

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUÍMICA



**“DISEÑO DEL BIORREACTOR PARA LA
HIDROGENACIÓN BACTERIANA DEL
DIOXIDO DE AZUFRE
EN EL EFLUENTE ACUOSO
PROVENIENTE DE LA TOSTACIÓN DEL
SULFURO DE ZINC”**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTADA POR:

SANDRA ROSALYNN URCO HIDALGO

EDWARD YOUSEPH MORENO ESPEJO

Callao, Diciembre 2016

PERU

**LIBRO 2 FOLIO No.85 ACTA N° 268 DE SUSTENTACION DE TESIS SIN
CICLO DE TESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO**

El día Veintinueve de diciembre del Dos Mil Dieciséis, siendo las 11:00..... horas, se reunió el JURADO DE SUSTENTACION DE TESIS de la Facultad de Ingeniería Química, conformado por los siguientes docentes ordinarios de la Universidad Nacional del Callao:

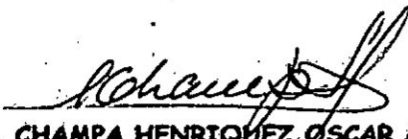
Ing. MACHACA GONZALES LEONARDO FELIX : Presidente
Ing. CHAMPA HENRIQUEZ OSCAR MANUEL : Secretario
Ing. RANGEL MORALES FABIO MANUEL : Vocal
Ing. CARRANZA NORIEGA RAYMUNDO MAXIMO : Asesor


Con el fin de dar inicio al acto de sustentación de tesis de los Señores Bachilleres URCO HIDALGO SANDRA ROSALYNN Y MORENO ESPEJO EDWARD YOUSEPH, quienes habiendo cumplido con los requisitos para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico, sustentan la tesis titulada "DISEÑO DEL BIORREACTOR PARA LA HIDROGENACIÓN BACTERIANA DEL DIOXIDO DE AZUFRE EN EL EFLUENTE ACUOSO PROVENIENTE DE LA TOSTACIÓN DEL SULFURO DE ZINC".


Con el quórum reglamentario de ley, se dio inicio a la exposición de conformidad con lo establecido por el Reglamento de Grados y Títulos vigente. Luego de la absolución de las preguntas formuladas por el Jurado y efectuadas las deliberaciones pertinentes, se acordó: Dar por APROBADO con el calificativo MUY BUENO a los sustentantes Señores Bachilleres URCO HIDALGO SANDRA ROSALYNN Y MORENO ESPEJO EDWARD YOUSEPH.

Se dio por cerrada la Sesión a las 12:20 horas del día veintinueve del mes y año en curso.


Ing. MACHACA GONZALES LEONARDO FELIX
Presidente


Ing. CHAMPA HENRIQUEZ OSCAR MANUEL
Secretario


Ing. RANGEL MORALES FABIO MANUEL
Vocal


Ing. CARRANZA NORIEGA RAYMUNDO
MAXIMO
Asesor

DEDICATORIA

A mi adorada Madre **Carmen Espejo**
por creer en mí aun en los momentos más difíciles,
siendo ella mi fuente de *inspiración y fortaleza.*

A mis abuelitos **Raúl Espejo y Enriqueta Zubieta**
por su incansable apoyo y amor
que desde el cielo me cuidan y guían mi camino.

Edward Moreno Espejo

DEDICATORIA

A mis **padres** por su esfuerzo y dedicación;
A mi hija **Olenka** que siempre me está observando,
siendo ella mi motor día a día.

Sandra Urco Hidalgo

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseamos expresar nuestro agradecimiento a Dios por darnos fortaleza y fe para creer lo que nos parecía imposible terminar.

A nuestra querida Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional el Callao por ser nuestra casa de estudios e infinita fuente de enseñanza academia.

Al Dr. Luis Carrasco Venegas, Decano de la Facultad de Ingeniería Química por brindarnos todo su respaldo para la sustentación de nuestra tesis.

A los miembros del Jurado, por dedicar su tiempo a la revisión de la presente tesis.

Al Ing. Raimundo Carranza, nuestro Asesor en la presente tesis por sus consejos acertados, los cuales ayudaron a finalizar esta tesis exitosamente.

Al Ing. Leonardo Machaca, nuestra admiración y agradecimiento eterno por su apoyo y colaboración siendo ejemplo de amor a la ciencia y la ingeniería.

A nuestra **familia** que es lo más hermoso y valioso que Dios nos ha dado.

Finalmente agradecer a todas aquellas personas que nos dieron aliento para continuar y confiaron en nosotros, a todos ellos **GRACIAS**, nuestro éxito es también de ustedes.

INDICE

	Pag.
RESUMEN.	13
ABSTRACT.	14
INTRODUCCION.	15
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	18
1.1. Determinación del problema.	18
1.2. Formulación del problema.	22
1.3. Objetivos de la Investigación.	23
1.3.1. Objetivo General.	23
1.3.2. Objetivos específicos.	23
1.4. Justificación.	24
1.5. Importancia.	25
II. MARCO TEORICO.	26
2.1. Antecedentes del estudio.	26
2.2. Definiciones de los términos básicos usados en el planteamiento de la tesis.	29
2.3. Marco teórico.	31
2.3.1. Descripción del proceso de tostación de minerales sulfurados.	31
2.3.2. Teoría de la tostación.	32
2.3.3. Descripción del proceso de tostación del sulfuro de zinc de la Refinería de zinc de Cajamarquilla.	33

2.3.4. Aprovechamiento de los gases de tostación.	41
2.3.5. Hidrogenación de dióxido de azufre a sulfuro de hidrógeno.	46
2.3.6. Bacterias reductoras de sulfatos.	50
2.3.7. Fundamento de reacciones enzimáticas.	51
A. Metabolismo bacteriano.	51
B. Reducción de los fangos residuales.	54
2.3.8. Cinética del crecimiento microbiano o celular.	58
2.3.9. Crecimiento bacteriano y consumo de sustrato.	70
2.3.10. Biorreactores.	72
III. VARIABLES E HIPOTESIS.	82
3.1. Variable de la investigación.	82
3.2. Operacionalización de variables.	82
3.3. Hipótesis general e hipótesis específicas.	84
IV. METODOLOGIA.	86
4.1. Tipo de investigación.	86
4.2. Diseño de la investigación.	86
4.3. Población y muestra.	88
4.3.1. Población de la investigación.	88
4.3.2. Muestra de la investigación.	89
4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos.	89
4.5. Plan de análisis estadísticos de datos.	89
V. MODELOS Y METODOS DE DISEÑO DEL BIORREACTOR.	90
5.1. Descripción del proceso de hidrogenación bacteriana del	

dióxido de azufre a sulfuro de hidrógeno.	90
5.2. Balance de materia.	120
5.3. Diagrama de bloques.	133
5.4. Diagrama de flujo.	133
5.5. Fundamento de diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre.	136
5.6. Procedimiento de diseño.	152
5.6.1. Bases de diseño.	152
5.6.2. Calculo de capacidad.	153
5.6.3. Diseño de detalles o dimensionamiento.	154
5.6.4. Especificaciones.	163
5.6.5. Datos de Construcción.	163
5.7. Diseño de equipos que componen la unidad de la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre.	165
VI. RESULTADOS	179
VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	182
VIII. CONCLUSIONES	184
IX. RECOMENDACIONES	186
X. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	187
ANEXOS	192

INDICE DE TABLAS

	Pag.
Tabla N° 01: Sulfuros metálicos más importantes.	17
Tabla N° 2.1: Datos de solubilidad de SO ₂ en agua.	47
Tabla N° 2.2: Clasificación de los microorganismos.	53
Tabla N° 2.3: Aceptores de electrones en las reacciones bacterianas normalmente presentes en el agua residual.	55
Tabla N° 5.1: Estados de Oxidación del Azufre.	92
Tabla N° 5.2: Potencial Redox de Aceptores de Electrones.	105
Tabla N° 5.3: Bacterias Reductoras de Sulfato.	108
Tabla N° 5.4: Parámetros de crecimiento y cultivo individual en lote de las bacterias sulforeductoras aisladas.	111

INDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura N° 1.1: Diagrama de flujo codificado propuesto para tratamientos de gases efluentes del sulfuro de zinc de la refinería de Cajamarquilla.	21
Figura N° 2.1: Separación del dióxido de azufre de los gases sulfurosos por absorción.	42
Figura N° 2.2: Velocidad de crecimiento de las células.	61
Figura N° 2.3: Representación de Ln X vs tiempo.	69
Figura N° 2.4: Diagrama de proceso convencional en tratamientos de aguas residuales industriales.	75
Figura N° 2.5: Diagrama simplificado del biorreactor continuo.	76
Figura N° 2.6: Representación gráfica de concentración del sustrato soluble vs tiempo de oxidación de la materia orgánica.	77
Figura N° 5.1: Esquema de reducción asimiladora y desasimiladora del sulfato.	99
Figura N° 5.2: Transporte de electrones en bacterias reductoras de sulfato.	101
Figura N° 5.3: Respiración anaeróbica de sulfatos: reducción desasimiladora de sulfatos.	102
Figura N° 5.4: Micrografía electrónica de <i>Desulfovibrio Desulfuricans</i>	109
Figura N° 5.5: Crecimiento de las bacterias sulforeductoras en cultivo discontinuo o lotes.	111

Figura N° 5.6: Influencia del Nitrato sobre el cultivo mixto de BSR en estado planctónico (libre o flotantes).	112
Figura N° 5.7: Diagrama de flujo codificado del proceso de hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre a sulfato de hidrógeno.	135
Figura N° 5.8: Biorreactor (Quimiostato).	144
Figura N° 5.9: Sistema de Quimiostato (Biorreactor).	147
Figura N° 6.0: Concentración de Células y Velocidad de Producción en Función de la Tasa de Dilución.	151

RESUMEN

Hemos diseñado el biorreactor tanque agitado con flujo continuo para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente líquido; para obtener el sulfuro de hidrógeno como uno de los subproductos que incluye el proceso de recuperación del azufre de los efluentes gaseosos provenientes de la tostación del sulfuro de zinc de la refinería de Cajamarquilla como una alternativa de solución para disminuir la contaminación ambiental.

Todo el equipo que compone la unidad de hidrogenación bacteriana diseñado consta de: biorreactor (recipiente), sistema de agitación (motor, impulsores, eje del impulsor), tanque de recepción de dióxido de azufre (recipiente burbujeador) y bomba para la alimentación de la solución de dióxido de azufre al biorreactor.

Para el diseño del biorreactor se ha empleado el modelo de diseño del biorreactor tanque agitado de flujo continuo llamado Quimiostato, evaluando las variables de diseño y sus componentes en función de las condiciones de operación.

Finalmente hemos evaluado el impacto de todas las variables que afectan al diseño del biorreactor, para lo cual se presentan los cálculos y criterios correspondientes para el diseño de todo el biorreactor para la obtención del sulfuro de hidrógeno. Asimismo, las especificaciones y los datos de construcción del biorreactor se mencionan en el cuadro de resultados.

ABSTRACT.

We have designed the continuous flow stirred tank bioreactor for the bacterial hydrogenation of sulfur dioxide in the liquid effluent; To obtain hydrogen sulphide as one of the byproducts that includes the process of recovery of sulfur from the gaseous effluents from the roasting of the zinc sulfide of the Cajamarquilla refinery as an alternative solution to reduce environmental pollution.

All the equipment that makes up the designed bacterial hydrogenation unit consists of: bioreactor (vessel), agitation system (motor, impellers, impeller shaft), sulfur dioxide reception tank (bubbler vessel) and pump for feeding the Solution of the sulfur dioxide to the bioreactor.

For the design of the bioreactor has been used the design model of the agitated continuous flow tank bioreactor called Chemostat, evaluating the design variables and their components depending on the operating conditions.

Finally we have evaluated the impact of all the variables that affect the design of the bioreactor, for which the calculations and corresponding criteria for the design of the whole bioreactor are presented for obtaining the hydrogen sulfide. Likewise, the specifications and construction data of the bioreactor are mentioned in the results box.

INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de la metalurgia extractiva es el obtener los elementos valiosos que contienen los minerales. Para conseguir esto se utilizan una serie de operaciones y procesos combinados detallados en un diagrama de flujo.

Los procesos metalúrgicos van modificándose y evolucionando constantemente en función a:

- Las modificaciones de la naturaleza de la materia prima.
- El interés de aumentar la productividad.
- Las condiciones del mercado.
- La política del gobierno de prevenir la contaminación ambiental.

Los procesos tradicionales, tras los perfeccionamientos e innovaciones que vienen y se siguen adoptando, mantendrán aún un lugar importante en la metalurgia extractiva, ya que se ha demostrado que los procesos pirometalúrgicos consumen la mitad de energía que los procesos hidrometalúrgicos.

La tostación, es por lo general, la primera etapa del tratamiento metalúrgico de muchos metales, pudiendo ser seguido de otros procesos piro o hidrometalúrgicos.

Los sulfuros metálicos S_xMe , constituyen una materia prima de excepcional importancia, pues de los elementos que componen todo sulfuro, el azufre es punto de partida para la obtención del ácido sulfúrico, que es usado casi en todas las ramas de la industria química. En cuanto

al otro elemento constituyente, es decir el metal, tiene interés metalúrgico. En la tabla N° 01, se indican los sulfuros metálicos más importantes. Así como los contenidos de azufre de estos.

Todos los sulfuros metálicos excepto el de hierro, son materia prima aprovechable por el metal, es decir, se consideran menas metálicas, mientras que el azufre es un subproducto que no siempre es rentable económicamente, aunque normalmente en el Perú, estos gases sulfurosos son usados para fabricar ácido sulfúrico (SO_4H_2) para de esta manera minimizar la contaminación ambiental.

Sin embargo, otra alternativa de aprovechamiento de estos gases es recuperar el azufre en sólido para su posterior uso en la vulcanización de llantas, mediante un proceso donde está incluido el biorreactor para la hidrogenación bacteriana de la solución acuosa dióxido de azufre, materia de investigación que propone en la presente tesis.

Tabla N° 01.

Sulfuros metálicos más importantes:

Metal	Fórmula	Denominación	%S
Fe	S ₂ Fe	Pirita	53,3
	SFe	Pirrotita	36,7
Zn	ZnS	Blenda	32,9
Pb	PbS	Galena	13,4
Hg	SHg	Cinabrio	13,8
Cu	CuS ₂	Calcosina	20,2
	CuS	Covellita	33,6
Cu, Fe	S ₂ CuFe	Calcopirita	34,9
	S ₃ Cu ₃ Fe	Bornita	28,1
As, Fe	SAsFe	Mispiquel	19,7

Fuente: Romero, G., A., "Sulfuros metálicos como materia prima". 1994

CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

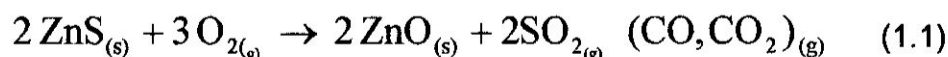
1.1. Identificación del Problema.-

Los minerales sulfurados más importantes, son: S_2Fe , SCu , SZn , SPb , etc. que producen mayores ingresos por toneladas de azufre movilizado de ellas.

La mayor parte de los gases sulfurosos se destina a la fabricación de ácido sulfúrico. Una fracción relativamente pequeña se dedica a la obtención de azufre, sulfitos, hidrosulfitos, etc. Estos productos se utilizan por su capacidad reductora en las industrias textil, papelera, de caucho, fotografía, antisépticos, etc.

La tostación, es por lo general la primera etapa del tratamiento metalúrgico de muchos metales, pudiendo ser seguido de otros procesos piro o hidrometalúrgicos.

En el caso de la metalurgia del zinc, la oxidación de la blenda (ZnS) es el objetivo principal de la tostación, el cual se alimenta conjuntamente con un fundente a un reactor de lecho fluidizado para llevar a cabo el proceso de oxidación con aire según la reacción:

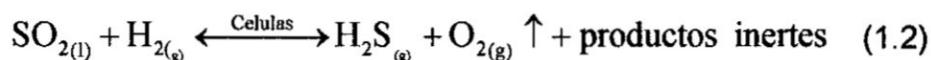


Los productos obtenidos que salen del reactor son: Óxido de zinc ($ZnO(s)$) y los gases de dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2), llamados gases

efluentes que son los grandes contaminantes del medio ambiente, más partículas finas. Estos gases que salen del reactor arrastran partículas finas de sulfuro de zinc (ZnS) no reaccionado, óxido de zinc (ZnO) producido, los cuales son separados en los ciclones, quedando los gases exento de partículas.

Para minimizar la contaminación ambiental por estos gases efluentes producidos por la refinería de zinc de Cajamarquilla, se plantea una alternativa de recuperar el azufre en forma sólida para los diversos usos que se pueden dar en la industria química, para lo cual se diseña el siguiente proceso: Los gases efluentes que arrastran partículas finas de sulfuro de zinc (ZnS) no reaccionados, y óxido de zinc (ZnO) producidos son enviados a dos ciclones para separar las partículas finas de los gases efluentes, estos gases son enviados a unos absorbedores donde en contacto con el agua y soluciones recirculadas, salen por el tope absorbiendo el CO (monóxido de carbono) el cual es recepcionado en un reactor para la formación de productos utilizados en la industria en general y por el fondo sale la solución de $\text{SO}_{2(l)}$, $\text{SO}_{3(l)}$, O_2 y N_2 disueltos en el solvente. Esta solución que contienen dióxido de azufre, trióxido de azufre, y oxígeno (SO_2 , SO_3 , O_2) es enviado a un desoxigenador para eliminar el oxígeno (O_2) disuelto en la solución, obteniéndose gases más limpios de contaminantes.

La solución de dióxido de azufre (SO₂), trióxido de azufre, (SO₃) es enviado a un biorreactor para llevar a cabo la hidrogenación bacteriana (células) obteniéndose el H₂S, según la reacción:



El sulfuro de hidrógeno (H₂S_(g)) obtenido es enviado al reactor catalítico para la desulfuración catalizado por C₀M₀/Al₂O₃ según la reacción (descomposición de materia carbonizada aeróbica CO₂, H₂O, anaeróbica: ácidos, alcoholes, CO₂, H₂ y otros productos complejos).

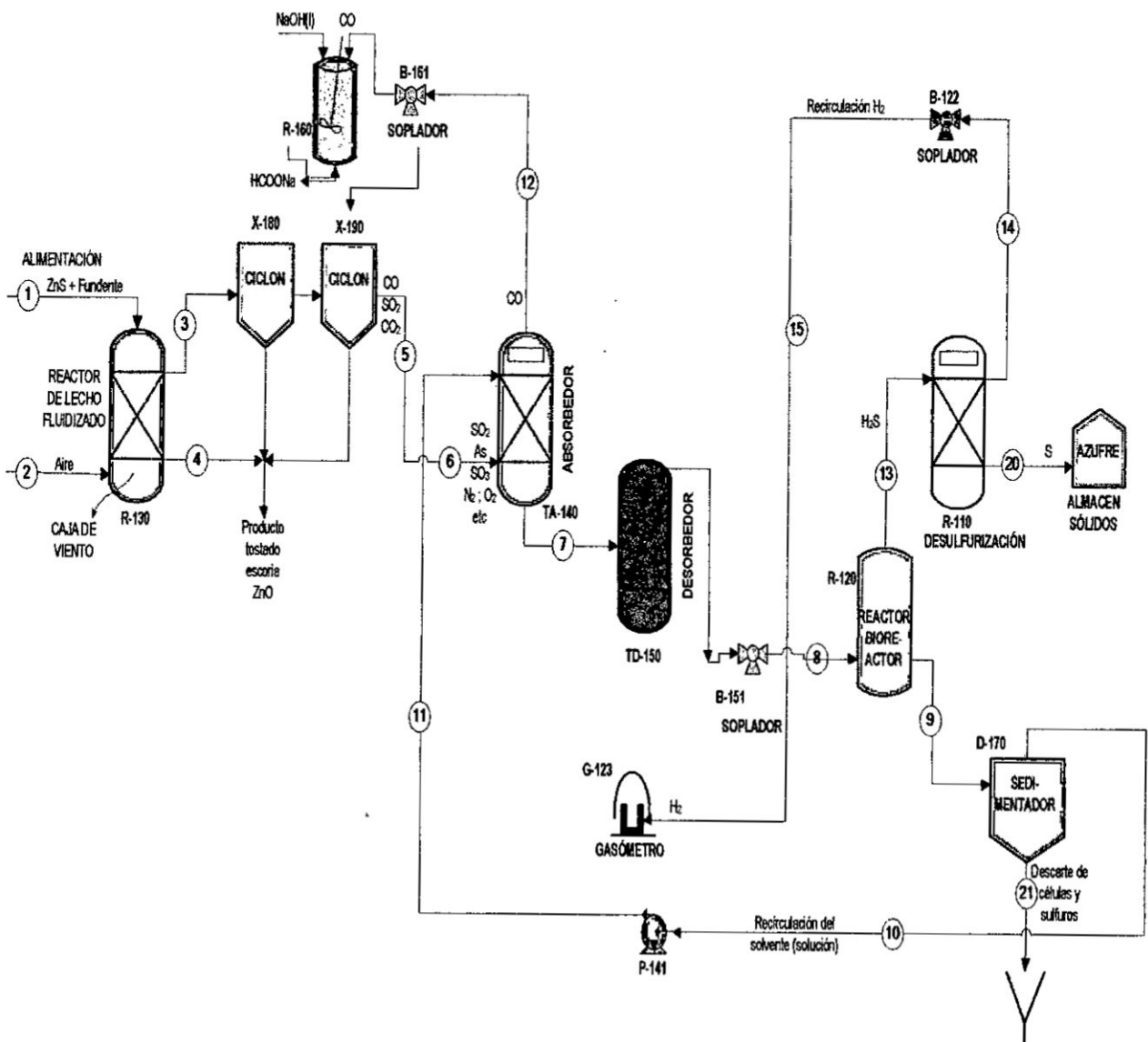
Mediante este proceso planteado se piensa minimizar la contaminación ambiental, el cual es ilustrado en el diagrama de flujo codificado, (Ver, Fig. N°1), dando uso a la materia contaminante como una alternativa de solución. En este diagrama de flujo se observa que la hidrogenación bacteriana requiere de un biorreactor para su procesamiento, lo cual es necesario diseñar este equipo de reacción utilizando los fundamentos de diseño de reactores de agua residuales (tratamiento secundario), y la sedimentación respectiva. Por esta razón se toma especial análisis en la planificación y diseño detallado de la línea de tratamiento que constituye un verdadero desafío.

El diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales sigue un tratamiento combinado, donde son considerados los diversos procesos que se presentan y son: Oxidación catalítica y no catalítica los cuales requieren de un biorreactor, reactores electroquímicos, etc. Esto significa diseñar separadamente el biorreactor para la hidrogenación catalítica de

la solución de SO_2 mediante un tratamiento biológico (células) anaerobias y aerobias presentado en este trabajo de tesis.

Fig. N° 1.1

DIAGRAMA DE FLUJO CODIFICADO PROPUESTO PARA TRATAMIENTOS DE GASES EFLUENTES DEL SULFURO DE ZINC DE LA REFINERÍA DE CAJAMARQUILLA



Fuente: Elaboración propia

1.2. Formulación del problema.-

1.2.1. Problema general.-

En el diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc, se requiere el planteamiento de la siguiente pregunta, tal como:

¿Cómo y con qué modelo se diseñará el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc?

1.2.2. Problemas Específicos.-

1. ¿Qué fuentes disponibles se analizará para el proceso de tostación del sulfuro de zinc de la refinería de Cajamarquilla y para la recuperación del azufre de los efluentes gaseosos contaminantes?

2. ¿Cuáles son los fundamentos que se analizará para la evaluación del proceso de hidrogenación bacteriana de la solución acuosa del dióxido de azufre proveniente de la tostación de minerales sulfurados a sulfuro de hidrógeno?

3. ¿Cuáles son los fundamentos el diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc?

4. ¿Cómo se diseñará detalladamente el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc?

1.3. Objetivos de la investigación.-

1.3.1. Objetivo general.-

Diseñar el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Analizar el proceso de tostación del sulfuro de zinc de la refinería de Cajamarquilla y los efluentes gaseosos contaminantes.
2. Analizar el proceso de hidrogenación bacteriana de la solución acuosa del dióxido de azufre proveniente de la tostación de minerales sulfurados a sulfuro de hidrógeno.
3. Analizar el fundamento de diseño y seleccionar el tipo de biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.
4. Diseñar detalladamente el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.

1.4. Justificación de la investigación.

La presente propuesta de tesis se justifica por lo siguiente:

- 1.** Al investigar en las literaturas existentes (artículos publicados) no se conocen hasta la actualidad los estudios sobre el diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc mediante la fundamentación y el procedimiento de diseño adecuado.
- 2.** El biorreactor diseñado para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc minimizará la contaminación ambiental con los gases sulfurados para producir el sulfuro de hidrógeno y que posteriormente efectuara el proceso de desulfirización catalítica para la producción de azufre sólido el cual será usado en la vulcanización del caucho sintético (llantas).
- 3.** Desarrollar trabajos de investigación en el campo de ingeniería química que aporte a la ingeniería ambiental con temas relacionadas al diseño de biorreactores catalizadas con bacterias para la minimización de la contaminación ambiental.

1.5. Importancia de la Investigación.

La importancia del trabajo de investigación radica en los siguientes aspectos:

1. El diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana de la solución acuosa de dióxido de azufre proveniente de la tostación del sulfuro de zinc, representa una alternativa novedosa para minimizar la contaminación ambiental con estos gases tóxicos, lo que conlleva a investigar más.
2. Los resultados obtenidos incrementaran a los diferentes estudios existentes con el propósito de dar solución a la contaminación ambiental con los gases de dióxido de azufre provenientes de otros tipos de minerales sulfurados.
3. Aplicar la imaginación en la búsqueda de soluciones propias a nuestros problemas ambientales, en forma ordenada, evaluada, documentada y debidamente clasificada en el diseñar el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc para dar solución a la contaminación ambiental con los gases sulfurado.

