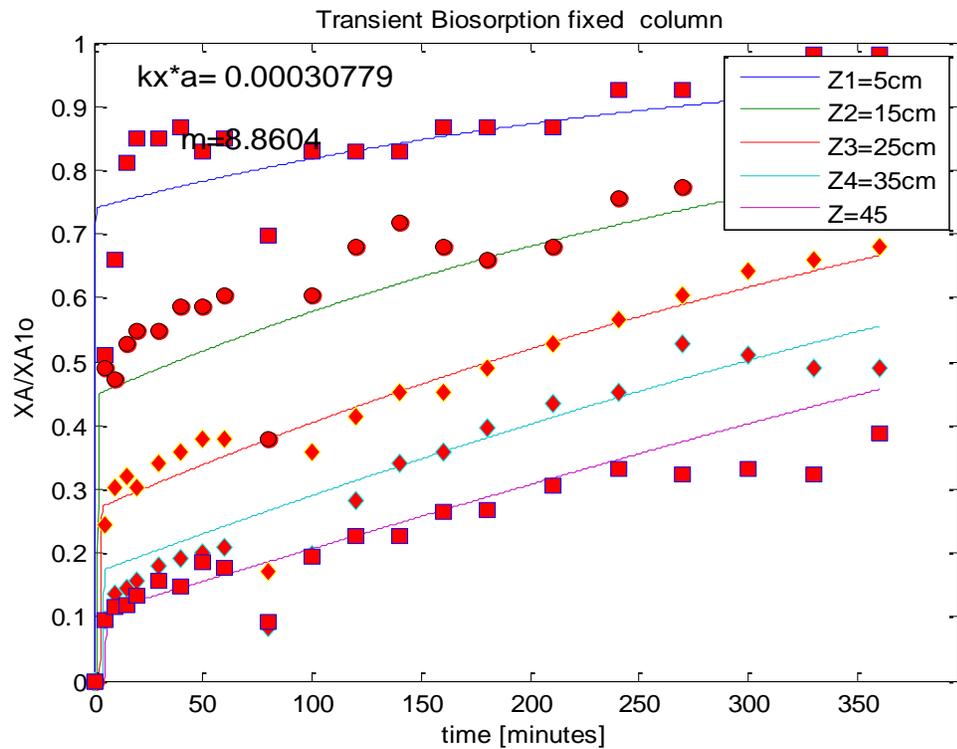
Posteriormente se realizó un experimento a un flujo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , donde se tomaron muestras a las 5 diferentes salidas. De igual manera el parámetro de transferencia de masa obtenido, es el promedio general de todos los parámetros calculados en la axialidad de la torre (Figura 20).

Los datos experimentales mostrados en la Figura 20 de la biosorción de azul de metileno mediante biomasa *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio, con flujo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , tienen una tendencia un poco similar con respecto al flujo menor de  $15 \text{ mL min}^{-1}$ . En esta Figura se puede apreciar que a una altura de solo 5 cm, casi llega a la saturación en un tiempo de 150 min, sin embargo, a este rango de tiempo, a las diferentes alturas se puede ver que el equilibrio no es alcanzado.



**Figura 20.** Resultados de la simulación (línea continua) y de los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno mediante *S. cerevisiae* en columna a escala banco con flujo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ .

En la Figura 20 se pudo apreciar el ajuste de los datos experimentales, donde se ve un comportamiento similar a la gráfica mostrada en la Figura 19. Un flujo mayor de  $60 \text{ mL min}^{-1}$  fue pasado a la columna con el fin de identificar la variación del flujo a la transferencia de masa con respecto a los flujos anteriores. En la Figura 21 se muestran los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno mediante *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio con condiciones de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de colorante, pH de 8, un diámetro de esfera de 5 mm y un flujo de  $60 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura 21.** Resultados de la simulación (línea continua) y de los datos experimentales de la biosorción de azul de metileno mediante *S. cerevisiae* en columna a escala banco con flujo de  $60 \text{ mL min}^{-1}$ .

En las figuras anteriores (20 y 21), se observa la distribución de los datos a diferentes flujos. Almaguer-Cantú, V. *et al.*, (2006) determinaron parámetros de transferencia de masa similares los cuales fueron efectivos para la remoción de plomo y cadmio, ellos encontraron que el coeficiente de transferencia de masa, permanecía casi constante con respecto a la variación del flujo, sin embargo un flujo menor fue el que representó las mejores condiciones de adsorción.

Con respecto a los resultados anteriores se pudo observar que el coeficiente de transferencia de masa  $k_x$  obtenido disminuye cuando la velocidad de flujo aumenta.

