

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



**ELIMINACIÓN DE VAPORES DE GASOLINA POR
BIOFILTRACIÓN**

TESIS

Que para obtener el grado de
Maestra en Biotecnología

PRESENTA

Ma. Cecilia Gobbée Tuli

MÉXICO, D.F.

JULIO 2000

El jurado designado por la
División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Unidad Iztapalapa aprobó
la comunicación de resultados que presentó:
Ma. Cecilia Gobbée Tuli

El día 25 de julio del año 2000.

Comité Tutorial:

Tutor:	Dr. Sergio Revah
Asesor:	Dr. Richard Auria
Asesor:	Dr. Mariano Gutiérrez
Sinodal:	Dra. Mónica Meraz
Sinodal:	Dra. Marcia Morales

El Posgrado en Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana está incluido en el Padrón de Posgrados de Excelencia del CONACyT y además cuenta con apoyo del mismo Consejo, con el convenio **471-0/Maestría en Biotecnología**.

El presente trabajo de investigación se realizó exclusivamente con el apoyo del Instituto Mexicano del Petróleo como parte del proyecto "Eliminación de vapores de gasolina del aire por biofiltración", **FIES-96-36-VI**.

"... la tecnología sólo es destructiva si está en manos de personas que no comprenden que ellos y el universo son uno y el mismo proceso".

Alan Watts.

Mi trabajo de estos últimos cuatro años está dedicado a Alex, mi compañero.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo de Sergio Revah, como tutor de mi tesis, maestro y amigo.

Especialmente a Marisol, por nuestro camino juntas en una época de vientos y tormentas, y por aquellas risas del fondo del alma.

Este proyecto se llevó a cabo gracias a la colaboración de todo el equipo de trabajo del antiguo laboratorio T-166.

Eliminación de Vapores de Gasolina por Biofiltración

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudia la biofiltración para el tratamiento de aire contaminado con vapores de gasolina. La biofiltración es una tecnología alternativa cuyo estudio es interesante por tres razones fundamentales: es económica, ha probado ser efectiva para la eliminación de COVs y su utilización para el tratamiento de vapores de combustibles está en desarrollo. Las posibles aplicaciones, en sitios de remediación de suelos o para controlar las emisiones de gasolina en gasolineras, pueden ayudar a resolver algunos de los graves problemas de contaminación que tiene el país.

Un biofiltro es un sistema en donde la corriente gaseosa contaminada pasa a través de una torre empacada, que contiene los microorganismos que llevarán a cabo la oxidación del o de los contaminantes del gas. Los contaminantes son eliminados de la corriente mediante degradación microbiana, produciendo CO_2 y agua como productos finales de las reacciones metabólicas. La fase acuosa es estacionaria y forma una pequeña capa alrededor de las partículas del soporte, manteniéndolo húmedo y permitiendo el desarrollo de las colonias microbianas.

El objetivo general del proyecto es el estudio de los diferentes estados de operación que presenta un biofiltro para el tratamiento de vapores de gasolina en un período de operación de seis meses. La fase experimental consta de tres partes: arranque, operación del biofiltro y caracterización del sistema.

El biofiltro utilizado es de 16.5 litros, está empacado con vermiculita e inoculado con un consorcio microbiano proveniente de muestras de suelos contaminados con hidrocarburos previamente adaptado a gasolina como única fuente de carbono y energía. El flujo de aire alimentado al biofiltro es de 8L/min, con un tiempo de residencia en el reactor de 2.1 min, y es humidificado antes de ingresar al sistema. La adición de vapor de gasolina a la corriente

gaseosa se lleva a cabo en un generador de vapores de gasolina, por burbujeo de aire a temperatura constante. El seguimiento de la concentración de gasolina a la entrada y salida del biofiltro se realiza con referencia a hidrocarburos totales con un detector de ionización de flama para hidrocarburos totales (base metano). La concentración de gasolina alimentada al sistema fluctúa entre 800 y 1200 ppm_{CH₄}, a excepción de los experimentos de pruebas de carga en donde se utilizaron concentraciones hasta de 5000 ppm_{CH₄}.

Durante los seis meses de operación del sistema se hizo seguimiento de la capacidad de eliminación, de la eficiencia de remoción, producción de CO₂, caída de presión del sistema y temperatura a la entrada, salida y en dos puntos de los lechos. La capacidad de eliminación y la eficiencia de remoción se calcularon a partir del monitoreo de las concentraciones de HT a la entrada y salida del biofiltro.

La carga promedio del sistema fue de 11.7 gC/m³_{reactor} h, con una capacidad de eliminación (CE) de 3 gC/m³_{reactor} h, una eficiencia de remoción (ER) del 25% y una producción de CO₂ de 2.7 gC/m³_{reactor} h.

Como parte de los objetivos parciales del proyecto se determinó el período de arranque del sistema, que fue de 22 días. El período de arranque presentó cuatro fases: adaptación, crecimiento, estabilización y decaimiento hasta una estabilización a una CE menor.

Durante la operación del biofiltro se llevaron a cabo 6 recirculaciones de agua o medio mineral para restablecer la actividad del biofiltro por secado y/o limitación de nutrientes, resultando en un incremento de la CE y ER posterior a las adiciones. La adición de nutrientes o agua fue una medida efectiva para mantener la actividad del biofiltro en un período de operación prolongado.

El sistema presentó un incremento de la caída de presión al final de la etapa experimental y no se registró incremento de la temperatura, aún en altas concentraciones. La temperatura del gas iba decreciendo conforme avanzaba en los lechos, indicando un enfriamiento

evaporativo, probablemente no se alcanzó la saturación del aire en el sistema de humidificación.

En la caracterización del sistema se distinguió que los cuatro lechos del biofiltro poseían actividad microbiológica similar, es decir, presentaron CE similares. Se hicieron experimentos de variaciones e intermitencia de carga después de las cuales el biofiltro pudo retornar a los estados de operación iniciales. A mayor carga se obtuvo una mayor CE.

El biofiltro tuvo la capacidad de degradar hasta el 65% del carbono alimentado al sistema como hidrocarburos totales, 35% restante no fue degradado. A través de experimentos en microcosmos, se determinó que el consorcio microbiano tiene la capacidad de degradar casi todos los compuestos presentes en los vapores de gasolina, hasta niveles detectables por cromatografía, pero la degradación de algunos compuestos es muy lenta. Aquellos compuestos de degradación lenta no pudieron ser eliminados en el biofiltro por cuestión de biodisponibilidad, aunque el consorcio en microcosmos tenía la capacidad de hacerlo.

La biofiltración es un método que probó ser efectivo para el tratamiento de aire contaminado con vapores de gasolina, aunque es necesaria la investigación futura para incrementar las eficiencias de remoción y capacidades de eliminación.

Elimination of Gasoline Vapors by Biofiltration

ABSTRACT

This research studies the use of biofiltration for the elimination of gasoline vapors from an air stream. Biofiltration is an interesting alternative technology for three fundamental reasons: it is cheap, it has been proved to be effective for the elimination of VOCs and its applicability for the treatment of combustible vapors is still in development. The possible applications in soil remediation or to control gasoline emissions in gasoline stations could help to solve some of the serious air pollution problems in our community.

In biofilters, the waste gas stream is forced to pass through a packed tower, which contains microorganisms in the packing material that degrade the contaminants present in the air stream, producing CO₂ and water as end products of the metabolic reactions. The aqueous phase is stationary and forms a thin layer around the particles of the packing material, allowing the microbial population to develop.

The general objective of the project is to study the different operational stages that are present in a biofilter for the treatment of gasoline vapors during six months of operation. The experimental phase in the present document is divided in three parts: start up, operation of the biofilter and characterization of the system.

For this purpose a 16.5 liter biofilter was used, packed with vermiculite and inoculated with a microbial consortium isolated from hydrocarbon polluted soil samples, which was previously adapted to gasoline as a sole source of carbon and energy. The inlet air flux was 8L/min, with 2.1 min of residence time in the bioreactor and was previously humidified. A gasoline vapors generator was used for the addition of the contaminants in the inlet air stream, in which the previously humidified air was bubbled through gasoline at a constant temperature. The measurement of the inlet and outlet gasoline concentration was done using a flame ionization detector for total hydrocarbons (methane based). The inlet gasoline

concentration fluctuated between 800 and 1200 ppm_{CH₄}. During the experimental phase inlet concentrations up to 5000 ppm_{CH₄} were reached.

During the six months of operation the elimination capacity, removal efficiency, CO₂ production, pressure drop and temperature in the inlet, outlet and in two points of the bed were followed. The elimination capacity and the removal efficiency were calculated from the inlet and outlet concentrations.

The average values describing the experiment were: load 11.7 gC/m³_{reactor} h, elimination capacity (EC) 3 gC/m³_{reactor} h, removal efficiency (RE) 25% and CO₂ production 2.7 gC/m³_{reactor} h.

The start up period lasted 22 days and presented four phases: adaptation, growth, stabilization and decay until a very low CE was reached. During the operation of the biofilter, six recirculations of water or mineral medium were done to reestablish the biofilter activity after dry up or nutrient limitations, with the consequent increment of the EC and ER. The addition of nutrients or water, proved to be an effective way for the maintenance of the biofilter activity during a long period of operation. The higher CE was 10.63 gC/m³_{reactor} h with a load of 34 gC/m³_{reactor} h.

The system presented an increase of the pressure drop at the end of the experimental phase and the temperature was constant even when the biofilter operated at high concentrations. The temperature of the gas decreased between 2 and 3°C as it passed through the beds, indicating an evaporative effect, probably as a result of a non saturation of the air stream during the humidification process.

Each bed in the biofilter presented the same CE during the characterization of the system; this indicated that they had similar microbiological activity. Experiments with different loads and suspensions of load were done, after which the biofilter returned to the initial operating states.

The biofilter had the capacity to remove up to 65% of the carbon fed at the system as total hydrocarbon; the remaining 35% was not degraded. Through the experiments in microcosms, it was determined that the microbial consortium did have the capacity of removing nearly all the compounds present in the gasoline vapors, considering the detection limits by chromatography, but the degradation of some of the compounds was very slow. Those slow degraded compounds could not be eliminated in the biofilter.

Biofiltration is an emergent technology that could be used for air waste treatment with gasoline vapors, but still more research has to be done in order to achieve better removal efficiencies and elimination capacities.

INDICE GENERAL

Introducción	9
Capítulo 1. Revisión Bibliográfica.....	12
1.1. ¿Qué es un biofiltro?.....	12
1.2. Características generales de un biofiltro	16
1.3. Tratabilidad de los vapores de gasolina por biofiltración	23
1.4. Biofiltración de vapores de hidrocarburos	25
Capítulo 2. Objetivos	30
Objetivo general	30
I. Arranque	30
II. Operación del biofiltro	30
III. Caracterización del sistema	30
Capítulo 3. Material y Métodos	32
3.1. Sistema de biofiltración	32
3.2. Descripción de las técnicas analíticas	37
3.3. Metodología de Experimentación	39
Capítulo 4. Resultados y Discusión	47
I. Arranque	47
II. Operación del biofiltro	56
III. Caracterización del sistema	67
Capítulo 5. Conclusiones	84
Bibliografía	88

INTRODUCCIÓN

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos obtenidos por la destilación del petróleo crudo y es considerada el combustible con mayor demanda entre los productos derivados de la refinación. En la ciudad de México se manejan alrededor de 17 millones de litros diarios de gasolina, para una población de 2.5 millones de vehículos que aumenta a razón de 10% anual (19).

En el sistema de distribución de la gasolina, que incluye los procesos de almacenamiento, de transporte y de llenado de tanques a los usuarios, se emiten vapores de compuestos orgánicos volátiles (COVs) que individualmente poseen diferentes niveles de toxicidad. Existen dos pasos críticos para la emisión de COVs: el transporte en pipas y la carga de los tanques de automotores, además de fugas y derrames. En la Ciudad de México y zona metropolitana se generan 7,154.88 ton COVs/año durante el transporte de gasolina y 5,382.35 ton COVs/año en el llenado de los tanques de los automotores en las gasolineras (19).

Los COVs en altas concentraciones provocan irritación en las vías respiratorias, en los ojos y en algunos individuos puede incrementar el riesgo a contraer cáncer. Entre los COVs más tóxicos presentes en los vapores de gasolina, se encuentran algunos compuestos como benceno, tolueno, xilenos, naftaleno y MTBE (24). La EPA (Environmental Protection Agency, Washington, USA), ha reportado que en países donde se venden gasolinas oxigenadas (como son la Magna Sin y Premium en México (35)) se han registrado quejas de la población sobre efectos en la salud, entre ellos: dolores de cabeza, mareos, náuseas y síntomas parecidos a los de la gripe (36).

La emisión de COVs por el manejo de gasolina no es la única fuente de contaminación de estos hidrocarburos en el aire, además existen fuentes industriales, de servicios, domésticas y municipales. La presencia de tantas y diversas fuentes concentradas en las ciudades provocan la acumulación de estos compuestos en la atmósfera. Como resultado, se ha originado en las grandes urbes un riesgo de salud aún mayor: la presencia de ozono a nivel

biosfera. Los COVs funcionan como precursores de las reacciones fotoquímicas generadoras de ozono (2,19). El ozono es un compuesto altamente reactivo, por esta razón el contacto con los seres vivos tiene un alto grado de peligrosidad. En la Ciudad de México los altos niveles de ozono en el aire son un grave problema ambiental y de salud pública, los estándares oficiales mexicanos de máxima concentración de ozono -0.11 ppm de ozono, en una hora, una vez al año- son excedidos más de 300 días cada año (19).

Dados estos graves problemas de contaminación del aire, es imprescindible y urgente que en las grandes ciudades se tomen medidas para el control de las emisiones de COVs. Dependiendo del tipo de fuente, los métodos usados para el control de emisión de estos contaminantes son diferentes. Por ejemplo, para el caso de fuentes móviles como automotores, se han utilizado combustibles reformulados y convertidores catalíticos que garanticen una combustión más completa (35). En el caso de fuentes fijas, como las industrias, tintorerías, panaderías, talleres de pintura, etc., se ha atacado el problema de dos maneras: utilizando tecnologías alternativas que sean más limpias, es decir en las que se produzcan menos compuestos peligrosos de desecho, e implementando diferentes métodos de tratamiento de los gases de salida de los procesos antes de ser liberados a la atmósfera.

Existen diversos tipos de tratamiento para gases contaminados. Entre ellos, los más utilizados son los fisicoquímicos: incineración, oxidación catalítica, oxidación ultravioleta, filtros adsorbentes y/o absorbentes, condensación, tecnología de membrana, ozonización, etc. Estos métodos poseen una alta eficiencia pero requieren de equipos elaborados y de altas cantidades de energía, que implica un alto costo en combustibles y/o electricidad. En general, las tecnologías fisicoquímicas no eliminan los contaminantes por completo, sino que pasan de una fase a otra, teniendo luego el problema de desechos sólidos o líquidos con altas concentraciones de compuestos no deseados (7, 16, 22, 25, 28).

En las últimas décadas se han desarrollado diversos tipos de reactor biológicos para el tratamiento de gases contaminados con COVs, entre los que se encuentran biofiltros, biolavadores y biofiltros de escurrimiento. Estas tecnologías trabajan con un principio común y muy distinto a las tecnologías fisicoquímicas. Los contaminantes son degradados

por acción de microorganismos vivos. En estos procesos, los microbios usan a los compuestos que se quieren eliminar como sustratos, oxidándolos y produciendo CO₂ y agua como productos finales. Como resultado, los COVs son totalmente eliminados sin quedar residuos en otras fases. Mediante el uso de un equipo sencillo, se obtienen altas eficiencias de eliminación para bajas concentraciones de contaminante en el gas a tratar (hasta 5000 ppmv). El costo operacional de los métodos biológicos de tratamiento es muy bajo, porque generalmente se llevan a cabo a condiciones ambientales y los microorganismos se autorregeneran (7,8).

En el presente trabajo de investigación se estudia el tratamiento de aire contaminado con vapores de gasolina mediante el empleo de la biofiltración. La biofiltración es una tecnología alternativa cuyo estudio es interesante por tres razones fundamentales: es barata, ha probado ser efectiva para la eliminación de COVs y su utilización para el tratamiento de vapores de combustibles está en desarrollo. Las posibles aplicaciones, en sitios de remediación de suelos o para controlar las emisiones de gasolina en gasolineras, pueden ayudar a resolver algunos de los graves problemas de contaminación que tiene el país. El desarrollo de los estudios planteados en esta tesis incluye la adaptación de un sistema de biofiltración para el tratamiento de aire contaminado con gasolina, el arranque del sistema, la operación del biofiltro y la caracterización del sistema de biofiltración.

Capítulo 1: Revisión Bibliográfica

1.1 ¿Qué es un biofiltro?

Un biofiltro es un sistema de tratamiento de aire contaminado en donde la corriente gaseosa contaminada pasa a través de una torre empacada que contiene los microorganismos que llevarán a cabo la oxidación del o los contaminantes del gas. Los contaminantes son eliminados de la corriente mediante degradación microbiana, produciendo CO_2 y agua como productos finales de las reacciones metabólicas (ver figura 1.1). El material de empaque usado como soporte puede ser orgánico o inorgánico. La fase acuosa es estacionaria y forma una pequeña capa alrededor de las partículas del soporte, manteniéndolo húmedo y permitiendo el desarrollo de las colonias microbianas (8,9,14,16,26).

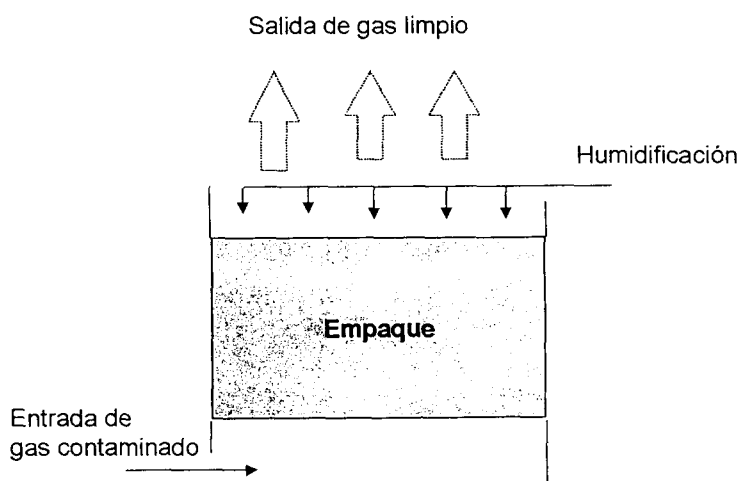


Figura 1.1 Sistema de biofiltración.