CAPITULO II

MARCO TEORICO.

2.1. Antecedentes del estudio.-

Actualmente los estudios sobre el diseño de biorreactores para la hidrogenación bacteriana de la solución acuosa de dióxido de azufre proveniente de la tostación del sulfuro de zinc, representan una solución para minimizar la contaminación ambiental por estos gases tóxicos, lo que conlleva a realizar esta investigación basada en los siguientes antecedentes.

1) Caravaca Moreno, en 1993 ha estudiado una alternativa a la tostación a alta temperatura o a la oxidación a presión para minerales sulfurados que contienen oro, que consiste en un pre tratamiento microbiológico, con el cual se degradan los minerales sulfurados y libera el oro encapsulado haciéndolo lixiviable con cianuro.

2) Siegris y col., en 1993 ha publicado que el proceso de degradación anaerobia ha sido básicamente restringido a tan sólo 3 grupos o etapas principales para su estudio los cuales son: hidrólisis y fermentación, acetogénesis y metanogénesis; donde la primera etapa del proceso involucra la hidrólisis de sólidos insolubles, es decir partículas orgánicas (como celulosa o hemicelulosa) o coloides orgánicos (como proteínas), en compuestos solubles simples que pueden ser absorbidos a través de la pared celular, para que posteriormente, dichas moléculas hidrolizadas sean catabolizadas por bacterias fermentativas en alcoholes y ácidos

grasos, teniendo como resultado de este proceso, la producción de hidrógeno y dióxido de carbono. Durante la acetogénesis, se produce ácido acético a través de la oxidación de ácidos grasos de cadena corta o alcoholes, o a través de la reducción del CO_2 , usando hidrógeno como donador de electrones para la reacción. En el último paso, la metanogénesis, es llevada a cabo por arqueas las cuales obtienen su energía de la conversión de un número restringido de sustratos a metano.

3) Nagamani y Ramasamy, en 1999 señalan tres puntos básicos en el proceso de digestión anaerobia, que son:

- a) Las bacterias más importantes involucradas en el proceso de producción de biogás son anaerobias y tienen un crecimiento lento.
- b) Se observa un alto grado de especialización metabólica en estos microorganismos anaerobios.
- c) La mayoría de la energía libre presente en el sustrato se encuentra en el producto final metano.

4) Kansal y colaboradores, el 2004 ha estudiado el tratamiento de los desechos que provee un beneficio económico y ambiental. Además, menciona que el metano, presente en el biogás producido por los sistemas anaerobios, puede ser recuperado y aprovechado para la generación de energía, reduciendo el consumo de combustibles fósiles e impactando de manera positiva sobre la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero

5) ADEX. S.L., el 2007 publica el proceso de recuperación de azufre por medio de un control preciso de la relación $H_2S : SO_2$ en el gas de cola de los procesos de Claus provenientes de gas ácido de aminos y de gas ácido amoniacal.

6) Almeida, A. y colaboradores, el 2011 investigaron que la digestión anaerobia es una biotecnología que ofrece una alternativa prometedora a los problemas energéticos y ambientales actuales. Sin embargo, menciona que más investigación es requerida para comprender detalladamente los mecanismos de interacción entre los grupos microbianos, la producción de metabolitos, los factores ambientales y su relación como los agentes inhibidores en orden de incrementar los rendimientos de metano, de forma que las necesidades energéticas mundiales puedan ser cubiertas satisfactoriamente.

7) REPSOL en su revista Innovación y Tecnología el 2012 publica los procesos de recuperación de azufre que tienen como objetivo evitar las emisiones de compuestos de azufre generados en los procesos de hidrotratamiento de combustibles. En estos procesos todos los compuestos de azufre se convierten a azufre elemental mediante reacciones aceleradas por catalizadores de alúmina. El azufre producto se utiliza principalmente para la fabricación de fertilizantes.

2.2. Definiciones de los términos básicos usados en el planteamiento de la tesis.-

Diseñar.- Consiste en delinear una figura cualquiera, dar forma a un objeto cualquiera, describir las cualidades de un objeto, dimensionar a un objeto, determinar el volumen o la capacidad del objeto.

Biorreactor.- Es un recipiente o sistema que mantiene un ambiente biológicamente activo. En algunos casos, un biorreactor es un recipiente en el que se lleva a cabo un proceso químico que involucra organismos o sustancias bioquímicamente activas derivadas de dichos organismos.

Hidrogenación.- La hidrogenación es un tipo de reacción química (REDOX), cuyo resultado final visible es la adición de hidrogeno (H_2) a otro compuesto. Los objetivos habituales de esta reacción son compuestos orgánicos insaturados, como alquenos, alquinos, cetonas, nitrilos, y aminas. La mayoría de las hidrogenaciones se producen mediante la adición directa de hidrógeno diatómico bajo presión y en presencia de un catalizador.

Bacterias.- Las bacterias son los organismos más abundantes del planeta. Son ubicuas, se encuentran en todos los hábitats terrestres y acuáticos; crecen hasta en los más extremos como en los manantiales de aguas calientes y ácidas, en desechos radioactivos, en las profundidades tanto del mar como de la corteza terrestre. Algunas bacterias pueden incluso sobrevivir en las condiciones extremas del espacio exterior. Se

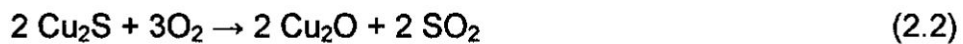
estima que se pueden encontrar en torno a 40 millones de células bacterianas en un gramo de tierra y un millón de células bacterianas en un mililitro de agua dulce. En total, se calcula que hay aproximadamente 5×10^{30} bacterias en el mundo.

Hidrogenación bacteriana.- La hidrogenación bacteriana es la adición de H_2 a compuestos orgánicos insaturados, u otros como alquenos para dar alcanos, o aldehídos para dar alcoholes, a dióxido de azufre para dar sulfuro de hidrógeno por medio de bacterias o microorganismos a las condiciones de establecidas. La hidrogenación bacteriana tiene tres componentes: el sustrato insaturado reactante, la fuente de hidrógeno y un biocatalizador (bacterias).

Tostación.- La tostación es un paso en la transformación de ciertas menas. Más específicamente, la tostación es un proceso metalúrgico que implica reacciones sólido-gas a temperaturas elevadas con el fin de purificar el componente metálico. A menudo antes de la tostación, el mineral ya ha sido parcialmente purificado, por ejemplo, por flotación en espuma. El concentrado se mezcla con otros materiales para facilitar el proceso. La tecnología es útil, pero también es una grave fuente de contaminación atmosférica.

Tostación de minerales sulfurados.- La tostación consta de reacciones térmicas de sólido-gas, que pueden incluir oxidación, reducción, cloración, sulfatación, y piro hidrólisis. En la tostación, el concentrado de mineral se

trata con aire muy caliente. Este proceso se aplica generalmente a los minerales de sulfuro. Durante la tostación, el sulfuro se convierte en un óxido, y el azufre se libera como dióxido de azufre, un gas. Para el mineral de Cu_2S (calcosina) y ZnS (esfalerita), las ecuaciones de equilibrio para el tostado son:



2.3. Marco teórico.-

2.3.1. Descripción del proceso de tostación de minerales sulfurados.-

Los sulfuros metálicos, S_xMe , constituyen una materia prima de excepcional importancia, pues de los dos elementos que componen todo sulfuro, uno de ellos, el azufre es punto de partida para la obtención del ácido sulfúrico, todos los sulfuros, excepto el de hierro, son materia prima por el metal, tiene, cualquiera que sea, interés metalúrgico. En la tabla N°1, se indican los metales unidos al azufre en los sulfuros más abundantes, así como los contenidos de azufre de éstos.

Todos los sulfuros, excepto el de hierro, son materia prima por el metal, es decir, se consideran menas metálicas, mientras que el azufre son en tales casos productos secundarios que no siempre es rentable aprovechar, aunque normalmente hay que hacerlo para evitar contaminar el aire por los gases sulfurados. En el caso del hierro es metal de valor relativo menor, por lo que las piritas y pirrotitas se han beneficiado por el

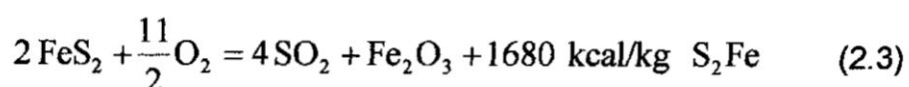
azufre (por ello se valoran según el contenido en este elemento) y si se aprovechaba el metal, era como subproducto.

En el Perú, como país netamente minero hay abundantes yacimientos de minerales sulfurados, cuyos efluentes gaseosos provenientes de la tostación de estos minerales son usados para la fabricación de ácido sulfúrico (SO_4H_2) y es la forma más económica de obtener el azufre.

Los minerales sulfurados o piritas complejas, son aquellas que al S_2Fe acompañan cantidades significativas de CuS , ZnS , PbS , (sulfuros de cobre, zinc, de plomo, etc). Aprovechándola "integralmente", se producen mayores ingresos por toneladas de azufre.

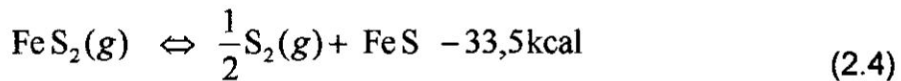
2.3.2. Teoría de la tostación

En conjunto, la tostación ordinaria de piritas conduce a la obtención de SO_2 gaseoso, cenizas de óxido de hierro y una importante cantidad de calor:

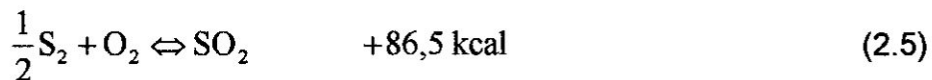


La tostación sin embargo sucede por etapas, y es mucho más complicada.

Sea un gránulo de piritas en contacto con una corriente de gases calientes y oxidantes, a medida que el gránulo se calienta, pierde primero su humedad (100 – 110 °C), y al alcanzarse el punto de ignición (hacia los 415 °C), se descompone parcialmente formando el llamado "azufre lábil".



En esta etapa, los cristales cúbicos de FeS_2 expulsan el azufre como S_2 reordenando su estructura como troilita (FeS). El azufre lábil así formado reacciona rápidamente con el oxígeno para formar dióxido de azufre



Actualmente su industria y la importancia adquirida por las llamadas piritas complejas, que son aquellas a las que al FeS_2 acompañan cantidades significativas de CuS , ZnS , PbS , etc.

El carácter exotérmico de la segunda compensa y supera el necesario en la primera, con lo que al elevarse la temperatura se incrementa el desprendimiento de más vapor de azufre. Mientras queda azufre lábil, pues, envolverá al gránulo e impedirá la oxidación del sulfuro ferroso resultante de la tostación.

2.3.3. Descripción del proceso de tostación del concentrado de zinc de la refinera de Cajamarquilla.-

El sulfuro de zinc, denominado blenda de zinc es el mineral más generalizado en las minas de zinc. El sulfuro es tostado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en los reactores de lecho fluidizado (hornos) de óxido de zinc. La lixiviación (con ácido sulfúrico), tratados del óxido de zinc, sulfato de zinc se elimina el hierro, el oro, la plata. Otras impurezas son eliminadas por la cementación (con polvo de zinc), tales como: cadmio, cobre, cobalto, níquel y zinc, que

luego son purificados por electrólisis. Este es el método hidrometalúrgico de refinación que implica el uso de procesos químicos, este proceso se utiliza para el 90 % de la producción mundial. El segundo método de usos térmicos pirometalúrgicos es el proceso de licuefacción después de una valla de refino y destilación se obtiene el zinc, es el método más antiguo.

La primera fundición de mineral de zinc es proveniente de la mina. Por otro lado el zinc también proviene de la fundición secundaria de zinc reciclado para el uso en los sectores de la industria automotriz, y electrodomésticos.

El uso de zinc no es sólo en los techos y aleros de las casas. El zinc se utiliza principalmente para galvanizar el hierro y el acero (70% del consumo mundial) que se produce por dos procesos: el cruce en caliente en un baño de zinc fundido (más fiable) o la electrólisis. La industria del automóvil consume una gran cantidad de zinc para evitar la corrosión del acero, también se utiliza para las placas, tuberías, cables, fabricación de material eléctrico de zinc, al igual que la fabricación de pilas, baterías, neumáticos, productos de caucho, tanques y pigmentos para pinturas.

El zinc es también popular por su capacidad para formar aleaciones con otros metales como el bronce, que es una aleación compuesta de zinc (1/2) y el cobre.

El de Zamak es una aleación de zinc (95%) de aluminio, con un poco de cobre y magnesio, se utiliza en la industria del automóvil y es apreciada por sus cualidades de fluidez fundido. El maillechort es una aleación de cobre, zinc y níquel. El zinc también se utiliza en pequeñas cantidades en la aleación de bronce para hacer más fluido el metal.

En la refinería de Cajamarquilla, en el proceso de tostación de concentrados de zinc, el aire es inyectado a través de toberas de distribución ubicadas en el fondo del reactor de lecho fluidizado y es suministrado a la caja de viento, a una presión de 2,5lb/pulg².

En el caso del reactor tostador de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla el diámetro del emparrillado es de 10 metros y está provisto de 9888 toberas de 20 mm de diámetro, direccionadas hacia el punto de salida a un orificio de 6 mm. Durante la operación el aire es inyectado dentro de la cama a una velocidad en la que la caída de presión a través de la cama es más grande que el peso de los sólidos de la cama; bajo estas condiciones los sólidos llegan a suspenderse libremente en el flujo de gas y la cama adquiere el aspecto de un líquido hirviendo violentamente. Se usan paquetes de tubos (cooling coils) extendidos horizontalmente dentro de la cama para recuperar algo del exceso de calor exotérmico originado en las reacciones de tostación.

Los concentrados húmedos son alimentados por medio de una faja de alta velocidad (slinger belt) que los introduce dentro del horno por una

ventana; este concentrado reemplaza a la parte de la cama de sólidos que es descargada y se apoya en el emparrillado.

Para un concentrado de zinc típico conteniendo aproximadamente 52 % de zinc, 32 % de azufre y 8 % de hierro, el requerimiento de aire estequiométrico para combustión completa es de 1,6 m³ N/Kg de concentrado.

Los tostadores de concentrados de zinc operan en el rango de 900 °C a 940 °C en el nivel de la cama, aunque se manifiestan temperaturas altas de 1000 °C en la parte alta de los reactores; la velocidad superficial de la cama es de 30 a 50 cm/seg.

El factor de carga en la cama es cercano a 0,3 toneladas de concentrado/hora * m² de área de parrilla.

A medida que el concentrado húmedo es alimentado al tostador, la carga de concentrado es secado con la alta temperatura del material de la cama y luego calentadas hasta la temperatura de la cama. Durante este periodo se produce algún aglutinamiento de las partículas finas dentro de los aglomerados más grandes, los cuales son subsecuentemente desgastados por la acción de mezcla de la cama. En efecto, todas las operaciones de tostación industrial aseguran que existe material grueso en la cama en todo momento.

En los tostadores o reactores de concentrados de zinc, el agua añadida a los concentrados, ayuda en la formación de aglomerados. También es

entendido que el tiempo de almacenaje de los concentrados húmedos en una tolva, promueve el envejecimiento y aglomeración de las partículas.

La existencia de la cama fluidizada sirve a un número de importantes funciones: precalienta el flujo de aire seco, precalienta y homogeniza los sólidos alimentados, prolonga la residencia de las partículas finas en la cama y trasfiere calor a los serpentines refrigerantes de la cama.

Estudios experimentales han demostrado que la cama consiste de dos fases distintas: la mayoría de los sólidos están comprometidos en una emulsión gas-sólido, la cual se comporta como un gas empujando un líquido pastoso. En el otro lado la mayor parte del aire inyectado a través de las toberas forma grandes burbujas, las cuáles suben rápidamente a través de la cama. A medida que dichas burbujas se mueven hacia arriba, ellas agitan la emulsión y también hacen subir algunos sólidos; cuando las burbujas alcanzan la superficie de la cama, la mayoría de los sólidos son descargados mientras que las partículas finas son elutriadas y arrastradas en el flujo de gas.

Debido a esto se produce un movimiento cíclico continuo en la cama, los sólidos ascienden primero con el flujo de burbujas y luego descienden con la emulsión por la gravedad. Una prueba con trazadores radioactivos dio confirmación del tiempo de residencia. En esta prueba 70 toneladas de concentrado de zinc radioactivo fue procesado en un tostador de 6,4 metros de diámetro en Valleyfield, Quebec, y varios flujos fueron

muestreados en función con el tiempo. De los resultados de esta prueba, el tiempo promedio de residencia fue estimado como sigue:

- Producto del ciclón : 1,11 horas
- Producto de caldera : 1,90 horas
- Producto del over flow: 5,30 horas

La porosidad de la cama en el arranque de la fluidización es llamada la porosidad mínima de fluidización (E_{mf}) y ha sido determinada en el rango de 0,5 y 0,6 para partículas de arena de forma irregular en el rango de 300 a 50 micrones de diámetro; para partículas de arena redondeadas en el mismo rango de partículas, el valor de (E_{mf}) fue de 0,45 a 0,55; los concentrados de sulfuro de zinc tendrían similar comportamiento a las partículas de arena ahusadas.

Como se anotó al inicio, en operación la cama consiste de una fase emulsión y de una fase de burbujas. Si se asume que la cantidad de gas que sube en la fase emulsión en un tostador de zinc industrial, corresponde a la porosidad de fluidización mínima $E_{mf} = 0,6$ el volumen de gas ocupado por la fase burbujas puede ser calculado como sigue:

En el caso de un tostador de 6,5 metros de diámetro durante la operación la cama se expande a una altura de 1,5 metros sobre las toberas de distribución y contiene un estimado de 35 toneladas de material. Asumiendo que el promedio de la gravedad específica de las partículas en la cama es de 4000 y que 95% de los sólidos están comprendidos en la fase emulsión vamos a los siguientes cálculos:

- Volumen de la cama expandida= $\pi /4 \times (6,5)^2 \times 1,5 = 49,8 \text{ m}^3$
- Volumen de los sólidos de la fase emulsión = $35\ 000 \text{ Kg} \times 0,95 / (4000 \text{ Kg/m}^3) = 8,31 \text{ m}^3$
- Volumen del gas asociado a la fase emulsión=
 $8,31 \text{ m}^3 \times 0,6 / 0,4 = 12,5 \text{ m}^3$
- Volumen del gas asociado con la fase burbujas=
 $49,8 - 8,31 - 12,5 = 28,99 \text{ m}^3 \approx 29 \text{ m}^3$

De acuerdo a lo antes calculado, cerca del 50% del volumen de la cama es ocupado por la fase burbujas y el resto por la fase emulsión.

La tostación de concentrados de zinc (blenda) constituye la primera etapa en la metalurgia del zinc y en la refinera de zinc de Cajamarquilla esta se lleva a cabo en un tostador de cama turbulenta (TLR por su nombre en inglés Turbulent Layer Roaster), en el cual se produce la oxidación de la blenda (sulfuros de zinc y de otros metales) por acción del oxígeno del aire a una temperatura de entre 900-950 °C. Este proceso se produce con liberación de calor (reacción exotérmica) y en él la acción del calor y del oxígeno separan el azufre de los metales, obteniéndose como productos la calcina (óxido de zinc y óxidos de otros metales como: hierro, cobre, cadmio, plata, etc.) y una masa gaseosa formada principalmente por el anhídrido sulfuroso que sirve de materia prima para la elaboración del ácido sulfúrico.

La planta de tostación de concentrados de zinc está constituida por diversos equipos que pueden agruparse en los siguientes sistemas:

1) Alimentación de concentrados al tostador.- Está integrado por dos tolvas de almacenamiento de concentrado, dos fajas extractoras de concentrado, una faja de alimentación, un plato giratorio y dos alimentadores de catapulta (slingers belt).

2) Soplador de aire, para proporcionar el aire de fluidización

3) Equipo auxiliar: el tostador de cama turbulenta tiene como equipo auxiliar a un equipo de precalentamiento para las puestas en marcha, formado por un soplador auxiliar, una bomba de petróleo, quemadores y lanzas de petróleo

4) Sistema de transporte y depuración de gases, formado por:

1) Una caldera La Mont, formada por paquetes evaporadores y un circuito de agua-vapor para aprovechar el calor generado en la tostación y generar vapor sobrecalentado de 350 °C y 40 bar de presión. Esto permite enfriar los gases a aproximadamente 350°C y recuperar partículas sólidas.

2) Dos ciclones para recuperar partículas sólidas

3) Dos electrofiltros (Hot Cottrell) para recuperar partículas muy finas

4) Un soplador intermedio que succiona los gases del tostador para enviarlos a la Planta de Ácido Sulfúrico: permite regular el tiro dentro del tostador, mediante una válvula de persiana

5) Sistema de transporte de calcina formado: por transportadores de cadena, un enfriador seccional y un molino de bolas

6) Panel de control: desde aquí se visualizan los parámetros de operación y pueden modificarse en caso de desviaciones o de cambios.

La capacidad de diseño de la planta de tostación fue originalmente de 601.5 Tm secas/día y se consideró que en operación normal debería trabajar 330 días al año.

2.3.4. Aprovechamiento de los gases de tostación

La refinera de Cajamarquilla la totalidad de los gases sulfurosos se destina a la fabricación de ácido sulfúrico.

La tostación de la blenda se realiza en un reactor de lecho fluidizado no catalítico gas- sólido a una temperatura de 1000 °C, pudiendo tratar al día entre 190 y 200 TM., con un volumen entre 26 000 y 28 000 m³/h.

El residuo sólido del proceso es el óxido de zinc (calcine), que se envía a la planta de zinc electrolítico.

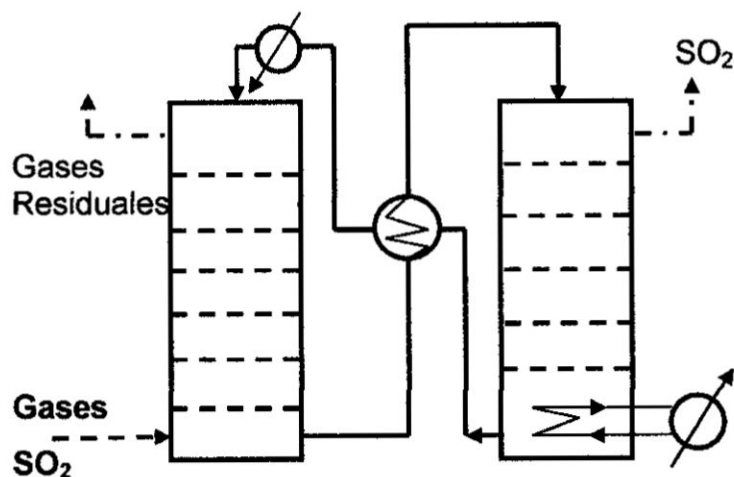
Los gases procedentes de la tostación se concentran eliminando el oxígeno y el nitrógeno, que son los gases que lo diluyen. Este proceso se fundamenta en la absorción selectiva que la dimetilaminilina (DMA) tiene sobre el anhídrido sulfuroso, dejando libre el resto de los gases, que se realiza en una torre de absorción del anhídrido sulfuroso y la DMA, en una segunda torre, mediante aporte calorífico.

El anhídrido sulfuroso líquido obtenido se seca con ácido licuado posteriormente mediante una batería de compresores y condensadores antes de almacenarlos para su comercialización.

La producción diaria de la planta es de aproximadamente 165 TM. de calcine y 105 TM. de anhídrido sulfuroso líquido, con una pureza superior al 99,95%.

Este gas es absorbido con una solución acuosa de dimetilanilina que se descarga por el fondo de la torre, el cual se empleará directamente para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre.

Figura N° 2.1.
Separación del dióxido de azufre de los gases sulfurosos por absorción.



Fuente: Romero, G., A., "Sulfuros metálicos como materia prima". 1994

Paulo Motta, director de negocios zinc de Votorantim Metais, quien informó que la firma brasilera buscará un mayor aprovechamiento de la recuperación de los subproductos de la refinería de Cajamarquilla para alcanzar la producción programada de 320 mil toneladas de zinc.

Asimismo, Motta informó que la compañía **adquirió la refinería cuando producía 126 mil toneladas anuales**, pero con las inversiones realizadas durante los años 2007 - 2008 lograron llegar a las 160 mil toneladas.

“En el último mes la producción del 2010 fue **80% del volumen proyectado, es decir 256 mil toneladas**. En los próximos meses vamos a cumplir con las 320 mil toneladas”, precisó Paulo Motta.

La empresa brasileña compró el **99% de esta refinería** de zinc a Teck Cominco y a la japonesa Marubeni que poseían el 85% y 14%, respectivamente, en el año 2004.

Motta explicó que al inicio de la compra, el plan sólo contemplaba 240 mil toneladas de zinc, sin embargo revisaron su planificación y se pusieron una meta más alto. **“Cajamarquilla será la quinta mayor refinería de zinc del mundo, sino también una de las más competitivas”**, subrayó.

La compañía invirtió **US\$ 210 millones** en la compra de esta refinería, e invirtió **US\$ 600 millones** más en las expansiones.

Además de zinc, Cajamarquilla produce **cobre, plomo, plata, cadmio en forma de concentrado.**

La sección Metales del grupo Votorantim posee **actualmente 81% del mercado brasileño del zinc** y 79% del mercado latinoamericano de zinc. En los EEUU mantienen operaciones de reciclaje de este metal.