Con la ecuación 20 se calculó el número de Reynolds de partícula ( $Re_p$ ).

$$Re_p = \frac{d_p u_0 \rho}{\mu} \quad (20)$$

Donde  $d_p$  es el diámetro de partícula (m),  $u_0$  es la velocidad superficial ( $m\ s^{-1}$ ), es decir en el tubo vacío, el cual se obtiene multiplicando épsilon  $\varepsilon$  y  $u$  que es la velocidad axial en el lecho fijo ( $m\ s^{-1}$ ),  $\rho$  es la densidad del fluido (agua  $1000\ kg\ m^{-3}$ ) y  $\mu$  la viscosidad ( $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ ) (Levenspiel. O, 1998).

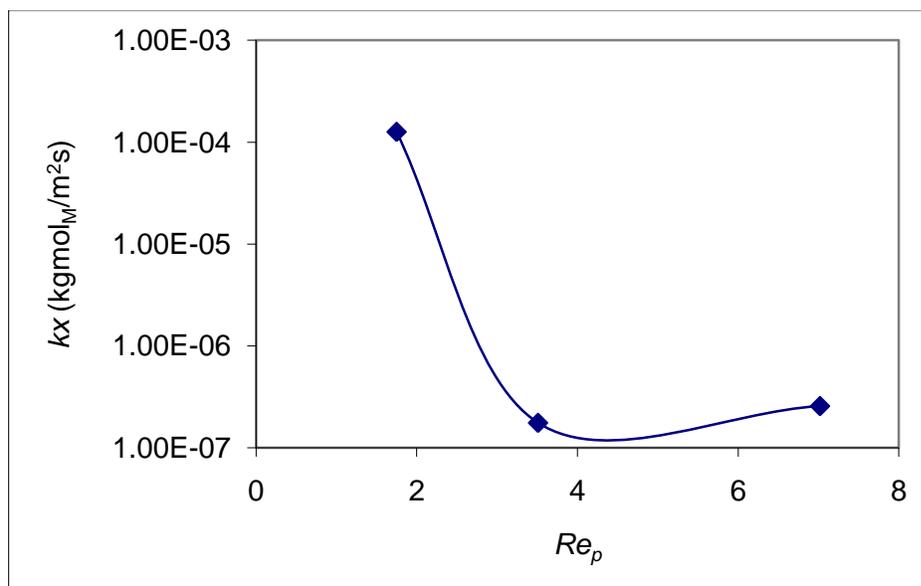
En la Tabla XXII se muestran los datos obtenidos del proceso de biosorción de azul de metileno por *S. cerevisiae* en columna empacada a escala banco.

TABLA XXI.

PARÁMETROS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN DE LA BIOSORCIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE *S. cerevisiae* INMOVILIZADA A DIFERENTES FLUJOS.

Flujo (mL min <sup>-1</sup> )	15	30	60
Re <sub>p</sub>	1.75	3.51	7.02
kx (kgmol <sub>M</sub> /m <sup>2</sup> s)	1.26E-04	1.76E-07	2.57E-07
m [(mol <sub>M</sub> /mol <sub>B</sub> )/(kgmol <sub>M</sub> /m <sup>3</sup> )]	6.9242	10.5041	8.8604
a (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	1349	1109.2	1200
kxa (kgmol <sub>M</sub> /m <sup>3</sup> s)	1.70E-01	1.94E-04	3.07E-04
% de error global en ajuste	2.12	4.52	2.8

Se puede observar que a un número de Reynolds de partícula menor de 1.75 (a flujo de 15 mL min<sup>-1</sup>), presentó mejor valor de coeficiente de transferencia de masa, sin embargo a Re<sub>p</sub> de 3.51 y 7.2 (30 y 60 mL min<sup>-1</sup>), disminuye el valor del coeficiente de transferencia de masa de 1.26E-04 a 1.76E-07 (kgmol<sub>M</sub>/m<sup>2</sup>s). En la figura 22 se presentan los resultados en forma gráfica.



**Figura 22.** Valores del coeficiente de transferencia de masa obtenidos de la simulación de la biosorción de azul de metileno mediante *S. cerevisiae* inmovilizada a diferentes flujos.

Almaguer-Cantú *et al.* (2008) realizaron un trabajo similar en el cual determinaron el coeficiente de transferencia de masa a diferentes flujos mediante la biomasa *Chlorella sp* inmovilizada en alginato de calcio para la remoción de plomo y cadmio. Sin embargo, en la literatura revisada, no se encontraron estudios realizados en columna a escala banco, para procesos de remoción de colorantes en donde se haya determinado el coeficiente de transferencia de masa, por lo que los resultados de este trabajo representan una aportación importante para la aplicación de la biosorción en el saneamiento de aguas residuales que contiene colorantes.

