



MODELADO DE LA BIODEGRADACIÓN EN BIORREACTORES DE LODOS DE HIDROCARBUROS TOTALES DEL PETRÓLEO INTEMPERIZADOS EN SUELOS Y SEDIMENTOS

BIODEGRADATION MODELING OF SLUDGE BIOREACTORS OF TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS WEATHERING IN SOIL AND SEDIMENTS

S.A. Medina-Moreno^{1*}; S. Huerta-Ochoa²; C.A. Lucho-Constantino¹; L. Aguilera-Vázquez¹;
A. Jiménez-González³ y M. Gutiérrez-Rojas²

¹ Departamento de Biotecnología, Universidad Politécnica de Pachuca. Ex-Hacienda de Santa Bárbara, Mpio. Zempoala, Hgo., C.P. 43830, Carretera Pachuca Cd. Sahagún Km. 20.

² Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana. C.P. 09340 Iztapalapa, México D.F., México.

³ Departamento de Ingeniería en Agrotecnología, Universidad Politécnica de Francisco I. Madero. Carretera Tepatepec-San Juan Tepa, Km. 2, Hgo., C.P. 42660

Recibido 14 de Abril 2009; Aceptado 20 de Octubre 2009

Resumen

En este trabajo se desarrolló y validó un modelo matemático de difusión-sorción-biodegradación para predecir y describir la biodegradación en un biorreactor de lodos de hidrocarburos totales de petróleo (HTPs) intemperizados en suelos y sedimentos. El principal aporte del modelo fue considerar un fenómeno de histéresis en los poros de las partículas de suelo, donde la trayectoria inicial de equilibrio fue descrita mediante una isoterma lineal, mientras que la trayectoria de un segundo equilibrio durante la difusión intrapartícula de los hidrocarburos fue descrita por una isoterma de Langmuir. Esta consideración, explica el fenómeno de difusión retardada por re-adsorción. Además, la adimensionalización del modelo generó cuatro números adimensionales: biodisponibilidad tipo I (B_{nI}) y tipo II (B_{nII}), Biot de masa (Bi_m) y el módulo de re-adsorción (η); los cuales permitieron establecer los mecanismos de control en el proceso de biodegradación. La validación del modelo, se llevó a cabo al ser utilizado para describir y predecir la biodegradación de HTPs intemperizados en un suelo con 150,000 mg HTPs/kg y este mismo suelo pretratando con tolueno. El modelo puede utilizarse como plataforma para el desarrollo de criterios de escalamiento y diseño de biorreactores de lodos.

Palabras clave: modelo difusión-sorción-biodegradación, biorreactor de lodos, hidrocarburos totales de petróleo, biodegradación.

Abstract

A mathematical model to predict and to describe the biodegradation in sludge bioreactor of total petroleum hydrocarbons (TPHs) weathering in soil-sediments was developed and validated. The main model contribution, consisted on taking into account a hysteresis phenomena inside of the particles soil, where the initial desorption and solubilization equilibrium path of TPHs (linear isotherm) was considered to be different at the second readsorption equilibrium path (Langmuir isotherm) during intraparticle diffusivity of hydrocarbons. The Langmuir isotherm consideration, allowed explaining the retarded diffusion due to readsorption equilibrium. Model dimensionless also generate four non-dimensional numbers: bioavailability I (B_{nI}) and II (B_{nII}), Biot of mass (Bi_m) and readsorption module (η) that allowed establishing the control mechanism of the biodegradation process. The model validation was carried out by their use to describe and to predict the biodegradation of weathering TPHs in a soil with 150,000 mg/kg of contamination level. The model was also capable to describe the biodegradation of weathering TPHs from the same soil, previously treated with toluene. The model could be used as platform to develop scale-up approaches, and to improve the sludge bioreactors performance.

Keywords: diffusion-sorption-biodegradation model, sludge bioreactor, weathering total petroleum hydrocarbons, biodegradation.

* Autor para la correspondencia. E-mail: samm67@upp.edu.mx

1. Introducción

Los biorreactores de lodos (BL), son sistemas trifásicos que involucran la interacción entre una fase gaseosa, una fase sólida como suelo o sedimento y una fase acuosa en la que se encuentran microorganismos suspendidos. Los BL han sido empleados para la remoción de diversos contaminantes orgánicos tales como hidrocarburos poliaromáticos (Villemur y col., 2000), pesticidas (Rattan y col., 1999) e hidrocarburos totales del petróleo (Hudak y Cassidy, 2004; Machín-Ramírez y col., 2007). Los BL utilizan algún sistema de agitación mecánica, y su operación generalmente es por lote. La agitación es de gran importancia, ya que además de mantener la homogeneidad global del sistema, incrementa el contacto entre fases, lo que conlleva a minimizar las resistencias al transporte de los contaminantes y el oxígeno, reflejándose en un incremento de las tasas de disolución y bio-catálisis (Robles-González y col., 2008). Sin embargo, un problema que limita la eficiencia en los BL, es la baja biodisponibilidad de los contaminantes debido a su alto nivel de intemperización, ocasionado principalmente por su adsorción y sorción con las matrices arcillosas y fracción orgánica presentes en suelos y sedimentos. Estos procesos de equilibrio, en la des-adsorción y re-adsorción de los contaminantes en matrices sólidas, conducen a fenómenos de histéresis (Poggi-Varaldo y Rinderknecht-Seijas, 2003). Debido a esto, como alternativas para el incremento de la biodisponibilidad de contaminantes orgánicos en la aplicación de tecnologías de biorremediación, se han empleado tanto tensoactivos (Fava y Di Gioia, 1998), solventes orgánicos (Jimenez y Bartha, 1996; Gacía-Rivero y col., 2002) y materiales absorbentes tales como carbón activado y zeolita (Liang y col., 2009).

También, es reconocido que uno de los problemas principales en el diseño de los BL, es determinar de manera cuantitativa los mecanismos de control (disolución, adsorción-desadsorción, difusión, transporte convectivo y biorreacción) que gobiernan sobre el proceso global de biodegradación. Una forma de abordar este problema, ha sido mediante el desarrollo de modelos matemáticos de difusión-sorción-biodegradación (DSB). El desarrollo de modelos DSB para sistemas de lodos, comenzó con el trabajo clásico de Dhawan y col., (1991) el cual considera un proceso de adsorción-desorción lineal en el proceso global de biodegradación en agregados de suelos. A partir de este trabajo, se han desarrollado diferentes modelos DSB con diferencias principalmente en las expresiones cinéticas empleadas en la biocatálisis (Fu y col., 1996; Mulder y col., 2001), las condiciones frontera en interfases (Chung y col., 1993; Ramaswami y Luthy, 1997; García-Rivero y col., 2002; González-Brambila y López-Isunza, 2007) y la compartimentación de los contaminantes en las diferentes fases del lodo (Geerdink y col.,

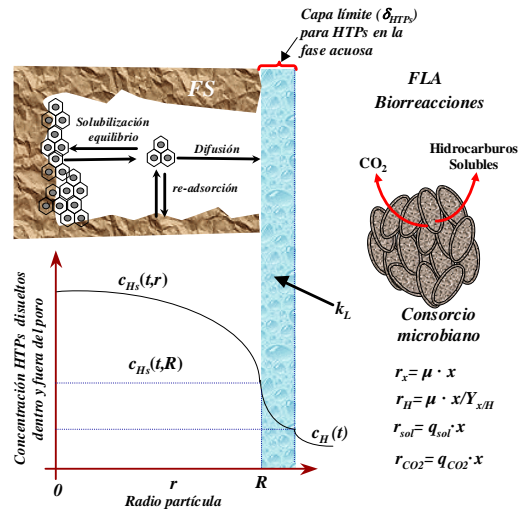


Fig. 1. Esquemización del proceso de la biodegradación de HTPs intemperizados en un suelo contaminado mediante un biorreactor de lodos.

1996). Todos estos modelos, se han caracterizado por considerar que los procesos de adsorción son descritos mediante isothermas de tipo lineal o de tipo Freundlich. Además, solo han sido empleados para describir y predecir el proceso global de biodegradación en sistemas de lodos sin la adición de agentes extractivos como son los tensoactivos y solventes.

El objetivo del trabajo fue desarrollar un modelo DSB capaz de predecir en un biorreactor de lodos el proceso global de biodegradación de hidrocarburos totales del petróleo (HTPs) intemperizados en un suelo con más de 20 años de contaminación mediante un consorcio microbiano. El modelo, también fue desarrollado para describir el proceso de biodegradación cuando el suelo intemperizado ha sido sometido a un tratamiento con un solvente extractivo para incrementar la biodisponibilidad de los contaminantes. El modelo, toma en cuenta el fenómeno de histéresis al considerar una isoterma lineal en la des-adsorción llevada a cabo en el equilibrio inicial de solubilización de los HTPs, seguido de un proceso de re-adsorción descrita por una isoterma de Langmuir durante la difusión efectiva intrapartícula de los HTPs en las partículas de suelo. Además, a partir del modelo fueron generados números adimensionales que permitieron analizar diferentes condiciones de operación, incluida la adición de un solvente extractivo, para predecir el comportamiento en el proceso global de biodegradación de HTPs en un BL.