“Tenemos 5% de participación en el mercado europeo, con la duplicación de la producción de la planta de Cajamarquilla vamos a tener la posibilidad de **exportar más desde Perú hacia Europa**”, explicó el **director superintendente de Votorantim Metais, Joao Bosco.**

Asimismo, Motta explicó que un punto importante de la operatividad de una refinería de zinc es la habilidad de **recuperar los subproductos**, pues en el concentrado de este metal siempre hay otros metales como es el caso de plomo, plata, indio y cobre.

“Estos metales actualmente son recuperados algunos en la forma de concentrado pero son **vendidos como concentrado y otros en forma metálica.** Nuestro objetivo es producirlos en forma metálica. Para ello, estamos trabajando en un proyecto para indio y plomo en el Brasil, que en el futuro aplicaremos en Cajamarquilla”, precisó.

“Cuando se compara estas recuperaciones con el volumen de la industria es bastante bajo, pero para una refinería tiene un valor muy significativo tanto para **sus ingresos como para su rentabilidad**”, explicó Motta.

El ejecutivo también informó que en los planes de la empresa en Perú preveía la **integración entre las minas locales y la refinera**, pues esto permite un **mayor valor del mineral**, generando más ingresos y empleo al país.

Como se puede observar, que de acuerdo a esta información hay un incremento en la producción del zinc en la refinera de Cajamarquilla, esto indica que, también hay un incremento en la producción del anhídrido sulfuroso, materia prima usado para la producción del sulfuro de hidrogeno, siendo este, el producto intermedio en la producción de azufre y finalmente aprovechar los gases que provienen de la tostación de la blenda (sulfuro de zinc) y evitar la contaminación ambiental.

El dióxido de azufre es el principal causante de la lluvia ácida ya que en la atmósfera es transformado en ácido sulfúrico.

Los procesos metalúrgicos liberan ciertas cantidades de este gas debido a que se emplean frecuentemente los metales en forma de sulfuros. En la naturaleza el dióxido de azufre se encuentra sobre todo en las proximidades de los volcanes y las erupciones pueden liberar cantidades importantes. Otros elementos que pueden ocasionar contaminación del aire en las ciudades lo constituyen el monóxido de carbono, el dióxido de nitrógeno, el ozono, el plomo y el sulfuro de hidrógeno. El dióxido de azufre se utiliza para fines muy diversos, por ejemplo, como agente reductor en metalurgia, como frigorígeno en la

industria del frío, como desinfectante y blanqueador, para la conservación de sustancias alimenticias y además como decolorante y fumigante. El dióxido de azufre es uno de los compuestos más importantes de la industria química, donde el 98% del SO₂ se utiliza para la producción de trióxido de azufre como precursor del ácido sulfúrico.

El dióxido de azufre es un gas irritante y tóxico. Afecta sobre todo las mucosidades y los pulmones provocando ataques de tos. Si bien éste es absorbido principalmente por el sistema nasal, la exposición de altas concentraciones por cortos períodos de tiempo puede irritar el tracto respiratorio, causar bronquitis y congestionar los conductos bronquiales de los asmáticos. La concentración máxima permitida en los lugares de trabajo es de 2 ppm.

2.3.5. Hidrogenación del dióxido de azufre (SO₂) a sulfuro de hidrógeno (H₂S).-

La sintrofia es un caso especial de cooperación simbiótica entre dos tipos de microorganismos metabólicamente diferentes, los cuales dependen el uno del otro para la degradación de un cierto sustrato, la mayoría de las veces por razones de conservación de energía. El término fue acuñado para describir la cercana relación simbiótica de las bacterias fermentadoras oxidadoras de ácidos grasos con metanógenos oxidadoras de hidrógeno (Schink, 1997). Sin embargo, también actualmente es empleado para describir la relación de bacterias fermentadoras oxidadoras de alcoholes, como la *thermoanaerobium brockii*, la cual oxida

etanol (Ben-Bassat et al., 1981) y también se pueden encontrar bacterias oxidadoras de compuestos aromáticos, aminoácidos; Boone y Bryant (1980) aislaron *Syntrophobacter wolinii*, la cual sólo beta-oxida propionato a acetato. A pesar de ello, un organismo puede tener una amplia afinidad por distintos sustratos, tal como la *Syntrophomonas wolfei*, la cual beta-oxida ácidos grasos con un tamaño de cadena de 4 a 7 carbonos

El dióxido de azufre es absorbido en la torre de relleno con agua obteniéndose la solución del dióxido de azufre, cuyos datos de solubilidad de equilibrio se muestra en la tabla N° 2.1.

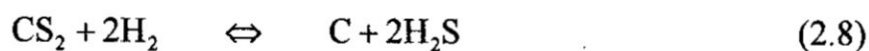
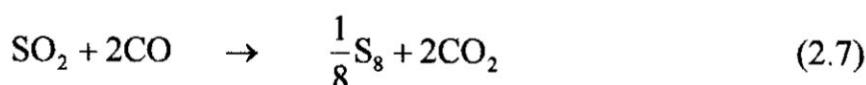
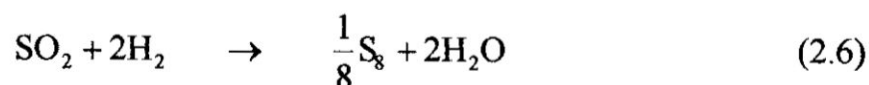
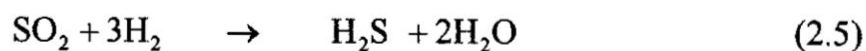
Tabla N° 2.1
Datos de solubilidad de SO₂ en agua

% SO₂ w/w en la solución	0,05	0,2	0,15	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5
Presión parcial de SO₂ en el gas mmHg	1,2	3,2	5,8	8,5	14,1	26	39	59	92

Fuente: Manual del Ingeniero Químico, John Perry 3^{era} Edición.

Esta solución de dióxido de azufre, mediante la reacción de hidrogenación se busca convertir principalmente SO₂ a H₂S en un biorreactor, para que en una etapa posterior de oxidación catalítica selectiva se produzca azufre y se recircule H₂ a la planta de hidrogenación (Claus Rameshni y Stret, 2001). Para la etapa del proceso de hidrogenación se emplea un catalizador típico de HDS que consiste generalmente de un soporte de Al₂O₃ impregnado con óxido de Co/Ni o Ni/Mo. Las reacciones que se presentan en este proceso requieren H₂, y

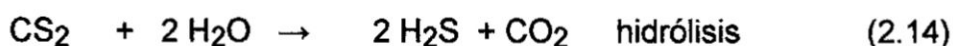
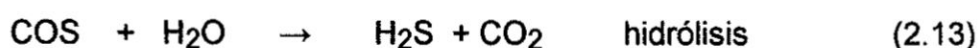
las temperaturas de reacción varían de 260 a 427°C (533.15 a 700,15 °K) (Ministerio del Medio Ambiente 2004). En esta etapa toman lugar las siguientes reacciones:



La unidad de tratamiento del gas residual (UTGR) de la unidad de recuperación de azufre (URA) contiene los siguientes compuestos de azufre, distintos al H₂S (Metcalf Robert, 1995):

- Dióxido de azufre (SO₂)
- Vapor de azufre (S_x)
- Sulfuro de carbonilo (COS)
- Disulfuro de carbono (CS₂)

Según Robert Metcalf, en el reactor, estos compuestos son convertidos catalíticamente en H₂S a través de reacciones de hidrogenación (reacción con hidrógeno) e hidrólisis (reacción con agua) de la siguiente forma:



En este artículo, menciona que la unidad de tratamiento de gas residual (UTGR) de la unidad de recuperación de azufre (URA) contiene típicamente, sólo 2/3 del hidrógeno requerido, por lo tanto se debe inyectar hidrogeno (H₂) en la entrada al reactor.

Asimismo, la UTGR de la URA también contendrá monóxido de carbono (CO) resultante de la oxidación parcial de los hidrocarburos presentes en la corriente de gas ácido que alimenta al reactor (horno de reacción), el cual será hidrolizado en el reactor para formar hidrógeno adicional, de acuerdo a la "reacción de gas de agua" ("water gas shift reaction"):



Finalmente, mencionan que las reacciones superiores son todas exotérmicas, cuyo significado es que se genera calor, esto provoca un aumento de la temperatura. Se requiere una temperatura de 290°C para

las reacciones de hidrólisis. Como el catalizador pierde su actividad catalítica, temperaturas progresivamente mayores son requeridas con el tiempo.

2.3.6. Bacterias reductoras de sulfato.-

Las bacterias reductoras de sulfato comprenden varios grupos de bacterias que utilizan el sulfato como agente oxidante, reduciéndolo a sulfuro. La mayoría puede también utilizar compuestos de azufre oxidados tales como sulfito y tiosulfato o azufre elemental.

Es un metabolismo disimilativo de azufre puesto que no se asimila ningún compuesto orgánico. Las bacterias reductoras de sulfato se han considerado como un posible tratamiento para las aguas ácidas de las minas.

Las bacterias reductoras de sulfato se tratan como un grupo **fenotípico** junto con otras **bacterias reductoras de azufre** para propósitos identificativos. Se encuentran en varias líneas filogenéticas, tres de las cuales se incluyen en Proteobacteria, todas en el subgrupo del delta:

- Desulfobacterales
- Desulfovibrionales
- Syntrophobacterales

Un cuarto grupo incluye a los termófilos en su propio filo, Thermodesulfobacteria.

Las bacterias reductoras de sulfato restantes se clasifican con otras bacterias en Nitrospirae y en el grupo Gram positivo Peptococcaceae (por ejemplo, *Thermodesulfovibrio* y *Desulfotomaculum*, respectivamente). Hay también un único género de Archaea capaz de la reducción del sulfato, *Archaeoglobus*.

El olor a huevos podridos del sulfuro de hidrógeno es a menudo un marcador para la presencia de bacterias reductoras de sulfato en la naturaleza.

2.3.7. Fundamento de reacciones enzimáticas.-

A. Metabolismo bacteriano.-

El metabolismo bacteriano es el conjunto de reacciones y transformaciones químicas que tiene lugar en un microorganismo para mantener su viabilidad. Permite conocer el modo de vida y el hábitat de diferentes especies bacterianas.

Es el conjunto de procesos por los cuales un microorganismo obtiene energía y los nutrientes que necesita para vivir y reproducirse (Malca Bautista).

Recordemos que el ATP, es una molécula energética básica del metabolismo celular. Es un nucleótido que constituye la fuente de energía para la mayoría de las reacciones químicas que tienen lugar en las células vivas que al romperse uno de sus enlaces de fosforo, la molécula de ATP libera gran cantidad de energía celular. Está formado por una

base nitrogenada (adenina), se produce durante la fotorrespiración y la respiración celular, además es consumida por muchas enzimas en la catálisis de numerosos procesos químicos. Su forma molecular es $C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$.

Los procesos biológicos de depuración de las aguas residuales, entre los que se encuentra el sistema de lodos activos, se basan en el metabolismo de los microorganismos presentes en los reactores. Asimismo, las rutas metabólicas van a jugar un papel primordial en algunas de las estrategias para la reducción de los fangos en exceso que han sido estudiadas en otros trabajos de investigación. Por eso, en este apartado, hacemos un repaso del metabolismo celular. Los microorganismos para reproducir y funcionar de manera correcta necesitan principalmente de una fuente de carbono para la síntesis de material celular nuevo y una fuente de energía para el desarrollo de sus funciones vitales. Además es necesario que en el medio existan elementos inorgánicos, (nutrientes) tales como nitrógeno, fósforo, azufre, potasio, calcio y magnesio, así como nutrientes orgánicos (factores de crecimiento) que también pueden ser necesarios para la síntesis celular.

La materia orgánica y el dióxido de carbono son dos de las principales fuentes de carbono celular para los microorganismos que obtienen carbono orgánico para la formación de tejido celular denominándose heterótrofos. Los microorganismos que obtienen carbono celular a partir del dióxido de carbono reciben el nombre de microorganismos autótrofos.

Para que se lleven a cabo las reacciones bioquímicas, los seres vivos necesitan, además de las enzimas, un aporte de energía para la síntesis celular que se obtiene de la luz o bien de las reacciones químicas de oxidación. Los microorganismos capaces de utilizar la luz como fuente de energía reciben el nombre de fotóforos. Los microorganismos que obtienen la energía a partir de las reacciones químicas se conocen con el nombre de microorganismos Quimiótrofos. En la tabla N° 2.2, aparece la clasificación de los microorganismos según sea su fuente de energía y carbono celular.

Tabla N° 2.2.
Clasificación de los microorganismos

Clasificación		Fuente de carbono	Fuente de energía
Autótrofos	Fotoautótrofos	CO ₂	Luz
	Quimioautótrofos	CO ₂	Reacción de oxidación reducción inorgánica
Heterótrofos	Flotoheterótrofos	Carbono orgánico	Luz
	Quimioheterótrofos	Carbono orgánico	Reacción de oxidación- reducción

Fuente: Malca Bautista 2003

B. Reducción de la producción de fangos residuales,-

Para que un sistema biológico funcione correctamente es necesario, además, que se halle presente cantidades adecuadas de nutrientes, siendo los principales el nitrógeno y el fósforo. Basándose en una composición media del tejido celular representable como $C_5H_7NO_2$ (material celular, compuesto por ácido acético, 2 isociano, éter etílico), se necesitará del orden de un 12,4% de nitrógeno (en peso). Normalmente se suele suponer que las necesidades de fósforo son una quinta parte de ese valor. Según estudios realizados indica que han podido comprobar, que la distribución porcentual de nitrógeno y fósforo en tejido celular varía con la edad del tejido celular y con las condiciones ambientales, pudiéndose concluir que estos son valores típicos, y no cantidades fijas (Robert Metcalf 1995).

Los factores de crecimiento son sustancias orgánicas producidas por los propios microorganismos, las cuales son de gran importancia para el desarrollo de algunas especies bacterianas, ya que aun estando en pequeñas proporciones (0,3 a 3 mgC/l) pueden favorecer el desarrollo de las mismas actuando como vitaminas o inhibir su multiplicación y producir la muerte (antibióticos y venenos). Los factores de crecimiento tienen la propiedad de ser altamente específico desarrollando (al actuar como vitamina) o inhibiendo (al actuar como venenos) el crecimiento de unas especies u otras incluso pueden resultar tóxicos para las mismas especies que las producen.

Dentro de los organismos quimioheterótrofos, se puede realizar una nueva clasificación atendiendo a las características de su metabolismo y a sus necesidades de oxígeno. Los microorganismos que respiran son aquellos que generan energía a través del transporte de electrones mediante enzimas desde un donante de electrones hasta un aceptor de electrones exterior. En cambio, la fermentación es un proceso de producción de energía menos eficiente que la respiración; por lo tanto, los microorganismos heterótrofos estrictamente fermentativos se caracterizan por tasas de crecimiento y de producción menor que las de los organismos heterótrofos que respiran. En la tabla 2.3, se exponen los posibles aceptores de electrones.

Tabla N° 2.3

Aceptores de electrones en las reacciones bacterianas normalmente presentes en el agua residual

Ambiente	Aceptor de electrones	Proceso
Aerobio	Oxígeno O ₂	Metabolismo aerobio
Anaerobio	Nitrato NO ₂	Desnitrificación
	Sulfato SO ₂	Reducción del sulfato
	Dióxido de carbono CO ₂	Metanogénesis.
	Nitrato NO ₂	

Fuente: Miguel Ángel Merino, 2012.

Las células, por tanto, intercambian continuamente materia y energía con el entorno, introducen materia y la transforman con el objetivo de construir, renovar sus estructuras y conseguir la energía necesaria para sus funciones. Estas transformaciones que tienen lugar en la célula ocurren por medio de un conjunto de reacciones químicas, catalizadas por enzimas, y se denomina genéricamente metabolismo.

Los objetivos del metabolismo son:

1. Obtener la energía útil (ATP) para la célula, a partir de la luz de las sustancias inorgánicas (quimiosíntesis) o moléculas orgánicas.
2. Convertir nutrientes exógenos en precursores de macromoléculas.
3. Construir macromoléculas propias a partir de dichos precursores.
4. Formar y degradar las macromoléculas de biomoléculas, como hormonas, neurotransmisores, proteínas y lípidos de membrana, etc.

En los procesos básicos de transformaciones químicas en las células, hay dos tipos de reacciones en el metabolismo, son:

1. Reacciones catabólicas o catabolismo, en la que se transforma moléculas orgánicas complejas o biomoleculares (polisacáridos, triglicéridos, proteínas, etc) en otras más sencillas, orgánica o inorgánicas, (pirúvico, triglicéridos, proteínas, CO₂, etc) en otras más sencillas, libera la energía contenida en los enlaces de estas macromoléculas, y es almacenada en los enlaces fosfato de alta energía del ATP (Adenosin trifosfato o trifosfato de adenosina). Es decir se pasa

de moléculas con alto contenido energético (muy reducidas) a otras con escaso contenido (muy oxidadas), utilizando como fuente de energía: Luz, compuesto orgánicos, y compuestos inorgánicos.

2. Reacciones anabólicas o anabolismo.- Es la biosíntesis o biotransformación con requerimiento de energía.

Es la síntesis de moléculas orgánicas complejas a partir de otras más sencillas, es decir, se crean nuevos enlaces, para ello es necesario un aporte de energía, el ATP. Este ATP, procede del catabolismo, de las fotosíntesis o de las quimiosíntesis.

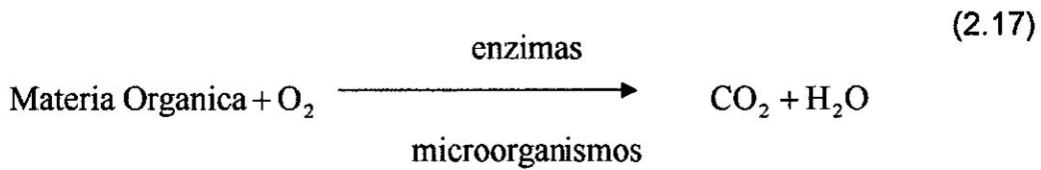
La siguiente ecuación resume el metabolismo de los microorganismos presentes en un sistema aerobio, como el sistema de fangos activos, que ha sido estudiado en una tesis doctoral, que propone la siguiente reacción [5]:



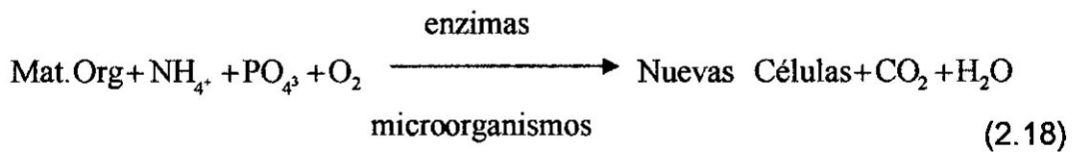
En los procesos de oxidación biológica aerobia las reacciones de síntesis (anabolismo) y oxidación (catabolismo) que tiene lugar son las siguientes:

1.) Oxidación de la materia orgánica para producir CO₂ y H₂O (respiración celular). CATABOLISMO.

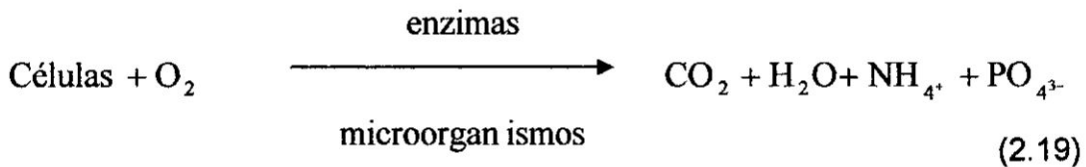
Primero se consumen los compuestos carbonados exentos de nitrógeno, para que, a continuación, consumir los compuestos que si lo poseen (ruta catabólica).



2) Síntesis celular o anabolismo. A partir de la materia orgánica y utilizando amonio y fosfato como fuente de nitrógeno y fósforo se generan nuevo material celular (ruta anabólica)



3) Oxidación de la propia materia orgánica celular, para su utilización en proceso de Asimilación.



A este proceso se conoce con el nombre de respiración endógena, en que también las células muertas sirven de alimentos a los otros microorganismos. Esta reacción tiene lugar cuando la materia orgánica disponible es limitante, de tal forma que los microorganismos del sistema utilizan su propio protoplasma para obtener energía su mantenimiento.

2.3.8. Cinética del crecimiento microbiano o celular.-

Dentro de los procesos de depuración de aguas residuales, los tratamientos biológicos constituyen una importante alternativa. Su aplicación está basada en el aprovechamiento de la capacidad de un

microorganismo para eliminar por asimilación y descomposición de la materia orgánica biodegradable presentes en ciertas aguas residuales. Los equipos utilizados para estos procesos son los biorreactores o reactores biológicos.

La cinética del crecimiento microbiano, describe las velocidades a la cual las reacciones químicas y bioquímicas se desarrollan en diferentes condiciones.

Hay cuatro factores que influyen mayormente en la velocidad de bioconversión y estos son:

- Microorganismos (Número y tipo)
- Cantidad de sustrato
- Biodisponibilidad (Composición y tamaño de partículas entre otros)
- Micronutrientes(como Mg, Co)
- Macronutrientes (N,P,K,S)
- Condiciones ambientales (Humedad, temperatura, oxígeno, pH).

Como se ha comentado líneas arriba, los microorganismos presente en los sistemas biológicos de depuración emplean los contaminantes orgánicos presente en las aguas residuales como fuente de carbono y energía para el desarrollo y mantenimiento de sus funciones vitales. En los procesos de oxidación biológica se ha comprobado que dichos contaminantes son transformados en productos finales y nuevo material celular. Por tanto, durante el proceso de depuración se generan nuevos microorganismos que pasan a formar parte de los lodos activos. Parte de

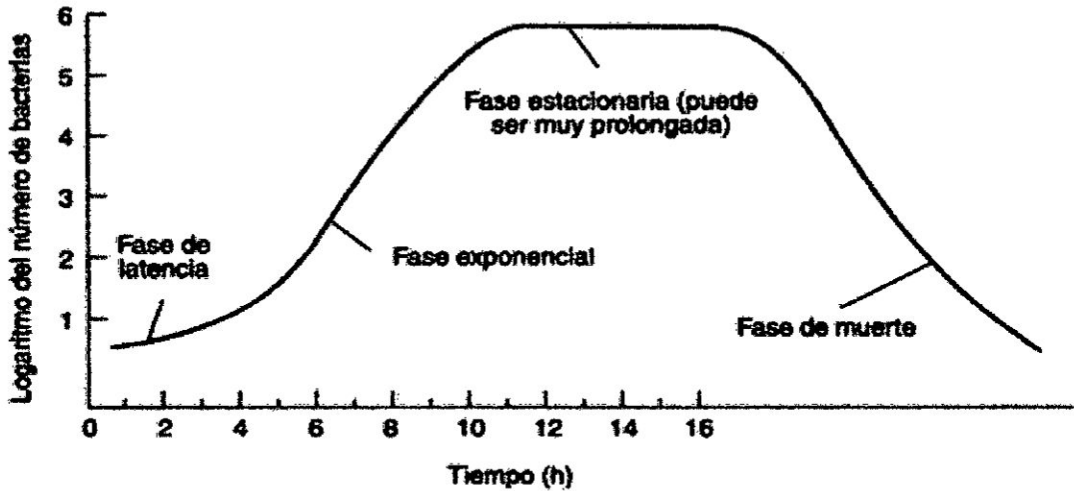
estos microorganismos son mantenidos en el sistema mientras que otra parte son purgados del mismo, constituyendo los denominados fangos en excesos. La producción de estos lodos residuales, por tanto, está íntimamente relacionada con el crecimiento de los fangos activos [5,6].

El crecimiento microbiano se define como el aumento en el número de células microbianas de una población; también puede medirse como un aumento de la masa celular. La velocidad de crecimiento es el cambio del número de células o en la masa celular por unidad de tiempo. Durante el ciclo de división celular todos los componentes estructurales de las células se duplican. El intervalo para la formación de dos células o en la masa celular por unidad de tiempo durante el ciclo de división celular todos los componentes estructurales de las células se duplican. El intervalo de tiempo para la formación de dos células a partir de una, supone una generación. Por tanto, el tiempo de generación es el requerido para que una población se duplique bajo condiciones óptimas de crecimiento. Los tiempos de generación varían extraordinariamente de unos microorganismos a otros (de diez minutos a 3 horas en bacterias). En el caso de *E. coli*, el tiempo medio de generación es de 20 minutos.

La Figura Nº 2.2, muestra la forma general en que se produce el crecimiento de las bacterias en un cultivo discontinuo. Inicialmente se inocula un pequeño número de organismos en un volumen determinado de un medio de cultivo y se registra el número de organismos viable en función del tiempo.

Figura N°. 2.2

Velocidad de crecimiento de las células



Fuente: Malca Bautista, Chiiss. 2003.

El modelo de crecimiento consta de cuatro fases [22]:

1. Fase de latencia o retrato (Lag phase).- Es la fase de latencia o llamado fase de adaptación, no hay crecimiento microbiano aunque hay metabolismo microbiano activo. Asimilan el medio de cultivo según sus necesidades nutricionales.

Cuando se inocula una población microbiana en un medio fresco, por lo general, el crecimiento no inicia inmediatamente, sino tras un periodo de tiempo que constituye la fase de latencia que puede ser breve o larga dependiendo de la procedencia del cultivo y de las condiciones de crecimiento. Si un cultivo exponencial se inocula en el mismo medio y en las mismas condiciones de cultivo, no se observa un retraso y el crecimiento exponencial se inicia inmediatamente. Sin embargo,

mencionan que, si el inóculo se toma de un cultivo en fase estacionaria y se inocula en el mismo medio fresco considerado anteriormente, se observa normalmente un retraso, aunque todas las células del inóculo se toma de un cultivo en fase estacionaria y se inocula en el mismo medio fresco considerado anteriormente, se observa normalmente un retraso, aunque todas las células del inóculo sean viables, es decir, sean capaces de reproducirse. Esto se debe con frecuencia, a que las células carecen de varios componentes esenciales para dividirse y se requiere tiempo para sus síntesis.