## Capítulo 5

### CONCLUSIONES

1. En la caracterización de la biomasa en forma libre e inmovilizada se obtuvieron los valores de punto de carga cero de 4.4 y 5.7 respectivamente.
2. Las condiciones que condujeron a la mejor respuesta de los tratamientos llevados a cabo en el diseño factorial  $2^3$  en sistema por lotes para la , fue a una concentración de colorante de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  como efecto principal, seguido por el tamaño de esfera y por último el pH.
3. El equilibrio de biosorción en el sistema por lotes se alcanzó a los 120 minutos. Los datos experimentales de la cinética fueron mejor descritos por el modelo cinético de pseudo segundo orden.
4. Las isotermas de adsorción fueron mejor representadas por el modelo de Langmuir. Se determinó una capacidad máxima de adsorción de azul de metileno por *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio de  $416.17 \text{ mg g}^{-1}$ .
5. Las condiciones que favorecieron la rapidez de la biosorción en columna de 1 cm de diámetro y 10 cm de altura fue con una concentración de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , un tamaño de esfera de 5 mm y un pH de 8.
6. En el proceso de biosorción en columna escala banco, se obtuvieron coeficiente de transferencia de masa  $k_x$  de  $1.26\text{E-}04$ ,  $1.76\text{E-}07$  y  $2.57\text{E-}$

07  $\text{kgmol}_M/\text{m}^2\text{s}$  utilizando los flujos: 15, 30 y 60  $\text{mL min}^{-1}$ .  
respectivamente.

7. En el proceso de biosorción de azul de metileno mediante *S. cerevisiae* inmovilizada en columna empacada a escala banco, se encontró que un flujo menor fue el que presentó mejor coeficiente de transferencia de masa.
8. Los resultados obtenidos en este trabajo perfilan a la biomasa de *S. cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio como un bioasorbente potencial para remoción de Azul de Metileno en aguas residuales.

## Capítulo 6

### RECOMENDACIONES

1. Realizar más experimentos con biomasa inmovilizada, ya que alginato de calcio presentó buenas cualidades mecánicas. También puede ser utilizado para la inmovilización de otras biomasas.
2. Comparar estudios con la misma biomasa en forma libre, así como realizar experimentos con la biomasa inmovilizada con otros colorantes.
3. Llevar este proceso a la biosorción de contaminantes en muestras de aguas residuales reales.
4. Llevar a cabo ensayos de desorción con agentes ácidos a diferentes concentraciones.
5. Variar el tamaño de pellet para el procedimiento en columna con el fin de aprovechar mejor el biomaterial adsorbente.
6. Ajustar los datos experimentales a un modelo que considere la difusión intraparticular.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Aksu, Z. y Dönmez, G. 2003. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*. 50: 1075-1083.
2. Aksu, Z., Cağatay, S.S., Gönen, F. 2007. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: determination of column capacity. *J. Hazardous Materials*. 143: 362-371.
3. Aksu, Z., Tezer, S. 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Proc. Biochem*. 40:1347–1361.
4. Aravindhana, R., Rao, J.R., Nair, B.U. 2006. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials*. 142: 68-76.
5. Babel, S., Kurniawan, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazardous Mater.* B97, 219–243.
6. Banat I.M., Nigam P., Singh D., and Marchant R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresour. Technol.* 58 217-227.
7. Binupriya, A. R., Sathishkumar, M., Ku, C.S., Yun S. E. 2010. Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. In press.
8. Binupriya, A.R., Sathishkumar, M., Kavitha, D., Swaminathan, K., Yun, S.E. 2007. Aerated and rotated mode of decolorization of a textile dye solution by native and modified mycelial biomass of *Trametes versicolor*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82: 350–9.
9. Bowman, S.M., Free, S.J. 2006. The structure and synthesis of the fungal cell wall. *Bio Essays*. 28: 799-808.
10. Bustard, M., McMullan, G., McHale, A. 1998. Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Eng.* 19: 427-30.
11. Cañizares, V. R. O. 2000. Bisorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 43: 131 -143.