2. Modelo DSB para un suelo intemperizado con HTPs

Para el desarrollo del modelo, se consideró que el BL opera por lote, con buen mezclado y sin limitaciones en la transferencia de oxígeno. La suposición

anterior, se sustentó en estudios realizados en la caracterización abiótica de BL operados por lote, que han determinado intervalos de valores en variables de proceso como la aireación y la velocidad del impulsor, que permiten alcanzar un buen mezclado sin limitación en la transferencia de masa (Medina-Moreno, 2006; Strouda y col., 2009). En la Fig. 1, se delimitan los diferentes mecanismos que suceden en la biodegradación de los HTPs intemperizados en el BL, mientras que en la Tabla 1, se da el significado y unidades de las variables y parámetros del modelo. Además, se hicieron las siguientes suposiciones puntuales para la sustentación del modelo:

i) Los HTPs se ubican al interior de los poros de las partículas de suelo, donde se establece un primer equilibrio cuasi instantáneo entre los HTPs disueltos en la fase acuosa al interior de los poros (c_{Hs} concentración HTPs al interior de los poros de la matriz sólida en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con los HTPs adsorbidos (q concentración de HTPs adsorbidos en la matriz sólida en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Este equilibrio de reparto queda expresado mediante un equilibrio lineal de des-adsorción dado por (Schwarzenbach y col., 1993):

$$K_d = \frac{q}{c_{Hs}} \quad (1)$$

ii) Los HTPs solubles difunden al interior de las partículas de suelo y son re-adsorbidos

reversiblemente en la superficie de las paredes de los poros. Este equilibrio de re-adsorción puede describirse mediante una isoterma de Langmuir dada por la ecuación:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot c_{Hs}}{K_{af} + c_{Hs}}$$

Diferenciado en la isoterma de Langmuir a q con respecto a c_{Hs} , se obtiene la expresión:

$$\frac{\partial q}{\partial c_{Hs}} = \frac{q_{\max} \cdot K_{af}}{(K_{af} + c_{Hs})^2} \quad (2)$$

La cual describe al interior de las partículas de suelo, el cambio de concentración de HTPs adsorbidos en la superficie de los poros respecto al cambio de concentración de los HTPs en la fase acuosa al interior de los poros.

iii) Las especies químicas de los HTPs, como las poblaciones del consorcio microbiano, fueron "agrupadas", es decir, para cada caso fueron consideradas como un solo compuesto y un solo microorganismo.

iv) La difusividad efectiva de los HTPs al interior de los poros viene dada por:

$$D_{\text{eff}} = f \cdot \xi \cdot D_{\text{HTPs-H}_2\text{O}} \quad (3)$$

Tabla 1. Variables y parámetros del modelo DSB de biodegradación de HTPs intemperizados en un BL

<i>Variables</i>	<i>Parámetros</i>
c_{CO_2} : Concentración del dióxido de carbono producido por unidad de volumen de la fase acuosa (mg L^{-1})	c_H^* : Saturación de HTPs en fase acuosa (equilibrio, mgHTPs L^{-1})
c_H : Concentración de HTPs solubles en el seno de la fase acuosa (exterior de la partícula de suelo; mgHTPs L^{-1})	D_{eff} : Coeficiente de difusividad efectiva ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)
c_{Hs} : Concentración de HTPs solubles en el poro de la partícula de suelo (mgHTPs L^{-1})	K_d : Coeficiente de reparto (primer equilibrio) de los HTPs entre la fase acuosa al interior del poro y el suelo (L kg^{-1})
c_{sol} : Concentración metabolitos solubles de carbono en el seno de la fase acuosa (mg L^{-1})	K_{af} : Constante de afinidad de adsorción de los HTPs al suelo (mgHTPs L^{-1})
q_0 : Concentración de HTPs adsorbidos en el suelo a $t=0$ (mgHTPs kg^{-1})	K_H : Constante de afinidad HTPs-consorcio (mgHTPs L^{-1})
q : Concentración de HTPs adsorbidos en el suelo a $t>0$ (mgHTPs kg^{-1})	k_L : Coeficiente convectivo de transferencia de HTPs en la interfase (S-L) (m h^{-1})
r : Radio de la partícula de suelo (m)	m_s : Carga de suelo en el BL (kg)
x : Concentración de biomasa (consorcio) en el seno de la fase acuosa (mg L^{-1})	q_{\max} : Constante de re-adsorción máxima de HTPs en el suelo (mgHTPs kg^{-1})
	$Y_{x/H}, Y_{CO_2/x}, Y_{\text{sol}/x}$: Rendimientos biomasa-HTPs, CO_2 -biomasa y productos solubles-biomasa ($\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$)
	V_{lodo} : Volumen del lodo (L)
	ρ_s : Densidad del suelo (kg L^{-1})
	ξ : Porosidad intrapartícula del suelo (adimensional)
	μ, μ_{\max} : Tasa global y global máxima de formación de biomasa (h^{-1})

Donde ($f < 1$) es la tortuosidad y ($\xi < 1$) es la porosidad intrapartícula. Como consecuencia del "agrupamiento", la difusividad molecular de los HTPs en agua (D_{HTPs-H_2O}) se consideró igual a la del criseno ($2.32 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$), el cual es un hidrocarburo poliaromático de cinco anillos.

v) El diámetro promedio de las bacterias se consideró mayor al diámetro promedio interno de los poros de las partículas de suelo, por lo que las bacterias se ubicaron únicamente en la fase acuosa al exterior de las partículas.

vi) Los dos principales productos de la degradación de HTPs son el dióxido de carbono (CO_2) y los compuestos orgánicos solubles originados de la oxidación parcial de los HTPs.

vii) Durante el proceso de biodegradación, no se presenta ningún tipo de inhibición asociada a la fuente de carbono (HTPs), cometabolismo (García-Rivero y Peralta-Pérez, 2008), ni por parte de los productos generados por el metabolismo de las poblaciones microbianas.

Además de las suposiciones hechas, el modelo se genera a partir de los balances de masa de los diferentes componentes (HTPs, biomasa, CO_2 y productos solubles) al interior y exterior de las partículas de suelo. Mediante balances de masa integrales de los HTPs, se puede demostrar que la concentración promedio de los HTPs solubles en las partículas de suelo vendrá dada por:

$$\overline{c_{Hs}}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 c_{Hs}(t,r) dr \quad (4)$$

De la misma manera, la concentración promedio de los de HTPs adsorbidos en el suelo para $t > 0$ puede escribirse como:

$$q(t) = \left[K_d + \frac{\xi}{\rho_s(1-\xi)} \right] \overline{c_{Hs}}(t) \quad (5)$$

Las ecs. (4) y (5), describen la evolución de manera integral en las concentraciones promedio de los HTPs solubles y adsorbidos en las partículas de suelo. Sin embargo, ambas dependen del perfil radial-temporal de las concentraciones de HTPs a nivel de los poros de las partículas de suelo ($c_{Hs}(t,r)$). Para determinar este perfil de concentraciones $c_{Hs}(t,r)$, un balance de masa de los HTPs a nivel de poros conduce a la ecuación:

$$\xi \cdot \frac{\partial c_{Hs}(t,r)}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 c_{Hs}(t,r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{Hs}(t,r)}{\partial r} \right) - \rho_s \cdot (1-\xi) \cdot \frac{\partial q(t,r)}{\partial t} \quad (6)$$

El segundo término de la derecha, asume una re-adsorción de los HTPs durante su difusión al interior de los poros. El suponer que esta re-adsorción, sigue una isoterma de Langmuir, conduce a un fenómeno de histéresis, ya que la trayectoria de des-adsorción (primer equilibrio lineal y cuasi

instantáneo en la solubilización de los HTPs) presenta una trayectoria diferente. Esta suposición, difiere radicalmente de los modelos existentes, los que asumen que ambas isotermas (des-adsorción y re-adsorción) son lineales sin histéresis (Chung y col., 1993; Ramaswami y Luthy, 1997; Fu y col., 1996; Geerdink y col., 1996) ó que la isoterma de re-adsorción es de tipo Freundlich (Mulder y col., 2001). El utilizar una isoterma de tipo Langmuir y tomando la razón de cambio dada por la ecuación (2), se genera la siguiente ecuación diferencial parcial:

$$\frac{\partial c_{Hs}(t,r)}{\partial t} = \frac{D_{eff} \cdot (K_{af} + c_{Hs})^2}{\xi (K_{af} + c_{Hs})^2 + \rho_s \cdot (1-\xi) \cdot q_{max} \cdot K_{af}} \left(\frac{\partial^2 c_{Hs}(t,r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{Hs}(t,r)}{\partial r} \right) \quad (7)$$