En 1923 surgió en E.U. la idea de tratar emisiones de H_2S pasando el gas de desecho a través de un lecho empacado en presencia de microorganismos, fue el nacimiento de la biofiltración. A partir de los años 50 esta tecnología se desarrolló en Alemania para el control de olores provenientes de plantas de tratamiento de aguas (7,16,26).

Durante la década de los 80's, dadas las estrictas regulaciones en materia ambiental existentes en E.U. y Europa, se comenzó a investigar y utilizar la biofiltración como

método para el tratamiento de efluentes conteniendo COVs y otros compuestos tóxicos para el hombre, provenientes principalmente de la industria química, de fundiciones, de procesos de alimentos y de industrias de transformación (resinas, pegamentos, pinturas, etc.) (14,16).

La biofiltración ha probado ser una alternativa viable para el tratamiento de gases de desecho que contienen bajas concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs). En la actualidad existen más de 500 biofiltros operando industrialmente en Alemania y Holanda, para el tratamiento de gases provenientes de plantas químicas, imprentas, procesadoras de pescado, etc. (16).

Los biofiltros poseen bajos costos operacionales y son aplicables al tratamiento de gases que contienen compuestos relativamente poco solubles en agua. Se pueden tratar, inclusive, gases de desecho que contengan compuestos que produzcan ácidos (ej. hidrocarburos halogenados), siempre que las concentraciones sean lo suficientemente bajas, de tal manera que la caída de pH en el lecho no inhiba el crecimiento microbiano (8).

Ottengraf (27) fue el primero en describir el proceso biofísico que ocurre dentro de un biofiltro y su modelo fue empleado como referencia para el modelamiento de los biofiltros. Planteó que las partículas de soporte están rodeadas de una delgada película de líquido, denominada biopelícula (ver Figura 1.2), donde los microorganismos llevan a cabo la degradación.

La transferencia de masa del contaminante se lleva a cabo primero de la fase gaseosa a la biopelícula y, posteriormente, por difusión a través de la biopelícula, donde se encuentran los microorganismos fijos en el material de empaque.

Una de las características de la capa biológicamente activa es la existencia de gradientes de concentración de producto(s) y sustrato(s). En donde los productos son todos aquellos compuestos que se forman durante el proceso de degradación microbiana (CO_2 , ácidos, biopolímeros, etc.) y los sustratos son los contaminantes que se desean eliminar, única fuente de carbono y energía para los microbios. Los gradientes de concentración resultan

del transporte de masa interno por difusión y de la disminución de sustrato por reacción (eliminación). La velocidad de reacción, entonces, puede variar a lo largo de la biopelícula.

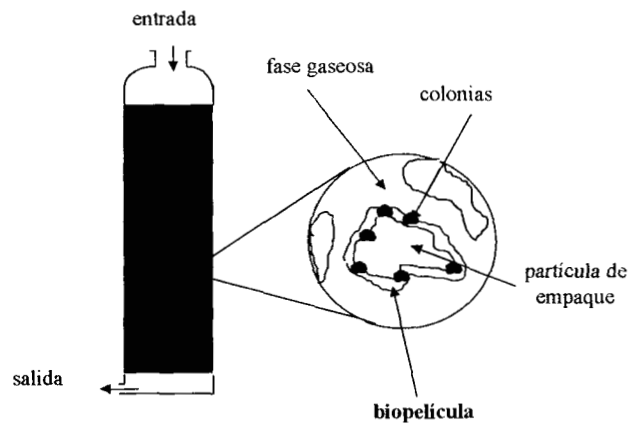


Figura 1.2 Esquema de la biopelícula

En cuanto a la relación de la velocidad de reacción y los fenómenos de transferencia de masa, es importante distinguir entre dos situaciones (8,9,27):

- (1) Cuando no existe limitación por transferencia en la biopelícula. Esto significa que la biopelícula es completamente penetrada, por lo que la tasa de conversión está determinada por la velocidad de reacción de degradación. Esta situación se define como limitación por reacción.

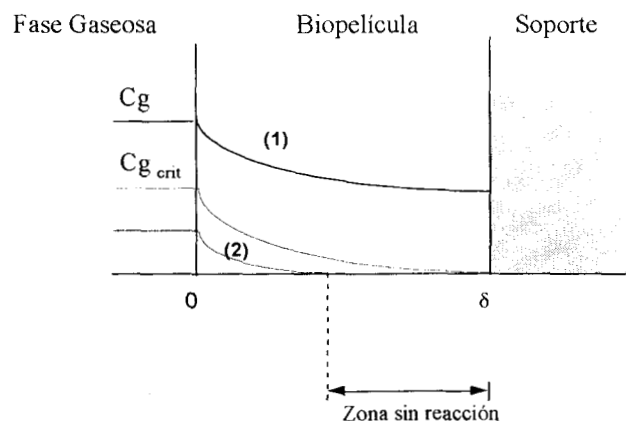


Figura 1.3 Modelo biofísico para un biofiltro.

- (2). Cuando ocurre una limitación por transferencia en la biopelícula. La biopelícula, entonces, no estará totalmente activa. Es decir, la profundidad de penetración es menor que el espesor de la biopelícula. La velocidad de conversión será controlada por la

velocidad de transferencia. Bajo esta circunstancia, se dice que el sistema o la biopelícula se encuentra bajo limitación por transferencia.

La capacidad de remoción de un biofiltro, en función de la concentración del contaminante en el gas de entrada, para un volumen de empaque conocido y a un flujo volumétrico del gas alimentado constante, está definida de la siguiente manera:

$$CR = \frac{w * (C_{go} - C_g)}{V} \quad (Ec.1)$$

en donde:

CR: capacidad de remoción ($gC/m^3_{\text{reactor}} h$)

w: flujo volumétrico del gas alimentado (m^3 de gas/h)

V: volumen del lecho empacado (m^3 de lecho empacado)

C_{go} : concentración de carbono de hidrocarburos totales (HT) alimentados (gC/m^3 de gas)

C_g : concentración de carbono de HT a la salida (gC/m^3 de gas)

La eficiencia de remoción está dada por:

$$ER = \left(\frac{C_{go} - C_g}{C_{go}} \right) * 100 \quad (Ec.2)$$

en donde:

ER: eficiencia de remoción (%)

La carga alimentada al biofiltro está definida como:

$$Carga = \frac{w C_{go}}{V} \quad (Ec.3)$$

en donde:

Carga: $gC/m^3_{\text{reactor}} h$

Durante el proceso de biofiltración, se pueden presentar tres regímenes operacionales (ver Figura 1.4) en función a la carga:

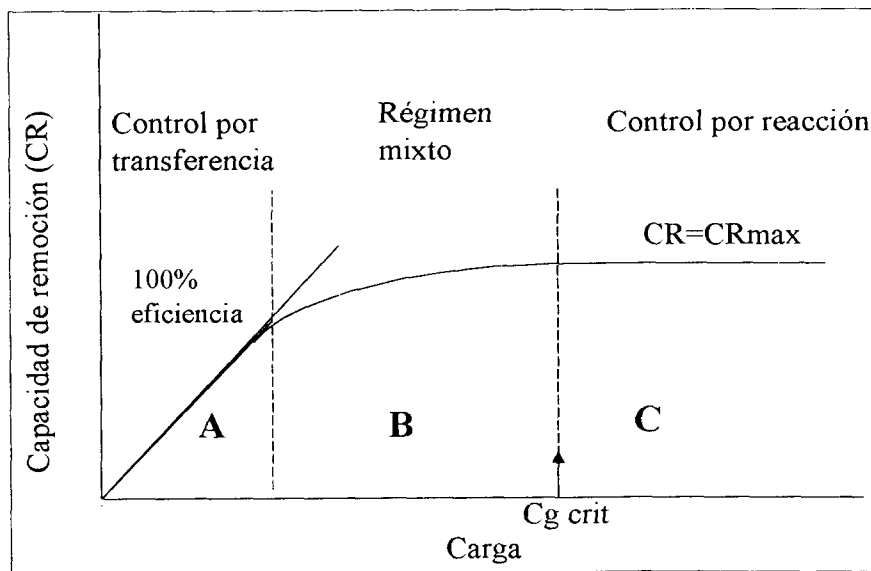


Figura 1.4 Capacidad de remoción de un biofiltro como función de la carga al sistema

- Cuando la carga de contaminante al biofiltro es tan baja que se logre la eficiencia de remoción del 100% del compuesto de interés (A).
- Cuando la carga es tan alta que se logre el valor máximo de la capacidad de eliminación CR_{max} para el biofiltro. En este caso, el sistema se encuentra en el régimen controlado por la reacción, la actividad de la biopelícula que rodea las partículas de soporte se utiliza al máximo y no existen zonas libres de reacción (C).
- Cuando en el biofiltro la concentración de la fase gaseosa C_g es igual o inferior a la crítica $C_{g_{crit}}$. En donde se puede observar eliminación del contaminante, aunque existen diferentes limitaciones a lo largo del reactor, por transferencia y por reacción (B).

1.2 Características generales de un biofiltro

Material de empaque:

La elección de un material de empaque es muy importante para el desempeño del biofiltro (16, 25). El material debe permitir el crecimiento de los microorganismos haciendo accesibles los nutrientes que necesitan para desarrollarse. Los materiales utilizados como

soportes en biofiltración pueden ser, como se dijo con anterioridad, orgánicos y/o inorgánicos. Algunos ejemplos de ambos grupos se describen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Ejemplos de materiales utilizados como soporte en biofiltración. (15,16,22,23,25,28,31)

Materiales orgánicos	Materiales Inorgánicos
turba	perlita
compostas	partículas de poliestireno
restos vegetales	vermiculita
madera	carbón activado
cortezas	tierra de diatomeas
bagazo	anillos rasching
	arena

Los empaques utilizados en biofiltración se pueden clasificar según su potencial de adsorción de COVs y su biodegradabilidad en (28):

1. No biodegradables e inactivos. Poseen un potencial de adsorción insignificante de compuestos orgánicos y no son biodegradables. Ej.: el vidrio y la arena.
2. Biodegradables e inactivos. Poseen potencial de adsorción de bajo a medio hacia compuestos orgánicos y son biodegradables. Ej.: la turba, la composta, los restos vegetales, las cortezas, etc.
3. No biodegradables y activos. Tienen un alto potencial de adsorción de compuestos orgánicos y no son biodegradables. Ej.: el carbón activado.

El empaque consiste de pequeñas partículas (generalmente de diámetro menor a 10 mm) con una alta área específica ($As = 300-1000 \text{ m}^2/\text{l}$) que favorece la transferencia de masa y reduce la caída de presión (9). El tamaño de partícula afecta las condiciones de operación y la capacidad de remoción del biofiltro. Las partículas pequeñas poseen una alta área superficial por volumen, lo que facilita incrementa el área de transferencia de los contaminantes hacia la biopelícula. Por otro lado, las partículas pequeñas causan una disminución en la permeabilidad del empaque, provocando una caída de presión considerable y requerimientos mayores de energía. (16)

El empaque no debe ser propenso a la compactación y debe ser relativamente homogéneo, porque los medios heterogéneos causan que el flujo de gas se canalice. En este caso, el aire pasa sólo por las secciones que ofrecen menor resistencia, provocando el secado de las zonas más permeables y disminuyendo los tiempos de retención. La compactación del lecho provoca, además, un aumento en la caída de presión. (16)

Las características que hacen que un empaque sea adecuado para un biofiltro son las siguientes (16):

- Debe promover condiciones ambientales óptimas para el crecimiento de los microorganismos.
- La distribución del tamaño de sus partículas y la estructura de sus poros debe permitir una amplia superficie de reacción y caídas de presión bajas.
- La compactación del material de empaque se debe reducir al máximo.

Microorganismos:

La capacidad del biofiltro para degradar ciertos compuestos depende también de la selección de los microorganismos. Es posible escoger poblaciones de diferentes fuentes; por ejemplo, a partir de muestras de lodos activados, de suelos y/o agua contaminados con los compuestos que se desean eliminar por acción microbiológica. Inclusive, se pueden considerar cepas específicas adaptadas a nivel laboratorio para la degradación de compuestos más recalcitrantes como el fenol, benceno o compuestos organoclorados. La elección de la población microbiana o el consorcio para un proceso de biofiltración estará sujeta a las características del o de los contaminante(s) a tratar.

En la literatura se pueden encontrar reportes con especies de *Streptomicetos*, *Bacillus cereus* y *Arthrobacter* para el tratamiento de diversos compuestos (30). En la degradación de tolueno se han utilizado especies de *Pseudomonas* (22). Esta familia de bacterias ha sido usada en biofiltros para la eliminación cometabólica de metil-terbutil-eter (MTBE) y pentano (12), específicamente la cepa pura de *Pseudomonas aeruginosa*. Park y Cowan (1997), estudiaron la degradación de MTBE, tolueno y benceno a nivel laboratorio con

Pseudomonas putida. También se han reportado el uso de levaduras filamentosas como *Exophiala jeanselmei* en la biofiltración de gases contaminados con estireno (3). Otras especies de bacterias y hongos han sido reportadas como degradadoras de hidrocarburos del petróleo como *Norcadia* sp., *Mycobacterium* sp., *Xanthobacter* sp., *Methylomonas methanica* sp. (13).

Se ha reportado comúnmente el manejo de consorcios microbianos más que el de cepas puras (8,9,11). Una característica que hace del biofiltro un sistema de tratamiento atractivo es que opera a condiciones ambientales, bajando los costos. El manejo de cepas puras requiere de condiciones de asepsia que tendrían repercusión en los costos operacionales del equipo. Por otro lado, el manejo de cultivos mixtos da al sistema mayor versatilidad para la degradación de mezclas de compuestos. El empleo de consorcios suele tener un efecto sinérgico en la capacidad de degradación de mezclas de compuestos, ya que diferentes miembros de la población heterogénea pueden ser capaces de degradar uno o varios contaminantes de interés simultáneamente y pueden resultar relaciones simbióticas que favorezcan la degradación de un mayor número de sustancias.

Los microorganismos utilizados en biofiltración generalmente poseen las siguientes características:

- son heterotróficos, es decir, usan los compuestos orgánicos del gas como fuente de carbono y energía (16).
- son mesofílicos, llevan a cabo la degradación en un rango de temperatura de 15 a 40°C (6).

Una vez que población microbiana ha sido inoculada a los biofiltros, se presenta un período de adaptación a las nuevas condiciones del sistema. Este período es altamente variable, desde 3 días hasta más de un mes (8,17). Entre los factores determinantes para la duración de esta fase se encuentran:

- la densidad de biomasa inoculada al sistema.

- las condiciones propicias (temperatura y pH propicios, humedad, ausencia de inhibidores, presencia de nutrientes y sustrato, etc.) para el crecimiento y actividad de la población microbiana.
- la capacidad de la población para degradar el/los compuesto(s) de interés.
- la adaptación de la población microbiana previa al/los contaminante(s) como sustrato y única fuente de carbono.

Un aspecto importante en el manejo de poblaciones microbianas es el riesgo para la salud, específicamente, la posible emisión de microorganismos al ambiente. Aunque los datos sobre la concentración de microbios en el efluente gaseoso proveniente de un biofiltro son muy limitados, en la literatura se reporta (9,16) que el número de microorganismos en la corriente de gas tratado en un biofiltro se encuentra en un rango de 1,000 a 10,000 por m³ de gas. Este valor corresponde al mismo orden de magnitud que el número de microorganismos encontrados en el aire dentro de un cuarto y es apenas más alta que la del aire limpio. Sin embargo, por seguridad, se recomienda usar guantes y cubrebocas para la manipulación del empaque de los biofiltros.

El crecimiento y la actividad metabólica de los microorganismos dependen principalmente de la presencia del sustrato y del oxígeno disueltos en la biopelícula, la ausencia de compuestos tóxicos que inhiban el crecimiento microbiano, la disponibilidad de nutrientes, humedad suficiente, rangos de temperatura y pH adecuados (8). Es importante considerar estos parámetros de crecimiento cuando se eligen las condiciones de operación de un biofiltro.

Acondicionamiento del gas:

Uno de los problemas frecuentes en la utilización de procesos biológicos es el riesgo de que la toxicidad de los compuestos contaminantes provoque la inhibición de la actividad microbiana. Para evitar la inhibición es recomendable utilizar una concentración de COVs no mayor de 5000 ppmv (16). Por otro lado, la degradación de altas concentraciones de contaminantes puede generar calor suficiente como para promover el secado y alterar la

eficiencia de remoción. En caso de tener un desecho gaseoso con una alta concentración de contaminantes, se puede diluir mezclándolo con una corriente adicional de aire.

Cuando los microorganismos son expuestos a una mayor temperatura que la óptima para su desarrollo, se observa un decaimiento en la actividad o incluso la muerte. Para evitar esto, es recomendable que el rango de temperaturas del gas alimentado al sistema se mantenga entre los 20 y 40°C, dado que los microorganismos utilizados en biofiltración generalmente son mesofílicos.

Otro factor importante que hay que tomar en cuenta para el acondicionamiento del gas, es la humedad relativa. Para mantener los altos porcentajes de humedad del empaque de un biofiltro, es imprescindible que el aire alimentado sea previamente humidificado hasta valores cercanos a la saturación. El nivel de saturación se puede alcanzar forzando al aire a pasar por una o varias cámaras de humidificación. De esta manera el efecto de secado por el paso del aire a través de empaque es minimizado. Es recomendable un grado de saturación de agua mayor al 95% en el gas de alimentación (6, 24).