12. Caparkaya, D., Cavas, L. 2008. Biosorption of methylene blue by a brown alga *Cystoseira barbatula* Kützing, *Acta Chim. Slov.* 55: 547–553.
13. Chaffin, W.L., López-Ribot, J.L., Casanova, M., Gozalbo, D., Martínez, J.P. 1998. Cell wall and secreted proteins of *Candida albicans*: identification, function, and expression. *Microbiol Mol Biol Rev.* 62: 130-180.
14. Chattaway, F.W., Holmes, M.R., Barlow, J.E. 1968. Cell wall composition of the mycelial and blastospore forms of *Candida albicans*. *J Gen Microbiol*; 51: 367-376.
15. Chen, K.C., Wu, J.Y., Huang, G.C., Liang, Y.M., Hwang, S.C.J. 2003. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. *J. Biotechnol.* 101 241– 252.
16. Chiou, M.S., Li, H.Y., 2003. Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere.* 50: 1095–1105.
17. Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H. 2005. Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere.* 59: 75-84.
18. Cobos-García R.J. 2009. Remoción de azul de metileno mediante levadura de panadería. Tesis de maestría en ciencias con orientación en procesos sustentables. 27-49.
19. Colak, F., Atar, N., Olgun, A. 2009. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *J. Chem. Eng.* In press.
20. Crini Grégorio. (2006). Non conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology.* 97, 1061-185.
21. Davis, T. A., Volesky, B., Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research.* 37:4311-4330.
22. Domínguez, A., Rodríguez Couto, S., Sanromán, M.A. 2005. Dye decolourization by *Trametes hirsuta* immobilized into alginate beads. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 21:405–9.
23. Douglas, C.M, Foor, F., Marrinan, J.A., Morin, N., Nielsen, J.B., Dahl, A.M., Mazur, P., Baginsky, W., Li, W., el-Sherbeini. M., Clemas, J.A., Mandala, S.M, Frommer, B.R., Kurtz, M.B. 1994. The *Saccharomyces cerevisiae* FKS1 (ETG1) gene encodes an integral membrane protein which is a subunit of  $\beta$ -1,3-D-glucan synthase. *Proc Natl Acad Sci USA.* 91: 12907-12911.

24. El Qada E.N., Allen, S.J., Walker, G.M. 2006. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. *J. Chem. Eng.* 124: 103–110.
25. El Sikaily, A., Khaled, A., El Nemr, A., Abdelwahab, O. 2006. Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*. *Chem. Ecol.* 22 (2): 149–157.
26. Farah, J., El-Gendy, N., Farahat, L. 2007. Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *Journal of Hazardous Materials.* 148: 402-408.
27. Fewson C.A., (1988). Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance, *Trends Biotechnol.* 6 148-153.
28. Foote, C.S. 1976. Photosensitized oxidation and singlet oxygen: Consequences in biological systems. In W.A. Pryor, ed., *Free Radicals in Biology*, Vol. 2. Academic, New York, NY, USA.
29. Fridovich, I. 1976. Oxygen radicals, hydrogen peroxide, and oxygen toxicity. In W.A. Pryor, ed., *Free Radicals in Biology*, Vol. 1. Academic, New York, NY, USA.
30. Fu, Y., & Viraraghavan, T. 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review.. *Bioresour. Technol.* 79: 251-262.
31. Fu, Y., Viraraghavan, T. (2003). Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass. *Water SA* Vol. 29 465-472. COMPLETAR
32. Fu, Y., Viraraghavan, T. 2001. Fungal decolourization of wastewaters: a review. *Bioresour Technology.* 79: 251 – 62.
33. Fu, Y., Viraraghavan, T. 2001. Removal of C.I. acid blue 29 from an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *Chem. Color. Rev.* 1:36–40.
34. Fu, Y., Viraraghavan, T. 2002. Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.* 82:139–145.
35. Garg, V.K., Kumar, R., Gupta, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes Pigments* 62: 1–10, (2004).
36. Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G. 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 20: 295–300.
37. Graham, K., Wrangler E. and L.H. Aasen. 1972. Susceptibility of the mealworm (*Tenebrio molitor* L.) to photodynamic injury by methylene blue. *Can. J. Zool.* 50:1625–1629.

38. Gulnaz, O., Kaya, A., Matyar, F., Arikan, B. 2004. Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. *J. Hazard. Mater.* B108: 183–188.
39. Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Naffrechoux, E. 2007. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling, *Chemical Engineering Journal.* 143: 73–84.
40. Han, M.H., Yun, Y.S. 2007. Mechanistic understanding and performance enhancement of biosorption of reactive dyestuffs by the waste biomass generated from amino acid fermentation process. *J. Biochem. Eng.* 36:2–7.
41. Haque, M. A., ShamsUd-Din, M., Haque, M. 2002. The effect of aqueous extracted wheat bran on the baking quality of biscuit. *Int. J. Food Sci. Technol.* 37: 453–462
42. Ho, Y. and McKay, G. 1999a. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34: 451–65.
43. Ho, Y., Ng, J., McKay, G. 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep Purif Methods.* 29: 189–232.
44. Ho, Y.S., McKay, G. 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *J. Chem. Eng.* 70: 115–124
45. Karimi, A., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B. 2006. Use of *Phanerochaete chrysosporium* immobilized on Kissiris for synthetic dye decolorization: involvement of manganese peroxidase. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 22:1251–7.
46. Kulkarni S.V., Blackwell C.D., Blackard A.L., Stackhouse C.W. and Alexander M.W. (1985) *Textile Dyes and Dyeing Equipment : Classification, Properties, and Environmental Aspects.* Environmental Protection Agency (EPA). EPA/600/ S2-85/010 Apr.
47. Kumar, V. 2007. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes and Pigments.* 74: 595-597.
48. Kumar, V., Sivanesan, S., Ramamurthi, V. 2005. Adsorption of malachite green onto *Pithophora sp.*, a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling, *Process Biochemistry.* 40: 2865–2872.
49. Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K.Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24: 1–39.