Esta fase aparece también en otros casos en los que las células del inóculo han sido dañadas parcialmente con calor u otro agente agresor, ya que, antes de comenzar el crecimiento exponencial, se precisa tiempo para reparar los daños. Asimismo cuando se transfiere una población de un medio rico a uno pobre, aparece esta fase durante la cual se sintetizarán nuevas enzimas que degradarán los compuestos disponibles en el nuevo medio.

2. Fase de crecimiento exponencial (Log phase).- Llamado también exponencial o de aceleración, puesto que en esta fase hay duplicación celular de manera acelerada. Al tiempo en que una célula se duplica se le conoce como tiempo de duplicación o generación. En el caso de las bacterias el tiempo de duplicación es de 20 minutos a 20 horas donde cada intervalo de tiempo es menor a 1 hora.

Esta fase deriva del hecho de que cada célula se divide para formar dos, cada una de las cuales va a formar otras dos y así sucesivamente. Las poblaciones de microorganismos que crecen de manera exponencial, se dice que se encuentran en la fase exponencial o logarítmica de crecimiento, ya que en ella la masa bacteriana aumenta exponencialmente con el tiempo, lo que significa que el logaritmo de la masa aumenta linealmente con el tiempo. Esta duplicación celular ocurre en potencias de dos. La recurrencia se da de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 N &= 2^3 N_0 \\
 N &= 2^4 N_0 \\
 &\vdots \\
 N &= 2^n N_0
 \end{aligned}
 \tag{2.20}$$

Se tiene que la última ecuación es el número de células finales que se obtiene después de un cierto número de divisiones celulares.

En general, las células en crecimiento exponencial están en el estado fisiológico más sano y, por ello, las células tomadas en el punto medio del crecimiento exponencial son, a menudo, las más indicadas en estudios fisiológicos y estructurales.

Durante esta fase las bacterias se reproducen a la velocidad correspondiente a su tiempo de reproducción y a su capacidad de asimilar el sustrato.

3. Fase estacionaria.- En esta fase, la velocidad de la división celular ha decrecido, a tal grado de que las nuevas células son producidas al mismo ritmo que cuando mueren las células viejas, por lo tanto el número de

células es constante, además la cantidad de nutrientes es limitada y pueden aparecer desechos tóxicos.

Se puede calcular que una sola bacteria con un tiempo de generación de 20 minutos, producirá en tan sólo 48 horas de crecimiento exponencial, continuando una población que pasaría 4000 veces la masa de tierra (la masa de una sola bacteria es alrededor de 10-12 gramos). Sin embargo, esto no ocurre: los cultivos que crecen de forma exponencial acaban frenando su crecimiento, que finalmente cesa del todo. Esto es debido a varias razones: (i) un nutriente esencial del medio, al ser consumido, comienza a escasear y, finalmente, se convierte en un factor limitante de crecimiento; (ii) la acumulación de una o varias sustancias inhibidoras, frecuentemente ácidos orgánicos o alcoholes, producidos durante el metabolismo celular. Una vez que este crecimiento se detiene, se dice que el cultivo ha entrado en fase estacionaria, en la que no hay aumento ni descenso neto en el número de células. Aunque en esta fase no suele haber crecimiento, muchas funciones celulares continúan, como el metabolismo energético y algunos procesos biosintéticos. En algunos casos pueden producirse un crecimiento lento. No obstante, aunque algunas células de la población crezcan, otras mueren. Ambos procesos, por tanto, se equilibran y no se detecta aumento ni disminución en el número de células. A este tipo de crecimiento se le denomina **Crecimiento crítico**.

4. Fase de muerte.- También llamado fase de declive, en esta etapa ya no es posible la división celular, por lo tanto, las células mueren y su población decrece exponencialmente.

Si la incubación continúa después de que la población haya alcanzado la fase estacionaria, las células pueden continuar vivas y metabólicamente activas, pero también pueden morir. Si ocurre esto último, se dice que la población está en fase de muerte. En algunos casos, es mucho más lenta que la de crecimiento exponencial. La tasa de mortalidad suele ser en función de la población viable y de las características ambientales.

La duración de cada una de estas fases es función del tipo de microorganismo presente en el cultivo y de la composición del medio.

La descripción matemática de estas cuatro fases es sumamente compleja, por lo que en esta tesis sólo se contempla la fase exponencial y la estacionaria.

Tanto en los sistemas de cultivo de alimentación continua, como en los de alimentación discontinua, los microorganismos presentan un crecimiento catalítico por lo que la tasa de crecimiento de las células bacterianas se puede definir mediante la siguiente expresión.

$$r = \frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2.21)$$

Donde:

r = tasa de crecimiento bacteriano, masa/volumen unitario tiempo.

μ = Tasa de crecimiento específico, o es la velocidad específica de crecimiento, tiempo⁻¹.

X = concentración de microorganismos, o concentración celular, masa/volumen unitario.

Para obtener el tiempo de duplicación, se resuelve la ecuación diferencial por el método de variables separables, tenemos:

$$\int \frac{dX}{X} = \mu \int dt \quad (2.22)$$

Queda como: $\ln X = \mu t + C \quad (2.23)$

Reordenado y usando antilogaritmo:

$$X = C e^{\mu t} \quad (2.24)$$

Evaluando la condición inicial: a $t = 0$ y $X = X_0$

Se tiene: $X = X_0 e^{\mu t} \quad (2.25)$

Entonces el tiempo de duplicación celular se puede calcular con:

$$t = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (2.26)$$

La tasa de crecimiento específico varía durante el cultivo, siendo un valor constante y máximo en la fase exponencial (μ_{max}) y nulo en la estacionaria. En cultivos de alimentación discontinua, si uno de los requisitos esenciales para el crecimiento (sustrato o nutrientes) está

presente en cantidades limitadas, será el primero en agotarse y se detendrá el efecto de limitar el crecimiento.

El parámetro μ es la velocidad específica de crecimiento celular y es la relación de crecimiento de la célula en función de los nutrientes del medio.

Esta variable se puede obtener adecuadamente mediante la siguiente expresión desarrollada por Monod.

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (2.27)$$

Donde:

μ = Tasa de crecimiento específico, tiempo⁻¹

μ_m = Tasa máxima de crecimiento específico, tiempo⁻¹

S = Concentración de sustrato que limita el crecimiento, masa / unidad de volumen.

K_s = Constante de velocidad de crecimiento es igual a la concentración de sustrato en la que se alcanza la mitad de la tasa máxima de crecimiento masa/ unidad de volumen.

La constante de crecimiento celular, K_s , da una idea de la afinidad que tiene el microorganismo por el sustrato en cuestión. A menor K_s mayor afinidad. Normalmente K_s tiene valores muy pequeños 10^{-2} a 10^{-3} g/L, por lo que, concentraciones relativamente pequeñas del sustrato S son suficientes para hacer que:

$$\mu = \mu_{max} \quad (2.28)$$

Reemplazando la ecuación (2.28) en (2.27) queda:

$$r_x = \mu_{\max} = \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad (2.29)$$

Al principio del cultivo todos los nutrientes destacan en exceso y en particular el sustrato limitante también por lo que la expresión (2,29) se reduce a (Fase exponencial)

$$r_x = \mu_{\max} X; \quad \text{o bien: } \frac{dx}{dt} = \mu_{\max} \cdot X \quad (2.30)$$

La ecuación (2.30) es fácilmente integrable y si se establece $t = 0$; $x = x_0$ (concentración inicial de microorganismos) tenemos que:

$$\ln X = \ln X_0 + \mu_{\max} t \quad (2.31)$$

O bien

$$X = X_0 e^{\mu_{\max} t} \quad (2.32)$$

Por tanto en la fase exponencial la concentración de biomasa aumenta exponencialmente, y también lo hace r_x ya que reemplazando (2.32) en (2.30) queda:

$$r_x = \mu_{\max} X_0 e^{\mu_{\max} t} \quad (2.33)$$

A partir de la ecuación (2.31) se puede calcular el tiempo de generación (t_g) de los microorganismos (periodo de tiempo en que la biomasa se duplica) haciendo $X = 2 X_0$, de forma que:

$$t_g = \frac{\ln 2}{\mu_{\max}} \quad (2.34)$$

A medida que transcurre el tiempo de cultivo, la concentración del sustrato S va disminuyendo (y por tanto r_r) hasta que finalmente la

concentración del sustrato se consume completamente, $S= 0$ (fase estacionaria), y $r_x= 0$

Lo que implica:

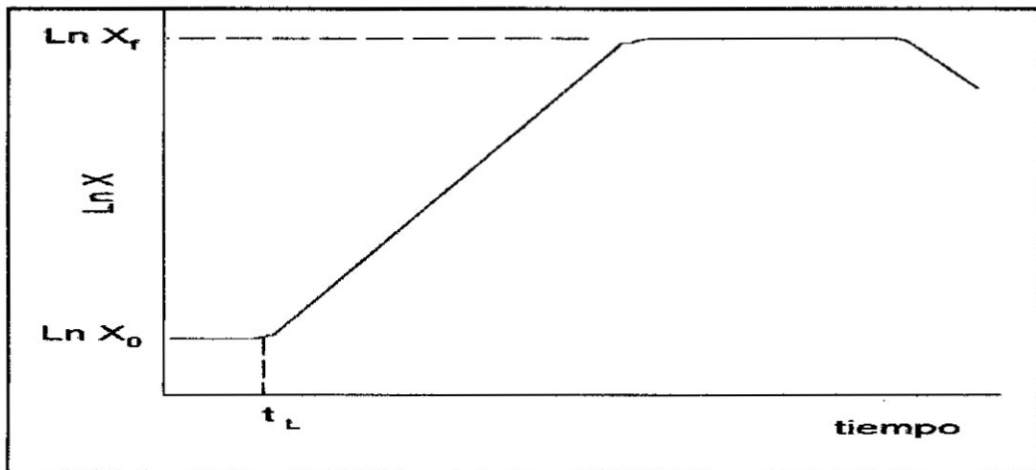
$$X = \text{cte} = X_f \quad (2.35)$$

Siendo X_f = concentración final de biomasa.

Si se representa el $\ln X$ (logaritmo de la concentración de la masa celular o bacterias) frente al tiempo se obtienen un gráfico como el de la Figura 2.3., muy similar a la figura N° 2.2.

Figura N° 2.3

Representación de $\ln X$ vs tiempo



Fuente: Elaboración propia

De la fase exponencial se calcula μ_{\max} mediante la ecuación (2.34). La duración de la fase de latencia, t_L , se puede calcular del gráfico, o bien haciendo una corrección en la ecuación (2.31):

$$\ln X = \ln X_0 + \mu_{\max} (t - t_L) \quad (2.36)$$

Si tomamos un valor cualquiera de X que corresponde a la fase exponencial, X_e , podemos calcular t_L .

$$t_L = t_e - \frac{1}{\mu_{\max}} \ln \frac{X_e}{X_0} \quad (2.37)$$

2.3.9. Crecimiento bacteriano y consumo de sustrato.-

La concentración de sustrato soluble, S , del agua residual decrece con el tiempo conforme dicha materia orgánica se oxida hasta que, finalmente, alcanza un valor constante correspondiente a la cantidad de materia no biodegradable [22,23]. Al mismo tiempo los microorganismos emplean dicha materia orgánica en la síntesis de nuevo material celular [23]. La velocidad dX/dt a la cual se producen los sólidos biológicos es proporcional a la velocidad de utilización del sustrato dS/dt . La proporcionalidad entre ambas velocidades vienen determinada por el rendimiento y_x , este rendimiento se puede expresar como:

$$y_x = -\frac{dx}{ds} = -\frac{dx/dt}{ds/dt} = \frac{r_x}{r_s} = \frac{\mu}{q_s} \quad (2.38)$$

Por tanto:

$$r_s = \frac{r_x}{y_x} \quad (2.39)$$

Reemplazando en la ecuación anterior la expresión (2.29) queda:

$$r_s = \frac{\mu_{\max}}{y_x} - \frac{S}{K_s + S} X \quad (2.40)$$

A medida que la concentración del sustrato S tiende a cero, la velocidad de disminución del sustrato r_s también es igual a cero.

En la fase exponencial la concentración del sustrato es mucho mayor que la constante k_s , $S \gg k_s$ y la concentración celular, X viene dado por la ecuación (2.35) por tanto:

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{\mu_{max} X_0 e^{\mu_{max}t}}{y_x} \quad (2.41)$$

Si a tiempo 0, $S = S_0$, lo que implica:

$$S = S_0 - \frac{X_0}{y_x} (e^{\mu_{max}t} - 1) \quad (2.42)$$

La ecuación (2.42) da la variación de la concentración del sustrato S en función de t durante la fase exponencial.

Si se conoce de antemano el rendimiento y_x (o Y_x) y las concentraciones iniciales de sustrato y biomasa, es fácil estimar el valor de X_f , ya que:

$$\Delta X = -Y_x \cdot \Delta S \quad (2.43)$$

$$X - X_0 = Y_x (S - S_0) \quad (2.44)$$

Si S es la concentración del sustrato limitante, se tendrá que para $X = X_f$, será $S_f = 0$, por lo tanto:

$$X_f = X_0 + Y_x S_0 \quad (2.45)$$

La ecuación (2.44) permite calcular la concentración del sustrato S para una concentración celular X dado (o viceversa) en cualquier parte de la curva de crecimiento siempre y cuando Y_x (o y_x) se mantenga constante.

Alternativamente, la ecuación (2.44) puede emplearse para verificar si tal supuesto se cumple ya que la gráfica de $(X - X_o)$ en función de $(S_o - S)$ deberá ajustarse a una recta. De todos modos siempre es posible calcular un rendimiento global célula/sustrato independiente de las variaciones que pueda tener durante el cultivo, empleando sólo valores iniciales y finales.

$$Y_{x/s} = -\frac{(X_f - X_o)}{(S_f - S_o)} \quad (2.46)$$

2.3.10. Biorreactores.-

El biorreactor es el centro de todo proceso biotecnológico. El diseño y análisis del comportamiento de un biorreactor depende del conocimiento de la cinética de las reacciones bioquímicas y de los balances de materia y energía. En la práctica, esta metodología se hace muy compleja debido a la naturaleza de la catálisis bioquímica y del caldo de fermentación, los cuales pueden tener propiedades que varían con el tiempo y presentar patrones cinéticos y de flujo muy complejos. Además los procesos de transferencia de masa y calor añaden complejidad al problema [2,6].

El biorreactor, es sin duda, uno de los equipos fundamentales de la microbiología industrial. Es el recipiente donde se realiza el cultivo, y su diseño debe ser tal que asegure un ambiente uniforme y adecuado para los microorganismos.

Las "tareas" que realiza el biorreactor pueden resumirse del siguiente modo:

- a) Mantener las células uniformemente distribuidas en todo el volumen de cultivo a fin de prevenir la sedimentación o la flotación.
- b) Mantener constante y homogénea la temperatura.
- c) Minimizar los gradientes de concentración de nutrientes.
- d) Suministrar oxígeno a una velocidad tal que satisfaga el consumo.
- e) El diseño debe ser tal que permita mantener el cultivo puro; una vez que todo el sistema ha sido esterilizado y posteriormente sembrado con el microorganismo deseado.

Para satisfacer los cuatro primeros puntos, es necesario que el biorreactor esté provisto de un sistema de agitación, además para el punto d se requiere de un sistema que inyecte aire en el cultivo.

Los biorreactores utilizan un proceso natural tan antiguo como la vida misma. Para poder sobrevivir, cualquier viviente debe tener una fuente de energía (alimento) y agua (humedad).

En la contaminación del aire y líquidos, la biorreacción simplemente es el uso de microbios para consumir contaminantes de una corriente de aire y líquidos contaminados. Casi cualquier sustancia, con la ayuda de microbios, se descompondrá (se desintegrará), dado el medio ambiente apropiado. Esto es especialmente cierto para los compuestos orgánicos, Sin embargo, ciertos microbios también pueden consumir compuestos inorgánicos, tales como el sulfuro de hidrogeno y los óxidos de nitrógenos.

El comportamiento dinámico del crecimiento de una población de microorganismos en un medio con un solo sustrato limitante se puede expresar mediante un balance de masa.

Los biorreactores se diseñan considerando el modelo cinético de Michealis-Menten y el de Monod, bajo la suposición de un comportamiento ideal de las fases líquida y gaseosa en el tanque. Se supone también que las células o enzimas en un biorreactor ideal están expuestas a un ambiente espacialmente uniforme de tal modo que la velocidad de reacción no varía localmente. Esta suposición es adecuada para describir el comportamiento de biorreactores a escala industrial aunque haya desviaciones en la mezcla ideal y distribución uniforme de las células o enzimas en el tanque.

En los biorreactores tipo tanque continuamente agitados, se asume que el proceso se lleva bajo las condiciones de mezclado perfecto, lo que implica que el medio es homogéneo [2,6,31].

El diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales siguen un tratamiento combinado, donde son considerados los diversos procesos que se presentan, los cuales son: procesos de hidrogenación, oxidación catalítica y no catalítica, a su vez estos procesos requieren de un biorreactor, reactores electroquímicos y reactores fotocatalíticos.

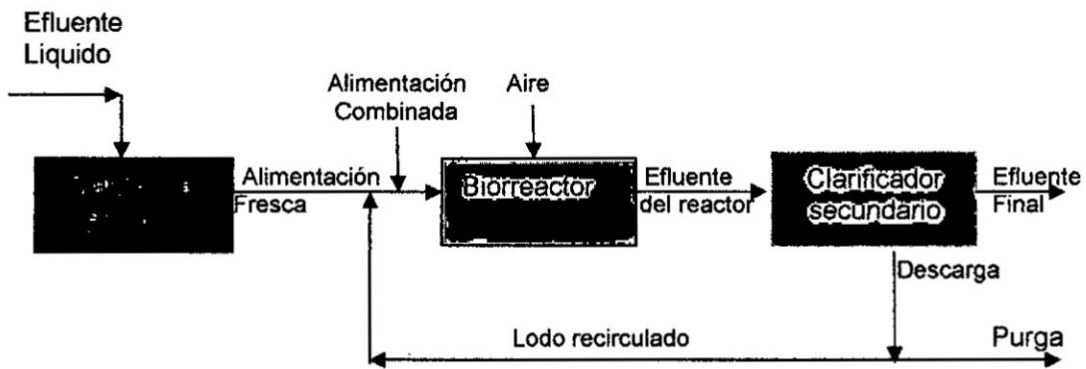
Los pretratamientos de agua residuales se divide en: primarios y secundarios. El tratamiento primario, considera la reducción de sólidos suspendidos o acondicionamiento de las aguas residuales para su

descarga en los receptores para pasar un tratamiento secundario a través de la hidrogenación catalítica de la solución de SO_2 , mediante un tratamiento biológico anaerobios y aerobios.

Por lo general en proceso convencional utilizando lodos activados es como sigue:

Figura N° 2.4

Diagrama de proceso convencional en tratamientos de aguas residuales industriales.



Fuente: Metcalf, R. 1995

Existen un gran número de reactores y biorreactores que se utilizan para el proceso industrial, y también para el tratamiento de los efluentes gaseosos, líquidos y sólidos tóxicos que contaminan el medio ambiente.

En la presente tesis, de acuerdo a la naturaleza del proceso, se diseña un biorreactor tanque agitado en flujo continuo que opera bajo régimen estacionado y de manera perfecta (RFCTA) (G-L-S)

Para este tipo de biorreactor el balance de materia general del sustrato que entra y abandona al biorreactor es como sigue [17,27,28]:

Acumulación = Entrada – sólido – oxidación

$$\left[\begin{array}{c} \text{Velocidad neta} \\ \text{de cambio en el} \\ \text{reactor} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad a la} \\ \text{que el sustento} \\ \text{entra en el reactor} \\ \text{(en el eficiente)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad a la} \\ \text{que el sustrato} \\ \text{abandona el reactor} \\ \text{(en el eficiente)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad a la} \\ \text{que el sustrato} \\ \text{se oxida en el} \\ \text{reactor} \end{array} \right] \quad (2.47)$$

En estado estacionario la concentración de sustrato en el biorreactor permanece constante por lo tanto:

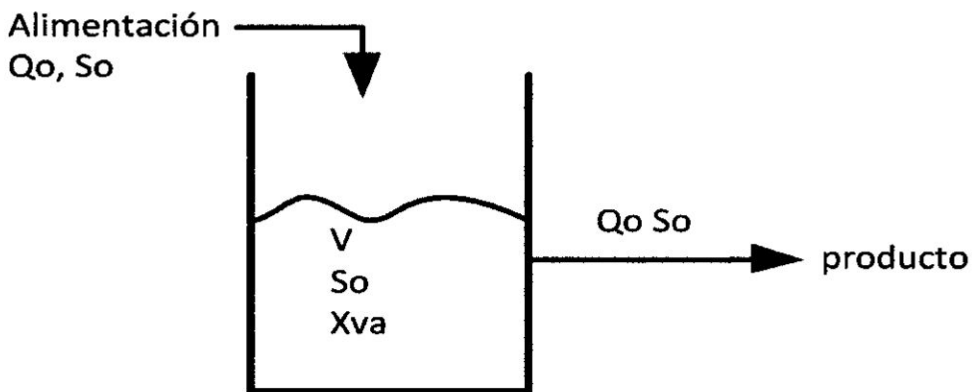
$$\left[\begin{array}{c} \text{Velocidad neta} \\ \text{de cambio en el} \\ \text{reactor} \end{array} \right] = 0 \quad (2.48)$$

$$0 = \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad a la} \\ \text{que el sustrato} \\ \text{entra al reactor} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad a la} \\ \text{que el sustrato} \\ \text{sale del reactor} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad a la que} \\ \text{el sustrato se oxida} \\ \text{con el reactor} \end{array} \right] \quad (2.49)$$

$$Q_0 S_0 \quad - \quad Q_0 S_e \quad - \quad \left(\frac{dS}{dt} \right)_a V \quad (2.50)$$

Figura N° 2.5

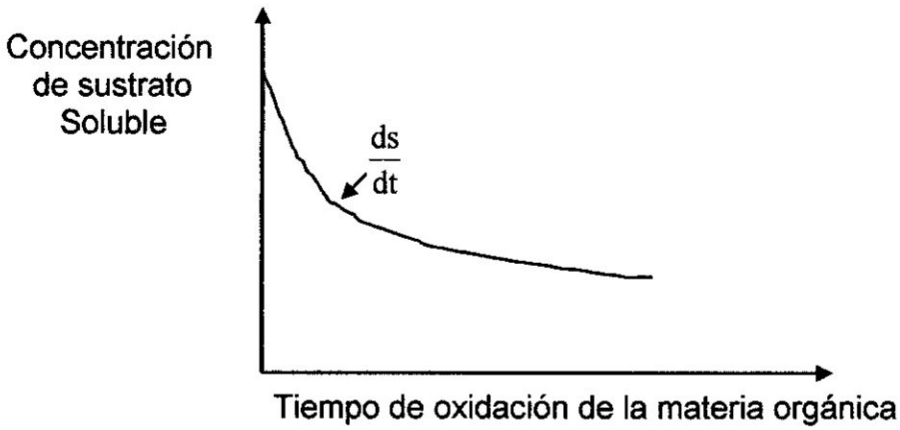
Diagrama simplificado del biorreactor continuo.



Fuente: Ramalho, 2003

Figura N° 2.6

Representación gráfica de concentración del sustrato soluble vs tiempo de oxidación de la materia orgánica.



Fuente: Ramalho, 2003

La velocidad de consumo de sustrato o soluto debido a la utilización por los microorganismo (degradación aeróbica) dada por la pendiente $\frac{ds}{dt}$ de la curva de concentración de sustrato soluble vs tiempo de la oxidación de la materia orgánica.

$$DQO = -\left(\frac{dS}{dt}\right) \quad (2.51)$$

$$-\left(\frac{dS_{ax}}{dt}\right) V \quad (2.52)$$

Reemplazando en la ecuación (2.49), tenemos:

$$0 = Q_0 S_0 - Q_0 S_e - \left(\frac{dS}{dt}\right)_a V \quad (2.53)$$

De aquí: $\left(\frac{dS}{dt}\right)_a = \frac{Q(S_0 - S_e)}{V} \quad (2.54)$

Por lo general sabemos que la velocidad de consumo de sustrato se expresa por unidad de masa presente en el biorreactor (sólidos volátiles en suspensión en el licor mezclado, MLVSS).