Disponibilidad de nutrientes:

Para inocular un biofiltro, generalmente se utiliza un volumen determinado de medio de cultivo mínimo que incluye los nutrientes necesarios para el desarrollo de la población microbiana en el biorreactor. Conforme el tiempo transcurre, los nutrientes inoculados se van consumiendo. Si el material de empaque utilizado es orgánico (turba, composta, restos vegetales, cortezas, etc.) contiene sustancias que, probablemente, puedan satisfacer los requerimientos nutricionales de la población microbiana. Cuando el material de empaque es inorgánico (carbón activado, vermiculita, anillos rasching, etc.) es necesaria la adición periódica de nutrientes para mantener vivos a los microorganismos, especialmente si se desea mantener el desempeño del biofiltro por largos períodos de tiempo.

Contenido de agua en el material de empaque:

La humedad es un parámetro operacional determinante para la eficiencia del biofiltro (7). El contenido de agua óptimo difiere con los distintos materiales de empaque dependiendo de la higroscopicidad, de las áreas de superficie y de la porosidad.

Es deseable mantener niveles de actividad de agua (A_w) altos (cerca de 1) para favorecer el desarrollo de los microorganismos. En biofiltración se ha reportado una gran diversidad de porcentajes de humedad del empaque, por ejemplo para la degradación de hidrocarburos utilizando carbón activado y tierra de diatomeas, la humedad registrada oscila entre el 37 y 40% en peso (7). En un estudio de biofiltración de vapores de gasolina con diferentes empaques, Ortiz reporta 65% de humedad utilizando composta, 70% de humedad con una mezcla de carbón activado y vermiculita, 30% de humedad con corteza de pino y 40% de humedad con anillos rasching como material de empaque (25).

El porcentaje de humedad en el empaque está definido como:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{gramos de agua}}{\text{gramos de empaque humedo}} * 100 \quad (\text{Ec.4})$$

Si el lecho del filtro se seca, la actividad biológica se reduce y el material de empaque se compacta pudiendo presentarse la canalización del flujo de gas. Los cortos circuitos disminuyen el tiempo de retención reduciendo la eficiencia de remoción. Como la presencia de oxígeno en la biopelícula depende de los fenómenos de transferencia desde el gas hasta la biocapa, si existen zonas del empaque que no entren en contacto con el gas se desarrollan zonas anaerobias que causan malos olores, aumentan la caída de presión y reducen la eficiencia.

La adición de agua y/o nutrientes ha sido una medida efectiva para restablecer el sistema en caso de decaimiento (25). La limitación por nutrientes y el secado son dos fenómenos muy comunes en biofiltración. Si se restablece la humedad o se adicionan nutrientes de manera periódica, la vida del biofiltro podrá prolongarse sin necesidad de tener que cambiar el material de empaque o reinocular el sistema (6).

pH y temperatura

El pH tendrá que establecerse de acuerdo a los microorganismos inoculados en el biofiltro, por ejemplo para bacterias entre 6.5 y 8 es un nivel de pH apropiado, para el crecimiento de algunos hongos se requerirá de un pH más ácido (16). El diseño de los biofiltros no permite una regulación del pH adecuada, por lo que es muy importante tomar en cuenta si los microorganismos segregan productos o subproductos que pudieran alterar significativamente el pH del material de empaque.

La temperatura es un factor del que casi no se ha tenido seguimiento en biofiltración. Estos equipos están diseñados para operar al aire libre y a temperatura ambiente. Sin embargo, se puede dar una disminución en la actividad microbiana debida a una baja en la temperatura por periodos nocturnos o invernales (30,31).

1.3 Tratabilidad de los vapores de gasolina por biofiltración

La gasolina es una mezcla de más de 200 hidrocarburos que pueden agruparse en las siguientes familias químicas: parafinas (alcanos), isoparafinas (alcanos ramificados), olefinas (alquenos cíclicos), nafténicos (alcanos cíclicos), aromáticos y otros compuestos (MTBE). Según el uso que se le den a las gasolinas será la calidad de la misma, es decir la proporción de los componentes de la mezcla de hidrocarburos. Hay gasolinas para uso en automotores, aviones de pistón o en la industria (21).

La gasolina catalítica proviene del gasoleo primario de las plantas de destilación atmosférica (21). La proporción de cada una de las familias químicas de este tipo de gasolina se describe en la Tabla 1.2.

Un punto importante a considerar en el manejo de gasolinas durante la fase experimental son los riesgos en la salud. Se ha reportado que una exposición prolongada de vapores de gasolina puede producir signos y síntomas de intoxicación y depresión del sistema nervioso central. Si se aspira directamente, puede incluso producir neumonía. Ingerida puede ser letal. Muchos de los compuestos aromáticos presentes en la gasolina (como el benceno, el tolueno) son irritantes de las vías respiratorias y otros han sido considerados cancerígenos

(35). La manipulación de gasolina tendrá que llevarse a cabo en espacios ventilados o con extracción de aire, se recomienda utilizar mascarilla para solventes, guantes y lentes de protección.

Tabla 1.2 Compuestos de la gasolina MagnaSin. (21)

COMPUESTOS	% PESO
Parafinas	10.5
Isoparafinas	35.62
Olefinas	5.94
Naftenos	5.00
Aromáticos	29.92
Pesados	2.28
No identificados	1.09
MTBE	9.20
TAME	0.46
TOTAL	100.00

Aproximadamente un 70% de los compuestos presentes en gasolinas reformuladas son aromáticos, alcanos y MTBE (12). En la literatura se ha reportado la biofiltración de compuestos aromáticos y MTBE como compuestos puros o en mezclas (1,12,13,22,23,24,25).

La tratabilidad de cada uno de los compuestos presentes en la mezcla de hidrocarburos es variable, existen varios factores que influyen en ello. La solubilidad en agua de cada compuesto permitirá una mayor o menor biodisponibilidad. Si un compuesto posee cierta solubilidad, los microorganismos tienen acceso a él para su degradación en la biopelícula. La diferencia de biodegradabilidad entre cada componente de la mezcla de hidrocarburos determinará cuáles compuestos serán degradados preferencialmente y cuáles serán sustratos secundarios (cuya degradación dependerá del agotamiento de los preferenciales). Los compuestos aromáticos se remueven en general más fácilmente que los alifáticos ligeros o las cicloparafinas. Los compuestos alifáticos ligeros (C2-C5), que son menos solubles en agua y más volátiles, son difíciles de eliminar por completo (15).

1.4 Biofiltración de vapores de hidrocarburos

En los últimos años, se han utilizado sistemas de biofiltración para la eliminación de vapores de hidrocarburos (ej. gasolina, diesel, petróleo, etc.) con resultados favorables. La aplicación más importante ha sido para el tratamiento de las corrientes gaseosas provenientes de sistemas para la extracción de vapores de hidrocarburos del suelo (6), en los cuales los biofiltros generalmente se sitúan cerca del área de remediación y son alimentados con el aire que arrastra los hidrocarburos acumulados. En estos procesos la concentración de hidrocarburos totales que contiene el gas es muy variable porque depende de los cambios de temperatura ambiental y conforme el sitio se va "limpiando" de hidrocarburos, la carga al biofiltro va disminuyendo. Los biofiltros han sido aplicados también para el tratamiento posterior de los efluentes provenientes de filtros con carbono activado en la remediación de suelos (17,18,20).

En la tabla 1.3 se presenta un resumen sobre biofiltración de vapores de hidrocarburos, donde se incluyen las capacidades de remoción y las eficiencias de remoción.

Tabla 1.3 Resultados en la biofiltración de hidrocarburos obtenidos por diferentes autores

autor	empaquetado	compuesto	Vol. (m ³)	t.r. (min)	C.E. (gC/m ³ _{reactor} h)	E.R. (%)
Li (17)	composta	tolueno ciclohexano BTEX gasolina HTP (total)	0.004	2	72	99 5 91 95 5-90
Wright (31)	50% composta 50% perlita	BTEX HTP	3.6	2.3	11.25	97 50-70
Chang (4)	composta	HTP	4.7	2	7.2	43
Devinny (6)	CAG composta A composta B	combustible JP4 para Jets (HTP)	.0035	3.5	1.3 1.5 2	50-75 60 80
Graham (13)	CAG	COR	1.78	2 a 3	140	66

Los estudios realizados por Wright (1995), Chang (1995) y Graham (1996) se basaron en sistemas de venteo para la remediación de suelos contaminados. Uno de los problemas que reportan es la inestabilidad en la carga de hidrocarburos totales (HT) al biofiltro: se presentan grandes fluctuaciones debido a cambios de temperatura diurnos y nocturnos, lo

que resulta en golpes de carga alternados con cargas bajas de hidrocarburos alimentados al biofiltro. Varios autores coinciden en que las fluctuaciones de carga resultan en cambios bruscos de la eficiencia de remoción y capacidad de eliminación de los biofiltros que eliminan vapores de combustibles, lo que dificulta el análisis de la operación de los sistemas (6,13,31).

Aún con el problema de cargas variables, los biofiltros han operado de manera satisfactoria. Wright y sus colaboradores (1995) diseñaron un biofiltro de 3.6 m^3 , empacado con 50% de composta y 50% de perlita. El sistema operó durante 5 meses, con una concentración inicial de hidrocarburos totales entre 140 y 490 ppmv. El tiempo de residencia promedio fue de 2.3 minutos. Bajo estas condiciones de operación, la capacidad de eliminación del sistema, calculada a partir de la eliminación de BTEX, estuvo en promedio alrededor de los $11 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$. El sistema presentó un período de arranque de 22 días (31).

Chang y col. (1996) llevaron a cabo la biofiltración de vapores de gasolina a nivel piloto y a nivel industrial para el tratamiento de efluentes en un proyecto de extracción de gases de suelos. El trabajo a nivel laboratorio mostró que los compuestos con menor presión de vapores y mayor biodegradabilidad inherente fueron los mejor removidos. Este mismo patrón se repitió en el biofiltro a mayor escala. Para llevar a cabo los estudios a gran escala, utilizaron un biofiltro de 4.7 m^3 empacado con carbón activado que operó durante 18 meses (4). La concentración de hidrocarburos totales alimentados al inicio de los experimentos fue de 25,000 ppmv y después de un año de operación se redujo a menos de 200 ppmv. La eficiencia de remoción fue incrementándose gradualmente de 35% a 60%, como respuesta a una disminución de la concentración de vapores de hidrocarburos extraídos del suelo, que implicó una reducción paulatina de la carga de vapores de gasolina al biofiltro (4).

Graham y col. (1996) también trabajaron con biofiltros empacados con carbón activado. Estos biofiltros se evaluaron en dos aplicaciones para el control de emisión de hidrocarburos: 1) en un sitio de extracción de vapores del suelo de un tanque de almacenamiento subterráneo y 2) en un sistema de venteo de COVs en una refinería. El seguimiento de las concentraciones de entrada y salida del biofiltro se realizó a través del

análisis por cromatografía de gases en períodos de un día a una semana. En el biofiltro situado en la refinería (de 1.78 m³) las eficiencias de remoción de los COVs fueron del 95% a 99% de BTEX para concentraciones en la alimentación que fluctuaron entre 0 y 8000 ppmv, con un tiempo de residencia de 2 a 3 minutos del gas en el biorreactor. No se reportaron eficiencias de remoción a partir de hidrocarburos totales. El mismo biofiltro fue instalado en un sitio de extracción de vapores del suelo, obteniendo un 97% de eficiencia de eliminación en compuestos orgánicos reactivos (COR), sin incluir metano. A partir de la evolución de CO₂ producido se calcularon capacidades de eliminación de COR de 140 gC/m³_{reactor} h, ver la Tabla 1.3 (13).

Existen reportes sobre la utilización de la biofiltración para el tratamiento de vapores de hidrocarburos provenientes de combustibles líquidos o mezclas representativas de la gasolina (6,17). En estos experimentos los vapores se obtuvieron por burbujeo del aire en la mezcla líquida de hidrocarburos. Tal es el caso de las investigaciones realizadas por Devanny y col. (1996) y por Li y col. (1995).

Devanny y col. (1996) investigaron la biodegradación de vapores de combustible para jets en 3 biofiltros de 3.5 litros cada uno con diferentes tipo de empaque: carbón activado, composta de corteza (A) y composta de desperdicios de jardín (B), ver tabla 1.3. Los sistemas operaron durante 300 días, presentando en promedio eficiencias de remoción de HT de 50-75%, 60% y 80%, respectivamente, en tiempos de residencia del gas de 3 minutos. Los biofiltros empacados con composta fueron los que presentaron eficiencias de remoción más elevadas y el de carbón activado presentó mayor resistencia al choque de cargas (6).

Li y col. (1995) utilizaron biofiltros empacados con composta para el tratamiento de vapores de hidrocarburos provenientes de una mezcla representativa generada por burbujeo de aire en los hidrocarburos líquidos (tolueno, ciclohexano o una mezcla de hidrocarburos de tipo gasolina). El período de aclimatación reportado fue de 3 semanas. Para un tiempo de residencia de 2 minutos, la eficiencia de remoción del tolueno fue de 99%, del ciclohexano de 5% y de la mezcla tipo gasolina fue de 95%. Los diferentes compuestos en

la mezcla presentaron eficiencias de remoción diversas, entre 5 y 95%, dependiendo del compuesto. La capacidad de remoción reportada es únicamente con base en el tolueno, y fue de alrededor de $70 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$. No se reportaron capacidades de remoción para la mezcla tipo gasolina (17).

En los reportes citados se presentan biofiltros con varios tipos de empaque (compostas y carbón activado), distintos volúmenes de reactor (entre 3.5 litros y 4.7 m^3), tiempos de residencia del gas en el biofiltro entre 2 y 3.5 minutos y diversas concentraciones de hidrocarburos totales en la alimentación (de 0 a 50,000 ppmv). Las eficiencias de remoción reportadas varían según el compuesto al que se haga seguimiento en la mezcla. Haciendo un análisis con base en los hidrocarburos totales, las eficiencias de remoción van del 5 al 90%.

En la bibliografía sobre biofiltración de vapores de hidrocarburos, los biofiltros reportados estuvieron en operación entre 5 y 18 meses (4, 6, 17, 31). Dichos reportes se limitan a describir la actividad del biofiltro en el tiempo, con base en la capacidad de eliminación y/o eficiencia de remoción. Un período prolongado de operación permite también observar el desempeño del biorreactor ante eventualidades como suspensión en la alimentación, golpes de carga y fenómenos de secado o agotamiento de nutrientes. En el presente trabajo, se analizará el efecto de la adición de nutrientes y/o agua en la capacidad de eliminación y la eficiencia del biofiltro, como herramienta para mantener la actividad microbiana del mismo. Se incluirán también estudios sobre variación e intermitencia en la carga.

Para llevar a cabo estos experimentos, y con base en la investigación bibliográfica realizada, se implementará un sistema de generación de vapores de gasolina que permita tener concentraciones de hidrocarburos totales en la alimentación dentro de un rango controlado y con una calidad de vapores que no sea tan variable como las reportadas. De esta manera se podrá llevar a cabo los experimentos teniendo un punto de inicio y de retorno a condiciones de referencia.

Otra aportación del presente trabajo de investigación es el análisis del proceso de arranque del biofiltro. En los reportes estudiados sobre biofiltración de vapores de hidrocarburos, pocos autores (6, 17) se refieren al período de arranque, tal vez por que este período es muy corto comparado con la operación del equipo en continuo. Sin embargo, otros autores (5) mencionan que el periodo de arranque puede ser determinante para el posterior desempeño del biofiltro. Estudios sobre este tema se incluirán en el contenido de esta tesis.

La aplicabilidad futura de la tecnología de biofiltración para la eliminación de hidrocarburos de las corrientes gaseosas en gasolineras y/o sitios de remediación, depende en gran medida de los avances que se realicen primero a nivel laboratorio. El presente trabajo de investigación es un estudio sobre los diferentes estados de operación que puede presentar un biofiltro, para el tratamiento de vapores de gasolina, que esté funcionando de manera continua por un período prolongado. En el siguiente capítulo se describen el objetivo general y los objetivos parciales de la investigación experimental.

Capítulo 2: Objetivos

Objetivo General

El objetivo general de este proyecto de investigación es el estudio de los diferentes estados de operación de un biofiltro para el tratamiento de vapores de gasolina en un período de operación de seis meses.

Objetivos particulares

I. Arranque

- Caracterizar el período de arranque determinando el tiempo de adaptación y la fase de crecimiento microbiano.

II. Operación del biofiltro

- Fijar las condiciones de operación del biofiltro (cargas, humidificación del empaque, adición de nutrientes), que permitan la eliminación de vapores de gasolina de la corriente gaseosa, para un período de operación de seis meses.
- Implementar la adición de agua y nutrientes mediante recirculación para restablecer el nivel de humedad y la actividad del biofiltro durante la operación en continuo.

III. Caracterización del sistema

Degradación por nivel del biofiltro

- Distinguir si cada lecho del biofiltro posee actividad microbiológica similar o si existen lechos de mayor actividad.

Variación de carga

- Analizar la capacidad de respuesta del biofiltro ante variaciones en la carga y golpes de carga.

Intermitencia de carga

- Analizar la capacidad del biofiltro para retornar a su actividad después de suspender la alimentación de aire y vapor de hidrocarburos durante un tiempo determinado.

Degradación de vapores de gasolina en microcosmos

- Determinar si la capacidad de eliminación de hidrocarburos totales obtenida mediante la técnica de microcosmos es similar a la observada en el biofiltro en el momento de tomar las muestras.
- Comprobar si el consorcio microbiano que se desarrolló en el biofiltro tiene la capacidad de degradar los hidrocarburos en su totalidad.

Capítulo 3: Material y Métodos

3.1. Sistema de biofiltración

El sistema de biofiltración utilizado está construido con materiales que no son altamente reactivos con los vapores de hidrocarburos: acrílico, nylon, vidrio, tygon, teflón, cobre y acero inoxidable.

Por cuestiones descriptivas, el sistema se divide en tres partes constitutivas principales: los equipos para la humidificación del aire y de adición de hidrocarburos, el biofiltro en sí y la instrumentación y captura de datos. La figura 3.1 representa un diagrama general del sistema.