50. Levenspiel O. 1998. Flujo de fluidos e intercambio de calor. Reverté. 1era Ed., pp 123-129.
51. Leidig, E., Prüsse, U., Vorlop, K.D., Winter, J. 1999. Biotransformation of Poly R-478 by continuous cultures of PVAL-encapsulated *Trametes versicolor* under non-sterile conditions. *Bioprocess Eng.* 21:5-12.
52. Low, K.S., Lee, C.K., Heng, L.L. 1993. Sorption of basic dyes by *Hydrilla verticillata*. *Environ. Technol.* 14: 115–124.
53. Malik, P.K., Saha, S.K. 2003. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Separation and Purification Technology.* 31: 241-250.
54. Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P., Rother, E. 2006. Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresour. Technol.* 97: 512–521.
55. McCabe W. L., Smith J. C. y Harriott P. 2001. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw-Hill. 6<sup>th</sup> edition. Pp. 821-854.
56. McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., Smyth, W.F., 2001. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, 81–87.
57. Metcalf & Eddy. 1996. Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización. Mc Graw Hill.
58. Mielgo, I., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M. 2002. Biodegradation of a polymeric dye in a pulsed bed bioreactor by immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Res.* 36:1896–901.
59. Mohan, D., Singh, K.P., Singh, G., Kumar, K., 2002. Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng.Chem. Res.* 41, 3688–3695.
60. Nacéra, Y., Aicha, B. 2006. Equilibrium and kinetic modelling of methylene blue biosorption by pretreated dead *streptomyces rimosus*: Effect of temperature. *Chemical Engineering Journal* 119: 121–125.
61. Naja G. and Volesky B. 2006. Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column. *Environ. Sci. Technol.* 40. 3996-4003.
62. Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Seffen, M. 2007. Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4 (4): 433-440.
63. Ncibi, M.C., Hamissa, A.M.B., Fathallah, A., Kortas, M.H., Baklouti, T., Mahjoub, B., Seffen, M. 2009. Biosorptive uptake of methylene blue using

- Mediterranean greenalga *Enteromorpha* spp. *J. Hazard. Mater.* 170: 1050–1055.
64. O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M. 2002. Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* Biomass. *Enzyme Microb. Technol.* 31: 456–463.
  65. O'Mahony, T., Guibal, E., Tobin, J.M., 2002. Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microb. Technol.* 31: 456–463.
  66. of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, rhodamine B and basic magenta. *J. Hazard. Mater.* 168: 1147–1154.
  67. Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M. 2005. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials.* Vol.125 121-129.
  68. Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L. and Vegliò. F. 2003. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water research.* Vol. 37 627-633.
  69. Park, C., Lee, B., Han, E.J., Lee, J., Kim, S. 2006. Decolorization of Acid Black 52 by fungal immobilization. *Enzyme Microb Technol.* 39:371–4.
  70. Patel, R., Suresh, S. 2008. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresource Technology.* 99: 51-58.
  71. Pazarlioglu, N.K., Urek, R.O., Ergun, F. 2005. Biodecolourization of Direct Blue 15 by immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochem.* 40:1923–9.
  72. Pelzcar M.J., Reid R.D. y Chan E.C.S. 1982. *Microbiología.* Mc Graw Hill 4ta Ed.
  73. Polman, J. and Breckenridge, C. 1996. Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Text Chem Colour.* 28: 31-35.
  74. Pontón, J. 2008. La pared celular de los hongos y el mecanismo de acción de la anidulafungina. *Rev Iberoam Micol.* 26: 78 – 82.
  75. Radha, K.V., Regupathi, I., Arunagiri, A., Murugesan, T. 2005. Decolorization studies of synthetic dyes using *Phanerochaete chrysosporium* and their kinetics. *Process Biochem.* 40: 3337–45.
  76. Ramsay, J.A., Mok, W.H.W., Luu, Y.S., Savage, M. 2005. Decoloration of textile dyes by alginate immobilized *Trametes versicolor*. *Chemosphere.* 61:956–64.