Esta cantidad se expresa por, r_s = velocidad específica de consumo de sustrato y se define:

$$r_s = -\frac{1}{x_{v_s}} \left(\frac{dS}{dt} \right) = \frac{1}{x_{v_s}} \left(\frac{dS}{dt} \right)_a \quad (2.55)$$

Concentración (mg/L) de los sólidos volátiles en suspensión (Vss),
donde:

X_{v_F} = Concentración de sólidos volátiles en suspensión (Vss) en la alimentación inicial

X_{v_o} = Concentración de sólidos volátiles en suspensión (Vss) en la alimentación combinada

X_{v_a} = Concentración de sólidos volátiles en suspensión (Vss) en el biorreactor. Esta combinación es asimismo igual a la de Vss en el efluente del biorreactor (biorreactor de método completo en el equilibrio)

X_{v_u} = Concentración de sólidos volátiles en suspensión (Vss) en la descarga del clarificador secundario

X_{v_e} = Concentración de sólidos volátiles en suspensión (Vss) en el efluente final

$$x_0 = \frac{SS}{SS_0} = \text{Fracción de los sólidos que permanecen}$$

$$1 - x_0 = 1 - \frac{SS}{SS_0} = y_0 = \text{Fracción de sólidos separados.}$$

V_s = velocidad de sedimentación

S_s = sólidos en suspensión

Combinando las ecuaciones (2.55) y (2.54), tenemos:

$$r_s = \frac{1}{x_{v,a}} \left(\frac{dS}{dt} \right)_a = \frac{Q_0(S_0 - S_e)}{V x_{v,a}} \quad (2.56)$$

Sin embargo:

t_h = tiempo de residencia hidráulico en el reactor, días:

$$t_h = \frac{V}{Q_0} = \frac{m^3}{m^3/d} = \text{días} \quad (2.57)$$

En consecuencia:

$$r_s = \frac{1}{x_{v,a}} \left(\frac{dS}{dt} \right)_a = \frac{(S_0 - S_e)}{x_{v,a} t_h} \quad (2.58)$$

Por lo que, la velocidad específica de consumo de sustrato $\frac{(S_0 - S_e)}{x_{v,a} t_h}$

correspondiente a la velocidad de consumo de sustrato en el biorreactor continuo por unidad de mata de MLVSS presente en el reactor las unidades son:

$$\begin{aligned} \frac{(S_0 - S_e)}{x_{v,a} t_h} &= \frac{\text{mg/L de DBO Consumida}}{(\text{mg/L}) \text{ de MLVSS}} \\ &= \frac{\text{mg de DBO Consumida}}{(\text{d})(\text{mg MLVSS})} \end{aligned}$$

$$= \frac{\text{kg de DBO Consumida}}{(\text{d})(\text{kg MLVSS})}$$

Para la aplicación de la ecuación (2.58), es necesario decidir qué modelo cinético se va utilizar para $(ds/dt)_a$. Se supondrá que el consumo de sustrato sigue la cinética de primer orden, esto es:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_a = k S_e \quad (2.59)$$

Esta suposición son válidos a bajas concentraciones del sustrato, es el caso que ocurre en reactores biológicos continuo en condiciones de mezcla completa. En los casos en que la suposición de cinética de primer orden no sea adecuada al sistema debe utilizarse la expresión general de $(ds/dt)_a$, dada por la ecuación de Michaelis – Menten.

Bajo la suposición de la cinética de primer orden, la sustitución de $\left(\frac{ds}{dt}\right)_a$ dada por la ecuación (2.59) en la ecuación (2.58).

Se conduce a:

$$r_s = \frac{1}{X_{V_a}} K S_e = \frac{(S_0 - S_e)}{X_{V_a} t_h} \quad (2.60)$$

Ya que la concentración de sólidos volátiles en suspensión en el licor mezclado (MLVSS) en equilibrio con la concentración de sólidos volátiles en suspensión (VSS) en el biorreactor (X_{V_a}) viene fijada por una operación específica del biorreactor continuo, la relación K/X_{V_a} , es una constante que se denotará mediante k esto es:

$$k = K/X_{V_a} \quad (2.61)$$

En consecuencia la ecuación (2.61) se transforma en:

$$r_s = \frac{(S_0 - S_e)}{X_{v,a} t_h} = K S_e \quad (2.62)$$

Esta ecuación indica que la velocidad específica de consumo de sustrato es proporcional a la concentración de sustrato (cinética de primer orden). La constante de velocidad de consumo K ($d^{-1} \times L/mg$) (se determina de acuerdo a la ecuación (2.62) o gráficamente mediante una representación gráfica de $(s_0 - s_e) / X_{v,a} t_h$ en función de S_e , cuya pendiente proporciona el valor k .

CAPITULO III

VARIABLES E HIPOTESIS.-

3.1. Variables de la investigación.-

Las variables son las siguientes:

$$X = f (Y_1, Y_2)$$

Variable dependiente:

X = Diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.

Variables independientes:

Y_1 = Velocidad total del proceso de hidrogenación bacteriana gr/L.s.(velocidad de consumo de sustrato)

Y_2 = Fundamento y procedimiento de la ingeniería de diseño de biorreactores catalíticos.

3.2. Operacionalización de las Variables

Variables independientes, controlable:

1) Velocidad de consumo de sustrato (SO_2), g/L.s:

- a) Concentración del sustrato que limita el crecimiento bacteriano (dióxido de azufre, mg/L) en la solución de la hidrogenación.

- b) μ_{max} = velocidad máxima de crecimiento bacteriano específico, tiempo⁻¹.
- c) K_s = Constante de velocidad de crecimiento es igual a la concentración
- d) μ = Velocidad o tasa de crecimiento específico, tiempo⁻¹
- e) Y_{CS} = Rendimiento células (catalizador)- sustrato

2) Fundamento y procedimiento de la ingeniería de diseño de extractores sólido-líquido:

Bases de diseño.

- Caudal alimentación de la solución acuosa del SO_2 , Kg/s
- Caudal de alimentación del hidrógeno, Kg/s
- Condición de operación (presión, temperatura) (atm, °C)
- Tiempo de residencia en el biorreactor, h
- Velocidad del efluente de salida del biorreactor. Kg/s
- Concentración de salida del sustrato en el biorreactor Kg/L
- Tasa de dilución (D).

Variables dependientes:

Diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc:

- Capacidad o volumen del biorreactor, m³

- Dimensiones: Altura del biorreactor, m
- Diámetro del biorreactor, m
- Datos de construcción
- Especificaciones técnicas
- Plano del birreactor diseñado

Variables intervinientes:

- Rendimiento de la hidrogenación bacteriana.
- Eficiencia del equipo

3.3. Hipótesis.-

3.3.1. Hipótesis general.-

El diseño de los biorreactores emplea modelos matemáticos que describen los procesos involucrados en el tratamiento de aguas industriales, como transferencia calor y momentum. Si dichos modelos presentan una buena fundamentación, entonces, se diseñará el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.

3.3.2. Hipótesis Específica.-

- a) Los fundamentos de procesos metalúrgicos de minerales sulfurados nos permitirán analizar el proceso de tostación del sulfuro de zinc de

la refinería de Cajamarquilla y los efluentes gaseosos contaminantes.

- b) Los fundamentos de la ingeniería de bioprocesos nos permitirán analizar el proceso de hidrogenación bacteriana de la solución acuosa del dióxido de azufre proveniente de la tostación de minerales sulfurados a sulfuro de hidrógeno.
- c) Los fundamentos de diseño bien formuladas nos permitirá evaluar las variables, y el modelo de diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.
- d) Los fundamentos y los procedimientos de diseño de ingeniería de detalles nos permitirá diseñar detalladamente el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.

CAPITULO IV

METODOLOGIA

Para lograr los objetivos propuestos en este trabajo de tesis, se ha relacionado con la metodología de diseño de biorreactores para otros tipos de proceso con el diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc, la metodología utilizada para el presente trabajo de tesis, es el siguiente:

4.1. Tipo de la investigación.-

El tema se encuentra ubicado dentro del área de la ingeniería ambiental y en la Ingeniería de diseño de reactores químicos y bioquímicos. El primero responde fundamentalmente al estudio y a los principios del proceso de tratamiento de aguas residuales industriales, y la segunda responde a los fundamentos y procedimiento de diseño del biorreactor.

Este trabajo de tesis, es una investigación predictiva y aplicada, que utiliza técnicas de las ciencias aplicadas tecnológicas y sustantivas para su elaboración.

4.2. Diseño de la investigación.-

a) Definir el escenario de la investigación.-

El presente trabajo de investigación tiene como escenario el Laboratorio de Operaciones y Procesos Unitarios (LOPU) de la FIQ-UNAC.

b) Elegir el método o modelo de diseño.-

Dado que los fundamentos de diseño de biorreactores nos proporciona el modelo de diseño del biorreactor tanque agitado con flujo continuo de mezcla perfecta llamado Quimiostato que contiene bacterias o microorganismos, nos enfocaremos en la determinación del volumen del biorreactor.

c) Determinar las variables de diseño.-

Se ha utilizado la información científica relevante, para cuantificar los indicadores de las principales variables anteriormente señaladas, con el propósito de determinar el tiempo de residencia, la tasa de dilución y las dimensiones del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.

d) Recolectar la información necesaria para el objeto de este estudio.

Ante la imposibilidad de obtener información para todos los indicadores de las variables contempladas, el cual es necesario para alcanzar todos los propósitos de este estudio; se ha recolectado información de fuentes secundarias; producto de investigaciones previas, ejecutadas por instituciones académicas, organismos no gubernamentales y otras entidades dedicadas a la investigación, relacionadas con algunos de los indicadores que por las limitaciones materiales para llevar a efecto este estudio, no se pudo obtener de las fuentes primarias. Se ha determinado los valores de los indicadores: velocidad y tiempo de residencia, tasa de

dilución para el diseño del biorreactor. Para ello, también fue necesario recolectar el historial de proceso de tostación del sulfuro de zinc de la refinería de Cajamarquilla y la capacidad de producción del dióxido de azufre proveniente de la tostación, que son procesados para la producción del ácido sulfúrico.

e) Diseñar el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.- Para diseñar detalladamente el biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc se aplicara los fundamentos y procedimientos de diseño de biorreactores catalíticos.

4.3. Población y muestra.

4.3.1. Población. El universo de la investigación o línea de trabajo es la recuperación de azufre de minerales sulfurados contaminantes del medio ambiente. Dentro de esta línea de trabajo están incluidos:

- a) Producción de ácido sulfúrico a partir de los gases efluentes de minerales sulfurados.
- b) Producción de sulfato de sodio a partir de los gases efluentes de minerales sulfurados.
- c) Recuperación de azufre a partir de los gases efluentes de la tostación del sulfuro de zinc.

4.3.2. Muestra.-

La muestra de la investigación es el diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente acuoso proveniente de la tostación del sulfuro de zinc.

4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos.-

Las técnicas del procedimiento de recolección de datos que se mencionaron en el diseño de la investigación son:

- Método de cuantificación del dióxido de azufre en la solución acuosa.
- Método de cuantificación de la capacidad de producción de dióxido de azufre, TM/año.
- Método comparativo y descriptivo para determinar la velocidad de la hidrogenación bacteriana (Estudio de la cinética del tratamiento microbiano para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre).
- Métodos y procedimiento de diseño de biorreactores catalíticos.

4.5. Plan de análisis estadístico de datos.-

Se han utilizado las técnicas estadísticas conceptuales para este tipo de investigación.

CAPITULO V

MODELOS Y METODOS DEL DISEÑO DEL BIORREACTOR

5.1. Descripción del proceso de hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre a sulfuro de hidrogeno.-

Aplicando los fundamentos de la ingeniería de procesos, primero vamos diseñar el producto y las materias primas que involucra al proceso planteado, en segundo lugar describimos el proceso de hidrogenación bacteriana.

5.1.1. Diseño del producto [3,13,18].-

El ácido sulfhídrico (H_2S) es un gas inflamable, incoloro, de olor característico a huevos podridos, perceptible en contenidos muy bajos. Este olor proviene de H_2S generado por descomposición bacteriana de proteínas que contienen azufre. Se le conoce comúnmente como ácido hidrosulfúrico o gas de alcantarilla. Es uno de los compuestos destacados como causantes de molestias por malos olores.

Por esto se ha desarrollado diversos procesos de desodorización que lo eliminan de corrientes contaminadas. Por ejemplo tenemos, los tratamientos de gas con aminas en la industria y la utilización de nitrato cálcico en aguas residuales.

Tradicionalmente el ácido sulfhídrico se ha empleado en el análisis cualitativo de la marcha catiónica para precipitar los cationes de metales

pesados del grupo II en la marcha analítica, que luego se separan por otros métodos. Los precipitados amorfos pueden ser negros (en su mayoría) o blancos.

Una sal conjugada, el sulfuro de sodio (Na_2S), se usa como envejecedor (simulación de antigüedad) de bronces (candados, orfebrerías). También el Na_2S se utiliza por ejemplo en preparación de cuero (curtiduría).

En estudios recientes se ha conseguido inducir la hibernación en ratones aplicando ácido sulfhídrico.

El ácido sulfhídrico es responsable del ennegrecimiento de algunas pinturas basadas en carbonato de plomo, por formación de sulfuro plumboso (sulfuro de plomo II), (PbS), de color negro. En algunos casos esto se puede remediar mediante aplicación de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) (H_2O_2), que oxida el PbS a sulfato de plomo (II) (PbSO_4), de color blanco. Es compuesto de partida en algunas síntesis orgánicas.

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas incoloro con un fuerte olor fétido a huevos podridos. Este gas es extremadamente tóxico, particularmente para animales aerobios. Causa dolor de cabeza y nauseas en humanos en concentraciones > 10 mg/L y puede causar parálisis súbita y muerte cuando su concentración alcanza los 100 mg/L.

El H_2S afecta el proceso de respiración celular a dos niveles.

El azufre como sabemos se encuentra en varios estados de oxidación, así como se muestra en la tabla N°5.1

TABLA N° 5.1
Estados de oxidación del azufre

ESTADO DE OXIDACIÓN	COMPUESTO
-1	FeS ₂ (pirita)
	ZnS (blenda)
	H ₂ S (sulfuro de hidrogeno)
	FeS (sulfuro ferroso)
-2	R-SH(azufre orgánico) Amino ácidos: cisteína, cistina, metionina Vitaminas: biotina, tiamina, ácido lipoico.
	H ₃ C-S-CH ₃ (dimetilsulfuro), abundante en la naturaleza
0	Azufre elemental (S ⁰)
	Tiosulfato (S ₂ O ₃ ⁻²)
+2	Tiocianato (SCN ⁻)
+2.5	Tetrationato (S ₄ O ₆ ⁻²)
	Sulfito (SO ₃ ⁻²)

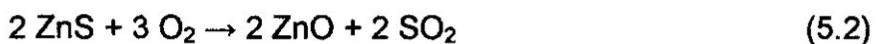
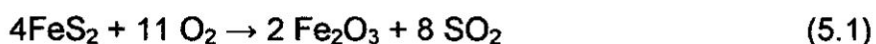
Fuente: Cypionka, 1999

5.1.2. Diseño de la materia prima [3,13,18].-

El dióxido de azufre es un óxido cuya fórmula molecular es SO_2 . Es un gas incoloro con un característico olor asfixiante. Se trata de una sustancia reductora que, con el tiempo, al contacto con el aire y la humedad, se convierte en trióxido de azufre. La velocidad de esta reacción en condiciones normales es baja.

En agua se disuelve formando una disolución ácida. Puede ser concebido como el anhídrido de un hipotético ácido sulfuroso (H_2SO_3). Esto, en analogía a lo que pasa con el ácido carbónico, el cual es inestable en disoluciones acidas, pero forma sales, los sulfitos y hidrogenosulfitos.

El dióxido de azufre en nuestro país se obtiene por la tostación de minerales sulfurados, tales como la pirita (FeS), la blenda (ZnS), y la galena (PbS)



El dióxido de azufre tiene propiedades desinfectantes, por ello fue utilizado durante siglos en la desinfección por ejemplo de las cubas de vino quemando azufre en su interior. También se utiliza en la industria

alimenticia como conservante y antioxidante generalmente e zumos, frutos secos, mermeladas, vinos, etc.

Es un intermedio en la fabricación del ácido sulfúrico. Por reacción con cloro produce cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2), un importante intermedio en la industria química. Si se hace reaccionar con el cloro y compuestos orgánicos se pueden obtener en una reacción de clorosulfonación directa, los clorosulfonatos como precursores de detergentes y otras sustancias. En estado líquido es un buen disolvente.

El dióxido de azufre es el principal causante de la lluvia ácida ya que en la atmósfera es transformado en ácido sulfúrico.

El dióxido de azufre se utiliza para fines muy diversos, por ejemplo, como agente reductor en metalurgia, como frigorígeno en la industria del frío, como desinfectante y blanqueador, para la conservación de sustancias alimenticias, como decolorante y fumigante. El dióxido de azufre es uno de los compuestos más importantes de la industria química. 98% del SO_2 se utiliza para la producción de trióxido de azufre como precursor del ácido sulfúrico.

El dióxido de azufre es un gas irritante y tóxico. Afecta sobre todo las mucosidades y los pulmones provocando ataques de tos. Si bien éste es absorbido principalmente por el sistema nasal, la exposición de altas concentraciones por cortos períodos de tiempo puede irritar el tracto respiratorio, causar bronquitis y congestionar los conductos bronquiales

de los asmáticos. La concentración máxima permitida en los lugares de trabajo es de 2 ppm.

- El valor IDLH (Peligroso para la vida)
- Valor letal 100 ppm (262mg/m³)
- Umbral de olor 0,5 ppm (1 mg/m³) (es detectado por el olfato humano)

5.1.3. Descripción del proceso de hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre a sulfuro de hidrógeno.-

Al investigar el proceso de hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre a sulfuro de hidrogeno, hemos encontrado el estudio de la cinética de crecimiento de bacterias sulfato-reductoras (BSR) y la biotransformación del sulfato de azufre a sulfuro de hidrógeno a nivel de laboratorio publicado por Torrado Rincón y colaboradores el 2008, para establecer el efecto inhibitorio de sales de molibdato y nitrato de sodio.

Los microorganismos estudiados por ellos fueron aislados del agua de producción contenida en un sistema de transporte de gas natural, donde se encontraban relacionados con procesos de corrosión influenciada microbiológicamente. Con 5 mM de molibdato obtuvieron una reducción de células libres a niveles no detectables y de seis órdenes de magnitud en las biopelículas, con una disminución del sulfuro de alrededor del 100%. Con 75 mM de nitrato observaron una reducción de cuatro y dos órdenes de magnitud en las células libres y en las adheridas en forma de

biopelículas, respectivamente, con una disminución del sulfuro de alrededor del 80%. La reducción de la tasa de corrosión observada sustentan la posibilidad de emplear estas sales como biocidas no convencionales, no contaminantes del medio ambiente, para el control y mitigación efectiva de los procesos de biocorrosión interna de tanques de almacenamiento y de líneas de transporte en sistemas industriales de gas natural y petróleo.

Asimismo, Steuber J. y colaboradores, 1994, estudiaron el mecanismo de reducción de sulfito disimilativo por *Desulfovibrio Desulfuricans* Purificación de membrana obligado sulfito reductasa un acoplamiento con el citocromo C3, e Hidrogenasas.

Por otro lado, Kroder, M. y colaboradores en 1991, determinaron la gradiente de protones en la transmembrana de la bacteria anaeróbica *Desulfovibrio Desulfuricans*, por resonancia magnética nuclear P^{31} .

La desulfuración microbiana o biodesulfuración (BDS), es una alternativa en que se aprovecha la ventaja de la especificidad de las enzimas y los bajos costes de las biotransformaciones, que se llevan a cabo en condiciones muy suaves de presión y temperatura, para la eliminación selectiva del azufre en los combustibles fósiles, en las soluciones del dióxido de azufre como SO_4^{-2} lo cual resulta en un ahorro energético y un mayor potencial de eliminación del azufre. Según el biocatalizador y el proceso empleado, el azufre se separa en forma de sulfito luego en sulfuro de hidrógeno.

Con los procesos de biodesulfuración actuales es posible que la forma de trabajar sea más rentable que empleando procesos tradicionales.

El SO_4^{-2} de la solución acuosa del dióxido de azufre proveniente de la columna de absorción de gases sulfurados es convertido en sulfuro de hidrógeno (H_2S) en ambientes anaerobios por bacterias reductoras del azufre (sulfatoredutores), respiradoras anaerobias como el *Desulfovibrio Desulfuricans*. Esta bacteria reduce el sulfato a sulfito y luego a sulfuro de hidrogeno (H_2S) para obtener energía y llevar acabo la oxidación de otras sustancias.

En este proceso de transformación reductora del azufre se presentan dos tipos: La transformación *reducción no asimilativa* y la de *reducción asimilativa*.

El sulfato puede ser metabolizado por los microorganismos, la que se denomina *reducción asimiladora* y *no asimiladora* de los sulfatos. Las bacterias, levaduras, hongos y algas son capaces de utilizar los sulfatos como fuente de azufre y producir sulfuro de hidrogeno (H_2S). Las bacterias reductoras de sulfato realizan esta transformación en un medio anaerobio. El biorreactor donde ocurre este proceso aparece sedimentos y fangos de color negro, debido al sulfuro de hidrogeno, que les confiere ese color.

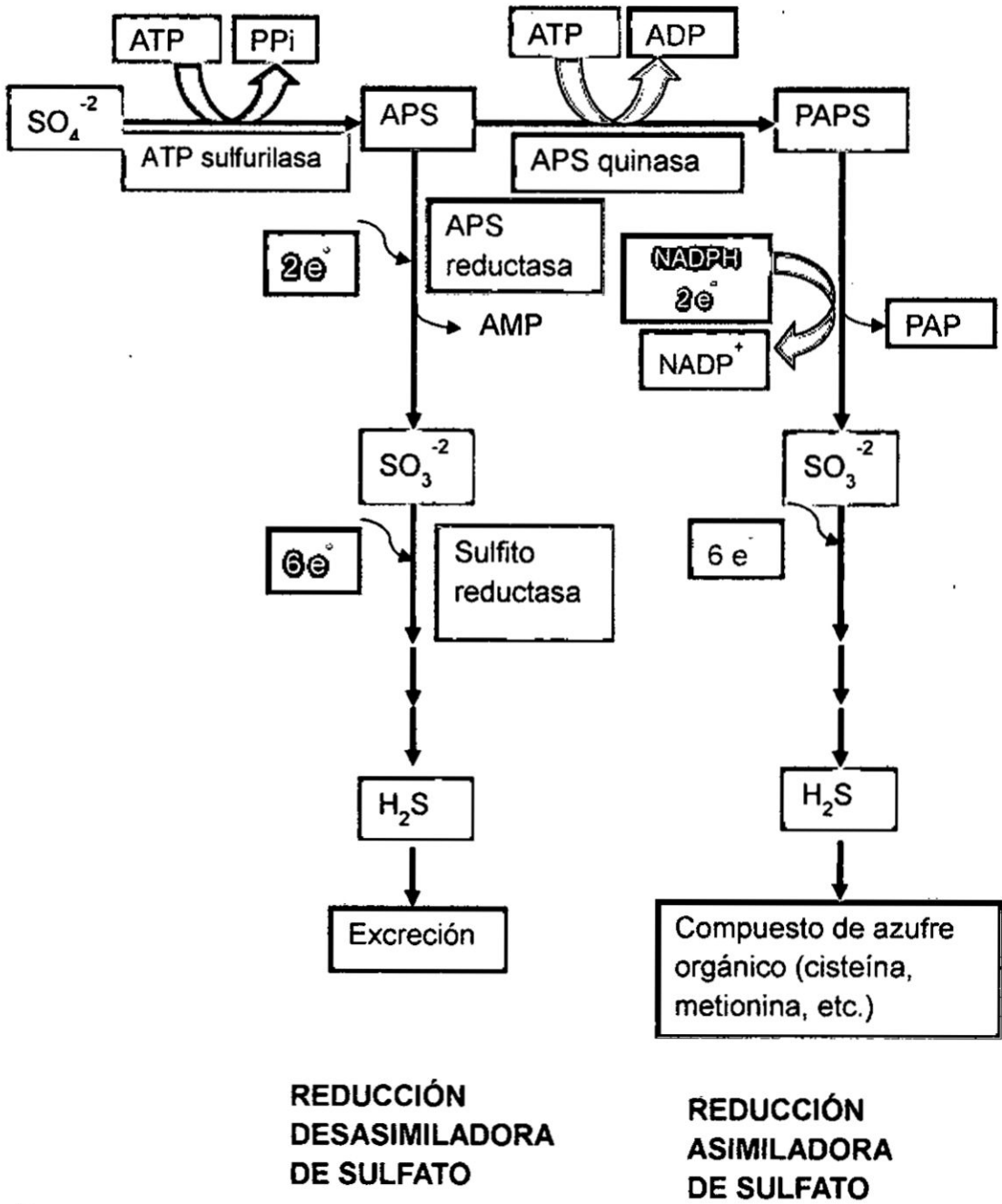
En los sistemas anaeróbicos el sulfato (SO_4^-), la forma más oxidada del azufre, se usa como aceptor de electrones para generar energía y

reducirlo finalmente a sulfuro (H_2S) para luego excretarlo. El sulfuro de hidrógeno es un compuesto importante en procesos biogeoquímicos. El proceso más favorable energéticamente es la respiración aeróbica, pero entre la reducción de nitrato y sulfato esta última es menos favorable según los investigadores. Entre los compuestos donadores de electrones más usados por las bacterias sulfato reductoras para reducir el sulfato están el acetato, lactato, piruvato, etanol, fumarato, fosfitos, etc.

Para que el sulfato se reduzca a sulfuro deben ocurrir varias etapas. Primero la **activación del sulfato**, como el sulfato es una sustancia estable éste debe activarse con ATP (trifosfato de adenosina, es un nucleótido fundamental en la obtención de energía celular. Está formado por una base nitrogenada unida al carbono 1 de un azúcar de tipo pentosa, la ribosa, que en su carbono 5 tiene enlazados tres grupos fosfato), por medio de la enzima ATP sulfurilasa la cual une el sulfato a un fosfato del ATP para formar adenosina fosfosulfato (APS), el APS puede reducirse a sulfito ($\text{SO}_3^{-2} + \text{AMP}$, adenosin monofosfato) por la actividad de la enzima adenosina fosfosulfato reductasa (APS reductasa) y por último el sulfito se reduce al sulfuro (H_2S) por la acción de la sulfito reductasa (figura N° 5.1).

Figura N° 5.1

ESQUEMA DE REDUCCIÓN ASIMILADORA Y DESASIMILADORA DEL SULFATO



Fuente: Madigan et al. 2003.

Durante la reducción del sulfato el transporte de electrones genera una fuerza motriz protónica útil para la producción de adenosina trifosfato, ATP por la acción de una enzima adenosin trifosfatasa (APTasa). En este transporte de electrones participan varias proteínas periplásmicas (enzima hidrogenasa, citocromo c_3 , complejo de citocromo Hmc, complejo principal de histocompatibilidad).