La condición inicial para esta ecuación diferencial parcial parte de la consideración de un equilibrio lineal cuasi instantáneo de disolución des-adsorción, lo cual asociado a la baja solubilidad de los HTPs en agua, permite asumir que la fase acuosa al interior de los poros se encuentre saturada con los hidrocarburos:

$$\text{C.I.} \quad t = 0; \quad 0 \leq r \leq R; \quad c_{Hs}(0,r) = c_H^* \quad (8)$$

Para la Ec. (7), la primera condición frontera se toma en el centro de la partícula de suelo ($r=0$), que por cuestiones de simetría en coordenadas radiales es:

$$\text{C.F.I} \quad \left. \frac{\partial c_{Hs}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (9)$$

La segunda condición frontera se presenta en la interfase, formada entre la superficie sólida de la partícula de suelo y la fase acuosa al exterior de la partícula ($r=R$). En este punto los flux de HTPs por difusión y convección deben ser iguales, por lo que:

$$\text{C.F.II} \quad -D_{eff} \left. \frac{\partial c_{Hs}}{\partial r} \right|_{r=R} = k_L [c_{Hs}(t,R) - c_H(t)] \quad (10)$$

El gradiente que mantiene el flux de HTPs del interior de las partículas de suelo hacia el exterior, es debido a la biodegradación de los HTPs que se lleva a cabo en el seno de la fase acuosa. El balance de HTPs al exterior de la partícula de suelo viene dado por:

$$\frac{dc_H(t)}{dt} = k_L \frac{3m_s [c_{Hs}(t,R) - c_H(t)]}{R(\rho_s \cdot V_{lodo} - m_s)} \cdot \frac{\mu \cdot x}{Y_{x/H}} \quad (11)$$

La Ec. (11) está sujeta a la condición inicial $c_H(t=0) = 0$. Esta ecuación establece que la acumulación de los HTPs en el seno de la fase líquida acuosa (c_H), es igual a la transferencia de HTPs proveniente de la partícula de suelo, menos el consumo microbiano de HTPs. La suposición de agrupar a las poblaciones del consorcio microbiano como un solo microorganismo y a los diferentes hidrocarburos presentes en los HTPs como una sola fuente de carbono y energía, se basa en el comportamiento de los microorganismos bajo

condiciones de estrés, en la cual, el consumo de múltiples sustratos carbonados a concentraciones muy bajas sucede de manera simultánea tanto para cultivos axénicos como por consorcios (Egli y col., 1993). En base a lo anterior, se consideró como cinética la expresión no estructurada de Monod.

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{c_H}{K_H + c_H} \right) \quad (12)$$

Acopladas a la biodegradación de HTPs en la fase acuosa, se tienen las biorreacciones de crecimiento microbiano del consorcio y formación de los productos de degradación (CO₂ y compuestos solubles, los que se consideraron asociados al crecimiento). Las tasas correspondientes vienen dadas por:

$$\frac{dx(t)}{dt} = \mu x(t) \quad (13)$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = Y_{CO_2/x} \cdot \mu \cdot x \quad (14)$$

$$\frac{dc_{sol}}{dt} = Y_{sol/x} \cdot \mu \cdot x \quad (15)$$

Sujetas a las condiciones iniciales $x(0) = x_0$; $c_{CO_2}(0) = c_{sol}(0) = 0$. Las ecs. (4), (5) y (7)-(15), integran el modelo DSB que describe el proceso de biodegradación en un BL de HTPs intemperizados en suelo y sedimentos.

3. Material y métodos

3.1 Suelo contaminado

Se utilizó un suelo intemperizado con HTPs y más de 20 años de contaminación, proveniente de una región pantanosa de explotación y extracción de crudo al sudeste del estado de Veracruz (Minatitlán) en la República Mexicana. El suelo fue secado a temperatura ambiente en campana de extracción y posteriormente tamizado. Del suelo, se utilizó la fracción con un tamaño de partícula menor o igual a 654 μm , cuya concentración promedio de HTPs fue de 150,000 \pm 10,000 ppm. Del suelo, se determinaron el área superficial, tamaño promedio de poros y porosidad mediante isoterma de adsorción con N₂ en el equipo ASAP-2000 a 77 K de acuerdo a Peralta (2001).

3.2 Consorcio y medio mineral

Se empleó un medio mineral mínimo cuya composición fue (g L⁻¹): 6.0 NaNO₃, 2.0 K₂HPO₃, 1.0 KCl y 0.5 MgSO₄. El pH fue ajustado a 6.5 con una solución 1 N de HCl. Como inóculo para las cinéticas de biodegradación en el BL, se utilizó un consorcio cultivado en un biorreactor de dos fases líquido-líquido (BLL) operado por lote secuenciado y alimentado con una mezcla 1:1 en v/v de crudo Maya y parafinas como fuentes de carbono y el mismo medio mineral antes mencionado. El

consorcio posee una alta capacidad de degradación de HTPs, la cual ha sido previamente caracterizada y reportada (Medina y col., 2005). De este cultivo y en la fase exponencial fueron tomados 250 mL centrifugándose (Solbat Centrifuge Equipment Co.) a 4000 g en tubos Corex por 30 min. Las fases orgánica y acuosa fueron desechadas mientras que la de semisólidos fue lavada con solución salina, re-suspendiendo y lavando nuevamente por triplicado. Los semisólidos obtenidos fueron re-suspendidos en medio mineral y utilizados como inóculo.

3.3 Operación y configuración del BL

Como BL, se utilizó un biorreactor de acero inoxidable encaquetado con volumen nominal de 5L. La geometría y accesorios del biorreactor se muestran en la Fig. 2. El BL (unidad de fermentación SEV modelo FA-5000) constó con agitación mecánica por polea y control electrónico de la velocidad del impulsor (Rushton de 6 paletas planas con inclinación de 45° y patrón de flujo descendente), además de tener fondo y sección transversal de vidrio para observar el mezclado y suspensión de sólidos. El volumen de operación en el BL fue de 3 L con una carga al 30% p/v del suelo contaminado. En todos los lotes llevados a cabo, se operó con una velocidad del impulsor de 450 rpm y 1 vvm de aireación. En el BL, se llevaron a cabo dos cinéticas de biodegradación. Debido a la alta intemperización de HTPs, previo a la inoculación de cada cinética, el BL se mantuvo sin aireación a 300 r.p.m durante 24 horas para la formación del lodo (humectación y homogenización del suelo). En una de los experimentos y durante la formación del lodo, fue adicionado tolueno a una concentración de 14,000 mg kg⁻¹ del suelo contaminado como pre-tratamiento para incrementar la biodisponibilidad de los HTPs (García-Rivero y col., 2002).

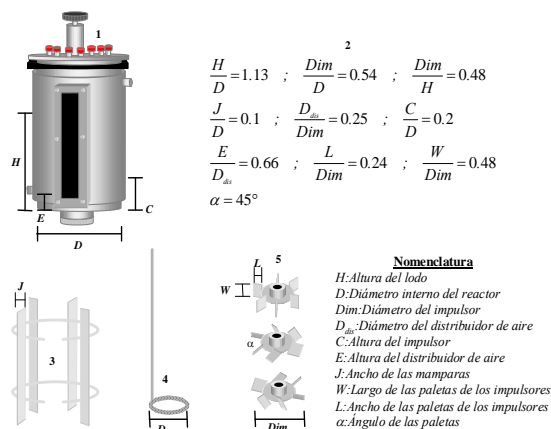


Fig. 2. Biorreactor de lodos configuración y accesorios. 1) reactor de 5 L de acero inoxidable con chaqueta y mirillas de vidrio frontal y en la base, 2) relaciones geométrica para el diseño del reactor, 3) sistema de mamparas, 4) distribuidor de aire de anillo, 5) juego de impulsores.

El BL en ambas cinéticas fue inoculado con el cultivo mencionado en la sección anterior en un 5% v/v. Los lotes fueron de 30 días muestreándose el BL a diferentes días por triplicado.

3.4 Cuenta viable y análisis de HTPs

Para ambas cinéticas, y a partir de muestras homogeneizadas de los lodos provenientes del BL, se determinó el número total de heterótrofos como unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC mL⁻¹), para los diferentes días de muestreo, mediante la técnica de cuenta en placa en agar soya tripticaseína (TSA, Bioxon) de acuerdo a Lorch y col. (1995). Para la determinación de HTPs residuales, los lodos provenientes de las muestras centrifugadas del BL se secaron a temperatura ambiente en campana de extracción. Una vez a peso constante, los HTPs fueron extraídos de acuerdo a la técnica 3540 de la EPA (extracción con hexano-acetona mediante Soxhlet). Los HTPs extraídos fueron concentrados al vacío con rotavapor (Evaporador rotatorio R-205, BÜCHI) y la mezcla de solventes en exceso fue removido en campana de extracción hasta peso constante. Finalmente, los HTPs se cuantificaron gravimétricamente.