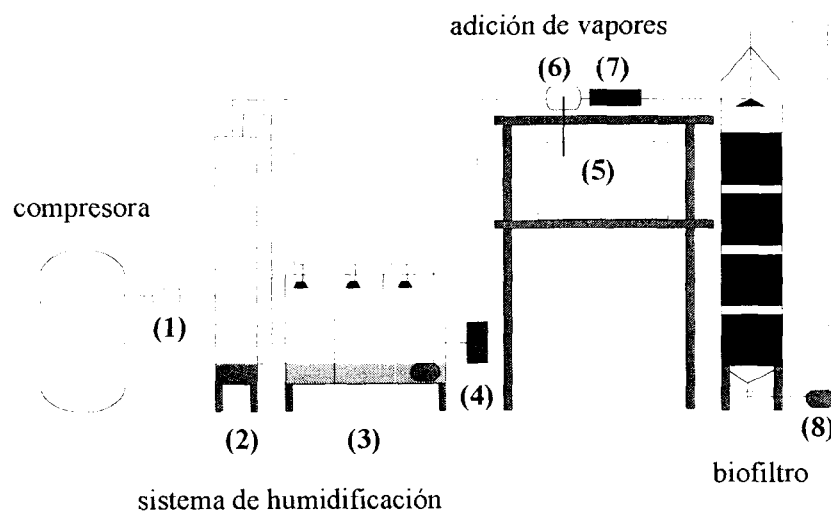


Figura 3.1. Diagrama del sistema de biofiltración en planta piloto. (1) controlador de flujo másico, (2) torre de humidificación, (3) caja de saturación, (4) ciclón, (5) evaporador de gasolina, (6) cámara de inyección de vapores de hidrocarburos, (7) mezclador estático, (8) sistema de recirculación de medio mineral o agua.

Humidificación

El aire de alimentación, tomado del ambiente por una compresora, está regulado por un controlador de flujo másico (figura 3.1, (1)) y pasa al sistema de prehumidificación por el fondo de la primera torre (figura 3.1, (2)), constituida por un cilindro de PVC de 16 cm de diámetro por 1.20 m de altura. Allí entra en contacto a contracorriente con el flujo de agua proveniente de un sistema de aspersión. En la segunda cámara o caja de saturación (figura

3.1, (3)), estructura rectangular de acrílico de 30 x50 x90 cm con tres aspersores, el aire viaja en flujo cruzado hasta alcanzar el punto de saturación.

El aire saturado que sale de la cámara de saturación ingresa a un ciclón (figura 3.1, (4)) para eliminar el exceso de agua y llega a la cámara de inyección (figura 3.1, (6)) en donde se le adicionan los vapores de gasolina. De la cámara de inyección la mezcla de vapores de gasolina y aire saturado pasa a través de un mezclador estático (figura 3.1, (7)) y entra al biofiltro por el domo.

Generación y adición de vapores de gasolina

Dado que la gasolina es una mezcla de más de 200 hidrocarburos con características distintas (21), mantener una concentración constante de los vapores no es una tarea fácil. Además existe otro gran inconveniente, la proporción entre diferentes compuestos que conforman la mezcla de hidrocarburos, es decir la "calidad de los vapores", en la fase gaseosa de alimentación al biofiltro podría ser muy inestable, si el sistema es cerrado en cuanto a alimentación de gasolina líquida. Para tener cierto control sobre estas variables, se diseñó un sistema de evaporación por burbujeo de aire con un sistema de enfriamiento integrado y con recambio de gasolina, para evitar la acumulación de los compuestos más pesados y el agotamiento de los más ligeros.

El evaporador consiste en un recipiente de vidrio enchaquetado con una capacidad de 500 mL, donde se burbujea aire a través de un dispersor de vidrio poroso sumergido en 250 mL de gasolina (ver figura 3.2). El nivel de gasolina y la calidad se mantienen constantes adicionando gasolina fresca y succionando el exceso, con dos bombas peristálticas.

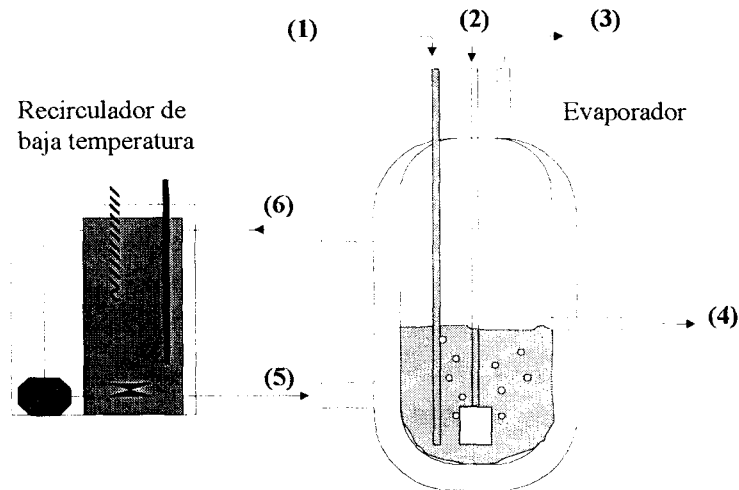


Figura 3.2. Evaporador de gasolina. (1) Entrada de gasolina, (2) entrada de aire, (3) salida de vapores de hidrocarburos, (4) salida de gasolina, (5) entrada de agua de enfriamiento, (6) salida de agua de enfriamiento.

A través de la chaqueta del evaporador, se recircula agua de enfriamiento a temperatura controlada, entre 12 y 14°C, proveniente de un recirculador de baja temperatura (Cole Palmer) con un depósito de 3 litros. El recirculador requiere de la adición manual periódica de agua corriente.

Los vapores de gasolina generados salen del evaporador arrastrados por el aire de burbujeo hasta llegar a la cámara de adición de hidrocarburos, donde entran en contacto con el aire húmedo de alimentación al biofiltro. El mezclado se lleva a cabo durante el paso de los gases por el mezclador estático antes de ingresar al biorreactor.

Biofiltro

El biofiltro consta de un tubo de acrílico de 14.5 cm de diámetro interno y 1.30 m de altura, dividido en cuatro módulos de 25 cm cada uno y separado por cuatro mallas de acero inoxidable dejando un espacio libre de 5 cm entre cada lecho para el monitoreo de la fase gaseosa. Cada nivel está empacado con la misma cantidad de material de empaque, que contiene el consorcio encargado de la degradación de vapores de gasolina (ver figura 3.1).

A una altura de 15 cm en cada módulo se encuentra un puerto de muestreo de empaque, cuyo diámetro es el mínimo necesario para introducir una espátula y retirar una pequeña parte del material. El puerto está sellado con un tapón de rosca de nylon.

La mezcla de aire saturado y vapor de gasolina entra al biofiltro por la parte superior de la columna pasando a través de los cuatro módulos hasta llegar a la base. Al salir al ambiente, una fracción de los vapores de gasolina del aire ha sido degradada. El tiempo de residencia del gas dentro de la columna depende del flujo de alimentación de aire.

Instrumentación

Entre la compresora y la torre de humidificación, un regulador de flujo másico (OMEGA FMA875) controla el aire alimentado al sistema. Cuatro termopares tipo T dentro del biofiltro registran (ver figura 3.3) la temperatura del aire de entrada (T_e) y en tres puntos a lo largo del biofiltro: T_{12} , a 12 cm de la entrada; T_{72} , a 72 cm de la entrada y T_s , a la salida del biofiltro. Un sistema piezoeléctrico (Cole Palmer Modelo 7352-16) determina la caída de presión a lo largo del biofiltro. El sistema consta de un equipo de computación para capturar los datos (RTI-820 Analog Devices and Personal Computer) medidos a intervalos de tiempo programables a partir de 1 minuto (ver figura 3.3). Las variables y parámetros mencionados anteriormente son almacenados por un sistema de adquisición de datos descrito previamente por Morales y col. (22).

Material de Empaque

El material de empaque utilizado en el biofiltro es vermiculita. La vermiculita es el nombre mineralógico dado a un silicato de magnesio, aluminio y hierro de estructura laminar, utilizado desde hace 70 años en la construcción, horticultura, agricultura y en el mercado industrial (29). El análisis químico típico de la vermiculita se describe en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Análisis químico típico de la vermiculita (29).

Compuesto	Porcentaje en Peso
SiO ₂	38-46
Al ₂ O ₃	10-16
MgO	16-35
CaO	1-5
K ₂ O	1-6
Fe ₂ O ₃	6-13
TiO ₂	1-3
H ₂ O	8-16
Otros	0.2-1.2

La fórmula química de la vermiculita es $(Mg, Ca, K, Fe^{11})_3(Si, Al, Fe^{11})_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$. La vermiculita es un gránulo de color café claro a oscuro, no combustible, con una densidad de 0.3 g/m³. Este material presenta una pérdida de humedad del 4 al 10% a 110°C

(29), es decir, es un material que retiene mucha agua, característica importante en biofiltración.

Las características de la vermiculita la convierten en un material utilizado como material de empaque adsorbente. Ha sido usada previamente como soporte en biofiltros para el tratamiento de COVs con resultados favorables, entre los que destaca una gran resistencia al secado y a la compactación (25). Una de sus grandes desventajas es que tiene fragilidad durante el mezclado (25), debido a esto, una vez empacado el lecho no se realizarán mezclados del material de empaque.

Inóculo

El consorcio microbiano utilizado durante los experimentos proviene de muestras de suelo de una refinería en Cactus, Chiapas. Estos organismos están adaptados a la degradación de hidrocarburos del petróleo, específicamente de gasolina. El consorcio inoculado es de bacterias, principalmente. No se llevó a cabo caracterización de microorganismos durante este proyecto de investigación, sin embargo se ha reportado la presencia de bacterias *Pseudomonas sp.*, que poseen la capacidad para degradar hidrocarburos derivados del petróleo, en muestras del mismo suelo (12).

Medios de Cultivo

El medio de cultivo usado en los trabajos de propagación y en experimentos de microcosmos a nivel laboratorio, así como durante el arranque del biofiltro en planta piloto, se describe a continuación en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Medio de mineral 1. Utilizado para la adaptación del consorcio y preparación del inóculo.

Compuesto	g/L
K ₂ HPO ₄	0.08
KH ₂ PO ₄	0.20
CaSO ₄ H ₂ O	0.05
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.50
FeSO ₄ 7H ₂ O	0.01
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.00

El medio de cultivo utilizado para la recirculación de nutrientes durante la operación del biofiltro se describe en la tabla 3.2. Este medio concentrado posee trece veces la cantidad de nitrógeno y azufre que el medio anterior y once veces la cantidad de fósforo que el medio mineral 1 (ver tabla 3.3).

Tabla 3.2. Medio de cultivo mínimo concentrado (21).

Compuesto	g/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7.5
NH_4Cl	4.1
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.2
K_2HPO_4	2.4
NaH_2PO_4	1.7

Tabla 3.3. Comparación entre los medios de cultivo utilizados.

Elemento	Medio mineral 1 (g/L)	Medio mineral 2 (g/L)	Relación Mm 2/ Mm 1
nitrógeno	0.2	2.6	13
fósforo	0.06	0.874	11.3
azufre	0.357	2.225	14.6
potasio	0.096	1.08	6.2

3.2. Descripción de las técnicas analíticas

Determinación de la concentración de hidrocarburos totales en la fase gaseosa

Durante este trabajo de investigación se seguirá la evolución en la degradación de vapores de gasolina en el biofiltro, tomando en cuenta a la gasolina como hidrocarburos totales (HT) y sin especificar el seguimiento de ningún compuesto en particular. Sin embargo, al evaluar los resultados, es importante tener en cuenta que se trata de una compleja mezcla de compuestos cuyas características fisicoquímicas los hace tener un grado de biodisponibilidad diferente, y con estructuras químicas diversas que resulta en distintos niveles de biodegradabilidad.

Existen tres puertos en la parte superior de cada módulo que permiten la succión de muestras de gas en continuo para determinar la concentración de HT y CO₂ en la fase gaseosa, según se describe en la figura 3.3.

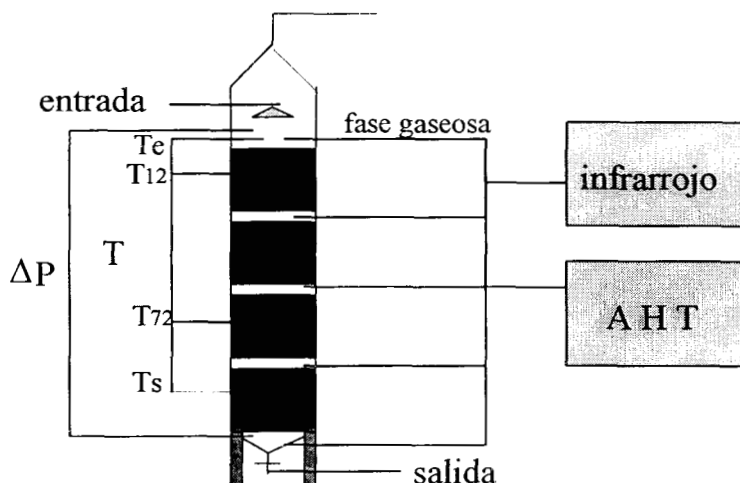


Figura 3.3. Diagrama de la instrumentación en línea del biofiltro.

El análisis cuantitativo de los hidrocarburos totales como equivalentes de metano se lleva a cabo con un analizador de hidrocarburos totales con ionización de flama (Total Hydrocarbon Analyser, Gow Mac). El analizador de hidrocarburos se ajusta a 2000 ppm con metano y a cero con nitrógeno una vez al día. Las condiciones de operación son: presión de aire de la flama 17 psi, presión del combustible (H₂) 10 psi, presión de la muestra o gas de calibración 2 psi.

El diseño de las líneas de muestreo permite que sólo sea determinada la concentración de HT en un sitio a la vez, el cambio de niveles o puertos se hace manualmente. Las muestras se toman siempre a contraflujo desde la salida hacia la entrada, en este caso abajo hacia arriba. De este modo, las alteraciones en el sistema debidas a la succión de la muestra suceden después de registrar el valor real en cada punto.

Determinación de CO₂ en la fase gaseosa

El CO₂ producido durante la degradación de los vapores de gasolina se determina con un analizador infrarrojo (Miran-A, Foxboro USA) conectado en continuo a la salida del biofiltro y con conexiones manuales a cada nivel. Las condiciones de operación del equipo

son: longitud de onda de 4.3 nm y longitud de celda de 0.75 m. El ajuste a cero se hace con N₂ y se llega hasta 350 ppm con aire.

En los experimentos de microcosmos, la determinación de CO₂ se lleva a cabo tomando una muestra (200 µL) de la fase gaseosa del frasco e inyectándola a un cromatógrafo para gases Gow Mac, USA, equipado con una columna concéntrica (CTR-1, Alltech, USA).

Determinación de pH

Para conocer el pH en la fase acuosa estacionaria del biofiltro, se toma una muestra del líquido de recirculación (medio mineral o agua, según el caso), se agita por 10 minutos y se pone en contacto con el sensor del potenciómetro previamente calibrado.

Determinación de humedad

Para determinar la humedad de la vermiculita, se toma una muestra de peso conocido y se seca en una termobalanza, hasta que el peso sea constante. La cantidad de agua presente en la muestra se conoce por diferencia de pesos.

3.3. Metodología de Experimentación

Los experimentos para el estudio de la eliminación de vapores de gasolina se llevaron a cabo en tres grandes grupos, cuyos resultados se presentan en el siguiente capítulo. Estos experimentos incluyen la inoculación y el arranque del biofiltro, la operación del mismo y la caracterización del proceso durante seis meses de operación en continuo.

I. Arranque

El consorcio microbiano utilizado en el biofiltro proviene de muestras de suelo contaminado con hidrocarburos. Este consorcio bacteriano, con presencia de *Pseudomonas* sp. (12), fue adaptado a vapores de gasolina como única fuente de carbono y energía, para su posterior utilización en biofiltración de vapores de gasolina. La metodología que se siguió para la adaptación de estos microorganismos a partir de las muestras de suelo ha sido descrita previamente por Garnier y col. (12).

A partir de 125 mL de inóculo inicial, se realiza una fase de propagación en lote alimentado hasta obtener 7 litros de inóculo del biofiltro con una densidad óptica de 0.30 nm. La fase de propagación se lleva a cabo en un recipiente de 15 litros, con un volumen inicial de 1 litro de medio mineral, los 125 mL de inóculo y 500 μ L de gasolina como única fuente de carbono y energía. La temperatura es controlada a 30°C y se mantiene el medio en agitación constante.

Al tercer día de incubación se adicionan 500 μ L de gasolina como fuente de carbono y, al sexto día de incubación, se adicionan 0.5 litros de medio de cultivo y otros 500 μ L de gasolina. En el noveno día se agregan 5.5 litros de medio de cultivo y 3 mL de gasolina, para alcanzar los 7 litros de inóculo necesario para el biofiltro. El inóculo se deja en incubación y agitación adicionando 1 mL de gasolina cada tercer día, hasta alcanzar una densidad óptica de 0.3 nm. Una vez alcanzada esta densidad óptica, el inóculo se considera listo para iniciar la inoculación del biofiltro.

El biofiltro se empaqueta primero con vermiculita y después se le adiciona por recirculación los 7 litros de inóculo. Cuando el biofiltro ha sido inoculado, se permite la alimentación de aire e hidrocarburos al sistema, iniciando la fase de arranque.

La concentración de HT a la entrada del biofiltro para la fase de arranque es de alrededor de 1000 ppm de metano ($0.38 \text{ gC/m}^3_{\text{aire alimentado}}$). Durante el funcionamiento del biofiltro se toman las siguientes mediciones:

- flujo de alimentación de aire.
- concentración de HT en la fase gas a la entrada y salida del biofiltro.
- concentración de CO₂ en la fase gas a la salida del biofiltro.
- caída de presión del sistema.
- temperaturas a la entrada, salida y en dos lechos del biofiltro.