Primero los electrones donados por el sustrato citoplasmático son recibidos por la enzima hidrogenasa la cual los transfiere al citocromo c_3 y éste a su vez al complejo Hmc el cual finalmente los transporta por la membrana celular hasta el citoplasma donde los recibe la molécula de adenosina fosfosulfato APS, que finalmente puede reducirse por la acción de la sulfato reductasa hasta formar sulfuro. Entonces finalmente, un sulfato reducido a sulfuro genera fuerza motriz protónica que produce una molécula de adenosina trifosfato ATP.

Pero cuando el lactato o piruvato es el donador de electrones se genera otra molécula de adenosina trifosfato ATP producida por la oxidación del piruvato a acetato (Madigan et al 2003) ver figura N° 5.2. Este es un proceso típico en las bacterias *Desulfovibrio Desulfuricans*.

Este mecanismo de la **reducción desasimiladora (No asimiladora)** del sulfato, podemos representar por la siguiente ecuación.

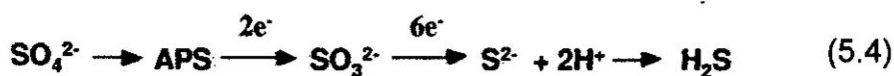
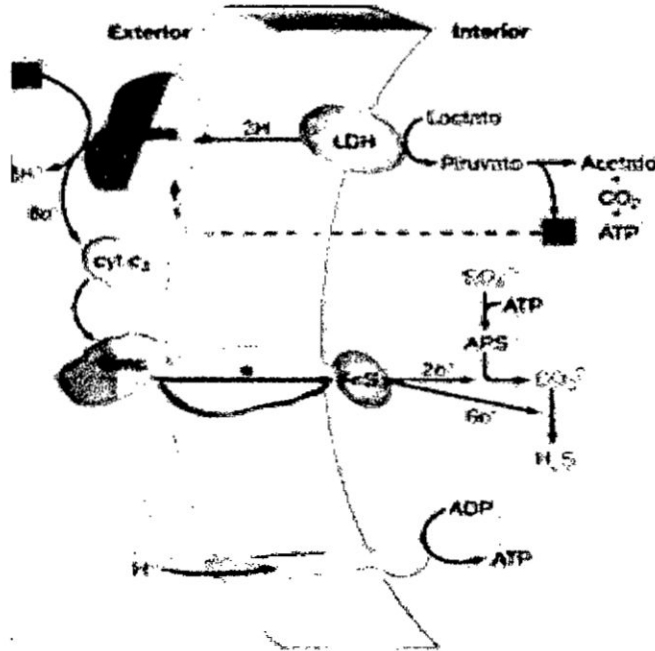


FIGURA N° 5.2

Transporte de electrones en bacterias reductoras de sulfato



Fuente: Davydova et al. 2002

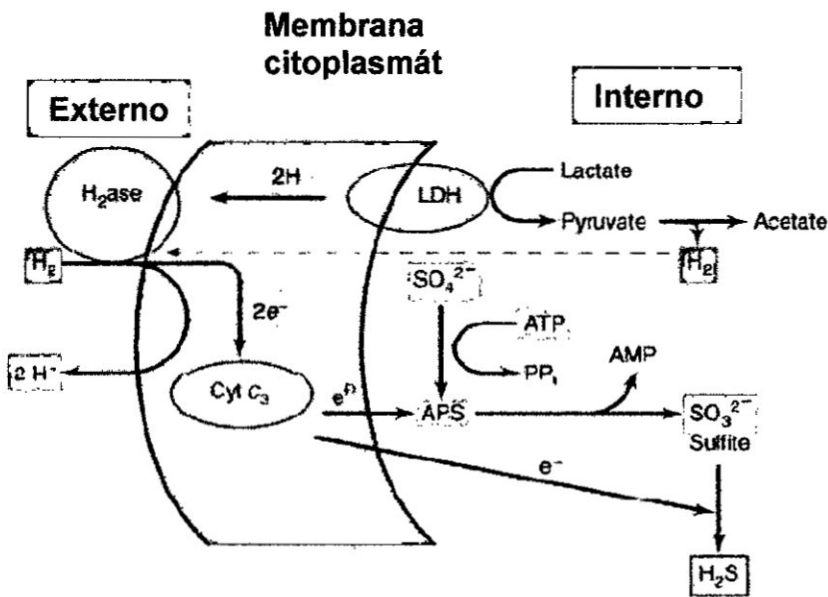
En esta figura muestra el transporte de electrones y conservación de energía en las bacterias sulfato reductoras. Además del hidrogeno externo H_2 .

El H_2 procedente del catabolismo de compuestos orgánicos tales como lactato y piruvato pueden activar la hidrogenasa. Las enzimas hidrogenasas, el citocromo C y el complejo del citocromo Hmc son proteínas periplasmáticas. Una proteína diferente funciona como lanzadora de electrones a través de la membrana citoplasmática que suministra electrones a la adenosina fosfosulfato reductasa (APS reductasa) formándose el sulfito (SO_3^{2-}) y a la sulfito reductasa formándose H_2S , conocido como el metabolismo en quimioheterótrofos,

donde se observa la respiración anaeróbica de sulfatos por la reducción desasimiladora, así como se muestra en la figura N°5.3

FIGURA N° 5.3

Respiración anaeróbica de sulfatos: reducción desasimiladora de sulfatos



Fuente: Davydova et al. 2002

En esta figura muestra la generación de gradiente de protones en una bacteria sulfato reductor. El H_2 externo puede formarse también como producto de fermentación además por el catabolismo de lactato y piruvato.

La reducción no asimilativa del sulfato, es un proceso de transformación de este a iones sulfuros, cuya finalidad es el suministro de energía a las células, el cual es llevada a cabo por ciertas bacterias anaerobias del genero Desulfovibrio.

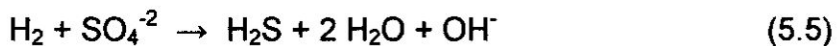
El azufre en el interior de las células tiene características de poca movilidad. Cumple fisiológicamente algunas funciones importantes además de constituir distintas sustancias vitales, estas son:

Forma parte constituyente de las proteínas (cistina, cisteína, metionina).

Forma parte de las vitaminas (biotina).

Es constituyente de las distintas enzimas con el sulfidrilo (SH^{-1}) como grupo activo en los lípidos en la oxidación de los ácidos grasos como la coenzima A, CoA. Intervienen en los mecanismos de óxido-reducción de células (con el glutión).

En la reducción asimilatoria, el sulfato (SO_4^{-2}) es reducido a nivel de sulfuro (SH^{-1}) para poder ser asimilado por microorganismos heterótrofos, según:



En el metabolismo asimilador del sulfato, es decir el que tiene como finalidad la formación de compuestos orgánicos de azufre o biosíntesis, la enzima adenosina fosfosulfato quinasa (APS quinasa) añade otro grupo fosfato a la molécula de adenosina fosfosulfato (APS), para formar fosfoadenosina fosfosulfato (PAPS) el cual puede continuar sus etapas hasta la formación de sulfuro.

Todos los microorganismos reductores de sulfato son anaerobios obligados. El acetato también es usado por muchas bacterias como donador de electrones para la reducción del sulfato. Otras bacterias

sulfato reductoras usan compuestos de azufre en estado de oxidación intermedio para reducir desproporcionadamente compuestos de azufre.

Las bacterias reductoras de SO_4^{-2} son los principales responsables de la generación de H_2S bajo condiciones anaerobias. El sulfato que llega al hipolimnio y los sedimentos es reducido por bacterias reductoras de sulfato, las cuales lo utilizan como aceptador de electrones en la oxidación de materia orgánica (respiración anaerobia).

Las figuras N° 5.1, 5.2 y 5.3, nos permite ilustrar los dos modos nutricionales que operan en las bacterias reductoras de sulfato. Por un lado tenemos bacterias reductoras de sulfato que crecen autotróficamente por quimiolitototrofia. Dichas bacterias crecen a expensas de CO_2 , (fuente de carbono), H_2 , (fuente de electrones) y SO_4^{-2} (aceptador de electrones). Del otro lado, tenemos que la mayoría de las bacterias reductoras de SO_4^{-2} son quimiorganotroficas.

Estas utilizan compuestos orgánicos como fuente de carbono y fuente de electrones y utilizan el SO_4^{-2} como aceptador de electrones (Figura N°s. 5.1, 5.2, 5.3 y ecuación 5.4). El SO_4^{-2} es un aceptador de electrones con un potencial de reducción menor al del oxígeno y el nitrato (Tabla N°5.2).

TABLA N° 5.2
Potencial REDOX de aceptores de electrones

PAREJA REDOX	E_o' (V)
O_2/H_2O	+ 0,82
NO_3^-/NO_2^-	+ 0,43
SO_4^{2-}/HS^-	- 0,22

Fuente: Brock y otros 1994

Por tal razón, el rendimiento energético de la reducción no asimiladora es menor al observado en bacterias que utilizan O_2 o NO_3^- como aceptador final de electrones. En consecuencia, las bacterias reductoras de sulfato exhiben una **nutriente de azufre**, siendo esta la razón de crecimiento menor a la que presentan bacterias que crecen a expensas de oxígeno o nitratos, como aceptador de electrones. No obstante, las bacterias reductoras de sulfato pueden generar suficiente energía para producir adenosina trifosfato (ATP), cuando crecen a expensas de sustratos orgánicos que les permiten generar las coenzimas reducidos dinucleótido de nicotinamida adenina (NADH) o dinucleótido de flavina y adenina en su forma reducida (FADH). El sustrato fermentable más común es el piruvato.

También existen otros grupos de arqueobacterias quimiolitotróficas que demuestran la capacidad de crecer autotróficamente a expensas de CO_2 , H_2 y S° . Este grupo lo integran arqueobacterias de los géneros Acidians, Pyrodictium y Thermoproteus. En el grupo de las eubacterias, la respiración anaerobia de S° , es llevada a cabo por bacterias

pertenecientes a los géneros: Desulfuromonas, Desulfurella y Campylobacter. Estas bacterias acoplan la oxidación de sustratos tales como acetato y etanol a la reducción de azufre elemental a sulfuro de hidrógeno.

La capacidad para reducir azufre elemental se extiende también a bacterias aerobias facultativas quimiorganotróficas pertenecientes a los géneros Proteus, Pseudomonas y Salmonella. Estas bacterias también exhiben la capacidad de reducir compuestos sulfurados tales como tiosulfato, sulfito y dimetilsulfóxido (DMSO), el cual es oxidado a acetato, CO_2 y H_2 . Cuando estas bacterias crecen a expensas de etanol o lactato se obtiene poca energía de la fermentación, requiriendo entonces el sulfato para poder crecer.

La aportación energética de la reducción de sulfato es evidente cuando se compara la cantidad de biomasa producida en cultivos que crecen a expensas de piruvato en presencia y ausencia de sulfato. En presencia de sulfato el rendimiento de crecimiento es mayor, dado que se produce más energía al acoplar la fermentación del piruvato a la reducción de sulfato (Figura N° 5.3). Estudios realizados con bacterias del género Desulfovibrio sugieren una relación estequiométrica entre la producción de adenosina trifosfato, ATP y la reducción de sulfato de: 1 ATP neto / SO_4^{2-} reducido a H_2S o de 3ATP netos / SO_3^- reducido a H_2S .

Estas bacterias acoplan la oxidación de sustratos tales como acetato y etanol a la reducción de azufre elemental a sulfuro de hidrógeno. La

capacidad para reducir azufre elemental se extiende también a bacterias aerobias facultativas quimiorganotróficas pertenecientes a los géneros *Proteus*, *Pseudomonas* y *Salmonella*. Estas bacterias también exhiben la capacidad de reducir compuestos sulfurados tales como tiosulfato sulfito y dimetilsulfóxido (DMSO).

Las bacterias reductoras de sulfato comprenden varios grupos de bacterias que utilizan el sulfato como agente oxidante, reduciéndolo a sulfuro. Habitan en ambientes anaerobias en soluciones ricas en óxido de azufre. Estas bacterias son mostradas en la tabla N° 5.3.

Asimismo, el proceso de hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre a sulfuro de hidrogeno como describimos, se lleva a cabo por medio de las bacterias de *Desulfovibrio Desulfuricans*. Estas bacterias son mostradas en la figura N° 5.4, donde se observa que las bandas de bacterias obvios se pueden formar por *Desulfovibrio Desulfuricans*, una bacteria reductora de sulfato flagelado monotrichous, el cual está manchada de negro con acetato de uranilo.

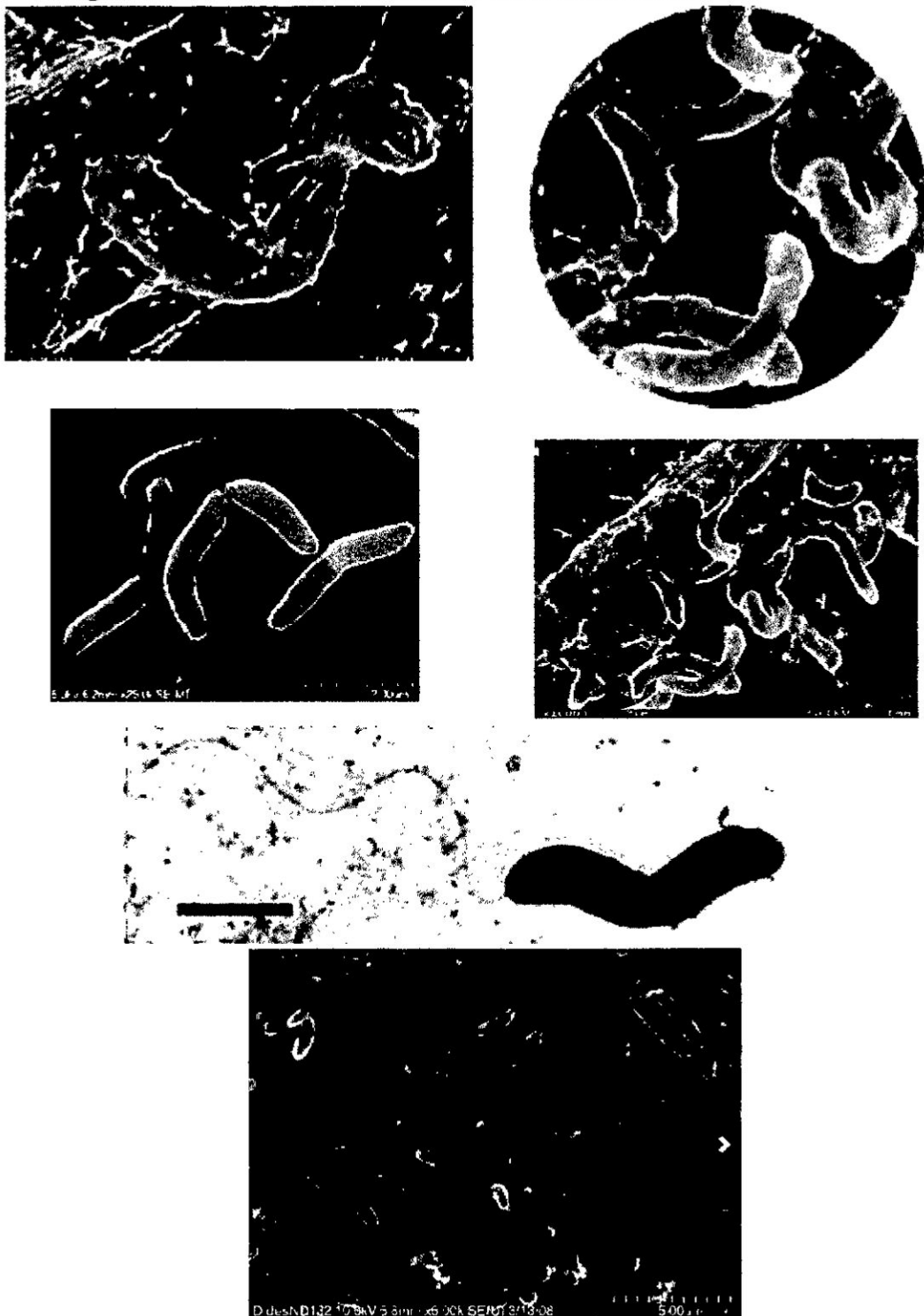
Tabla N° 5.3
Bacterias reductoras de sulfato

GRUPO/GENERO	RASCO FENOTIPICOS SOBRESALIENTES			
	GRAM	MORFOTIPO	ESPORAS	CAPACIDAD CRECIMIENTO AUTOTROFICO
GRUPO I (NO OXIDAN ACETATO)				
Desulfovibrio	-	Bacilos curvos	-	+
Desulfomicrobium	-	Bacilos	-	-
Desulfobotulus	-	Vibrios	-	-
Desulfotomaculum	-	Bacilos	+	-
Archaeoglobus	+	Pleomorfico	-	-
Desulfobulbus	-	Ovoide	-	-
Thermodesulfobacterium	-	Bacilos	-	-
GRUPO II (OXIDAN ACETATO)				
Desulfobacter	-	Bacilos	-	-
Desulfobacterium	-	Bacilos	-	+
Desulfococcus	-	Cocos	-	+
Desulfonema	+	Filamentos	-	+
Desulfosarcian	-	Cocos	-	+
Desulfoarculus	-	Vibrios	-	-

Fuente: Madigan et al. 2003.

FIGURA N° 5.4

Micrografía electrónica de Desulfovibrio Desulfuricans



Fuente: Castillo Rodríguez, 2005

Torrado Rincón y otros el 2008, estudiaron la cinética de crecimiento de bacterias sulfato-reductoras (BSR) y la biotransformación de sulfato a sulfuro de hidrógeno bajo condiciones de laboratorio, para establecer el efecto inhibitorio de sales de molibdato y nitrato de sodio. Las bacterias sulfato-reductoras fueron estudiadas en cultivos discontinuos o lotes y en cultivos Quimiostato o continuos. Los resultados que analizaron para cada cepa fueron los promedios de los obtenidos durante todas las corridas que efectuaron en cada caso. Luego del tratamiento matemático de los datos experimentales, obtuvieron curvas que correlacionan la concentración de bacterias con el tiempo (Figura N° 5.5), de estas curvas concluyeron, que la velocidad de crecimiento de las cepas estudiadas corresponde a una cinética de reacción de orden 1, lo que significa que esta velocidad es directamente proporcional a la concentración de bacterias detectadas en el biorreactor. Bajo esta estrategia y con las condiciones de experimentación definidas, las tres curvas individuales de crecimiento bacteriano se dividen en dos fases: crecimiento y declive.

En la Tabla 5.4, se presenta un resumen de los parámetros de crecimiento y cultivo en lote de las tres cepas

Tabla 5.4

Parámetros de crecimiento y cultivo en lote de las tres cepas

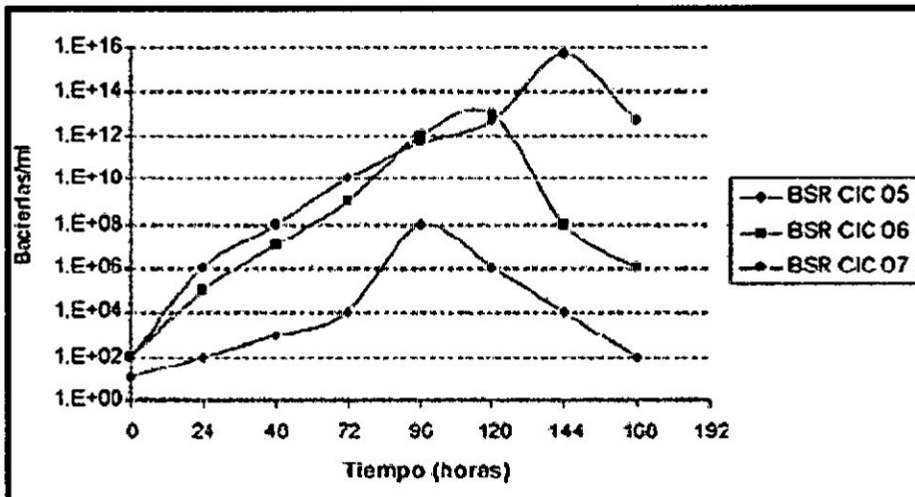
Cepa BSR	Sulfato consumido (mM)	Tasa consumo Sulfato (mM/día)	Sulfuro máximo producido (mM)	Sulfuro producido acumulado (mM)	Presión interna acumulada (Psia)	t_d (horas)	K_s (g/L)	μ (hora ⁻¹)
CIC-05	12,46	2,01	4,60	12,34	3,96	1,8 a 7,22	0,14 a 0,55	0,10 a 0,38
CIC-05	24,55	4,01	7,54	24,61	7,78	2,41 a 7,22	0,14 a 0,42	0,10 a 0,29
CIC-05	21,42	3,36	5,12	21,15	6,80	1,81 a 7,23	0,14 a 0,55	0,10 a 0,38

Dónde:

- t_d = Tiempo de duplicación
- K_s = Constante de crecimiento
- μ = Tasa de crecimiento específica

FIGURA N° 5.5

Crecimiento de las bacterias sulforeductoras en cultivo discontinuo o lotes.



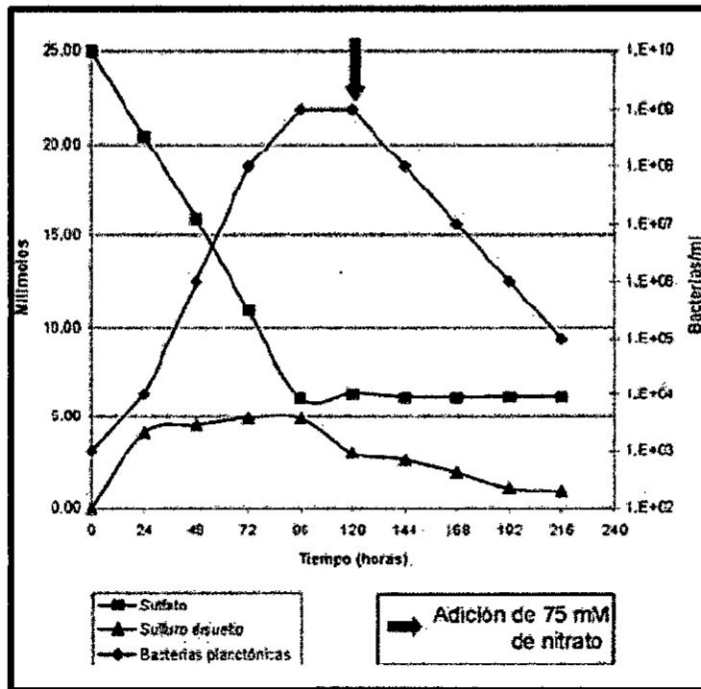
Fuente: Torrado Rincón y otros, 2008.

Por otra parte, también mencionan que observaron una tendencia a la alcalinización del medio durante las corridas, que concuerda con la teoría de la despolarización del hidrógeno catódico de las celdas de corrosión y la biotransformación de sulfato en sulfuro de hidrogeno (Figura N° 5.5)

Por otra parte, también mencionan que observaron una tendencia a la alcalinización del medio durante las corridas, que concuerda con la teoría de la despolarización del hidrógeno catódico de las celdas de corrosión y la biotransformación de sulfato en sulfuro de hidrogeno (Figura N° 5.6).

FIGURA N° 5.6

Influencia del nitrato sobre el cultivo mixto de BSR en estado planktonico (libre o flotantes).



Fuente: Torrado Rincón y otros, 2008.

Referente al proceso de inmovilización de células, en los cultivos continuos los investigadores observaron que éste es independiente de la cantidad de bacterias planctónicas (libres o flotantes). Asimismo, mencionan, que la formación pasiva de las biopelículas está mediada principalmente por mecanismos inherentes a la fisiología y actividad metabólica de los microorganismos, ya que bajo las mismas condiciones extrínsecas de crecimiento, preparación de superficie y tipo de material metálico, la velocidad de formación, el proceso de maduración y crecimiento de las BSR solo difieren una cepa a otra.

Con respecto al medio de cultivo de la cepa de *Desulfovibrio Desulfuricans*, Torrado Rincón *et.al* (CIC), Davydova y Sabirova han obtenido a partir de la colección de la unión de microorganismos (Pushchino, Russia) y cultivaron en condiciones anaerobias a 30 °C en el siguiente medio:

$\text{KH}_2\text{PO}_4 = 0,5 \text{ g/litro}$; $\text{NH}_4 \text{ Cl} = 1,0 \text{ g/litro}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 1,0 \text{ g/litro}$;
 $\text{NaCl} = 10,0 \text{ g/litro}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 2,0 \text{ g/litro}$, lactato de calcio = 3,5 g/litro;
extracto de levadura = 1,0 g/litro. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{ g/litro}$

El pH fue ajustado entre 6,8 a 7,0 con NaOH al 20%. Como reductor, han utilizado 1% de Na_2S en 1 % NaHCO_3 (Eo del medio era- 230mV). El volumen de inóculo fue de 5 % en relación con el volumen del medio. Las bacterias han sido cultivadas en matraces en condiciones anaeróbicas, o

bien 100 % de Agar o 5 % de CO^+ y 95 % de Agar. Los gases lo esterilizaron mediante el paso a través de un filtro bacteriano.

Para preparar los extractos, las células precipitadas por centrifugación (5000g , 30 min , 4 ° C) han sido lavadas y suspendidos con 0,02 M de tampón Tris -HCl (pH 7,6), con 2 - 2,5 g de peso por 10 ml del tampón , y roto con un desintegrador ultrasónico UZDN -2T (Rusia) (22kHz, 60 seg / ml , 0 ° C).

Además han empleado un medio semisintético preparado con el agua de producción esterilizada por filtración y suplementada con:

Extracto de levadura = 0,5 g/litro; peptona universal = 0,5 g/litro; Na_2SO_4 = 1,0 g/litro; NaCl = 3,2 g/litro; lactato de sodio = 4 ml/L.