4. Resultados y discusión

4.1 Análisis adimensional y solución del modelo DSB

Con el objetivo de normalizar el modelo DSB y generar números adimensionales para un análisis macroscópico, las variables fueron adimensionalizadas mediante las cantidades mostradas en la Tabla 2. Todas las variables fueron normalizadas con respecto a la concentración inicial de HTPs en el suelo contaminado (q_0). En lo referente a las cantidades x_{max} , $c_{CO_2}^{max}$ y c_{sol}^{max} , estas corresponden a las concentraciones máximas que se alcanzarían para biomasa, dióxido de carbono y metabolitos solubles de carbono si se consumieran en su totalidad los HTPs iniciales en el suelo. Matemáticamente, estas tres cantidades se definieron como: $x_{max} = q_0 \cdot \rho_s \cdot Y_{x/H}$, $c_{CO_2}^{max} = q_0 \cdot \rho_s \cdot Y_{CO_2/H}$ y $c_{sol}^{max} = q_0 \cdot \rho_s \cdot Y_{sol/H}$.

La dimensionalización del modelo, genera diversos números adimensionales, siendo cuatro los de mayor interés: los números de biodisponibilidad tipo I (B_{nl}) y tipo II (B_{nII}), el Biot de masa (Bi_m) y el módulo de re-adsorción (η). Estos involucran parámetros de los diferentes mecanismos del proceso global de biodegradación tales como la difusión al

Tabla 2. Variables y parámetros empleados para la adimensionalización del modelo DSB en biorreactor de lodos para HTPs intemperizados en un suelo-sedimento

<u>Variable</u>	<u>Símbolo dimensional</u>	<u>Símbolo adimensional</u>	<u>Relación adimensional</u>
Concentración HTPs solubles en el poro de la partícula	c_{Hs}	ω_{Hs}	$\omega_{Hs} = \frac{c_{Hs}}{q_0 \cdot \rho_s}$
Concentración HTPs solubles en el seno de la FLA	c_H	ω_H	$\omega_H = \frac{c_H}{q_0 \cdot \rho_s}$
Concentración de HTPs totales por volumen total de la partícula de suelo	c_{HTPs}^{total}	ω_{HTPs}^{total}	$\omega_{HTPs}^{total} = \frac{c_{HTPs}^{total}}{q_0 \cdot \rho_s}$
Concentración de HTPs adsorbidos en el suelo	q	γ	$\gamma = \frac{q}{q_0}$
Concentración de biomasa	x	χ	$\chi = \frac{x}{x_{max}}$
Concentración dióxido de carbono	c_{CO_2}	ω_{CO_2}	$\omega_{CO_2} = \frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2}^{max}}$
Concentración de compuestos solubles	c_{sol}	ω_{sol}	$\omega_{sol} = \frac{c_{sol}}{c_{sol}^{max}}$
Tiempo	t	τ	$\tau = t \cdot \mu_{max}$
Radio de la partícula	r	ψ	$\psi = \frac{r}{R}$

Tabla 3. Modelo adimensional DSB en biorreactor de lodos para HTPs intemperizados en un suelo-sedimento

-Balance HTPs al interior de la partícula de suelo

$$\frac{\partial \omega_{Hs}}{\partial \tau} = \frac{\mathbf{B}_{nII} \cdot (K_{af}^{adim} + \omega_{Hs})^2}{\xi (K_{af}^{adim} + \omega_{Hs})^2 + \eta \cdot K_{af}^{adim} (1 - \xi)} \left(\frac{\partial^2 \omega_{Hs}}{\partial \psi^2} + \frac{2}{\psi} \frac{\partial \omega_{Hs}}{\partial \psi} \right)$$

C.I $\tau = 0; \quad 0 \leq \psi \leq 1; \quad \omega_{Hs}(0, \psi) = \frac{C_H^*}{\rho_s \cdot q_0}$

C.F.I $\left. \frac{\partial \omega_{Hs}}{\partial \psi} \right|_{\psi=0} = 0$ C.F.II $\left. \frac{\partial \omega_{Hs}}{\partial \psi} \right|_{\psi=1} = -Bi_m \cdot [\omega_{Hs}(\tau, 1) - \omega_H(\tau)]$

$$\omega_{Hs}(\tau) = 3 \int_0^{\psi=1} \psi^2 \omega_{Hs}(\tau, \psi) d\psi$$

$$\omega_{HTPs}^{total}(\tau) = [\rho_s (1 - \xi) \cdot K_d + \xi] \omega_{Hs}(\tau)$$

$$\gamma(\tau) = \left[K_d \cdot \rho_s + \frac{\xi}{(1 - \xi)} \right] \omega_{Hs}(\tau)$$

-Balance HTPs, biomasa, CO₂ y productos solubles en el seno de la FLA

Condición inicial ($\tau=0$)

$$\frac{d\omega_H}{d\tau} = B_{nl} \cdot \phi \cdot [\omega_{Hs}(\tau, 1) - \omega_H] - \left(\frac{\omega_H}{K_H^{adim} + \omega_H} \right) \cdot \chi$$

$$\frac{d\chi}{d\tau} = \left(\frac{\omega_H}{K_H^{adim} + \omega_H} \right) \cdot \chi$$

$$\frac{d\omega_{CO_2}}{dt} = \frac{d\omega_{sol}}{dt} = \left(\frac{\omega_H}{K_H^{adim} + \omega_H} \right) \cdot \chi$$

$$\omega_H(0) = 0$$

$$\chi(0) = \frac{x_0}{Y_{x/H} \cdot q_0 \cdot \rho_s}$$

$$\omega_{CO_2}(0) = \omega_{sol}(0) = 0$$

interior de la partícula de suelo (D_{eff}), el transporte convectivo de hidrocarburos en la interfase (k_L), la biorreacción en el seno del fluido (μ_{max}), y la máxima cantidad re-adsorbida de HTPs (q_{max}) al interior de los poros. A continuación se describen brevemente cada uno de ellos.

El número de biodisponibilidad tipo I ($B_{nl} = k_L / R \cdot \mu_{max}$), puede definirse como el cociente entre la resistencia a la biorreacción (debida al consumo de HTPs en el seno del fluido) y la resistencia al transporte de los HTPs en la interfase sólido-líquido (debido al transporte por convección impuesto por el régimen de mezclado). Cuando el $B_{nl} < 1$, la resistencia al transporte en la interfase sólido-líquido limita la biodisponibilidad de los HTPs, siendo bajo estas condiciones la convección la etapa que controla el proceso de biodegradación. Al contrario, si $B_{nl} > 1$, la resistencia a la biorreacción limita el proceso de biodegradación, siendo ahora el consumo de HTPs en el seno de la fase acuosa la etapa controlante. En lo que respecta al número de biodisponibilidad del tipo II ($B_{nII} = D_{eff} / R^2 \cdot \mu_{max}$), éste se define como el cociente entre la resistencia a la biorreacción en la fase acuosa y la resistencia al transporte de HTPs por difusión en los poros de la matriz de suelo. Cuando el $B_{nII} < 1$, la resistencia al transporte controla la biodisponibilidad de los HTPs, siendo la difusión el mecanismo que limita el

proceso biodegradación. Si el $B_{nII} > 1$, la resistencia a la biorreacción en el seno de la fase acuosa se convierte en la etapa limitante de la biodegradación. Los números de biodisponibilidad B_{nl} y B_{nII} , tal como se han definido, corresponden a los inversos de los números de Damköhler tipo I y Damköhler tipo II (Himmelblau y Bischoff, 1992) respectivamente. En este punto, cabe mencionar que el B_{nl} tal como fue definido, ya ha sido reportado para describir las etapas controlantes en el proceso de biodegradación de contaminantes orgánicos en suelo y sedimentos (Bosma y col., 1997).

El Biot de masa ($Bi_m = k_L \cdot R / D_{eff}$) se define como el cociente entre la resistencia al transporte difusivo al interior de las partículas de suelo y la resistencia al transporte convectivo en la interfase sólido-líquido. Si los valores del $Bi_m > 1$, entonces la biodisponibilidad de los HTPs es controlada por el transporte difusivo intrapartícula. Si el $Bi_m < 1$ indican que la biodisponibilidad es controlada por el transporte convectivo en la interfase. Debe hacerse notar, que el Bi_m tal como ha sido definido, también resulta del cociente entre los números de biodisponibilidad es decir $Bi_m = B_{nl} \cdot B_{nII}^{-1}$.