A partir de las concentraciones de HT en la entrada y salida del biofiltro se calcula la capacidad de eliminación y la eficiencia de remoción (ver Revisión Bibliográfica, Ec. (1) y Ec. (2)). La concentración de CO₂ a la salida del biofiltro permite calcular la producción de

CO₂. Con base en estos parámetros se determina el período de adaptación y de crecimiento microbiano durante el arranque del biofiltro.

El seguimiento continuo de la caída de presión y de la temperatura son mediciones indirectas para determinar si existe taponamiento en los lechos o generación de calor metabólico debido a la degradación de hidrocarburos.

II. Operación del biofiltro

La fase de arranque se considera concluida una vez que es alcanzada una capacidad de remoción y una eficiencia constantes, siempre que no ocurran eventualidades que alteren las condiciones de operación; por ejemplo: cambios bruscos de temperatura o de carga, pérdida de homogeneidad del material de empaque, cambios significativos en la humedad, interrupción en la alimentación de aire y/o hidrocarburos, etc. En caso de algún incidente, se analiza la capacidad de recuperación del sistema.

Durante el funcionamiento del biofiltro se siguen tomando las mediciones descritas durante el arranque. A partir de estas mediciones se determina la capacidad de eliminación, la eficiencia de remoción del biofiltro y la producción de CO₂ durante los diferentes estados de operación que se presenten durante la operación en continuo.

Recirculación de nutrientes y/o agua y evolución de la CE y ER del biofiltro

Mientras el biofiltro opera en continuo, se realizan pruebas de adición de nutrientes y/o agua mediante recirculación y se cuantifica el cambio en la capacidad de eliminación y eficiencia de remoción. De esta manera se lleva a cabo un seguimiento de la actividad del biofiltro durante los experimentos.

Producción de CO₂

Mediante el seguimiento de la concentración de CO₂ a la salida del biofiltro se calcula la producción de CO₂. El dióxido de carbono producido se compara con la cantidad de carbono eliminada para realizar los balances de materia del sistema. A partir de ellos se determina si la conversión de carbono es completa o existe acumulación de carbono en el biofiltro.

Eficiencia de remoción

Se realiza un seguimiento de la eficiencia de remoción del biofiltro durante los seis meses de operación en continuo para determinar el porcentaje de carbono que no ha sido eliminado de la corriente gaseosa.

III. Caracterización del Biofiltro

Degradación por niveles del biofiltro

Durante la operación del biofiltro en continuo, se realizan monitoreos de la concentración de HT a la entrada y salida de cada nivel para determinar la capacidad de eliminación en cada uno de los lechos. De esta manera se puede determinar si existen lechos con mayor actividad microbiana que otros.

Variación de cargas

El biofiltro se somete a cambios de carga para observar el efecto en la capacidad de eliminación. Este experimento da información sobre qué tipo de régimen presenta el biofiltro: limitación por difusión o limitación por reacción. Y permite, si existe limitación por reacción, obtener la capacidad máxima de eliminación del sistema a las condiciones de operación en las que se encuentra.

Partiendo del estado estable de operación con una concentración de HT de 1000 ppm_{CH₄}, se prueba una carga más alta, conservando el tiempo de residencia. Se hace un seguimiento de la evolución de la CE y de la concentración de CO₂. Una vez alcanzado el estado estable, se retorna a las condiciones iniciales de operación y se repite la prueba para otra carga.

Los cambios de carga se realizan variando la concentración de HT alimentados al sistema, conservando el mismo tiempo de residencia del gas en el biofiltro, es decir manteniendo el flujo de aire de alimentación constante en 8 L/min. Las concentraciones de HT a probar son: 2000, 3000, 5000 ppm_{CH₄}, equivalentes a cargas de 22, 33 y 55 gC/m³_{reactor} h para un tiempo de residencia de 2.1 minutos. La concentración de HT inicial es de 1000 ppm

equivalente a una carga de $11 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, condiciones de alimentación del biofiltro desde el arranque.

Los cambios de concentración de hidrocarburos se realizan a nivel evaporador, incrementando el flujo de aire de burbujeo y el flujo de gasolina de alimentación en la misma proporción. De esta manera se espera que los vapores de gasolina generados para cada caso posean una calidad similar.

El diagrama de flujo de los estos experimentos se describe a continuación:

- determinación de la CE para establecer el punto base o inicial del experimento
- cambio a una mayor carga, incremento en flujo de burbujeo
- fase de estabilización, seguimiento de todas las variables en continuo
- determinación de CE y CO_2 producido por niveles en la nueva carga
- cambio a la carga inicial y retorno a la CE base.

Al mismo tiempo, se continúa con los monitoreos de todas las demás variables en continuo: flujo de alimentación de aire, temperaturas de los lechos y caída de presión.

Intermitencia de cargas

Durante el experimento de intermitencia de cargas, se suspende por completo la alimentación de HT al biofiltro. El sistema queda entonces sin fuente de carbono. Si existe acumulación de carbono, proveniente de HT disueltos, intermediarios de reacción y/o biopolímeros, se podrá observar una producción de CO_2 resultante de la degradación del carbono acumulado. Una vez que el carbono se haya consumido, la producción de CO_2 será mínima y resultante del metabolismo endógeno del consorcio desarrollado en el biofiltro.

Se deja el sistema apagado durante varios días, sin alimentación de hidrocarburos pero con alimentación de aire humidificado. Se monitorea la concentración de CO_2 a la salida del biofiltro hasta que la lectura se estabilice en un mínimo. Finalmente, se retorna a las condiciones iniciales alimentando vapores de gasolina. Se registra la recuperación del sistema hasta alcanzar las condiciones estables de operación.

Degradación de gasolina en microcosmos

A nivel microcosmos se pueden representar los procesos de degradación que ocurren en el biofiltro y estudiar la cinética de degradación, con la ventaja de tener un mayor control de las condiciones experimentales. El estudio en microcosmos permite distinguir si existe limitación por nutrientes, falta de humedad, degradación parcial o total de la mezcla y, en algunos casos, se puede reproducir la CE del consorcio que se desarrolla en el biofiltro (1).

Para llevar a cabo las cinéticas de degradación en microcosmos primero se toman muestras de cada nivel del biofiltro y se homogeneizan mezclándolas. En matraces con válvulas mininert de teflón, se coloca una cantidad conocida (1.5 gramos) de vermiculita del biofiltro. Algunos frascos se dejan con muestras de vermiculita sola, otros con adición de agua (7mL), para verificar si existe limitación por falta de humedad en el biofiltro, y con medio mineral (7mL), para probar si faltan nutrientes. Se adiciona una concentración conocida de gasolina (5 μ L).

Todos los frascos se dejan en incubación a 30°C y agitación suave. Se toman muestras de la fase gaseosa con una jeringa para gases, para determinar la concentración de HT y CO₂ por cromatografía, desde la adición de gasolina hasta que la eliminación de los hidrocarburos totales sea completa o llegue a un mínimo (1).

Las mediciones de concentración de HT y CO₂ por cromatografía se realizan de la siguiente manera:

- Para la determinación de HT se toma, con una jeringa para gases, una muestra (100 μ L) de la fase gaseosa del frasco y se inyecta en un cromatógrafo para gases Hewlett Packard Mod HP5890 FID equipado con una columna tipo HP-1 Megabore de 5 m.
- Para la determinación de CO₂ se toma, con una jeringa para gases, una muestra de (200 μ L) de la fase gaseosa del frasco y se inyecta en un cromatógrafo para gases Gow Mac TCD-GC equipado con una columna concéntrica (CTR-1, Alltech, USA).

A partir de las áreas obtenidas por cromatografía se calcula la masa de gasolina en la fase gaseosa (mg) utilizando una curva de calibración reportada previamente (1), cuya ecuación se describe a continuación:

$$\text{AREA (200mL inyectados)} = -173.3 + 8801.4 (\text{mg de gasolina}) \quad (\text{Ec.5})$$

La concentración de gasolina consumida se obtiene por diferencia de la masa de gasolina alimentada y la masa de gasolina determinada en el punto de muestreo, refiriendo estos datos al volumen de empaque húmedo del microcosmos (146mL).

Con los datos del seguimiento de la concentración de gasolina consumida a través del tiempo y de la producción de CO₂ se realizan gráficas de las cinéticas de degradación. Para analizar los datos cinéticos para el consumo de gasolina, se utiliza el modelo integrado de Gompertz (10). En este modelo logístico la concentración de gasolina consumida (Gc) es una función del tiempo, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$G_c = m_1 \exp(-m_2 \exp(-m_3 \cdot t)) \quad (\text{Ec. 6})$$

donde:

$$\begin{array}{ll} G_c [=] \text{g/m}^3 \text{ h} & m_1 [=] \text{g/m}^3 \text{ h} \\ t [=] \text{h} & m_2 [=] \text{adimensional} \\ & m_3 [=] \text{h}^{-1} \end{array}$$

Gc es el consumo de HT de gasolina, es decir, la concentración de HT inicial (Go) menos la concentración de HT de gasolina final (G), m₁ es el consumo máximo de gasolina (a t → ∞), m₂ es un parámetro relacionado con las condiciones iniciales (cuando t=0, entonces G=Go= m₁ exp (-m₂)) y m₃ es la tasa de consumo de gasolina.

Los valores de m₁, m₂ y m₃ se estiman a partir de los datos experimentales utilizando un método de regresión no lineal. La velocidad máxima de consumo de gasolina puede ser calculada a partir de las constantes mediante la siguiente ecuación (1,10):

$$V_{\max} = 0.368 * m_1 * m_3 \quad (\text{Ec. 7})$$

Esta velocidad puede ser referida al volumen y masa del empaque húmedo del biofiltro, a partir del volumen y masa del empaque húmedo en microcosmos, para obtener la capacidad de eliminación, de la siguiente manera:

$$CE' = V_{\max} \left(\frac{VEM}{MEM} \right) * \left(\frac{MEB}{VEB} \right) \quad (\text{Ec. 8})$$

en donde:

CE'= capacidad de eliminación ($\text{g}_{\text{gasolina}} / \text{m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$)

VEM= volumen del empaque húmedo en microcosmos (L)

MEM= masa del empaque húmedo en microcosmos (g)

MEB= masa del empaque húmedo del biofiltro (g)

VEB= volumen del empaque húmedo del biofiltro (L)

El volumen del empaque húmedo en microcosmos es de 0.146 L, la masa del empaque húmedo en microcosmos para las muestras con adiciones de agua o nutrientes es de 2g y para la muestra sin adiciones de 1.5g. La masa del empaque húmedo del biofiltro es de 5000g en un volumen de 16.5 L.

Para comparar la CE obtenida en microcosmos con la CE del biofiltro, es necesario que sea con base en gramos de carbono, en lugar de gramos de gasolina. Los cálculos se realizan con referencia al metano, tomando en cuenta 0.75 gC/g gasolina.

$$CE = 0.75 CE' \quad (\text{Ec. 9})$$

Capítulo 4: Resultados y Discusión

El biofiltro estuvo en operación por seis meses (183 días). Durante este período funcionó sin interrupciones, a excepción del experimento de intermitencia de carga, los resultados obtenidos se describen con detalle en el presente capítulo.

La primera parte describe los procesos de inoculación y arranque del equipo. Incluye una descripción del estado del biofiltro al iniciar los experimentos y un análisis detallado del proceso de arranque.

En la segunda parte, se describe el desempeño del biofiltro durante los 183 días de operación, haciendo un seguimiento y análisis de: la capacidad de eliminación (CE) en $\text{gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, la eficiencia de remoción (ER) en porcentaje de hidrocarburos removidos, la producción de CO_2 , la temperatura a diferentes niveles y la caída de presión del sistema.

La tercera parte incluye las pruebas a las que fue sometido el sistema para determinar algunas de las características de la operación del biofiltro, como son: la degradación por niveles, la capacidad de respuesta del biofiltro ante variaciones de carga, ante golpes de carga y ante interrupción del suministro de hidrocarburos.

La última parte del capítulo describe los resultados obtenidos durante los experimentos en microcosmos, durante los cuales se hizo un seguimiento del consumo de vapores de gasolina y de la producción de CO_2 con muestras del material de empaque del biofiltro sin adición alguna, con adición de agua y con medio mineral, para ser comparadas con el desempeño del biofiltro.

I. Inoculación y Arranque

El consorcio microbiano se propagó a nivel laboratorio según las técnicas descritas *Material y Métodos*. Una vez que el biofiltro fue empacado con vermiculita seca, se adicionó el inóculo, por medio de recirculación durante seis horas, hasta alcanzar 84% de humedad. Dadas las características del sistema de recirculación y del material de empaque,

se presentó encharcamiento de ciertas zonas, por lo que se dejó escurrir el exceso de medio durante toda la noche. Al día siguiente el empaque contenía 80% de humedad, la máxima retención de agua que permite el material.

Para el día de arranque del biofiltro, el sistema estaba funcionando a punto y se habían realizado las revisiones pertinentes para reducir el riesgo de accidentes o posibles fugas. Las características del biofiltro el día del arranque se describen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características del biofiltro al iniciar el período de arranque.

Volumen de reactor empacado	16.5 L
Material de empaque	vermiculita
Flujo de aire alimentado	8 L/min.
Tiempo de residencia	2.1 min.
Concentración de HT en alimentación	1000 ppm _{CH₄} ó 0.43 gC/m ³ reactor
Carga	11 gC/m ³ reactor h
Caída de presión	0.3 cm de H ₂ O
Temperaturas	30±3°C

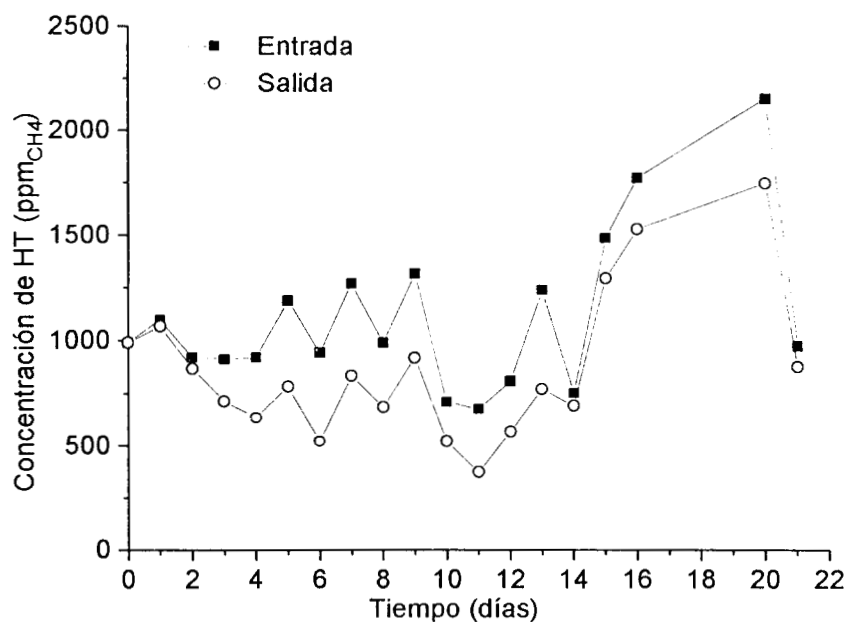
Las concentraciones de HT y de CO₂ en la entrada del biofiltro se determinaron una sola vez al día. Los datos generados fueron registrados por el sistema de adquisición computarizado, según la descripción realizada en el capítulo anterior.

La concentración de HT a la entrada del biofiltro fue muy variable durante el período de arranque y hasta el último día de operación del biofiltro. En consecuencia, la concentración de HT a la salida y la eficiencia de remoción también presentaron fluctuaciones (ver gráfica 4.1).

Los factores que influyeron en los cambios de concentración de hidrocarburos en la alimentación fueron los siguientes:

- temperatura ambiental, que hacía difícil el control de temperatura en la chaqueta de enfriamiento del evaporador y aceleraba el proceso de agotamiento (disminución en la concentración de los compuestos más volátiles) de la gasolina almacenada.

- temperatura del agua de enfriamiento de la chaqueta del evaporador, cuyos cambios tienen un efecto directamente proporcional a la concentración de volátiles en la fase gaseosa.
- flujo de aire de burbujeo, cualquier alteración en el flujo provocaba cambios significativos en la concentración de vapores.
- flujo de aire de alimentación al biofiltro, cualquier fuga antes del punto de adición de solventes ocasionaba cambios considerables en la concentración de HT.
- grado de agotamiento de la gasolina comprada, cuanto más agotada menos carga de volátiles.
- nivel de gasolina en el depósito de alimentación, la gasolina del fondo tiene una mayor carga de compuestos pesados.



Gráfica 4.1 Evolución de la concentración de hidrocarburos totales a la entrada y salida del biofiltro durante el arranque del biofiltro.

El diseño del sistema de evaporación permitió tener un control adecuado de la concentración de HT entre 800 y 1200 ppm_{CH4}, tomando en cuenta los factores descritos. Cuando las lecturas se encontraban dentro de este rango, se consideraron en estado estable.

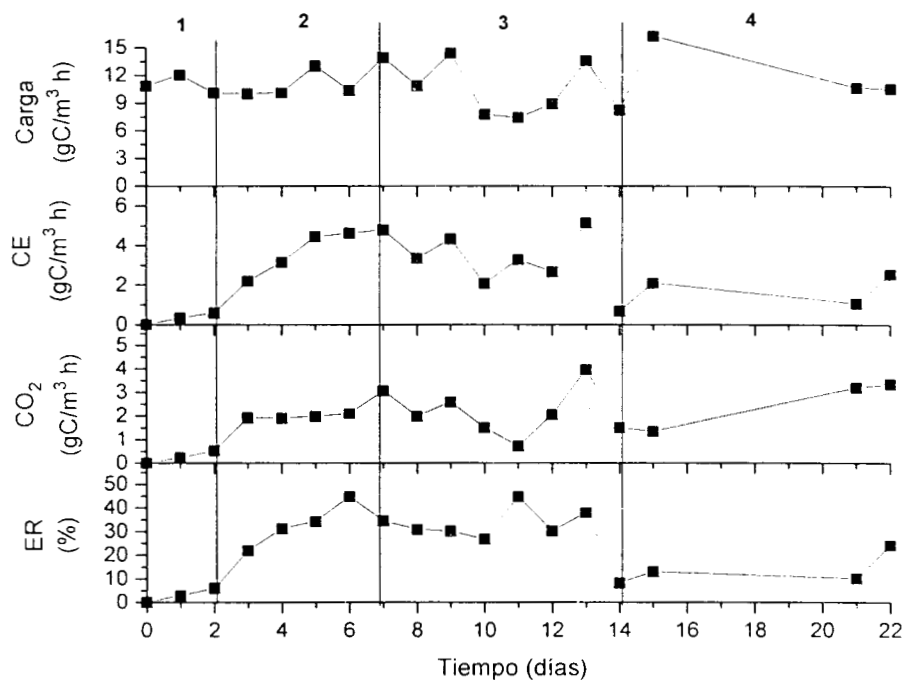
Sin embargo, a lo largo del proceso destacaron concentraciones mucho más elevadas o bajas producidas por incidentes experimentales: suspensión de la energía eléctrica, falla de algún equipo, fugas, taponamiento de alguna línea, etc.