Para la preparación de los inóculos y la ejecución de las corridas experimentales en el biorreactor, ellos usaron el medio de cultivo GT2L y de mantenimiento (GT2Lm), el cual contiene:

K_2HPO_4 = 0,01 g/litro; extracto de levadura = 1,0 g/litro; peptona universal = 1,0 g/litro; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 2,0 g/litro; Na_2SO_4 = 0,63 g/litro; NaCl = 5,0 g/litro; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 0,001 g/litro; lactato de sodio = 5,18 ml/L; pH 7,3.

La concentración del ión lactato en el medio alimentado han aumentado en un 45% con respecto al valor teórico necesario para la

reducción de todo el sulfato presente en el sistema al iniciar la alimentación, con el fin de asegurar que no fuese un sustrato limitante.

Aislamiento y recuento.

El aislamiento lo hicieron mediante siembra por agotamiento empleando los medios sintéticos y semisintéticos solidificados por adición de 15 g/L de agar-agar, incubados bajo atmósfera de anaerobiosis. El recuento lo realizaron mediante el método de extinción por dilución seriada (EDS), para ello incubaron a 32 °C por espacio de 30 días con revisión e informe cada tres días. El promedio para todas las muestras procesadas fue de 106 bacterias por mililitro.

Cinética de crecimiento.

Inicialmente, los investigadores han cultivado cada cepa aislada por separado en estado planctónico (libre o flotante) mediante la estrategia de propagación tipo lote homogéneo simple, y posteriormente en estado sésil (adheridas a biocupones), bajo cultivo continuo tipo Quimiostato. Para el desarrollo de todos los cultivos han empleado un biorreactor fabricado en la CIC de tipo continuo, fase única, con control y medición de temperatura, presión interna, pH, agitación, muestreo, alimentación y desfogue de medio de cultivo. Emplearon agitación axial mecánica con un mezclador tipo hélice a 60 rpm, y la alimentación del medio de cultivo lo realizaron mediante una bomba peristáltica a razón de 100 y 190 ml/h. La temperatura fue ajustada a 32 °C mediante cámara de calentamiento,

y luego controlaron con un termómetro ubicado sobre la tapa del biorreactor.

Para la inmovilización pasiva de las células bacterianas emplearon biocupones pre pesados de forma circular fabricados con acero al carbono API-5LX-65, con una preparación de superficie por *Sand Blasting*, 0,5 cm² de área expuesta, con un portabiocupón tipo RENA (*Reusable Nonconventional Appliance*) fabricado con teflón. La propagación tipo lote tuvo una duración de ocho días y cada una de las corridas con las tres bacterias sulfato reductora (BSR) lo realizaron en cuatro oportunidades.

Los cultivos continuos tipo Quimiostato fueron realizados durante 31, 32 y 33 días para las BSR-CIC-05, CIC-06 y CIC-07, respectivamente. La alimentación de medio fresco y el monitoreo del sistema iniciaron cada tres días, cuando se alcanzó el nivel máximo de bacterias, según los datos generados en el cultivo.

Las informaciones cuantitativas del cultivo de las cepas *Desulfovibrio Desulfuricans*, y los datos de la cinética de crecimiento celular de la tabla N°5.4 son usados en el diseño de biorreactor para producir el sulfuro de hidrogeno por hidrogenación bacteriana de la solución de SO₃.

5.1.4. Diseño del proceso de hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre a sulfuro de hidrogeno.-

El proceso consta de las siguientes operaciones:

- a) Preparación del cultivo de la cepa *Desulfovibrio Desulfuricans*.
- b) Obtención del sulfuro de hidrogeno.
- c) Separación y almacenamiento del sulfuro de hidrogeno.

a) Preparación del cultivo de la cepa *Desulfovibrio Desulfuricans*.-

El medio de cultivo de la cepa de *Desulfovibrio Desulfuricans*, son preparados según los datos proporcionados por Torrado Rincón *et.al*, Davydova y Sabirova. Las bacterias son cultivadas en condiciones anaeróbicas a 30 °C en el biorreactor tanque agitado mecánicamente mediante un impulsor de hélice de tipo continuo de fase única, con control y medición de temperatura, presión interna, pH, agitación, muestreo, alimentación y desfogue de medio de cultivo. Los siguientes medio de cultivo son enviados al biorreactor:

$\text{KH}_2\text{PO}_4 = 2,45 \text{ kg/h}$; $\text{NH}_4 \text{ Cl} = 4,894 \text{ kg/h}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 4,894 \text{ Kg/h}$;
 $\text{NaCl} = 48,94 \text{ kg/h}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 9,79 \text{ kg/h}$, lactato de calcio = 17,13 g/litro; extracto de levadura = 4,894 kg/h. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 2,45 \text{ kg/h}$

El pH 6,8 con NaOH al 20%. Utilizando como reductor 48,93 de Na_2S (%) en 48,931 de NaHCO_3 (1%).

Además, se prepara un medio semisintético con agua de producción esterilizada por filtración y suplementada con:

Extracto de levadura = 0,5 g/litro; peptona universal = 0,5 g/litro; Na_2SO_4 = 1,0 g/litro; NaCl = 3,2 g/litro; lactato de sodio = 4 ml/L. El volumen de inóculo es de 5 % en relación con el volumen del medio.

Dentro los desechos mineros, y en los fangos negros se encuentran las bacterias *Desulfovibrio Desulfuricans*, estas bacterias son introducidas en el biorreactor, que para su desarrollo microbiano, los medios de cultivo son alimentados mediante una bomba peristáltica a razón de 190 ml/h. La temperatura es ajustada a 30 °C mediante cámara de calentamiento, y controlada con un termómetro ubicado sobre la tapa del biorreactor. Los medios de cultivos enviados al biorreactor son mezclados a 60 RPM durante ocho días. La alimentación de medio fresco y el monitoreo del sistema se realiza cuando alcanza el nivel máximo de bacterias (crecimiento máximo de las bacterias).

b) Obtención de sulfuro de hidrogeno.-

La solución de dióxido de azufre (SO_4^{-2}) proveniente de la columna de absorción es introducida al biorreactor que contiene las bacterias sulfato reductoras por medio de una bomba reciprocante (desplazamiento positivo), en donde la solución de dióxido de azufre con las bacterias cultivadas el cual es precalentada hasta 30°C, y se efectúa la reducción desasimilativa.

Es decir el ion sulfato (SO_4^{-2}) es activado con el trifosfato de adenosina (ATP) y por medio de la enzima adenosina trifosfato sulfurilasa (ATP sulfurilasa) la cual une el ion sulfato a un fosfato del ATP para formar la adenosina fosfosulfato (APS), y este adenosina fosfosulfato (APS) reduce el ion sulfato a ion sulfito más la adenosina monofosfato ($\text{SO}_3^{-2} + \text{AMP}$) por la actividad de la enzima adenosina fosfosulfato reductasa (APS reductasa) y finalmente el ion sulfito se reduce al sulfuro de hidrogeno (H_2S) por la acción de la sulfito reductasa, y el sulfuro de hidrogeno producido es enviado al gasómetro.

c) Separación y almacenamiento del sulfuro de hidrogeno gaseoso.-

La corriente gaseosa del sulfuro de hidrogeno y el ion sulfato (SO_4^{-2}) no reaccionado procedente del biorreactor tanque agitado mecánicamente es enviada a un depósito de separación gas-liquido, en donde se separa el sulfuro de hidrógeno producido y la solución del ion sulfato que es retornado hacia el biorreactor y el sulfuro de hidrogeno es almacenado en el gasómetro.

5.2 Balance de materia.-

En la monografía publicada en 2012 “principios teóricos y prácticos de la tostación de concentrado de zinc” por José Puga Bullón quien trabajó en la Refinería de Zinc de Cajamarquilla de Minero Perú S.A., entre los años 1979 y 2002; menciona que la capacidad de la planta de tostación originalmente fue de 601,5 TM secas/día operando 330 días al año, y que actualmente la empresa Votorantim Metais ha triplicado su capacidad de planta de tostación a **1863,3 TM/día** operando 330 días al año, llegando su volumen de producción a 321 171 TM/año de zinc refinado al 99,95% en el 2013. También menciona que el análisis de la mezcla concentrada de ZnS es como sigue:

Zn = 53,1 % p/p

S = 31,7 % p/p

Pb = 1,6 % p/p

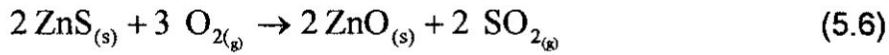
Fe = 8,1 % p/p

Cu = 0,41 % p/p

Cd = 0,21 % p/p

La refinería de Cajamarquilla aplica varias tecnologías en los diferentes procesos de obtención de zinc refinado a partir de concentrados sulfurosos (blenda) dentro de los principales tenemos: la tostación de la blenda o sulfuro de zinc, que utiliza la tecnología alemana LURGI con reactores de tostación- reducción de lecho fluidizado

operando en el rango de 900 a 940 °C (José Puga Bullón, 2012), produciéndose la siguiente reacción:



El balance de materia que se encuentran en el diagrama de bloques (Diagrama N° 5.1) se han efectuado utilizando estos datos de la siguiente manera:

1° Balance de materia en el reactor tostador-reductor gas-sólido de lecho fluidizado.

- Cálculo de la cantidad de aire estequiométrico para la tostación-oxidación de concentrados sulfurado en el reactor de lecho fluidizado tostador-reductor.

$$1863,3 \frac{\text{TM ZnS}}{\text{dia}} \times \frac{1 \text{ mol TM ZnS}}{97,44 \text{ TM ZnS}} \times \frac{3 \text{ mol TM O}_2}{2 \text{ mol TM ZnS}} \times \frac{32 \text{ TM O}_2}{1 \text{ mol TM O}_2} = 917,88 \frac{\text{TM O}_2}{\text{dia}}$$

$$917,88 \frac{\text{TM O}_2}{\text{dia}} \times \frac{1 \text{ mol TM O}_2}{32 \text{ TM O}_2} \times \frac{1 \text{ mol TM aire}}{0,20946 \text{ mol TM O}_2} \times \frac{28,9 \text{ TM aire}}{1 \text{ mol TM aire}} \times \frac{1000 \text{ Kg}}{1 \text{ TM}} \dots$$

$$\dots \times \frac{1 \text{ m}^3}{1,1993 \text{ Kg}} = 3,3 \times 10^6 \frac{\text{m}^3 \text{ aire}}{\text{dia}}$$

- Cálculo de la cantidad de oxígeno reaccionado en el reactor de tostación-oxidación del sulfuro de zinc.

$$1863,3 \frac{\text{TM ZnS}}{\text{dia}} \times \frac{1 \text{ mol TM ZnS}}{97,44 \text{ TM ZnS}} \times \frac{3 \text{ mol TM O}_2}{2 \text{ mol TM ZnS}} \times \frac{32 \text{ TM O}_2}{1 \text{ mol TM O}_2} = 917,88 \frac{\text{TM O}_2}{\text{dia}}$$

$$917,88 \frac{\text{TM O}_2}{\text{dia}} \times \frac{1 \text{ mol TM O}_2}{32 \text{ TM O}_2} \times 0,7914 = 726,4 \frac{\text{TM de O}_2}{\text{dia}}$$

- Cálculo de la cantidad de oxígeno no reaccionado en el reactor de tostación-oxidación del sulfuro de zinc.

$$917,88 \text{ TM de O}_2 \text{ que ingresa} - 726,41 \text{ TM de O}_2 \text{ reaccionado} =$$

$$191,47 \text{ TM de O}_2 = 5,984 \text{ mol TM de O}_2 / \text{día no reaccionado.}$$

- Cálculo de la cantidad de nitrógeno formado o desprendido en el reactor de tostación-oxidación del sulfuro de zinc.

$$726,4 \frac{\text{TM O}_2}{\text{dia}} \times \frac{1 \text{ mol TM O}_2}{32 \text{ TM O}_2} \times \frac{1 \text{ mol TM aire}}{0,20946 \text{ mol TM O}_2} \times \frac{0,79054 \text{ mol TM N}_2}{1 \text{ mol TM aire}} =$$

$$= 85,67 \frac{\text{mol TM N}_2}{\text{dia}} \times \frac{28,02 \text{ TM N}_2}{1 \text{ mol TM N}_2} = 2400,5 \frac{\text{TM N}_2}{\text{dia}} \text{ formado}$$

- Cálculo de la cantidad de aire remanente en el reactor de tostación-oxidación del sulfuro de zinc.

$$5,984 \frac{\text{mol TM O}_2}{\text{dia}} \times \frac{1 \text{ mol TM aire}}{0,20946 \text{ mol TM O}_2} = 28,57 \frac{\text{mol TM aire}}{\text{dia}} \times \frac{28,9 \text{ TM aire}}{1 \text{ mol TM aire}} =$$

$$= 826,7 \frac{\text{TM aire}}{\text{dia}} \text{ remanente o saliente del reactor}$$

- Cálculo de la cantidad de óxido de zinc (ZnO) formado en el reactor de lecho fluidizado tostador-reductor, rendimiento 79,14 %.

$$1863,3 \frac{\text{TM ZnS}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ mol TM ZnS}}{97,44 \text{ TM ZnS}} \times \frac{2 \text{ mol TM ZnO}}{2 \text{ mol TM ZnS}} \times \frac{81,38 \text{ TM ZnO}}{1 \text{ mol TM ZnO}} \times 0,7914 = 1231,5 \frac{\text{TM ZnO}}{\text{día}}$$

- Cálculo de la cantidad de carbón (0,0366%p/p del concentrado sulfuroso) que acompaña al fundente que ingresa al reactor de lecho fluidizado tostador-reductor:

$$1863,3 \frac{\text{TM ZnS}}{\text{día}} \times \frac{0,000366 \text{ TM Carbon}}{1 \text{ TM ZnS}} = 0,682 \frac{\text{TM Carbon}}{\text{día}}$$

- Cálculo de la cantidad de monóxido de carbono CO efluentes en el reactor de lecho fluidizado tostador-reductor.

$$0,682 \frac{\text{TM Carbon}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ mol TM Carbon}}{12,01 \text{ TM Carbon}} \times \frac{1 \text{ mol TM CO}}{1 \text{ mol TM Carbon}} \times \frac{28,01 \text{ TM CO}}{1 \text{ mol TM CO}} = 1,59 \frac{\text{TM CO}}{\text{día}}$$

- Cálculo de la cantidad de óxido de zinc (ZnO) necesario para la reacción con el carbón y producir los gases de CO y el zinc en polvo en el reactor de lecho fluidizado tostador-reductor:

$$\frac{0,682 \text{ TM Carbon}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ mol TM Carbon}}{12,01 \text{ TM Carbon}} \times \frac{1 \text{ mol TM ZnO}}{1 \text{ mol TM Carbon}} \times \frac{81,38 \text{ TM ZnO}}{1 \text{ mol TM ZnO}} = 4,62 \frac{\text{TM ZnO}}{\text{día}}$$

- Cálculo de la cantidad de zinc (Zn) en polvo formado en el reactor de lecho fluidizado tostador-reductor que es enviado a la planta de lixiviación:

$$\frac{0,682 \text{ TM Carbon}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ mol TM Carbon}}{12,01 \text{ TM Carbon}} \times \frac{1 \text{ mol TM Zn}}{1 \text{ mol TM Carbon}} \times \frac{65,38 \text{ TM Zn}}{1 \text{ mol TM Zn}} = 3,71 \frac{\text{TM Zn}}{\text{día}}$$

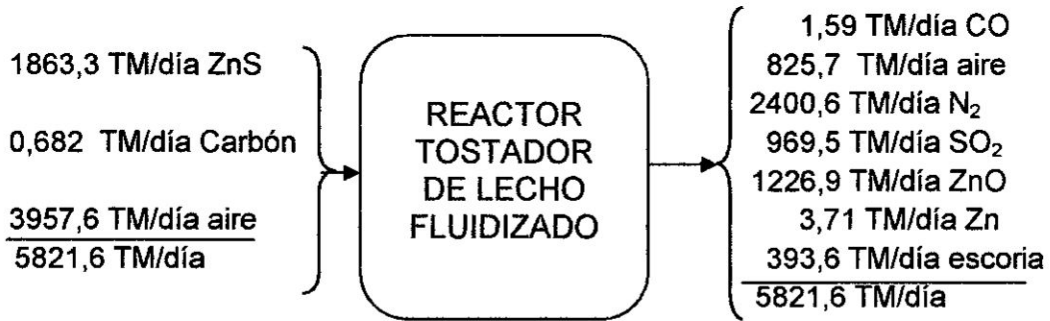
- Cálculo de la cantidad de óxido de zinc (ZnO) enviado a la planta de lixiviación conjuntamente con el zinc en polvo:

$$(1231,5 - 4,62) \frac{\text{TM ZnO}}{\text{día}} = 1226,9 \frac{\text{TM ZnO}}{\text{día}}$$

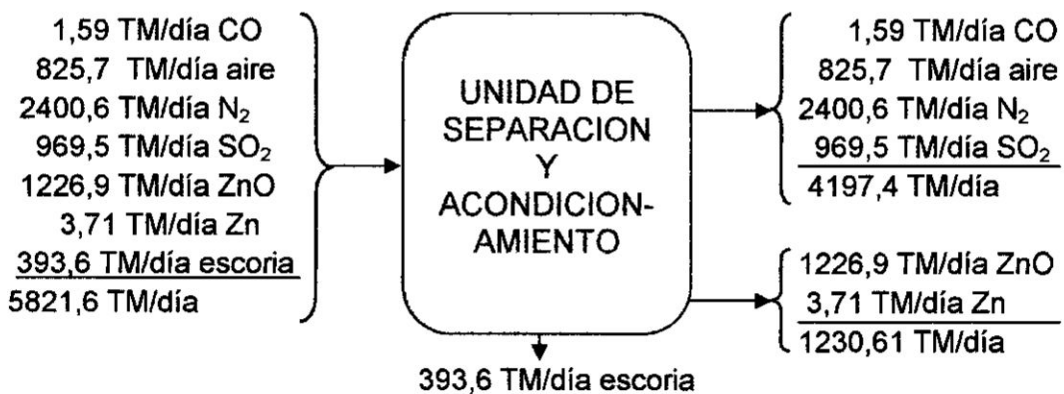
- Cálculo de la cantidad de gas de SO₂ efluentes del reactor de lecho fluidizado tostador-reductor.

$$18633 \frac{\text{TM ZnS}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ mol TM ZnS}}{97,44 \text{ TM ZnS}} \times \frac{2 \text{ mol TM SO}_2}{2 \text{ mol TM ZnS}} \times \frac{64,06 \text{ TM SO}_2}{1 \text{ mol TM SO}_2} \times 0,7914 = 969,5 \frac{\text{TM SO}_2}{\text{día}}$$

393,6 TM/día de escoria (ZnS no reaccionado y otros)



2° Balance de materia en el separador.



3° Balance de materia en el Absorbedor.

			Fracción molar
Aire:	825,7 TM/día	= 28,57 molTM/día	0,2207
N ₂ :	2400,6 TM/día	= 85,675 molTM/día	0,6619
SO ₂ :	969,5 TM/día	= 15,134 molTM/día	0,11692
CO:	<u>1,59 TM/día</u>	= <u>0,05677 molTM/día</u>	<u>0,000439</u>
Total:	4197,4 TM/día	129,44 molTM/día de gas que ingresa al Absorbedor	<u>1,0000</u>

Composición del dióxido de azufre que ingresa al absorbedor:

$$y_{\text{SO}_2} = y_1 = 0,11692$$

Relación molar:

$$Y_{\text{SO}_2} = \frac{y_{\text{SO}_2}}{1 - y_{\text{SO}_2}} = \frac{0,11692}{1 - 0,11692} = 0,1324 \frac{\text{molTM de SO}_2}{\text{molTM de gas}}$$

Flujo del gas que ingresa al absorbedor, G₁:

$$G_1 = 129,44 \text{ molTM/día de gas}$$

Cálculo del flujo de gas inerte, G_s:

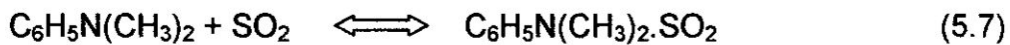
$$G_s = G_1 (1 - y_1) = 129,44 \text{ molTM/día} (1 - 0,11692) = 114,45 \text{ molTM/día}$$

Selección y cálculo del solvente de absorción.

American Smelting and Refining Company han empleado el N,N-dimetilanilina como liquido absorbente del dióxido de azufre (Proceso

Asarco) según las publicaciones de Gleason et.al (1949), Fleming y Fitt (1959), y Henderson y Pfeifter (1974).

Asimismo, Basu y Dutta, (1987) publicaron que hay una afinidad reversible entre el dimetilanilina DMA y el dióxido de azufre, que 1 mol de dimetilanilina absorbe y 1 mol de dióxido de azufre separándolos de otros gases presentes en el efluente con una capacidad de absorción del 99% a 30 °C, según la siguiente expresión:



También estos investigadores menciona por efecto de calor a 70 °C se desorbe o se separa y se recupera el solvente, con una capacidad de desorción de 99%, según la siguiente expresión:



Cálculo del solvente mínimo $L_2 = L_s$, solvente virgen (solución acuosa de dimetilanilina, DMA)

$$\left(\frac{L_s}{G_s} \right)_{\min} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_{1\max} - X_2} \quad (5.9)$$

Del grafico tenemos que: $X_{1\max} = 6,0 \times 10^{-3}$

Composición de salida del gas:

Sabemos que la capacidad de absorción es:

$$\% A = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} \times 100 \quad (5.10)$$

$$0,99 = \frac{0,1324 - Y_2}{0,1324}$$

$$Y_{SO_2} = Y_2 = 0,001324 \frac{\text{molTM de } SO_2}{\text{molTM de gas}}$$

$$y_{SO_2} = \frac{Y_{SO_2}}{1 + Y_{SO_2}} = \frac{0,001324}{1 + 0,001324} = 0,001322$$

$$y_{SO_2} = 0,001322$$

$$G_2 = \frac{G_s}{1 - y_2} = \frac{114,3}{1 - 0,001322} = 114,45 \frac{\text{molTM de gas salida}}{\text{dia}}$$

			Fracción molar
Aire:	825,7 TM/día	= 28,57 molTM/día	0,2496
N ₂ :	2400,6 TM/día	= 85,675 molTM/día	0,7485
SO ₂ :	9,67 TM/día	= 0,151 molTM/día	0,00132
CO:	<u>1,59 TM/día</u>	= <u>0,05677 molTM/día</u>	<u>0,000496</u>
Total:	3237,53 TM/día	114,45 molTM/día de gas que sale del Absorbedor	1,0000

Factor de diseño [18], $f_D = 1,2$ a $2,0$, para equipo nuevo se recomienda usar $1,2$.

$$\left(\frac{Ls}{Gs}\right)_{\min} = \frac{0,1324 - 0,001324}{6 \times 10^{-3} - 0} = 21,846 \frac{\text{molTM solvente puro}}{\text{molTM gas inerte}}$$

$$Ls_{\min} = 21,846 \frac{\text{molTM solvente puro}}{\text{molTM gas inerte}} \times 114,4 \frac{\text{molTM gas inerte}}{\text{dia}} =$$

$$Ls_{\min} = 2497 \frac{\text{molTM solvente puro}}{\text{dia}}$$

$$\left(\frac{Ls}{Gs}\right)_{op} = 1,2 \left(\frac{Ls}{Gs}\right)_{\min} \tag{5.11}$$

$$L_{s_{op}} = 1,2 \times 26,2152 \frac{\text{molTM solvente puro}}{\text{molTM gas inerte}} \times 114,3 \frac{\text{molTM gas inerte}}{\text{dia}} =$$

$$L_{s_{op}} = 2996,4 \frac{\text{molTM solvente puro}}{\text{dia}}$$

Cantidad de solvente:

$$L_2 = L_{s_{op}} = 2996,4 \frac{\text{molTM solvente puro}}{\text{dia}}$$

$$L_2' = 2996,4 \frac{\text{molTM solvente puro}}{\text{dia}} \times 18,02 \frac{\text{TM H}_2\text{O}}{\text{molTM solvente}} = 53995,1 \frac{\text{TM solvente}}{\text{dia}}$$

Usando los datos publicados por Basu y Dutta, (1987) donde menciona que 1 mol de dimetilanimilina absorbe 1 mol de dióxido de azufre, por lo que, para 15,134 molTM/día de dióxido de azufre requiere 15,134 molTM/día de dimetilanimilina (DMA), entonces:

$$15,134 \frac{\text{molTMDMA}}{\text{dia}} \times \frac{121,18 \text{ TM DMA}}{\text{molTM DMA}} = 1833,94 \frac{\text{TM DMA}}{\text{dia}}$$

$$1833,94 \text{ TM DMA} + 52161,16 \text{ TM agua} = 53995,1 \text{ TM /día}$$

$$L_2' = 53995,1 \frac{\text{TM solvente al 3,4\% p/p de DMA}}{\text{dia}}$$

Cálculo de la composición de salida de la solución, X_{1real} :

$$\left(\frac{L_s}{G_s} \right)_{op} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_{1real} - X_2} \quad (5.12)$$

Reemplazando en la ecuación (5.12)

$$26,2152 = \frac{0,1324 - 0,001324}{X_{1real} - 0}$$

$$X_{1real} = 0,005$$

$$x_{\text{real}} = \frac{X_{\text{real}}}{1 + X_{\text{real}}} = \frac{0,005}{1 + 0,005} = 0,00498$$

$$x_{\text{real}} = 0,00498$$

Cálculo de la solución de salida L_1 :

$$L_1 = \frac{L_s}{1 - x_1} = \frac{2996,4}{1 - 0,00498} = 30114 \frac{\text{molTM de solución salida}}{\text{día}}$$

Cálculo del peso molecular promedio:

$$PM_{\text{SO}_2} = PM_{\text{SO}_2} x_{\text{SO}_2} + (1 - x_{\text{SO}_2}) PM_{\text{solvente}}$$

(5.13)

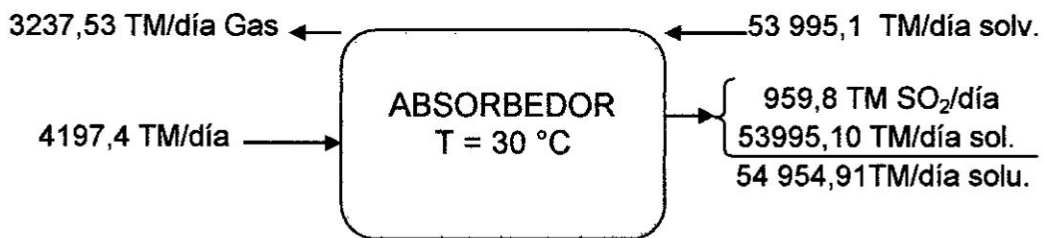
$$PM_{\text{SO}_2} = 64,06 \times 0,00498 + (1 - 0,00498) 18,02 = 18,2489 \frac{\text{TM}}{\text{molTM}}$$

$$L_1 = 30114 \frac{\text{molTM de solución salida}}{\text{día}} \times \frac{18,2489 \text{ TM}}{\text{molTM}} = 54954,91 \frac{\text{TM solución de salida}}{\text{día}}$$

$$15,134 \frac{\text{molTM de SO}_2}{\text{día}} \times 0,99 = 14,983 \frac{\text{molTM SO}_2}{\text{día}} \times 64,06 \frac{\text{TM}}{\text{molTMSO}_2} = 959,81$$

$$= 959,81 \frac{\text{TM SO}_2 \text{ que se absorbe}}{\text{día}}$$

El balance en el absorbedor tenemos:



Entrada

Salida

4197,4 TM/día de gas
 53 995,1 TM/día solvente
 58192,5 TM/día

3237,53 TM/día de gas
 54 954,91 TM/día solución
 58 192,45 TM/día

4° Balance de materia en el desorbedor.