La consideración de que los HTPs entren en un equilibrio de re-adsorción en los poros de las partículas de suelo, conduce a difusividades efectivas menores, lo que a su vez tiene un efecto decisivo en

Tabla 4. Valores de los parámetros del modelo DSB para la biodegradación de HTPs en el BL

<i>Proceso</i>		<i>Bibliográfica</i>		<i>Ajuste</i>	
m_s (kg)	1.00	D_{eff} ($m^2 h^{-1}$)	1.534×10^{-7}	q_{max} (mgHTPs kg^{-1})	2,197.00
V_{lodo} (L)	3	ξ (m^3_{poro}/m^3_{suelo})	0.1002	K_{af} (mgHTPs L^{-1})	3×10^{-4}
R (m)	625×10^{-6}	c_H^* (mg L^{-1})	2×10^{-3}	k_L (m h^{-1})	0.035
q_o (mg kg^{-1})	158,190.00	ρ_s (kg L^{-1})	1.670		
K_d (L kg^{-1})	q_o / C_H^*				
x_o (mg L^{-1})	198				
$Y_{x/H}$ (mg·mg $^{-1}$)	0.58				
$Y_{CO2/x}$ (mg·mg $^{-1}$)	1.5				
$Y_{sol/x}$ (mg·mg $^{-1}$)	0.6				
μ_{max} (h^{-1})	0.055				
K_H (mgHTPs L^{-1})	0.823				

la biodisponibilidad de los contaminantes. En el modelo, este efecto es determinado mediante el módulo de re-adsorción ($\eta = q_{max} / q_o$). Si el módulo de re-adsorción tiende a cero ($\eta \rightarrow 0$), entonces el valor de $q_{max} \rightarrow 0$ y la difusividad de los HTPs al interior de los poros no se ve afectada por la re-adsorción. Esto puede verse en el término de difusión-adsorción de la Ec. (7) donde:

$\eta \rightarrow 0$ entonces

$$\frac{D_{eff} \cdot (K_{af} + c_{Hs})^2}{\xi (K_{af} + c_{Hs})^2 + \rho_s \cdot (1 - \xi) \cdot q_{max} \cdot K_{af}} \rightarrow \frac{D_{eff}}{\xi}$$

Por el contrario, si $\eta \rightarrow 1$, $q_{max} \rightarrow q_o$ y la difusividad al interior de los poros será retardada por la re-adsorción de los HTPs. Como se verá más adelante, el análisis en el comportamiento de estos cuatro números adimensionales, permite describir y simular el proceso global de biodegradación de HTPs en el BL, bajo diferentes condiciones de operación y pre-tratamientos. Finalmente, otros números adimensionales que surgen de la adimensionalización del modelo son el número de carga

$$\phi = \frac{3 \cdot m_s}{\rho_s \cdot V_{lodo} - m_s} = \frac{3 \cdot V_{suelo}}{V_{lodo} - V_{suelo}} \text{ (este es una relación$$

entre el volumen de lodo y el volumen de suelo con que se opera el BL y tiene un efecto directo en el flujo másico de los HTPs de las partículas de suelo hacia el seno de la fase líquida acuosa) y dos constantes de afinidad adimensionales una referente a la afinidad de adsorción de los HTPs por la matriz sólida del suelo ($K_{af}^{adim} = K_{af} / \rho_s \cdot q_o$), y otra referente a la afinidad del consorcio por los HTPs como sustrato ($K_H^{adim} = K_H / \rho_s \cdot q_o$). En la Tabla 3, se muestra el modelo DBS en forma adimensional.

Debido a la no linealidad de la ecuación diferencial parcial (7), el modelo se resolvió de manera numérica. El método utilizado fue el de líneas de trayectoria con diferencias finitas (Hoffmann, 1992; Schuring y col., 2001). La aplicación del método convierte la Ec. (7) en un paquete de N ecuaciones diferenciales ordinarias ($N =$ número de intervalos en que es dividido el dominio radial) acopladas a las ecuaciones diferenciales ordinarias y algebraicas al exterior de la partícula de suelo. Para la solución numérica del sistema se empleó el método corrector-predicor de Runge-Kutta-Fehlberg, el cual fue codificado en plataforma MATLAB.

4.2 Predicciones del modelo DSB en la biodegradación de HTPs en el BL

Los valores de los parámetros utilizados en el modelo DSB, se muestran en la Tabla 4. Valores como la carga de suelo (m_s), el volumen del lodo (V_{lodo}) y el radio de la partícula de suelo (R), surgieron directamente de las condiciones de operación del BL y las características del suelo contaminado. La biomasa inicial se determinó en base a la concentración de sólidos suspendidos del BLL (Medina-Moreno y col., 2005) usados como inóculo. Los valores de rendimientos ($Y_{x/H}$, $Y_{CO2/x}$, $Y_{sol/x}$), constante de afinidad HTPs-consorcio (K_H), y tasa máxima de crecimiento (μ_{max}), son los reportados por Medina-Moreno (2006) para el mismo consorcio degradador de la mezcla de crudo Maya-parafinas en el BLL. La densidad del suelo (ρ_s), se estimó de manera ponderada tomando como base las densidades (Geankoplis, 1999) de las tres principales fracciones que integran al suelo contaminado: arena (81.0 % y densidad de 1826 $kg m^{-3}$), arcilla (7.2 % y densidad de 1666 $kg m^{-3}$) y

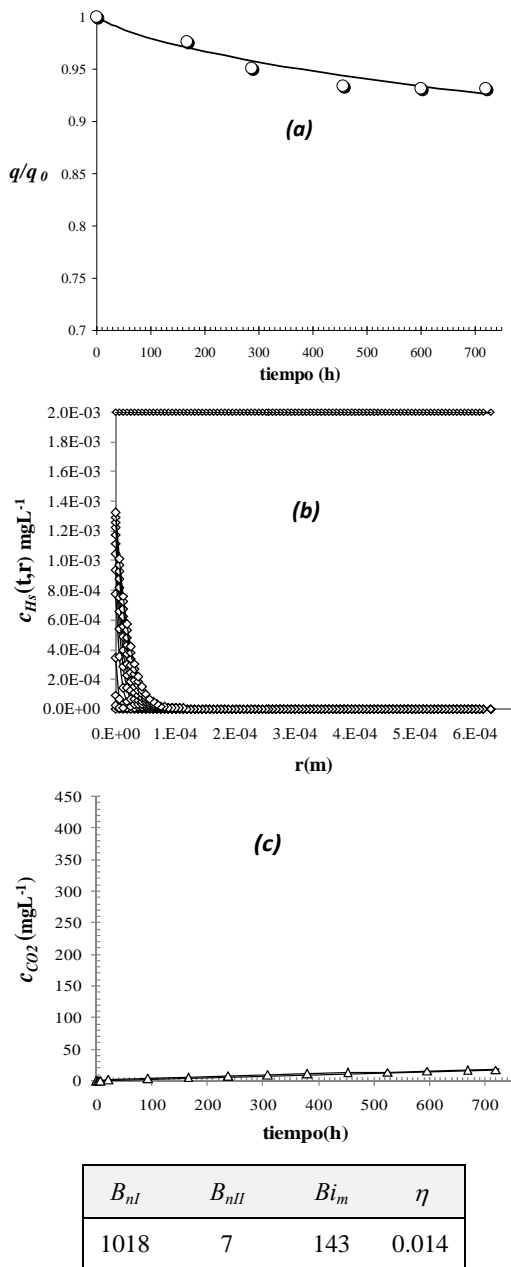


Fig. 3 Números adimensionales y predicción del modelo DSB para la biodegradación de HTPs en el BL con control por re-adsorción. (a) Predicción del modelo en la fracción residual de HTPs en suelo (q/q_0) donde (O) corresponde a los datos experimentales y (—) al modelo; (b) predicción del modelo en los perfiles de concentración de los HTPs al interior de las partículas de suelo; y (c) predicción del modelo en la evolución del CO_2 .

limo (11.8 % y densidad de 600 kg m^{-3}). La porosidad (ξ) se tomó de la reportada para este mismo suelo por Peralta (2001). El coeficiente de difusividad efectiva (D_{eff}), se estimó mediante la relación reportada por Van Brakel y Heertjes (1974),

basada en la difusividad de HPA's en agua y la porosidad intrapartícula (ξ).

$$D_{eff} = 0.66 \cdot \xi \cdot D_{HPAs-H_2O} \quad (16)$$

Para la Ec. (16), se tomó al criseno como molécula tipo, debido a que sus propiedades en fase acuosa como saturación ($c_H^* = 2 \times 10^{-3} \text{ mgL}^{-1}$) y difusividad ($D_{HPAs-H_2O} = 2.32 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$), son representativas para la mezcla de hidrocarburos de los HTPs debido a su baja solubilidad y complejidad estructural. Los parámetros restantes que fueron la constante de adsorción máxima de HTPs en el suelo (q_{max}), la constante de afinidad de adsorción de los HTPs al suelo (K_{af}) y el coeficiente convectivo de transferencia de HTPs en la interfase sólido-líquido (k_L), se estimaron por ajuste directo del modelo. Para el ajuste se empleó el vector de prueba $\mathbf{P}_r = (q_{max}, K_{af}, k_L)$ y la función objetivo (17) formada de la normalización de la suma de las raíces de los cuadrados de la diferencia entre los valores experimentales de la concentración de HTPs adsorbidos en el suelo y los predichos por el modelo, donde \hat{q}_i correspondió al i -ésimo valor experimental, $q(t_i)$ a la concentración predicha por el modelo y p al número total de datos experimentales

$$\Pi_{BLD}(\mathbf{P}_r) = \sum_{i=1}^p \frac{\sqrt{(\hat{q}_i - q(t_i))^2}}{q(t_i)} \quad (17)$$

En la Fig. 3, se muestran los valores de los 4 números adimensionales (B_{nI} , B_{nII} , Bi_m y η) y las predicciones del modelo en la biodegradación en el BL de los HTPs intemperizados en el suelo contaminado sin ningún tipo de tratamiento. En base a los valores de los números de biodisponibilidad ($B_{nI} \gg 1$ y $B_{nII} \gg 1$) la convección en la interfase y la difusión efectiva intrapartícula, no fueron los mecanismos limitantes en la biodegradación. En la Fig. 3a, se observa que el modelo predice con precisión los valores experimentales de la fracción residual de HTPs (q/q_0) en el suelo contaminado. El modelo también predice una fuerte retención de HTPs al interior de los poros (Fig. 3b) y una baja producción de CO_2 (Fig. 3c), por lo que probablemente el retardo en la difusión efectiva debido a la re-adsorción fue la etapa controlante.