77. Šafaříková M., Ptáčková L. Kibriková I. and Šafařík I. 2005. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells. *Chemosphere*. **59** 831-835.
78. Rashed Khan, Hajira Tahir, Fahim Uuddin, Uzma Hameed.(2005) Adsorption of Methylene Blue from aqueous Solution on the Surface of Wool Fiber and Cotton Fiber. *J. Appl. Sci. Environ.* 9 (2) 29 – 35.
79. Rifici, L. M., Cherry, D. S., Farris, J. L. y Cairns, J. Jr. 1996. Acute and subchronic toxicity of Methylene blue to larval fathead minnows (*Pimephales promelas*): implications for aquatic toxicity testing. *Environmental Toxicology and Chemistry*.15 (8), 1304–1308.
80. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* **77** 247–255.
81. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* **77**: 247–255.
82. Rodríguez Couto ,S., Sanromán, M.Á., Hofer, D., Gübitz, G.M. 2004a. Stainless steel sponge: a novel carrier for the immobilization of the white-rot fungus *Trametes hirsuta* for decolourisation of textile dyes. *Bioresour Technol.* **95**:67–72.
83. Rodríguez Couto, S., Rivela ,I., Muñoz, M.R., Sanromán, M.A. 2000. Ligninolytic enzymes production and the ability of decolourisation of Poly R-478 in packed-bed bioreactors by *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioprocess Eng.* **23**:287–93.
84. Rodriguez Couto, S., Sanroman, M.A., Hofer, D., Gübitz, G.M. 2004b. Production of laccase by *Trametes hirsuta* grown in an immersion bioreactor and its application in the decolorisation of dyes from a leather factory. *Eng Life Sci.* **4**: 233–7.
85. Rubin E., Rodríguez P., Herrero R., Cremades J., Barbara I. and Sastre de Vicente M.E. 2005. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* **80**: 291–298.
86. Saeed, A., Iqbal, M., Zafar, S.I. 2009 Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: Batch and column studies *Journal of Hazardous Materials.* **168**; 406–415

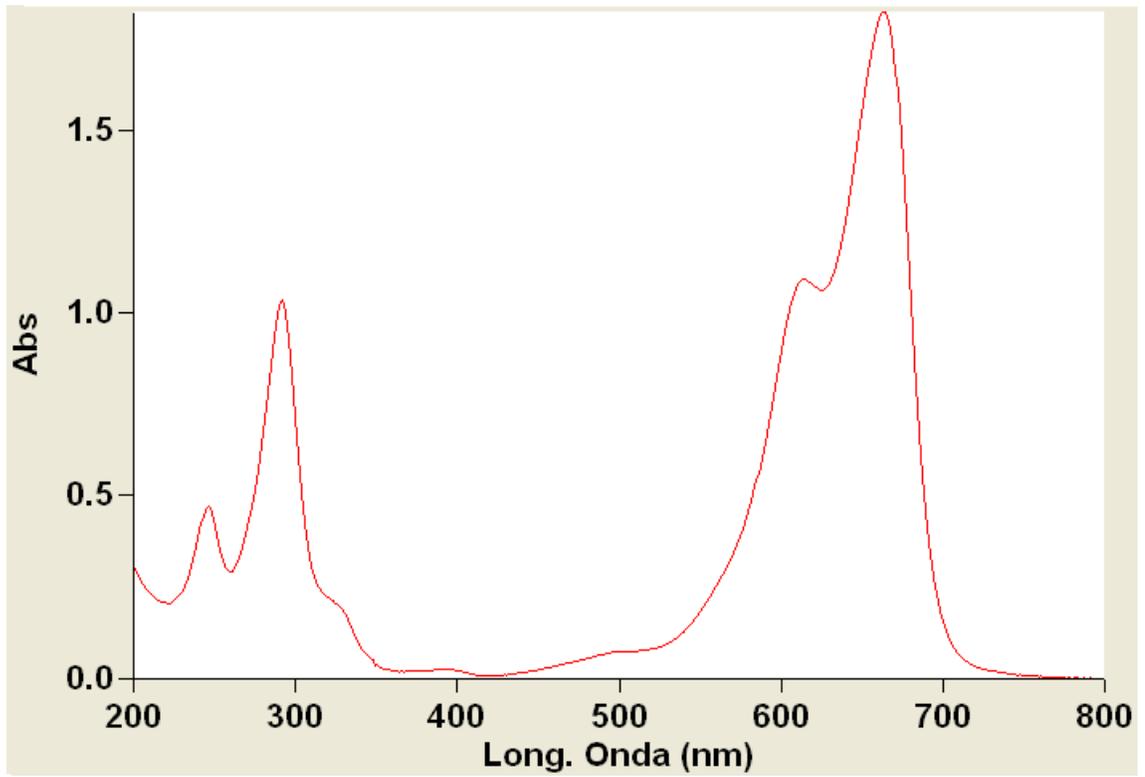
87. Santhi, T. y Manonmani, S. 2009. Uptake of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Biosorption Using Granulized *Annona squamosa* Seed. *E-Journal of Chemistry*. 6(4), 1260-1266.
88. Schliephaje, K., Lonergan, G.T. 1996. Laccase variation during dye decolorisation in a 200L packed-bed bioreactor. *Biotechnol Let.* 18:881–6.
89. Senthilkumar S., Kalaamani P., Porkodi K., Varadarajan P. R., Subburaam C. V. 2006. Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresource Technology*. 97: 1618–1625.
90. Seshadri S., Bishop P.L., Agha A.M.. (1994). Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater, *Waste Manage.* 15 127-137.
91. Tan, I.A.W., A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 337–346.
92. Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*. 225: 13–28.
93. Tavèar, M., Svobodová, K., Kuplenk, J., Novotný, Ě., Pavko, A. 2006. Biodegradation of azo dye RO16 in different reactors by immobilized *Irpex lacteus*. *Acta Chim Slov.* 53: 338–43.
94. Treybal R. 1988. Operaciones de transferencia de masa. 2da. Edición. Mc. Graw Hill. 23-140 pp.
95. Vijayaraghavan, K., Han, M.H., Choi, S.C., Yun, Y.-S. 2007. Biosorption of Reactive Black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. *Chemosphere*. 68: 1838–1845.
96. Vijayaraghavan, K., Juan Mao, Yeoung-Sang Yun. 2008. Biosorption of methylene blue from aqueous solution using free and polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: Batch and column studies. *Bioresource Technology* 99, 2864–2871.
97. Vijayaraghavan, K., Yun Y.S. 2007b. Utilization of fermentation waste (*Corynebacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. *J Hazard Mater.* 141:45–52.
98. Vilar V.J.P., Boaventura R.A.R., Botelho C.M.S. 2007. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents

- characterization and process behaviour, *Journal of Hazardous Materials*. 147: 120-132.
99. Volesky, B. 1999. Biosorption for the next century. Chemical Engineering Department. Mc Gill University, Canadá.
100. Wang, B.-E., Hu, Y.-Y, Xie, L., Peng, K. 2008. Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads. *Bioresour. Technol.* 99: 794–800.
101. Wang, B-E., Hu ,Y-Y. 2008. Bioaccumulation versus adsorption of reactive dye by immobilized growing *Aspergillus fumigatus* beads. *J. Hazard. Mater.*157:1–7.
102. Waranusantigul, P., Pokethitiyooka P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S. 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environ. Pollut.* 125: 385–392.
103. Wase, J. and C. Foster.1997. Biosorbents for metal ions, Taylor & Francis Eds., pp. 141 – 217.
104. Won, S.W., Choi, S.B., Chung, B.W., Park, D., Park, J.M., Yun, Y.S. 2004. Biosorptive decolorization of Reactive orange 16 using the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum*. *Ind Eng Chem Res.* 43: 7865–9.
105. Won, S.W., Choi, S.B., Yun ,Y.S. 2005. Interaction between protonated waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* and anionic dye Reactive Red 4. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 262:175–80.
106. Won, S.W., Yun, Y.S. 2008. Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. *Dyes Pigm.* 76:502–7.
107. Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Proc. Biochem.* 39: 693–702.
108. Yu, J.X., Li, B.H., Sun, X.M., Yuan, J., Chi, R.A. 2009. Poly(amic acid)-modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue and basic magenta. *Appl. Biochem. Biotechnol.* doi:10.1007/s12010-009-8601- 4.
109. Yu, J.X., Li, B.H., Sun, X.M., Yuan, J., Chi, R.A. 2009. Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of Methylene blue, rhodamine B and magenta. *J Hazard Mater.* 168 (1147-1154).

110. Yun, J.X., Yao, S.-Y., Lin, D.-Q. 2005. Variation of the local effective axial dispersions coefficient with bed height in expanded beds. *Chemical Engineering Journal*. 109: 123-131.