Basu y Dutta, (1987) menciona que calentando hasta 70 °C se despoja o se separa el dióxido de azufre del dimetilánilina con una capacidad de desorción del 99% igual que para la absorción.

Al desorbedor ingresa la solución proveniente del absorbedor conteniendo 14,983 molTM/día de dióxido de azufre, según la ecuación (5.8) entonces:

$$14,983 \frac{\text{molTM SO}_2 \text{ absorbido}}{\text{día}} \times 0,99 = 14,833 \frac{\text{molTM SO}_2 \text{ desorbido}}{\text{día}}$$

$$14,983 \frac{\text{molTM SO}_2 \text{ absorbido}}{\text{día}} - 14,833 \frac{\text{molTM SO}_2 \text{ desorbido}}{\text{día}} = 0,15 \frac{\text{molTM SO}_2 \text{ no desorbido}}{\text{día}}$$

$$30114 \frac{\text{molTM de solución}}{\text{día}} - 14,833 \frac{\text{molTM SO}_2}{\text{día}} = 2996,57 \frac{\text{molTM de solución}}{\text{día}}$$

$$14,833 \frac{\text{molTM SO}_2}{\text{día}} \times 64,06 \frac{\text{TM SO}_2}{\text{molTM SO}_2} = 950,2 \frac{\text{TM SO}_2}{\text{día}} \text{ despojado.}$$

$$0,15 \frac{\text{molTM SO}_2}{\text{día}} \times 64,06 \frac{\text{TM SO}_2}{\text{molTM SO}_2} = 9,609 \frac{\text{TM SO}_2}{\text{día}} \text{ no despojado}$$

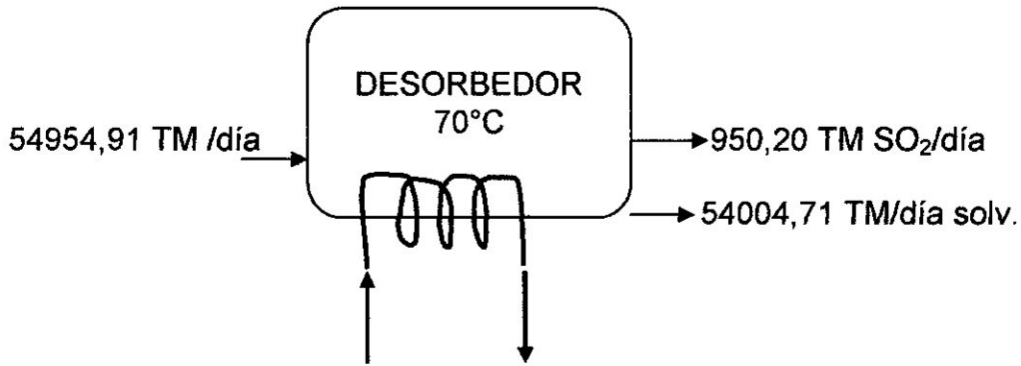
$$2996,4 \frac{\text{molTM solvente}}{\text{día}} \times 18,02 \frac{\text{TM solvente}}{\text{molTM solv}} = 53995,10 \frac{\text{TM solvente}}{\text{día}}$$

Entonces:

$$53995,10 \text{ TM /día} + 9,609 \text{ TM SO}_2 = 54004,709 \text{ TM /día}$$

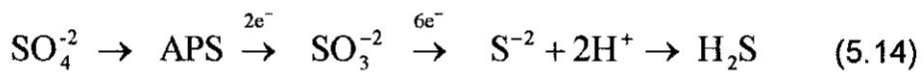
Cálculo del solvente recuperado:

$$54954,91 \text{ TM /día} - 950,2 \text{ TM SO}_2 = 54004,71 \text{ TM /día}$$



5° Balance en el biorreactor.

Como hemos mencionado en el proceso de hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en la obtención del sulfuro de hidrogeno. La solución de SO₂ se encuentra en forma de ion sulfato el cual es enviado al biorreactor que contiene el cultivo de las bacterias reductoras ocurriendo la siguiente reaccion:



Como podemos apreciar, que las bacterias *Desulfovibrio Desulfuricans* al activar al ion sulfato forma la adenosina fosfosulfato el cual reduce al ion sulfato a ion sulfito y luego a ion sulfuro, el cual reacciona con el hidrogeno generado por la misma bacteria del caldo de cultivo cuya eficiencia de remoción del sulfato es del 95% (dato obtenido de los trabajos publicados por Kaksonen et.al.(2004) menciona cuya eficiencia encontrados son mayores a 95%, y Valdés et.al(2006) menciona que la eficiencia remoción esta entre 85% y 95%) de tal manera que la cantidad de H₂S formado es,:

$$14,833 \frac{\text{molTM SO}_2}{\text{día}} \times 0,95 = 14,0914 \frac{\text{molTM H}_2\text{S formado}}{\text{día}}$$

$$14,0914 \frac{\text{molTM H}_2\text{S formado}}{\text{día}} \times 34,08 \frac{\text{TM H}_2\text{S}}{\text{molTM H}_2\text{S}} = 480,23 \frac{\text{TM H}_2\text{S}}{\text{día}}$$

Cálculo de cantidad de dilución del SO₂ proveniente del desortor:

$$950,2 \frac{\text{TM SO}_2}{\text{día}} \times 2 = 1900,4 \frac{\text{TM de H}_2\text{O}}{\text{día}}$$

Cantidad de SO₂ no reaccionado.

$$14,833 \frac{\text{molTM SO}_2}{\text{día}} - 14,0914 \frac{\text{TM SO}_2}{\text{día}} = 0,7416 \frac{\text{molTM SO}_2}{\text{día}} \text{ no reaccionado}$$

$$= 0,7416 \frac{\text{molTM SO}_2}{\text{día}} \times \frac{64,06 \text{ TM SO}_2}{\text{molTM SO}_2} = 47,51 \frac{\text{TM SO}_2}{\text{día}}$$

Cálculo la cantidad de agua para la recepción y dilución dióxido de azufre proveniente del desortor, sabemos que la relación L/G = 1,5 entonces:

$$L = 1,5 \times 950,2 = 1425,3 \text{ TM agua/día}$$

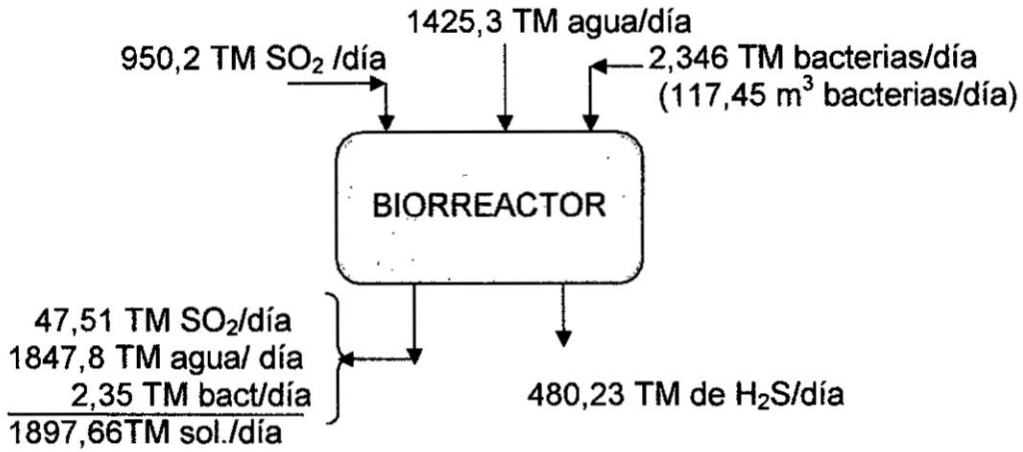
Cálculo de la cantidad de la solución de alimentación al biorreactor:

$$1425,3 \text{ TM agua/día} + 950,2 \text{ TM SO}_2/\text{día} = 2375,5 \text{ TM solución/día}$$

Según, Davydova et.al. 2002 el volumen del cultivo de la bacteria *Desulfovibrio Desulfuricans* que ingresa al biorreactor es el 5% del volumen del volumen de alimentación del sustrato, entonces:

$$2375,5 \text{ TM sol./día} \times 1 \text{ m}^3/1,0113 \text{ TM sol.} = 2349 \text{ m}^3/\text{día}$$

$$2349 \text{ m}^3/\text{día} \times 0,05 = 117,45 \text{ m}^3/\text{día} \text{ de bacterias} = 2,346 \text{ TM/día}$$



Entrada

950,2 TM/día de SO₂/día
 2,35 TM/día de Bacterias
 1425,3 TM/día solvente
2377,5 TM/día

Salida

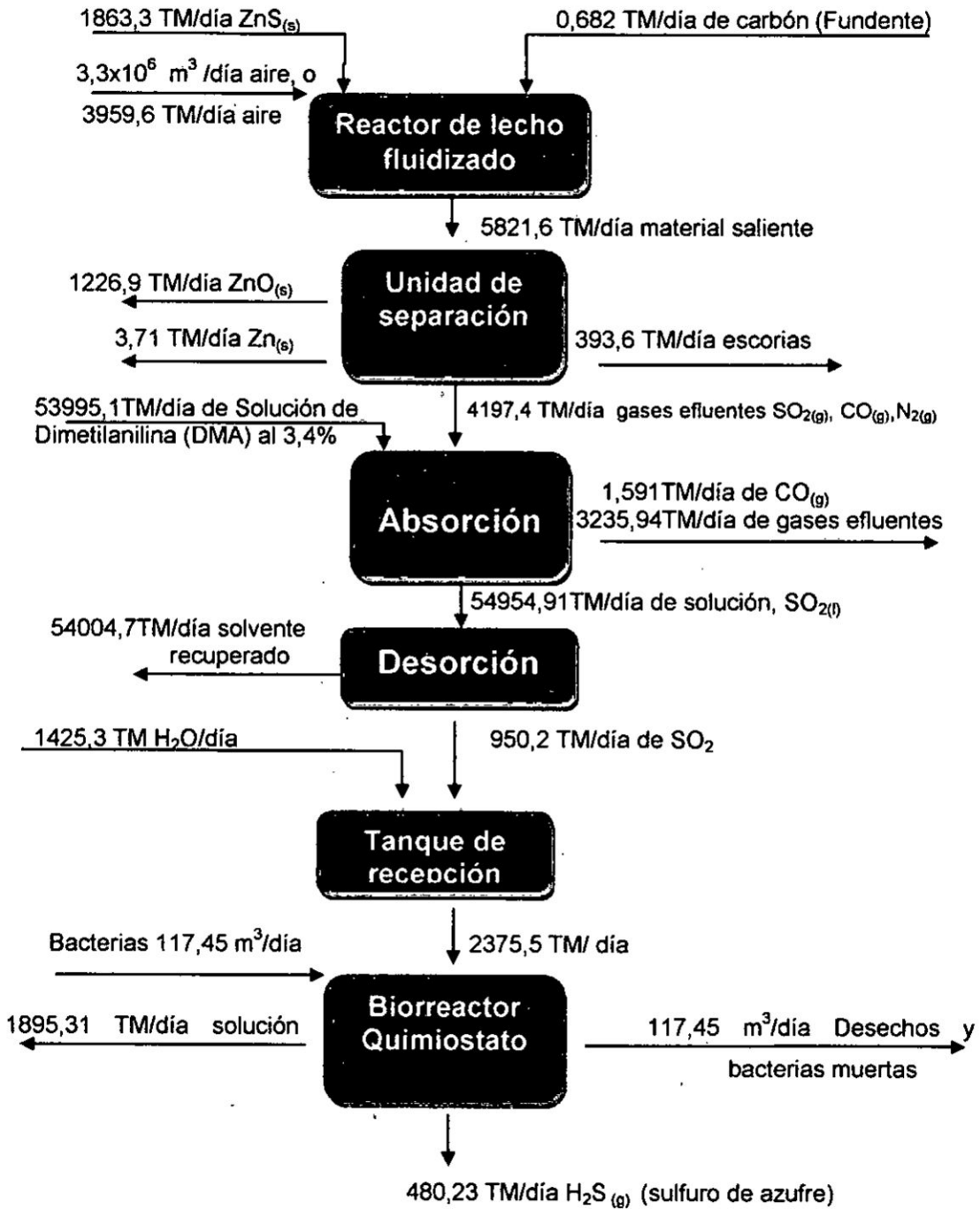
47,51 TM/día de SO₂/día
 1849,8 TM/día solución
 480,23 TM de H₂S /día
2377,5 TM/día

5.3. Diagrama de bloques.- El diagrama de bloques muestra la secuencia del proceso con el balance de materia en el diagrama N° 5.1

5.4. Diagrama de flujo codificado.- El diagrama de flujo codificado muestra la secuencia del proceso mediante esquemas funcionales en el figura N° 5.7

DIAGRAMA N° 5.1

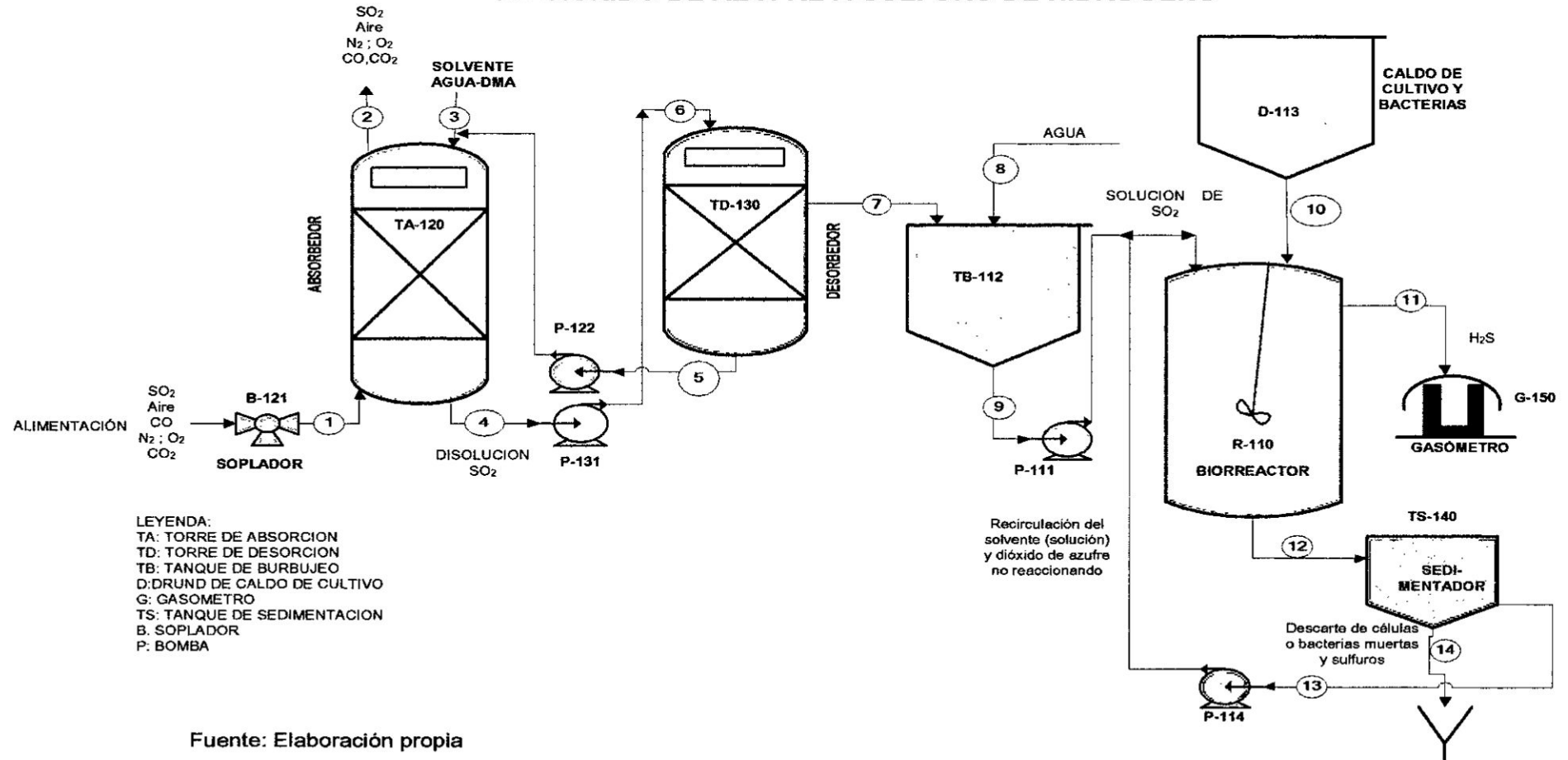
DIAGRAMA DE BLOQUES PARA EL PROCESO DE HIDROGENACION BACTERIANA DEL SO₂ A H₂S



Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 5.7

DIAGRAMA DE FLUJO CODIFICADO DEL PROCESO DE HIDROGENACION BACTERIANA DE DIOXIDO DE AZUFRE A SULFURO DE HIDROGENO

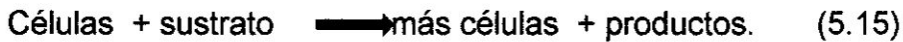


Fuente: Elaboración propia

5.5. Fundamento de diseño del biorreactor para la hidrogenación bacteriana del dióxido de azufre en el efluente líquido.-

5.5.1. Ecuaciones de velocidad de reacciones bacterianas.

Aunque existan muchas leyes para la velocidad de crecimiento de células nuevas, es decir:



La expresión que se usa comúnmente es la ecuación de Monod para el crecimiento exponencial:

$$r_g = \mu C_c \quad (5.16)$$

Donde, r_g = velocidad de crecimiento celular, g/L.s

C_c = concentración de células, g/L

μ = velocidad de crecimiento específica, s^{-1}

La velocidad de crecimiento celular específica se puede expresar como:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (5.17)$$

Dónde:

μ_{\max} = velocidad de reacción de crecimiento específico máxima, s^{-1}

K_s = constante de Monod, g/L.

C_s = crecimiento del sustrato, g/L.

K_s , es pequeña para varias especies de bacterias y, en ese caso, la ley de

velocidad se reduce a: $r_g = \mu_{\max} C_c$ (5.18)

La velocidad de crecimiento, r_g , a menudo depende de la concentración de más de un nutriente; sin embargo, el nutrimento que suele usarse en la

ecuación (5.18) es el nutriente limitante. Si combinamos las ecuaciones (5.17) y (5.18), obtenemos:

$$r_g = \mu_{\max} \frac{C_C C_S}{K_S + C_S} \quad (5.19)$$

En muchos sistemas, el producto inhibe la velocidad de crecimiento. Un ejemplo clásico de esta inhibición se observa en la producción de vino, donde la fermentación de la glucosa para producir etanol es inhibida por el producto etanol. Hay varias ecuaciones distintas que toman en cuenta la inhibición; una de esas leyes de velocidad adopta la forma

$$r_g = \mu_{\max} \frac{K_{obs} C_S C_C}{K_C + C_S} \quad (5.20)$$

Donde:

$$K_{obs} = \left(1 - \frac{C_P}{C_p^*}\right)^n \quad (5.21)$$

C_p^* = concentración del producto en la que cesa todo el metabolismo, g/dm³.

n = constante empírica

En el caso de la fermentación de glucosa a etanol, los parámetros de inhibición típicos son (Dean, A. 1964):

$$n = 0.5 \quad C_p^* = 93 \text{ g/dm}^3$$

Merino, M. 2012, menciona que además de la ecuación de Monod, es común usar otras dos ecuaciones para describir la velocidad de crecimiento celular. Estas ecuaciones son la de Tessier:

$$r_g = \mu_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{C_C}{k}\right)\right] C_C \quad (5.22)$$

y, la otra ecuación es de Moser:

$$r_g = \frac{\mu_{\max} C_C}{(1 + k C_S^{-\lambda})} \quad (5.23)$$

Donde: λ y k son constantes empíricas, que se determinan mediante un ajuste óptimo de los datos.

Las leyes de velocidad de crecimiento de Moser y de Tessier se usan a menudo porque se han comprobado que son las que mejor se ajustan a los datos experimentales al inicio o al final de la fermentación. Asimismo podemos encontrar otras ecuaciones de crecimiento en la publicación de Dean,(1964) Growth, Function and Regulation in Bacterial cells.

La ecuación de velocidad con que muere celular está dada por:

$$r_d = (k_d + k_t C_t) C_c \quad (5.24)$$

Donde:

C_t , es la concentración de una sustancia que es tóxica para la célula.

Las constantes de velocidad de muerte celular k_d y k_t , se refieren a la muerte natural y a la muerte debida a una sustancia tóxica, respectivamente. Según la literatura encontrada los valores de k_d suelen variar entre 0.1 h^{-1} y menos de 0.0005 h^{-1} . El valor de k_t depende de la naturaleza de la toxina.

Por consiguiente, las velocidades de crecimiento microbiano se miden en términos de los tiempos de duplicación.

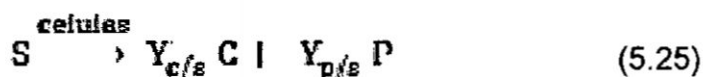
El tiempo de duplicación, se define como el tiempo que tarda en duplicarse una masa de un organismo. Los tiempos de duplicación típicos de las bacterias varían entre 45 minutos y 1 hora, pero pueden llegar a ser de sólo 15 minutos. Los tiempos de duplicación de eucariotas simples,

como la levadura, varían entre 1,5 y 2 horas, pero podrían llegar a ser de sólo 45 minutos.

El balance estequiométrico del crecimiento celular es muy compleja y varía con el sistema microorganismo/nutrientes y con las condiciones del medio como pH, temperatura y potencial Redox. Esta complejidad se incrementa considerablemente cuando más de un nutriente contribuye al crecimiento celular, como suele suceder. Por lo que, presentamos aquí una versión simplificada del crecimiento celular, es limitado por un solo nutriente del medio, que por lo general es, (ecuación 5.15):

Sustrato + Células \longrightarrow más células + producto

Es decir:



Entonces definimos a los coeficientes de rendimiento como:

$$Y_{c/s} = \frac{\text{masa de células nuevas formadas}}{\text{masa de sustrato consumida para producir células nuevas}} \quad (5.26)$$

$$\text{Con: } Y_{c/s} = \frac{1}{Y_{s/c}} \quad (5.27)$$

Asimismo, que el coeficiente de rendimiento estequiométrico que relaciona la cantidad de producto formada con la masa de sustrato consumida es:

$$Y_{p/s} = \frac{\text{masa de producto formada}}{\text{masa de sustrato consumida para formar producto}} \quad (5.28)$$

Además del sustrato que se consume para producir células nuevas, parte de éste debe utilizarse para mantener las actividades diarias de la célula. También definimos que el término correspondiente al consumo para mantenimiento celular, m es:

$$m = \frac{\text{masa de sustrato consumida para mantenimiento}}{\text{masa de células} \cdot \text{tiempo}} \quad (5.29)$$

Así por ejemplo, como menciona Dean(1964) un valor típico es:

$$m = 0,05 \frac{\text{g de sustrato}}{\text{peso seco (g)} \cdot \text{h}} = 0,05 \text{ h}^{-1}$$

Luego definimos que la rapidez de consumo de sustrato para mantenimiento, sea que las células estén creciendo o no, es:

$$r_{sm} = m C_c \quad (5.30)$$

El coeficiente de rendimiento $Y'_{c/s}$ es el que da cuenta del consumo de sustrato para mantenimiento celular definido como:

$$Y'_{c/s} = \frac{\text{masa de células nuevas formada}}{\text{masa de sustrato consumida}} \quad (5.31)$$

La formación de producto puede ocurrir durante diferentes fases del crecimiento celular. Cuando el producto sólo se genera durante la fase de crecimiento, se dice que:

$$r_p = Y_{p/c} r_g \quad (5.32)$$

Por otra parte, cuando se genera producto durante la fase estacionaria, podemos relacionar la formación de producto con el consumo de sustrato y tenemos así:

$$r_p = Y_{p/s} (-r_g) \quad (5.33)$$