En la Fig. 4, se muestran los valores de los 4 números adimensionales (B_{nI} , B_{nII} , Bi_m y η) y las predicciones del modelo en la biodegradación en el BL de los HTPs intemperizados en el suelo contaminado con un pre-tratamiento de 14,000 mg tolueno por kg suelo contaminado. La adición de tolueno a estas concentraciones, ha sido reportada para el mejoramiento en las tasas de transporte y biodegradación de HTPs del mismo suelo intemperizado en estudio (García-Rivero y col., 2002). La adición de tolueno junto con el mezclado, generaron una pseudofase líquida "agua-tolueno" (FLAT) cuyo efecto fue desplazar el equilibrio de reparto de los HTPs hacia el seno de esta nueva fase líquida. Este efecto sobre el equilibrio,

probablemente condujo a una disminución de la constante de re-adsorción máxima de HTPs en el suelo (q_{max}), así como al incremento en la solubilidad de saturación de los HTPs (c_H^*) y de su constante de afinidad por el suelo (K_{af}). En base a lo anterior, para el ajuste a los datos con el pre-tratamiento con tolueno, se utilizaron los mismos valores de la Tabla 4, pero con un nuevo vector de prueba $\mathbf{P}_{rTOL}=(q_{max}, K_{af}, c_H^*)$. La función objetivo y criterio para el ajuste fueron los mismos que para la predicción sin tolueno. En este nuevo vector de prueba, se intercambi6 el parámetro k_L por c_H^* , pues se consider6 despreciable el efecto de la adición de tolueno en el coeficiente de transporte por convección en la interfase comparada con el efecto en la solubilidad de saturación de los HTPs en la nueva FLAT (por lo que la fuerza motriz que impulsa el transporte, es decir $[c_{Hs}(t, R) - c_H(t)]$ se vio incrementada). De manera similar, los valores de D_{eff} , μ_{max} y K_H , se consideraron los mismos al asumirse que el pretratamiento con tolueno, present6 su efecto más importante sobre el equilibrio de reparto en la re-adsorción de los HTPs. De acuerdo al vector de prueba \mathbf{P}_{rTOL} y el criterio para el ajuste del modelo, los valores de la constante de re-adsorción máxima, la constante de afinidad y la concentración de saturación de HTPs en la nueva FLAT, fueron $q_{max}=1208 \text{ mgHTPs kg}^{-1}$, $K_{af}=0.006 \text{ mgHTPs L}^{-1}$ y $c_H^*=0.015 \text{ mgHTPs L}^{-1}$. Al asumir que la adición de tolueno solamente tuvo un efecto significativo en las constantes que describen los equilibrios de solubilización y re-adsorción, los valores de los números adimensionales B_{nl} , B_{nII} y Bi_m , son los mismos, pero no así el valor para el módulo de re-adsorción, el cual disminuy6 a la mitad. Como se puede observar en la Fig. 4a, los valores utilizados de los parámetros en el vector de prueba, permitieron predecir con una buena precisión la fracción residual de HTPs en el suelo con pre-tratamiento. Además, la adición de tolueno mostr6 un efecto positivo en las predicciones de las variables de proceso, que condujo a incrementos significativos en la producción de CO_2 (4c), y una menor re-adsorción de los HTPs en los poros de la partícula de suelo (Fig. 4b). Hasta este punto, el modelo ha sido capaz de describir con buena precisión la biodegradación de HTPs en el BL con un control de la biodisponibilidad vía la re-adsorción de HTPs. En la siguiente sección, el modelo ser6 utilizado para simular la biodegradación de HTPs en el BL bajo condiciones diferentes de los mecanismos que limitan la biodegradación.

4.3 Simulación de la biodegradación de HTPs en el BL

En esta sección, se muestran simulaciones para determinar la capacidad del modelo para describir el

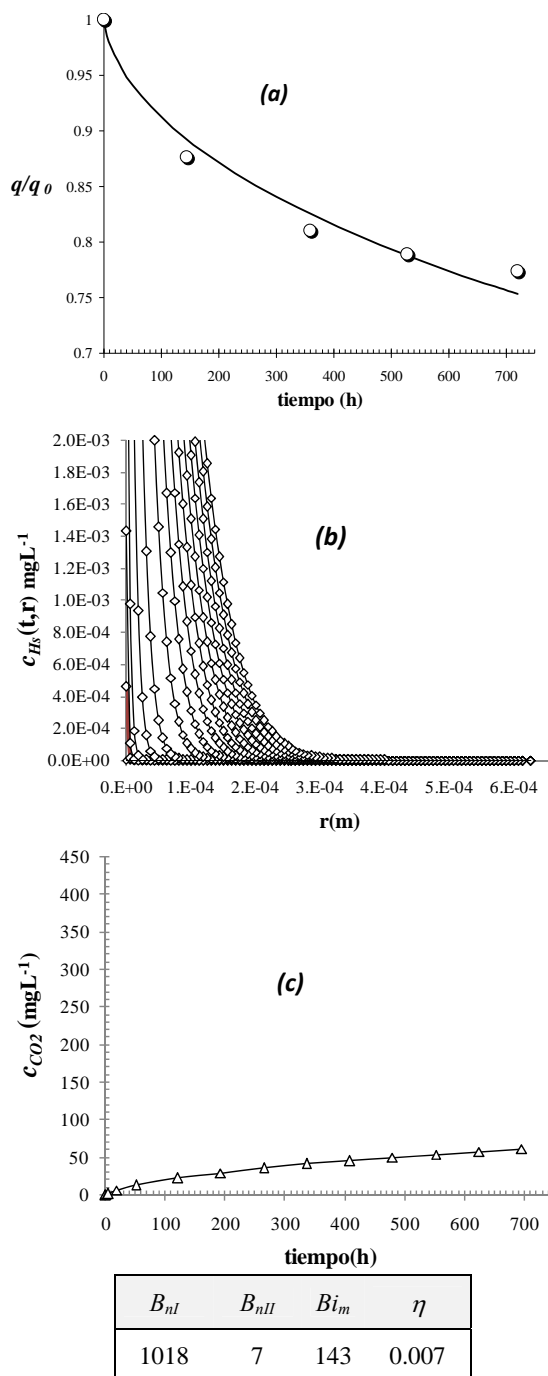
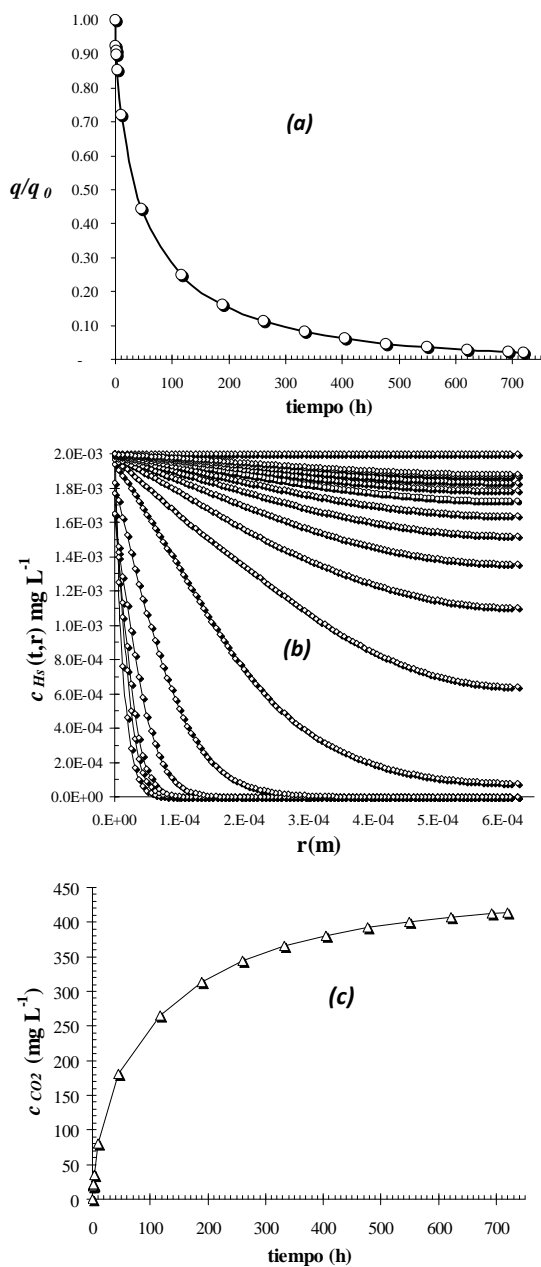


Fig. 4 Números adimensionales y predicción del modelo DSB para la biodegradación de HTPs en el BL con un pretratamiento de 14,000 mg tolueno kg^{-1} . (a) Predicción del modelo en la fracción residual de HTPs en suelo (q/q_0) donde (O) corresponde a los datos experimentales y (—) al modelo; (b) predicción del modelo en los perfiles de concentración de los HTPs al interior de las partículas de suelo; y (c) predicción del modelo en la evolución del CO_2 .