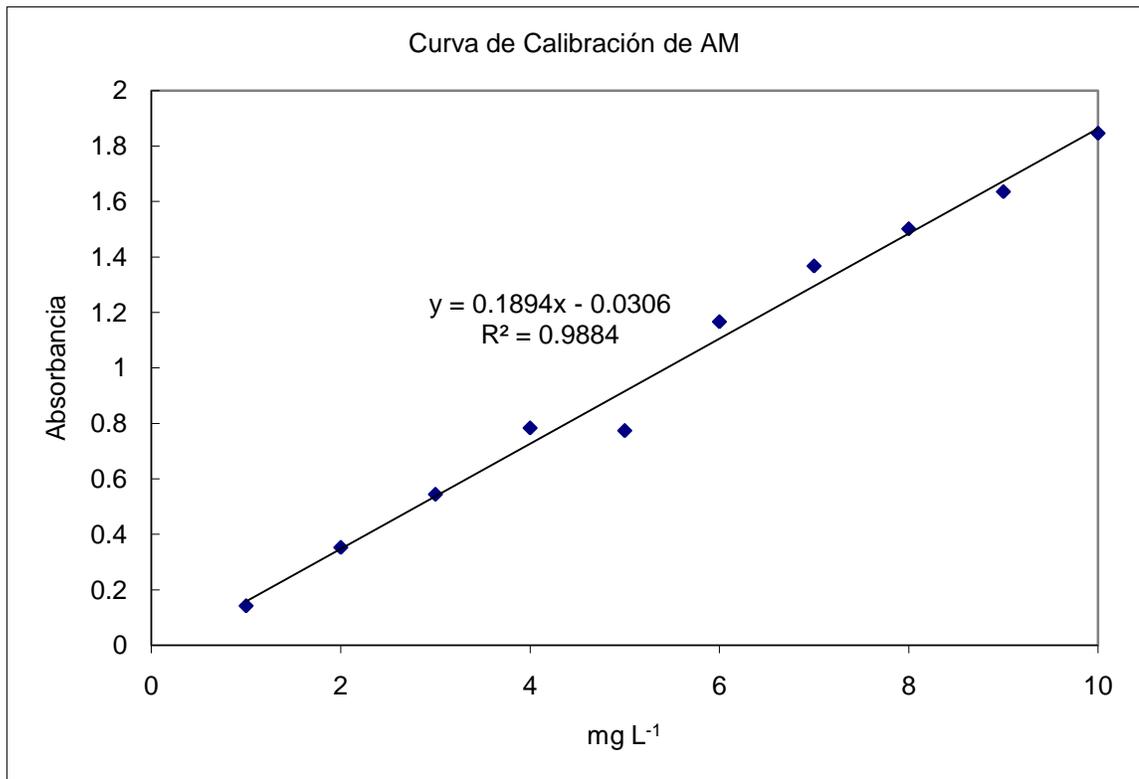
## **APENDICE 1**

### **MÉTODO ANALÍTICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE AZUL DE METILENO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS.**



Longitud de onda = 664 nm.

mg L <sup>-1</sup>	Absorbancia
1	0.1417
2	0.3524
3	0.5438
4	0.7832
5	0.7736
6	1.1661
7	1.3672
8	1.5012
9	1.6352
10	1.8459



## **APÉNDICE 2**

**DATOS PARA LA SIMULACIÓN DE LA OPERACIÓN EN  
COLUMNA ESCALA BANCO EN LA REMOCIÓN DE AZUL DE  
METILENO MEDIANTE *S. cerevisiae* INMOVILIZADA EN  
ALGINATO DE CALCIO.**

Variables conocidas				
Flujo 15 mL min <sup>-1</sup>				
<b>PM AM</b>	373.9	kg kgmol <sup>-1</sup>		
<b>PM agua</b>	18	kg kgmol <sup>-1</sup>		
<b>x<sub>A1</sub></b>	2.41E-05		500 mg L <sup>-1</sup> en agua	Fracción molar a altura z=0
<b>z</b>	4.30E-01	m		Altura de la columna
<b>S</b>	2.03E-03	m <sup>2</sup>	2 "	Diámetro de columna
<b>W<sub>B</sub></b>	1.39E-05	kmol s <sup>-1</sup>	15 ml min <sup>-1</sup>	Flujo volumétrico constante
<b>c</b>	5.56E+01	kgmol m <sup>-1</sup>	1 Kg L <sup>-1</sup>	Concentración molar total
<b>e</b>	3.56E-01			Fracción de empaque

Variables conocidas				
Flujo 30 mL min <sup>-1</sup>				
<b>PM AM</b>	373.9	kg kgmol <sup>-1</sup>		
<b>PM agua</b>	18	kg kgmol <sup>-1</sup>		
<b>x<sub>A1</sub></b>	2.41E-05		500 mg L <sup>-1</sup> en agua	Fracción molar a altura z=0
<b>z</b>	4.30E-01	m		Altura de la columna
<b>S</b>	2.03E-03	m <sup>2</sup>	2 "	Diámetro de columna
<b>W<sub>B</sub></b>	2.78E-05	kmol s <sup>-1</sup>	30 ml min <sup>-1</sup>	Flujo volumétrico constante
<b>c</b>	5.56E+01	kgmol m <sup>-1</sup>	1 Kg L <sup>-1</sup>	Concentración molar total
<b>e</b>	3.56E-01			Fracción de empaque

Variables conocidas				
Flujo 60 mL min <sup>-1</sup>				
<b>PM AM</b>	373.9	kg kgmol <sup>-1</sup>		
<b>PM agua</b>	18	kg kgmol <sup>-1</sup>		
<b>x<sub>A1</sub></b>	2.41E-05		500 mg L <sup>-1</sup> en agua	Fracción molar a altura z=0
<b>z</b>	4.30E-01	m		Altura de la columna
<b>S</b>	2.03E-03	m <sup>2</sup>	2 "	Diámetro de columna
<b>W<sub>B</sub></b>	5.56E-05	kmol s <sup>-1</sup>	60 ml min <sup>-1</sup>	Flujo volumétrico constante
<b>c</b>	5.56E+01	kgmol m <sup>-1</sup>	1 Kg L <sup>-1</sup>	Concentración molar total
<b>e</b>	3.56E-01			Fracción de empaque