Muy pocas publicaciones reportan detalles sobre el período de arranque de los biofiltros con gasolina. Probablemente, esto se deba a que se considera relativamente poco importante comparado con la vida del biofiltro o, quizás, porque se piensa que el arranque no afecta el desempeño futuro del biofiltro. Sin embargo, existe poca información sobre la formación de la biopelícula y, por lo tanto, sobre la optimización de las densidades de biomasa en los biofiltros. Es necesaria futura investigación sobre estos temas (5).

El período de arranque corresponde al período entre el día en que se inoculó el biofiltro hasta que se obtuvieron CE y ER estables y tuvo una duración de 22 días, valor cercano al obtenido en la literatura. Estudios anteriores sobre la biofiltración de vapores de diversos combustibles reportaron 22 días (31), 21 días (17) y 30 días de fase de arranque (6). Para el tratamiento de gases contaminados con compuestos puros los períodos de arranque reportados son menores, entre 3 días (5) y 10 días (23).

La evolución de la CE, la concentración de CO₂ producido, la carga alimentada al sistema y la eficiencia de remoción se muestran en la gráfica 4.2. En el período de arranque del biofiltro en la planta piloto, se pudieron observar claramente cuatro fases:

1. La primera fase, comprendida desde el día del arranque hasta el segundo día de operación, se caracterizó por un lento aumento en la capacidad de eliminación y una actividad microbiana baja; consistió en la adaptación del consorcio a las condiciones del biofiltro a la línea.



Gráfica 4.2. Diferentes fases en el arranque del biofiltro.

2. En la segunda fase, entre los días 2 y 7, se pudo observar un fuerte incremento de la capacidad de eliminación (CE), resultado de un período del crecimiento de biomasa activa que conlleva a la expresión de enzimas responsables de la degradación (5). La producción de CO_2 llegó a un máximo y se mantuvo constante, representó el 50% del carbono total alimentado al sistema. La fracción de carbono restante podría estar destinada a la producción de biomasa y posiblemente productos de reserva y/o intermediarios, coincidiendo la degradación de los hidrocarburos presentes en el gas.

La adaptación previa del consorcio microbiano a vapores de gasolina como única fuente de carbono permitió que la fase de adaptación del período de arranque en el biofiltro se redujera a dos días. Algunos autores reportaron que la adaptación es el punto crítico en el período de arranque en este tipo de procesos, pudiendo en ocasiones tener una duración de semanas (6,11,23). La fase de crecimiento de la biomasa tuvo una mayor duración, es probable que la estructura laminar de la vermiculita (30) no sea ideal para la fijación de los microorganismos al material, haciendo este proceso un poco más lento.

3. Los siguientes siete días (días 7 a 14) constituyen la tercera fase, en donde se observa una estabilización a altas tasas de remoción de HT y la recuperación del carbono en forma de CO_2 es casi del 100%. En ese lapso se presentaron importantes cambios en la carga que aparentemente no causaron alteraciones en la actividad del biofiltro. La CE respondió a la cantidad de carbono presente en el sistema, mientras que la eficiencia se mantuvo constante.

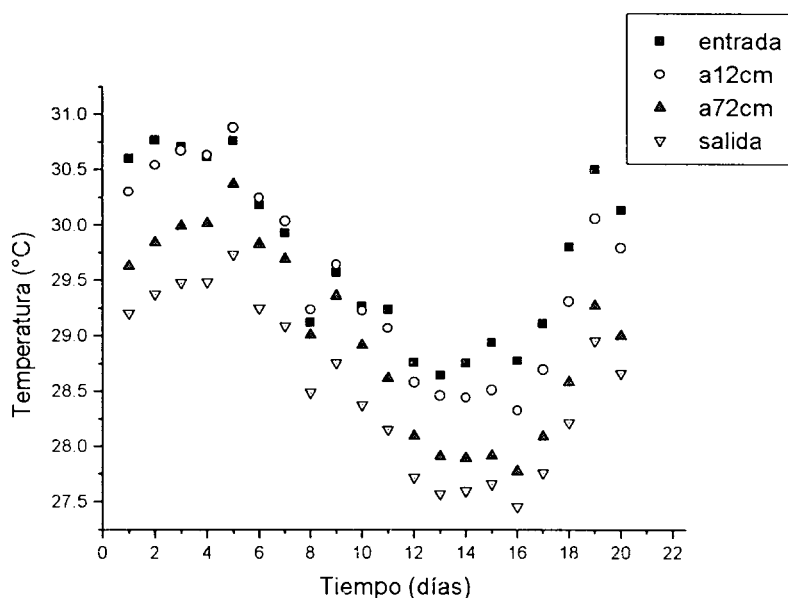
4. Catorce días después del inicio de operación, se presentó la cuarta y última fase en el período de arranque, en donde la capacidad de eliminación y la eficiencia sufrieron una caída repentina y se estabilizaron con una menor actividad. Resultados similares se han reportado con anterioridad en la degradación de hidrocarburos (23). Durante la fase de arranque se obtienen capacidades más altas de eliminación debidas al crecimiento de la población microbiana y posteriormente se observa un decaimiento, indicando que los microorganismos se encontraban en fase de mantenimiento y el período de crecimiento en el biofiltro había terminado por agotamiento de sustrato. Como la fuente de carbono (hidrocarburos) fue alimentada en continuo, el sustrato agotado sólo podía ser algún nutriente presente en el medio de cultivo.

La evolución del CO_2 tiene el mismo comportamiento que la capacidad de eliminación durante todo el proceso de arranque. Quizás la única excepción ocurrió en el lapso de incremento de la CE, cuando la producción de CO_2 se mantuvo constante en $2 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, y en donde los microorganismos se encontraban en una fase de crecimiento, parte del carbono consumido era destinado a la producción de biomasa. En el resto del proceso la recuperación de carbono se mantuvo cercana al 100%, indicando que ya la fase de crecimiento había concluido y el carbono consumido era oxidado en su totalidad como fuente de energía.

La eficiencia de remoción fue en aumento, desde el día del arranque hasta el sexto día, cuando se presentó el valor más alto (45%). Nuevamente, se pudieron observar dos estados de estabilización, que coincidieron con la evolución de CE y la producción de CO_2 . El

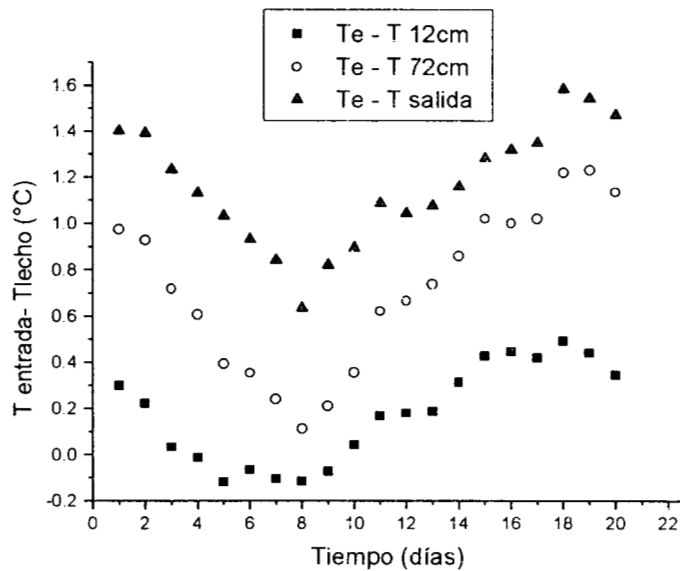
primero, entre los días 7 y 14, con una ER del 35% y el segundo, a partir del día 14, con una ER del 7%.

La gráfica 4.3 describe la evolución de la temperatura en el gas de alimentación y en medio de tres lechos (ver 2.2 *Materiales y Equipo*). Las fluctuaciones globales en la temperatura fueron resultado de los cambios ambientales. Los termopares estaban ubicados en el biofiltro según se describe en la sección 2.2.5. Como se puede observar la temperatura a la entrada del biofiltro fue mayor que en los lechos.



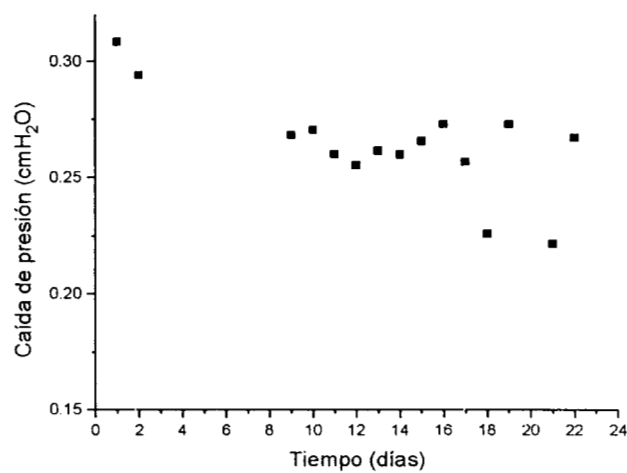
Gráfica 4.3 Evolución de la temperatura a diferentes niveles del biofiltro durante la fase de arranque.

En la gráfica 4.4 se puede apreciar con mayor claridad la diferencia de temperaturas entre el gas de entrada y cada uno de los lechos, se distingue que hubo un enfriamiento de 1 a 2 °C conforme los lechos se encontraban más alejados del punto de alimentación, resultado del paso del aire a través del empaque. Aparentemente, la humidificación del aire de entrada fue insuficiente y favoreció la evaporación del agua contenida en los lechos, provocando una disminución de temperatura por enfriamiento evaporativo.



Gráfica 4.4. Diferencia de temperaturas entre el gas de entrada y los lechos.

La caída de presión del sistema, registrada durante el arranque y representada en la gráfica 4.5, fue ligeramente más alta durante los primeros días, en los que el empaque estaba muy húmedo y registraba encharcamientos. Entre los días 16 y 22 se puede observar una disminución en la caída de presión, que coincide con un decaimiento de la capacidad de eliminación y de la eficiencia del biofiltro (ver gráfica 3.2).



Gráfica 4.5. Evolución de la caída de presión durante el arranque del biofiltro.

II. Operación del biofiltro

Incluyendo el período de arranque, el biofiltro operó por 183 días. Las fluctuaciones en la carga que se presentaron durante el primer período continuaron durante todo el proceso de biofiltración. Adicionalmente, hubieron varios cortes de luz que produjeron interrupción de alimentación de vapor de gasolina y golpes de carga cuando se reanudaba el suministro de energía eléctrica. Con todos estos contratiempos, el biofiltro continuó su operación logrando restablecerse en diferentes intervalos de tiempo, dependiendo de la duración del suceso ocurrido. La actividad microbiana nunca cesó, la capacidad de eliminación aunque llegó a puntos mínimos en cuatro ocasiones nunca fue nula.

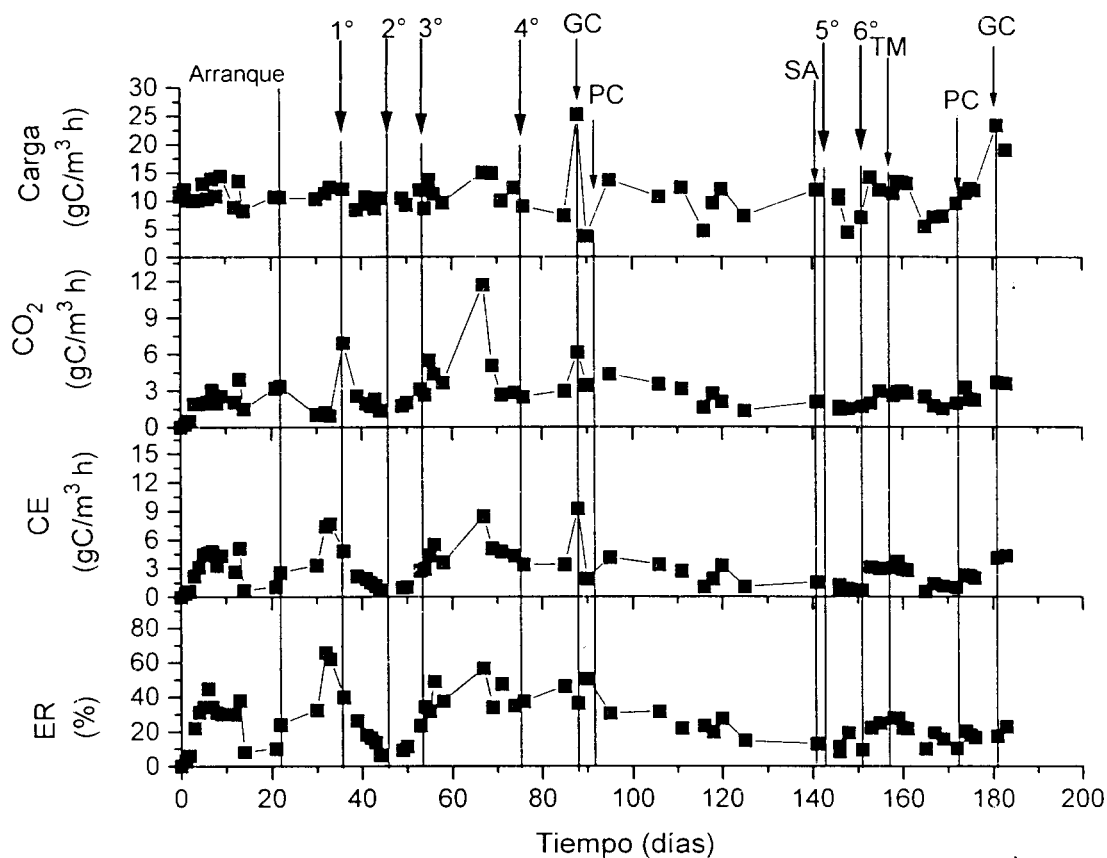
En la gráfica 3.6 se muestra la evolución de la carga alimentada al sistema, de la capacidad de eliminación, de la producción de CO_2 y de la eficiencia de remoción durante la operación del biofiltro. Las flechas continuas representan los días en que se adicionó nutrientes o agua al sistema. Las flechas punteadas indican incidentes que alteraron significativamente la carga al sistema. El período de arranque se considera terminado el día 22 y está marcado por una línea continua.

La variabilidad en la capacidad de remoción del biofiltro fue producto de dos acontecimientos: alteraciones en la carga, que se pueden observar directamente en la gráfica 3.6, y la adición de nutrientes y/o agua. En la siguiente sección se hace una descripción detallada de la evolución de la capacidad de eliminación y la eficiencia de remoción del biofiltro, en base a las recirculaciones con nutrientes y/o agua.

En resumen, la carga promedio del sistema fue de $11.7 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, con una capacidad de eliminación de $3 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y una eficiencia del 25% para la eliminación de vapores de gasolina en un biofiltro empacado con vermiculita e inoculado con un consorcio de bacterias provenientes de suelos contaminados (ver tabla 4.2). Comparado con los datos de la literatura (4, 6, 32), la eficiencia de remoción media obtenida fueron las más bajas. Sin embargo, la ER máxima alcanzada durante el proceso (66%), está dentro del rango de valores reportados (entre 50% y 80%). En la tabla 4.2 están enlistados los valores promedio de la carga, la capacidad de eliminación, la producción de CO_2 y la eficiencia de remoción.

Tabla 4.2. Valores promedio de la carga, CE, CO₂ producido y ER.

Carga (gC/m ³ _{reactor} h)	11.7
Capacidad de eliminación (gC/m ³ _{reactor} h)	3
CO ₂ producido (gC/m ³ _{reactor} h)	2.7
Eficiencia de remoción (%)	25.8



Gráfica 4.6. Evolución del biofiltro durante los 183 días de operación.

Levendas:

- 1°- adición de medio 1
- 2° a 5°- adiciones de medio 2
- 6°- adición con agua
- GC- golpe de carga
- TM- toma de muestra de empaque para microcosmos
- PC- pruebas de carga
- SA- suspensión de alimentación de hidrocarburos

Recirculación de nutrientes y/o agua y Evolución de la CE y ER del biofiltro

Durante el período de operación en continuo del biofiltro, en cinco ocasiones se recirculó medio mineral y en una sólo agua destilada, con el fin de aumentar la capacidad de eliminación y/o de restablecer la humedad del sistema. Las leyendas 1° a 6° de la gráfica 3.6 muestran los días en que se realizaron las recirculaciones. Se utilizaron dos medios diferentes y en la última adición se agregó únicamente agua.

Primera recirculación

Pasados los primeros veinte días en que el biofiltro estuvo en período de arranque, la CE y la ER fueron en aumento (días 23 a 31), en el día 32 se registró una eficiencia de remoción del 66% y una capacidad de eliminación de $7.4 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ (ver gráfica 4.6). En el día 33 la ER bajó a 60%, a una carga constante de $11 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$. En este punto se consideró conveniente realizar una recirculación con medio mineral para poder observar si se podría mejorar el desempeño del equipo.