B_{nl}	B_{nll}	Bi_m	η
1018	7	143	0.00001

Fig. 5 Números adimensionales y simulaciones del modelo DSB para la biodegradación de HTPs en el BL sin limitaciones en la biodisponibilidad por difusión intrapartícula. (a) Simulación del modelo en la fracción residual de HTPs en suelo (q/q_0) donde (-O-) corresponde al modelo; (b) simulación del modelo en los perfiles de concentración de los HTPs al interior de la partícula del suelo; y (c) simulación del modelo en la evolución del CO_2 .

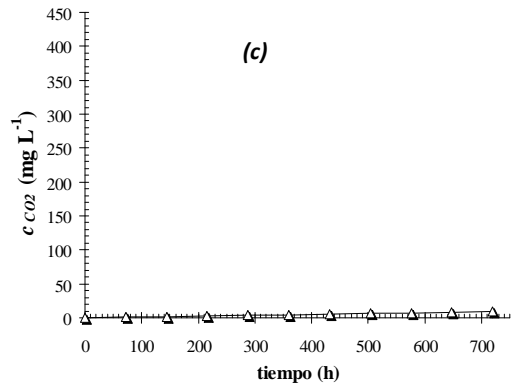
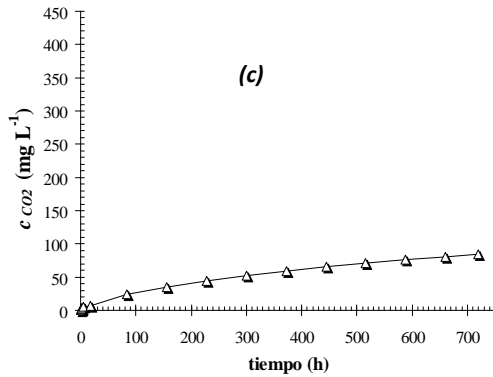
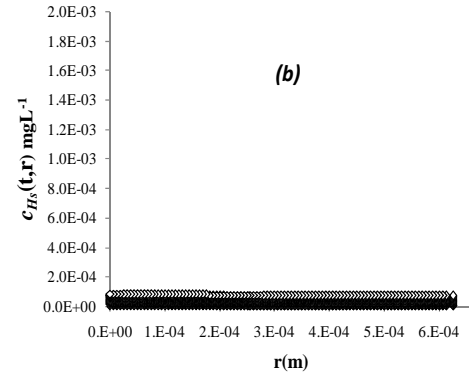
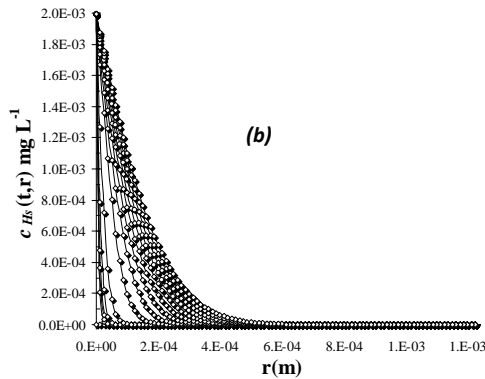
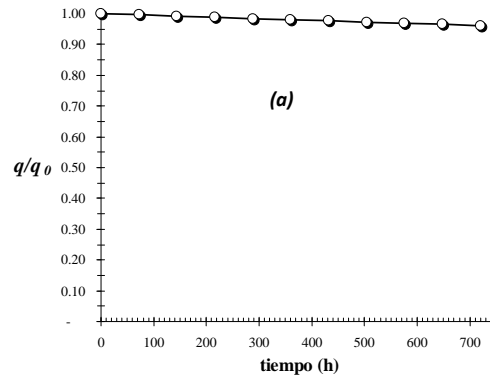
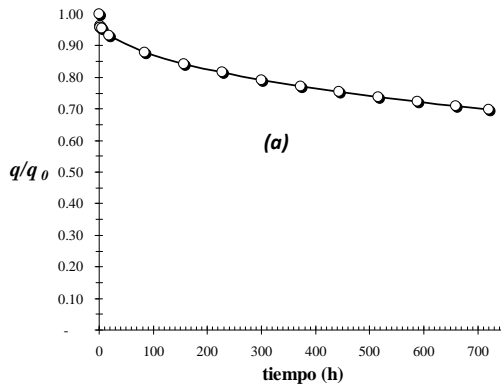
efecto de mecanismos tales como la difusión efectiva y transporte por convección en la interfase sólido-

líquido, sobre la biodegradación de los HTPs intemperizados en el suelo contaminado.

La primer simulación, se llevó a cabo en condiciones ideales, es decir, sin control por ninguno de los mecanismos de biodisponibilidad ($B_{nl} > 1$ y $B_{nll} > 1$) y con una re-adsorción despreciable ($\eta \rightarrow 0$). En esta primera simulación, se mantuvieron los mismos valores de los parámetros de la cinética de biodegradación sin pre-tratamiento con tolueno, modificándose únicamente el valor de q_{max} (de 2197.00 a 1.00 mg kg^{-1}) y K_{af} (de 3×10^{-4} a 2×10^{-3} mg L^{-1}). La simulación y valores de los números dimensionales se muestran en la Fig. 5. Como puede observarse, al no presentarse limitaciones de biodisponibilidad de HTPs por difusión y convección, y al no haber prácticamente re-adsorción, bajo las condiciones de operación utilizadas, el modelo predice una alta remoción y biodegradación de los HTPs presentes en el suelo.

Para la segunda simulación, se determinó el efecto en el control de la biodisponibilidad debido a la difusión de los HTPs en los poros de las partículas de suelo. En este caso, la difusividad efectiva fue modificada en dos órdenes de magnitud de 1.534×10^{-7} a 7.67×10^{-9} $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$, así como el tamaño de partícula, el cual se duplicó de 625×10^{-6} a 1250×10^{-6} m. Los valores de los parámetros de la cinética de biodegradación fueron iguales a los utilizados sin pre-tratamiento con tolueno. Así, en esta simulación, la tasa de transporte por convección en la interfase, fue mayor a las tasas de difusión ($Bi_m > 1$) y biorreacción ($B_{nl} > 1$). De manera similar, se conservaron los mismos valores de q_{max} y K_{af} utilizados en la simulación anterior (re-adsorción despreciable con $\eta \approx 0$). Los valores de los números dimensionales y las simulaciones para este caso se muestran en la Fig. 6. Las simulaciones muestran que limitaciones en la biodisponibilidad por resistencia a la difusión, y un mayor tamaño de partícula, conducen a una disminución significativa en la biodegradación de HTPs de manera similar al efecto por la re-adsorción.

En la tercera y última simulación, se determinó el efecto en el control de la biodegradación debido al transporte por convección de los HTPs en la interfase sólido-líquido. En esta simulación, la tasa de transporte por convección, fue menor a las tasas de difusión ($Bi_m < 1$) y biorreacción ($B_{nl} < 1$) al cambiar su valor en cuatro órdenes de magnitud de 3.5×10^{-2} a 3.5×10^{-6} m h^{-1} . La difusión efectiva y el tamaño de partícula volvieron a sus valores originales, por lo que la tasa de difusión fue mayor a la de biorreacción ($B_{nll} > 1$). Nuevamente, los valores de los parámetros cinéticos y equilibrio de re-adsorción fueron los mismos a las simulaciones anteriores. Los valores de los números dimensionales y las simulaciones del modelo en la biodegradación de los HTPs con limitaciones en la biodisponibilidad vía transporte por convección en la interfase, se muestran en la Fig. 7. La simulación



B_{nl}	B_{nll}	Bi_m	η
509	0.089	5704	0.00001

B_{nl}	B_{nll}	Bi_m	η
0.102	7	0.014	0.00001

Fig. 6 Números adimensionales y simulación del modelo DSB para la biodegradación de HTPs en el BL con limitaciones en la biodisponibilidad debido a difusión. (a) Simulación del modelo en la fracción residual de HTPs en suelo (q/q_0) donde (-O-) corresponde al modelo; (b) simulación del modelo en los perfiles de concentración de los HTPs al interior de la partícula del suelo; y (c) simulación del modelo en la evolución del CO_2 .

Fig. 7 Números adimensionales y simulación del modelo DSB para la biodegradación de HTPs en el BL con limitaciones en la biodisponibilidad debido al transporte por convección en la interfase sólido-líquido. (a) Simulación del modelo en la fracción residual de HTPs en suelo (q/q_0) donde (-O-) corresponde al modelo; (b) simulación del modelo en los perfiles de concentración de los HTPs al interior de la partícula del suelo; y (c) simulación del modelo en la evolución del CO_2 .

muestra que una disminución en el valor del coeficiente de transporte por convección limita la biodisponibilidad por medio de una alta resistencia en la interfase, lo que produce mayor efecto negativo en la biodegradación, que las limitaciones vía difusión ó re-adsorción. El modelo pronostica per-

files de concentración lineales con una alta retención de los HTPs al interior de las partículas del suelo. Sin embargo, a diferencia de estos dos últimos, la resistencia al transporte vía el coeficiente de transferencia por convección, es un parámetro que

puede ser modificado con relativa facilidad en base a una mejora en el mezclado vía agitación.

Conclusiones

Se desarrolló un modelo de difusión-sorción-biodegradación (DSB) capaz de predecir y describir la biodegradación de HTPs de un suelo intemperizado en un BL. La principal aportación del modelo, radicó en considerar un fenómeno de histéresis en los poros al interior de las partículas de suelo, en donde la trayectoria del equilibrio inicial de des-adsorción y solubilización de los HTPs (isoterma lineal), es diferente a la trayectoria de un segundo equilibrio de re-adsorción (isoterma de Langmuir). Además, el considerar para el segundo equilibrio una isoterma de tipo Langmuir, permitió explicar de manera clara el fenómeno de difusión retardada por re-adsorción, así como el efecto de la adición de un solvente como el tolueno para el incremento en la biodisponibilidad y biodegradación de los HTPs. El modelo también fue utilizado para llevar a cabo simulaciones en el proceso de biodegradación de HTPs a diferentes condiciones de operación como tamaño de partícula y mezclado. El modelo y los números adimensionales generados, pueden utilizarse de plataforma para el desarrollo de criterios de escalamiento, diseño y mejora en las condiciones de operación de un biorreactor de lodos para la biodegradación de hidrocarburos intemperizados en suelos y sedimentos.

Referencias

- Bosma, T. N. P; Middeldorp, P.J.M; Schraa, G; Zehnder, A.J. 1997. Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability. *Environmental Science and Technology* 31, 248-252.
- Chung, G.Y; McCoy, B.J; Scow, K.M. 1993. Criteria to assess when biodegradation is kinetically limited by intraparticle diffusion and sorption. *Biotechnology and Bioengineering* 41, 625-632.
- Dhawan, S; Fan, L.T; Erickson, L.E; Tuitemwong, P. 1991. Modeling, analysis, and simulation of bioremediation of soil aggregates. *Environmental Progress* 10, 251-260.
- Egli, T; Lendenmann, U; Snozzi, M. 1993. Kinetics of microbial growth with mixtures of carbon sources. *Antoine van Leeuwenhoek* 63, 289-298.
- Fava, F; Di Gioia, D. 1998. Effects of triton x-100 and quillaya saponin on the ex-situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated soil. *Applied Microbiology and Biotechnology* 50, 623-630.
- Fu, C; Pfanstiel, S; Gao, C; Yan, X; Goving, R. 1996. Studies on contaminant biodegradation in slurry, wafer, and compacted soil tube reactors. *Environmental Science and Technology* 30, 743-750.
- García-Rivero, M; Peralta-Pérez, M.R. 2008. Cometabolismo en la biodegradación de hidrocarburos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 7, 1-12.
- García-Rivero, M., Saucedo-Castañeda, G., Flores De Hoyos, S., Gutierrez-Rojas, M. 2002. Mass transfer and hydrocarbon biodegradation of aged soil in slurry phase. *Biotechnology Progress* 18, 728-733.
- Geankoplis, C.J. 1999. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. C.E.C.S.A. México, D.F.
- Geerdink, M.J., Van Loosdrecht, M.C.M., Luyben, K.CH. 1996. Model for microbial degradation of nonpolar organic contaminants in a soil slurry reactor. *Environmental Science and Technology* 30, 779-786.
- González-Brambila, M; López-Isunza, F. 2007. Transporte de masa y reacción en una biopelícula. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 6, 127-136.
- Himmelblau, D.M; Bischoff, K. 1992. *Análisis y simulación de procesos*. Reverte. Barcelona.
- Hoffman, J. 1992. *Numerical methods for Engineers and Scientists*. McGraw-Hill. New York.
- Hudak, A.J; Cassidy, D.P. 2004. Stimulating in-soil rhamnolipid production in a bioslurry reactor by limiting nitrogen. *Biotechnology and Bioengineering* 88, 861-868.
- Jimenez, I.Y; Bartha, R. 1996. Solvent-augmented mineralization of pyrene by a *Mycobacterium* sp. *Applied Environmental Microbiology* 62, 2311-2316.
- Liang, Y; Zhanga, X; Daib, D; and Li, G. 2009. Porous biocarrier-enhanced biodegradation of crude oil contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 80-87.
- Lorch, H.J; Benckieser, G; Ottow, J.C.G. 1995. *Basic methods for counting microorganisms in soil and water*. In Alef and Nannipieri (Ed) *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press. Great Britain.
- Machin-Ramírez, C; Okoh, A.I; Morales, D; Mayolo-Deloisa, R; Quintero, R; Trejo-Hernández, M.R. 2007. Slurry phase biodegradation of weathered oily sludge waste. *Chemosphere* 70, 737-744.
- Medina-Moreno, S.A. 2006. *Estudio y modelamiento matemático de la biodegradación de hidrocarburos en biorreactores heterogéneos*. Tesis Doctorado Biotecnología (UAM-Iztapalapa). México, D.F.
- Medina-Moreno, S.A; Huerta-Ochoa, S; Gutiérrez-Rojas, M. 2005. Hydrocarbon biodegradation in oxygen-limited sequential batch reactors by consortium from weathered, oil-contaminated soil. *Canadian Journal of Microbiology* 51, 231-239.

- Mulder, H; Breure, A.M; Rulkens, W.H. 2001. Prediction of complete bioremediation periods for PAH soil pollutants in different physical states by mechanistic models. *Chemosphere* 43, 1085-1094.
- Peralta, P.M.R. 2001. *Obtención y caracterización de un soporte sólido modelo para el estudio del metabolismo de hongos filamentosos degradadores de fenantreno*. Tesis Doctorado Biotecnología (UAM-Iztapalapa). México, D.F.
- Poggi-Varaldo, H.M; Rinderknecht-Seijas, N. 2003. A differential availability enhancement factor for the evaluation of pollutants availability in soil treatments. *Acta Biotechnology* 23, 271-280.
- Ramaswami, A; Luthy, R. G. 1997. Mass transfer and bioavailability of PAH compounds in coal tar NAPL-slurry systems. 1. Model development. *Environmental Science and Technology* 31, 2260-2267.
- Rattan, K; Shanker, R; Khanna, P; Atkins, W.M. 1999. Stress survival of a genetically engineered *Pseudomonas* in soil slurries: cytochrome P-450cam-catalyzed dehalogenation of chlorinated hydrocarbons. *Biotechnology Progress* 15, 958-962.
- Robles-González, I.V; Fava, F; Poggi-Varaldo, H.M. 2008. A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments. 2008. *Microbial Cell Factories* 7, 5.
- Schuring, D; Koriabkina, A.O; Jong, A.M; Smit, B; Santen, R.A. 2001. Adsorption and Diffusion of n-Hexane/2-Methylpentane mixtures in zeolite silicalite: Experiments and modeling. *Journal of Physical Chemistry* 105, 7690-7698.
- Strouda, J.L; Patonb, G.I; Semplea, K.T. 2009. The effect of agitation on the biodegradation of hydrocarbon contaminants in soil slurries. *Chemosphere* 77, 123-128.
- Van Brakel; Heertjes, P.M. 1974. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17, 1093-1103.
- Villemur, R; Déziel, E; Benachenhou, A; Marcoux, J; Gauthier, E; Lépine, F; Beaudet, R; Comeau, Y. 2000. Two-liquid phase slurry bioreactors to enhance the degradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Biotechnology Progress* 16, 966-972.