En el día 35 se realizó la primera recirculación con el medio mineral 1 (ver *Material y Métodos*), buscando incrementar la CE y la eficiencia de remoción del biofiltro. Al contrario de lo esperado, se observó una caída en la CE. Aparentemente, la recirculación implicó un lavado de biomasa, más que la aportación de nutrientes necesaria para un mejor desarrollo del consorcio microbiano. Aunque la formulación del medio fue adecuada para las pruebas preliminares a nivel lote, aparentemente el contenido de sales fue muy bajo para satisfacer los requerimientos del biofiltro. Por esta razón, en las siguientes recirculaciones se utilizó un medio más concentrado, reportado en la literatura (25). Este medio fue utilizado previamente en la eliminación de BTX en un biofiltro empacado con una mezcla de vermiculita y carbón activado. La adición de nutrientes se utilizó en ese caso para incrementar la CE a los 12 días del arranque del equipo.

Segunda recirculación

Después de la primera recirculación, el biofiltro se dejó estabilizar por 12 días, durante los cuales, la CE y la ER siguieron disminuyendo. En el día 47 se adicionaron nutrientes

nuevamente pero utilizando el medio 2 (ver *Material y Métodos*). Los resultados obtenidos con este medio fueron favorables. La CE fue en aumento desde el día 48 al 51 y se llegó a una eficiencia de remoción cercana al 50% el día 52. El aumento en la ER como resultado de la adición de nutrientes en la biofiltración de vapores de gasolina se ha reportado previamente. Tal es el caso de *Devinny y col. (1996)*, en cuyos experimentos se utilizó un biofiltro empacado con carbón activado, donde la ER incrementó de 40% al 60% como resultado de la adición de medio mineral (6).

Tercera recirculación

Con la finalidad de incrementar la eficiencia de remoción del biofiltro, se repitió una tercera recirculación el día 53. La CE llegó hasta un valor de $8 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y después fue disminuyendo. La ER estuvo fluctuando entre 35 y 55% durante los 22 días posteriores a la adición (días 53 a 75).

Cuarta recirculación

Cuando la actividad del biofiltro bajó (día 76), se agregaron nutrientes por cuarta vez. Durante los nueve días siguientes (día 76 a 85) no se presentó ningún cambio en la CE ni en la ER. Pero el día 86, ocurrió un incidente experimental que resultó en un golpe de carga a $25 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$. El sistema respondió con un aumento en la capacidad de eliminación, pero al retornar a la carga de operación del estado estable ($11 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$) la CE se redujo considerablemente.

Quinta recirculación

El biofiltro estuvo operando durante 65 días sin adición de agua o nutrientes. Durante este período (días 77 a 140), se realizaron las pruebas de carga que iniciaron el día 91 y concluyeron 5 días después (día 96). A partir de entonces, la capacidad de eliminación y la eficiencia de remoción fueron disminuyendo hasta llegar a $1.5 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y 13%, respectivamente. A estas condiciones se realizó una recirculación de nutrientes en el día 141. A partir de entonces, la ER y la CE se mantuvieron constantes, al contrario de lo esperado no se observó ningún incremento. En el día 143, se suspendió la alimentación de

hidrocarburos por 24 horas debido a una fuga en una manguera. A partir del día 144 el sistema volvió a operar en las mismas condiciones (a una CE de $1.5 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y 13% de ER).

Sexta recirculación

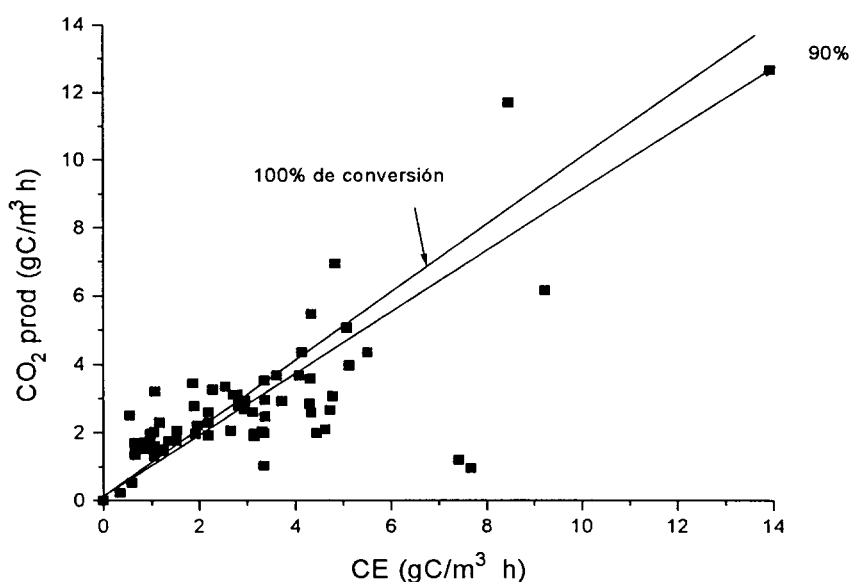
Dado que el biofiltro estuvo un período prolongado sin adición de medio mineral, se pensó que el secado de los lechos era el factor responsable del bajo rendimiento. Esta reducción en la actividad del biofiltro pudo presentarse como resultado de cambios en la estructura del soporte debida al tiempo de operación del sistema o a las alteraciones en la humedad, por la pérdida de biomasa debida a dos recirculaciones seguidas y/o debido a una disminución neta de la actividad biológica, efecto irreversible del secado de los lechos.

Para comprobar si se trataba de un problema de nutrientes o de secado, se decidió recircular únicamente agua destilada en el biofiltro (día 151). Después de la recirculación de agua se observó un aumento en la capacidad de eliminación hasta llegar a un valor de $4 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y de la eficiencia de remoción hasta el 30%. La recirculación de agua implica una mayor humedad en el empaque y favorece la transferencia de masa de los nutrientes en la biopelícula. Al parecer, el aumento en la capacidad de eliminación y de la eficiencia de remoción del biofiltro después de las recirculaciones es producto de una mejor disponibilidad para el consorcio de los nutrientes presentes.

En el día 159 se tomaron muestras del biofiltro y se evaluaron cinéticas en microcosmos que permitieran comprender el comportamiento del biofiltro bajo condiciones controladas y establecer si la baja remoción era debida al secado de los lechos y/o al agotamiento de nutrientes. Se probaron muestras de vermiculita del biofiltro solas, en medio mineral y en agua. Los resultados obtenidos en microcosmos coinciden con los observados en el biofiltro, ya que presentaron una mayor ER y CE cuando se adicionaba únicamente agua y las CE obtenidas fueron similares a las del biorreactor. Esta serie de experimentos se describen con mayor detalle más adelante.

Producción de CO₂

La producción de CO₂ fue un indicador importante de la actividad del consorcio que se desarrolla en el biofiltro. Comparándola con la capacidad de eliminación (ver gráfica 4.6 y gráfica 4.7), se puede apreciar que la recuperación de carbono fue casi del 100%. Esto indica que la reducción en la concentración de hidrocarburos del gas se debe a la degradación microbiana únicamente.



Gráfica 4.7. Generación de CO₂ como función de la CE. Como la base es metano y la relación estequiométrica es uno a uno la recta representa el 100% de conversión.

La fracción del carbono consumido por los microorganismos que es convertido en CO₂ se puede apreciar claramente en la gráfica 4.7, donde el carbono destinado a la producción de CO₂ está representado como función del carbono eliminado del sistema. La línea a 45° representa el 100% de conversión a CO₂, es decir por cada gC/m³_{reactor} h de hidrocarburos eliminados se produce un gC/m³_{reactor} h en forma de CO₂. La densidad de puntos se sitúa entre la línea del 90 y 100% de conversión, es decir que el carbono degradado es oxidado por los microorganismos casi por completo, con un promedio del 98.6%.

A partir de las curvas de capacidad de eliminación y concentración de CO₂ vs tiempo (ver gráfica 4.6) se calculó la cantidad de carbono eliminado durante los 183 días de operación

del biofiltro, utilizando el método de integración del paralelogramo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 4.3. Balance de carbono en el proceso de biofiltración al terminar la fase experimental.

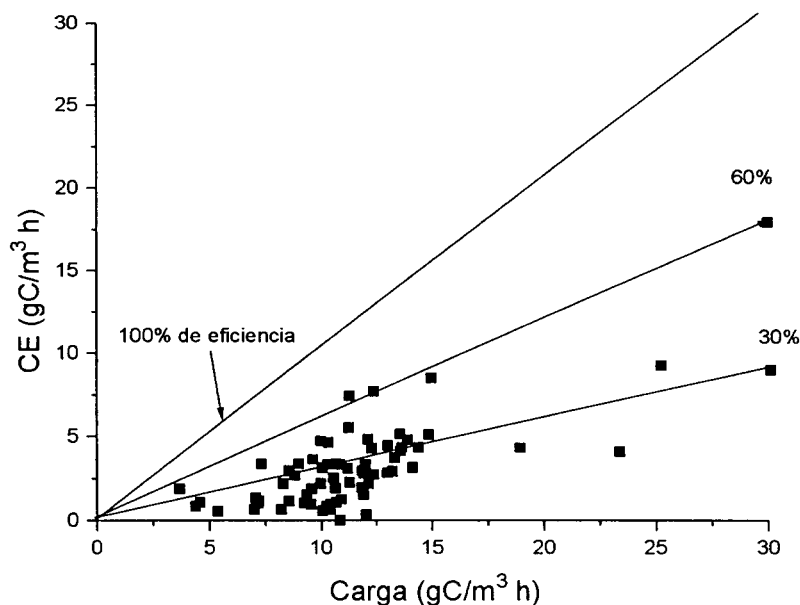
Tiempo	183 días
Cantidad de carbono eliminada	12985 gC/m ³ reactor
Cantidad de carbono en CO ₂ producido	12635 gC/m ³ reactor
Cantidad de carbono en CO ₂ teórico	12985 gC/m ³ reactor

La masa de carbono eliminado como hidrocarburos totales de la corriente gaseosa se recuperó en un 97% como CO₂ producido por los microorganismos, producto de la oxidación.

En este balance quedan 350gC/m³ que podrían ser biomasa (700g/m³), si se considera que el 50% de la biomasa es carbono. Esta cantidad de biomasa, muy pequeña para el reactor, puede deberse al lixiviado de células por la recirculación de agua y medio de cultivo. Esto justificaría el bajo desempeño del biofiltro durante la operación en continuo.

Eficiencia de remoción del biofiltro

La eficiencia de remoción del sistema fue muy variable, respondiendo principalmente a dos factores: los cambios de carga y la adición de nutrientes o agua. Aún a muy bajas cargas no se alcanza el 100% de eficiencia. En la gráfica 4.8 se compara la capacidad de eliminación alcanzada contra las cargas que sufrió el sistema durante la operación en continuo. La densidad de puntos se concentra alrededor de la línea del 25%, sólo una cuarta parte del carbono que ingresa al biofiltro es eliminada.



Gráfica 4.8. Capacidad de eliminación como función de la carga alimentada al sistema durante la operación en continuo del biofiltro.

Es evidente que una fracción de los hidrocarburos presentes en la mezcla de vapores de gasolina jamás se degrada, las eficiencias más altas se encuentran alrededor de la línea del 60%, el 40% de hidrocarburos restantes nunca es degradado en el biofiltro. Existen dos razones fundamentales que explican este comportamiento: los hidrocarburos no están biodisponibles para que la degradación microbiana se lleve a cabo y/o el consorcio no tiene la capacidad de degradar todos los compuestos presentes en la mezcla.

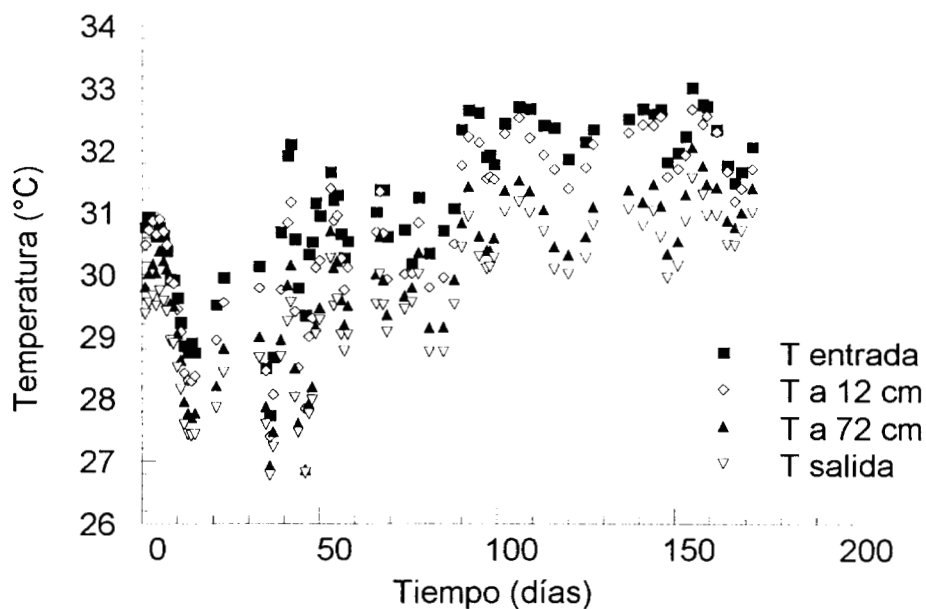
En la literatura se ha reportado que los alcanos ramificados y los cicloalcanos controlan la eficiencia de los biofiltros para vapores de gasolina, ya que estos compuestos se degradan más lentamente (4). Aquellos compuestos con bajo peso molecular y altas presiones de vapor, como los alifáticos ligeros (C2-C5), también pasan a través del biofiltro con baja eliminación contribuyendo a las altas concentraciones en el efluente (4, 15).

La capacidad del consorcio para la degradación completa de los hidrocarburos se puede evaluar a nivel microcosmos. A partir de las muestras tomadas el día 159, se realizaron cinéticas de degradación a condiciones controladas cuyos resultados indican que,

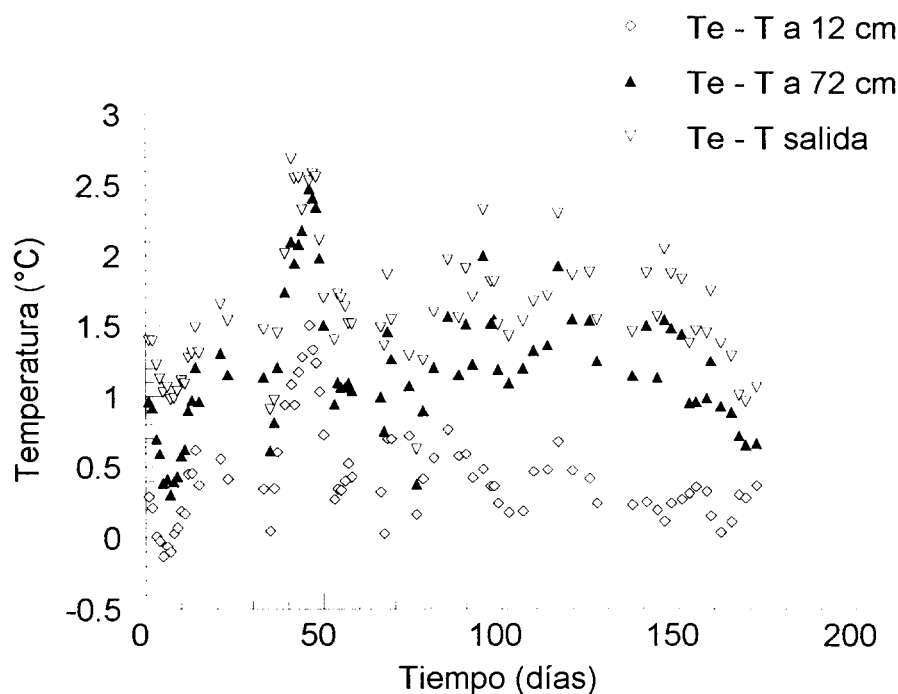
aparentemente, el consorcio tiene la capacidad de degradar casi todos los componentes de la gasolina pero algunos de ellos tardan mucho tiempo en consumirse (alrededor de 150 horas), para estos compuestos el tiempo de residencia dentro del reactor no es suficiente para que exista biodisponibilidad. El estudio detallado sobre la degradación parcial o total de los hidrocarburos de la mezcla de gasolina se describen con mayor más adelante.

Evolución de la temperatura y la caída de presión del sistema

Al igual que en el período de arranque, las fluctuaciones en la temperatura son el resultado de variaciones de la temperatura ambiental, que estuvo oscilando entre los 25 y 33°C. En la gráfica 4.9 se puede observar la evolución de la temperatura a la entrada, a la salida y en dos puntos intermedios del biofiltro (a 12 y 72 cm desde la entrada). Conforme el aire avanzaba a través del lecho se iba enfriando, en la gráfica 4.9 se puede observar que los puntos de entrada se mantuvieron siempre a mayor temperatura.



Gráfica 4.9. Evolución de la temperatura a diferentes alturas del biofiltro durante los 183 días de operación.



Gráfica 4.10. Diferencia de temperaturas entre el gas de entrada y los lechos durante los 183 días de operación del biofiltro.

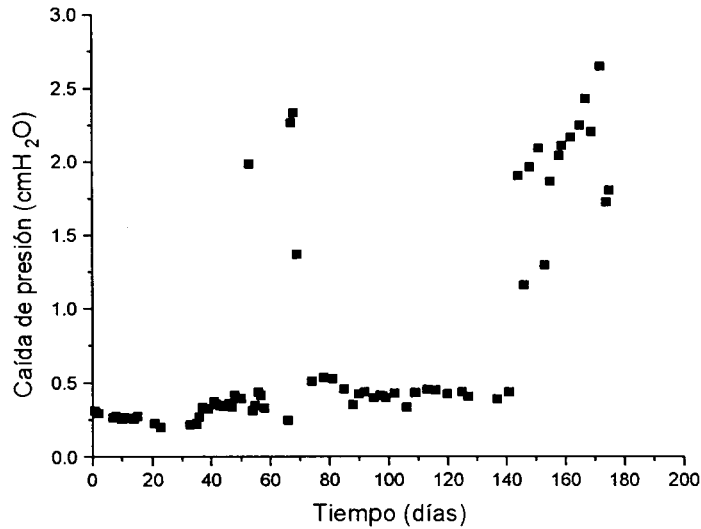
La diferencia de temperaturas entre los lechos permaneció invariable durante todo el proceso (ver gráfica 4.10). Conforme el lecho estaba más alejado de la alimentación se puede observar una disminución de temperatura hasta de 3°C del efluente con respecto a la temperatura del gas alimentado. Aparentemente, esta disminución de la temperatura durante el paso del gas a través del biofiltro indica que está ocurriendo una evaporación del agua contenida en los lechos por insuficiente humidificación del gas alimentado. Esto se comprueba con el eventual secado del lecho.

En la literatura se reporta que la degradación de hidrocarburos genera calor metabólico suficiente como para observar incrementos de temperatura a través del biofiltro (15, 23, 32). Inclusive a concentraciones menores a 1,000 ppmC, la biodegradación exotérmica de hidrocarburos del petróleo ha resultado en incrementos de temperatura del efluente gaseoso de hasta 3°C con una subsecuente disminución de la humedad del material de empaque debida a la evaporación (15).

En el proceso de biofiltración en estudio, no se observó incremento de temperatura. Las capacidades de eliminación obtenidas fueron bajas por lo que en este caso la generación de calor metabólico como resultado de la actividad microbiológica no puede apreciarse.

El seguimiento de la caída de presión durante los 183 días de operación del biofiltro se describe en la gráfica 4.11. La caída de presión fue en aumento paulatino durante los primeros 140 días, con un comportamiento lineal. Realizando una regresión lineal entre los puntos desde el día del arranque y hasta el día 140, se puede observar un incremento en la caída de presión de 0.0015 cmH₂O/día ($r^2=0.5$). En el día 143 se suspendió la alimentación de hidrocarburos al sistema debido a una fuga en una manguera. A partir de entonces se observó otro incremento lineal en la caída de presión, pero con una pendiente más pronunciada, a razón de 0.021 cmH₂O/día ($r^2=0.69$). Es muy probable que el cambio de comportamiento de la caída de presión sea efecto de taponamiento por la presencia de organismos filamentosos en el empaque.

Aunque el biofiltro fue inoculado con un consorcio bacteriano, se observó la presencia de organismos filamentosos de color azul verdoso pocos días después de iniciado el arranque del equipo. Estos organismos se desarrollaron principalmente a la entrada del biofiltro y en las paredes. No se realizaron pruebas para conocer si su presencia participaba en la degradación de los hidrocarburos o si únicamente eran depredadores resistentes a los vapores de hidrocarburos. La suspensión de alimentación (por 24 horas) en el día 143 junto con la 5° recirculación de medio del día 141, pudo favorecer el la retención de agua y/o la compactación del material de empaque en algunas zonas del biofiltro, resultando en un incremento de la caída de presión.



Gráfica 4.11. Evolución de la caída de presión durante los 183 días de operación del biofiltro.

El biofiltro presentó un secado paulatino producto del escurrimiento y de una insuficiente humidificación del gas alimentado. El biofiltro inició con 80% de humedad el empaque hasta llegar al mínimo de 73% el día 35.

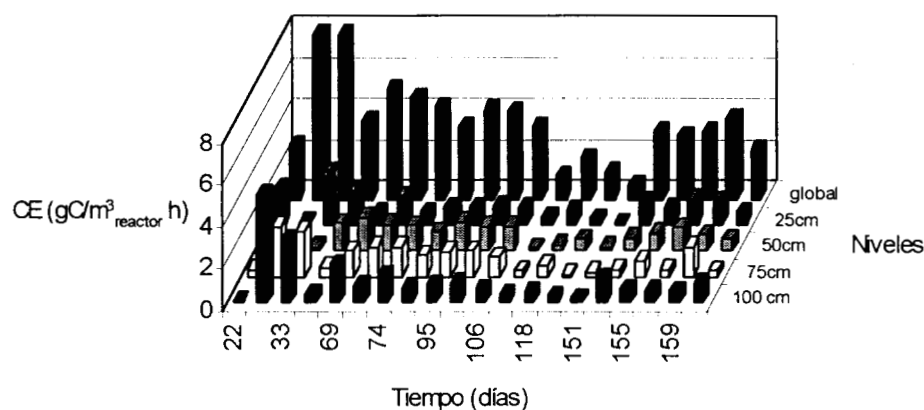
Cada vez que concluían los trabajos de recirculación, se tomaron muestras del medio líquido escurrido para la determinación de pH. El día del arranque, el pH del medio era de 7, como se puede apreciar en la tabla 4.1. Después de los 183 días de operación el pH se encontraba en 6.5. No se presentaron diferencias significativas en ningún momento durante la operación del biorreactor.

III. Caracterización del biofiltro

Degradación por nivel del biofiltro

Una vez concluido el período de arranque, después de 22 días de funcionamiento en continuo del biofiltro, se realizaron determinaciones de hidrocarburos totales de la fase gaseosa en los cinco puertos de muestreo, según se describe en *Material y Métodos*.

La gráfica 4.12 compara la CE obtenida en cada nivel y de manera global para cada día en que se realizaron las pruebas. Al principio la CE entre niveles era muy diferente y posteriormente se hizo más parecida. Las fluctuaciones entre lechos probablemente sean resultado de las bajas concentraciones manejadas, ya que están dentro del rango las fluctuaciones del sistema de muestreo-monitoreo.



Gráfica 4.12. Evolución de la CE de los cuatro niveles del biofiltro.

Durante los primeros 70 días de operación las CE entre niveles diferían considerablemente. A partir del día 70, aproximadamente, la CE alcanzada en cada nivel presenta poca diferencia y ésta es variable durante el tiempo de experimentación. Este día corresponde al período entre la tercer y la cuarta adición de nutrientes (ver la gráfica 4.6). La recirculación de medio mineral pudo favorecer la homogeneización del biofiltro. El paso del medio a través de los lechos implicó un arrastre de biomasa a través de todo el biorreactor permitiendo que se reinocularan zonas con bajo contenido de biomasa.

En la literatura se ha reportado una mayor actividad microbiana en los lechos cercanos a la alimentación (13), donde se concentra la biomasa activa del biofiltro. El proceso de recirculación de medio permite una circulación de biomasa a través de todo el biorreactor, homogeneizando las poblaciones microbianas y el contenido de humedad y nutrientes.

Pruebas de carga

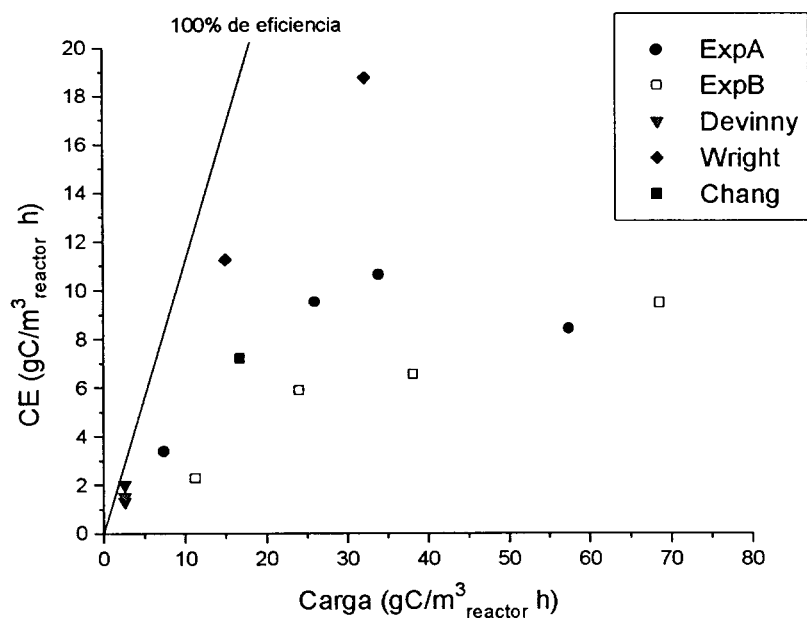
Se realizaron dos experimentos sometiendo el biofiltro a diferentes cargas, según la metodología descrita en *Material y Métodos*. Cada experimento tuvo una duración de una semana. Existen varias diferencias entre los dos experimentos realizados: la capacidad de eliminación base o inicial, el tiempo de estabilización y el control de la carga alimentada al sistema.

La capacidad de eliminación base o inicial fue resultado del momento en que se hicieron las pruebas. Como se pudo observar en el capítulo anterior, la CE del biofiltro durante los 183 días de operación fue variable y los experimentos de carga se realizaron con tres meses de diferencia.

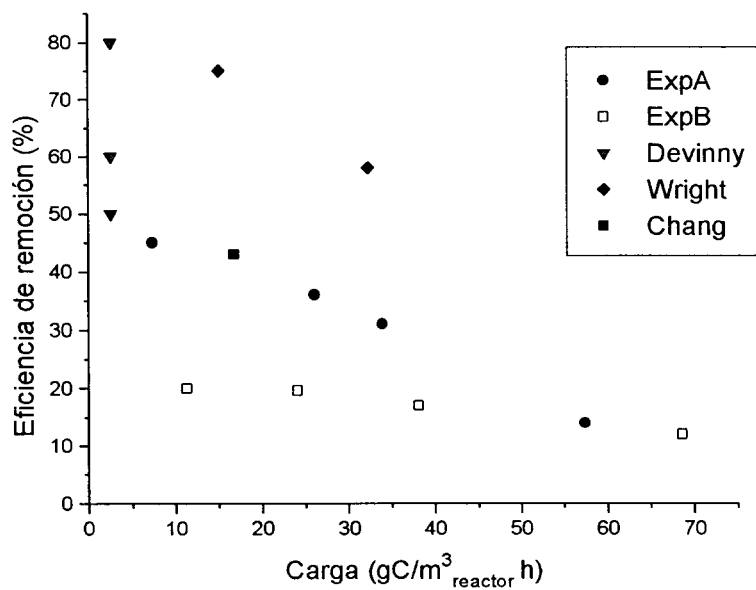
En el primer experimento (**Experimento A**), las pruebas de carga se llevaron a cabo entre los días 85 y 94. El día en que iniciaron la capacidad de eliminación que presentaba el biofiltro fue de $3.37 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, a una carga de $7.3 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y una eficiencia de remoción del 45%.

El biofiltro se dejó estabilizar toda la noche después del cambio de carga y antes del monitoreo por niveles. Este período nocturno imposibilitaba el control manual de la carga de alimentación al sistema y se observaron serias fluctuaciones. Dado que la concentración de HT a la salida del sistema se determinó en continuo, la concentración de HT a la entrada del biofiltro se midió únicamente al inicio y al final del experimento.

Para el segundo experimento (**Experimento B**), las pruebas se realizaron entre los días 174 y 181. La carga inicial del sistema fue de $11.27 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y presentaba una capacidad de eliminación de $2.27 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$. Se estimó el tiempo de estabilización para ajustarlo al horario diurno y la concentración de HT a la entrada y a la salida se midieron alternativamente, dejando un tiempo de media hora para la estabilización del sistema entre la primera y la segunda. Al igual que en el experimento anterior, después de cada prueba de carga se retornó al estado base. La gráfica 4.13 muestra las CE alcanzadas a diferentes cargas en ambos experimentos en comparación con las obtenidas en la literatura.



Gráfica 4.13. Capacidad de eliminación en función de la carga para pruebas con altas cargas para experimentos A (días 85 a 94) y B (días 174 a 181) en comparación con datos obtenidos en la literatura.

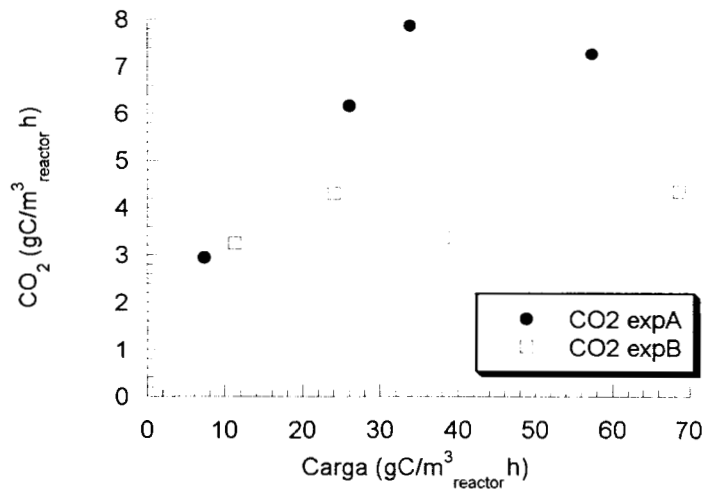


Gráfica 4.14. Eficiencia de remoción a diferentes cargas para experimentos A (días 85 a 94) y B (días 174 a 181) comparados con valores reportados en la literatura.

Como se puede observar, las capacidades de eliminación obtenidas fueron cercanas a las reportadas en la literatura. Dentro del rango de cargas estudiado, no se observó estabilización de la CE en un máximo. La capacidad de eliminación más alta fue de $10.63 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ con una carga de $34 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y la más baja ($3.37 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$) representa el valor base cuando el biofiltro operaba en el estado estable inicial. Cuando se probaron $57.42 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ como carga, la capacidad de eliminación fue de $8.41 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, menor que la observada para el punto anterior.

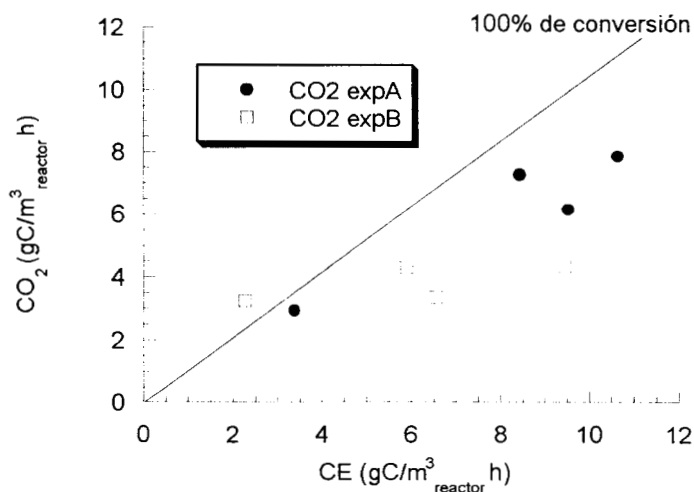
En la gráfica 4.14 se describe la eficiencia de remoción alcanzada en los dos experimentos comparada con aquellas reportadas en la literatura. La eficiencia más alta reportada fue cercana al 80%, con una carga de HT baja, de $2.5 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ (*Devinny et. al., 1996*). En el **experimento A** las eficiencias de remoción fueron más altas que en **experimento B** debido al desempeño del biofiltro durante el tiempo de experimentación, al arrancar el **experimento B** el biofiltro operaba con una eficiencia del 20%.

La producción de CO_2 a diferentes cargas se puede apreciar en la gráfica 4.15. Conforme incrementaba la capacidad de eliminación del biofiltro a mayores cargas, la producción de CO_2 también aumentaba. Para la carga de $57.42 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, la producción de CO_2 fue menor que en el punto anterior, coincidiendo con el comportamiento observado en la capacidad de eliminación. En la gráfica 4.16 se describe la producción de CO_2 como función de la capacidad de eliminación. La conversión de carbono a CO_2 se fue alejando del 100% cuando las cargas eran mayores. Es probable que a mayor concentración de HT los microorganismos produjeran polímeros o intermediarios en las reacciones de degradación y como resultado, la recuperación de carbono en forma de CO_2 disminuyera.



Gráfica 4.15. CO₂ producido a diferentes cargas.

El tiempo de recuperación del sistema al finalizar el **experimento A** no pudo establecerse porque se presentaron problemas con la bomba de muestreo durante el monitoreo nocturno y los días siguientes. Después de 3 días de efectuado el cambio para el retorno a las condiciones base de operación, día 97, el biofiltro se recuperó encontrando en un nuevo estado estable con una carga de 13.57 gC/m³ reactor h, una capacidad de eliminación de 4.14 gC/m³ reactor h y una eficiencia de remoción de 30.5%.



Gráfica 4.16. Conversión de carbono a CO₂ durante el experimento A y B.

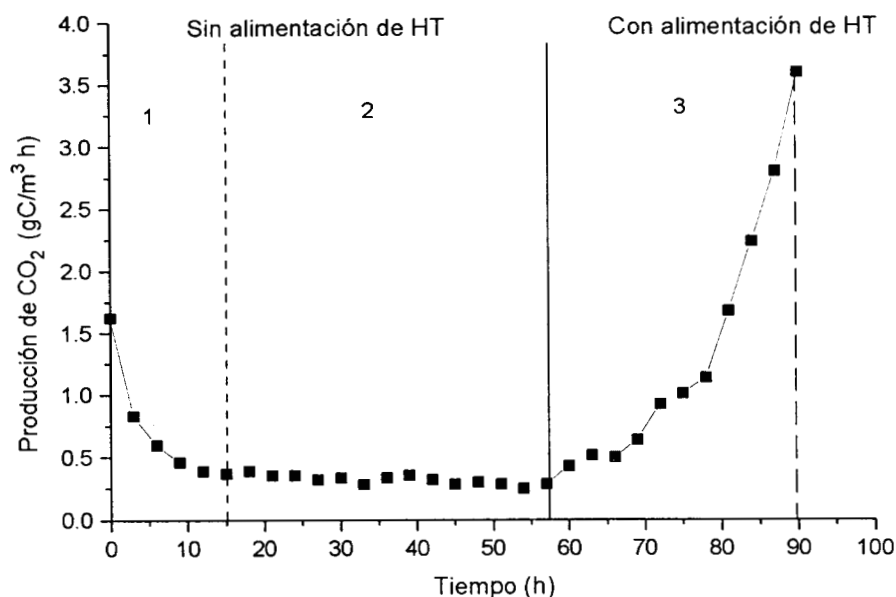
Las CE alcanzadas en el **experimento B** son más bajas que las obtenidas en el experimento anterior. El biofiltro estuvo operando con una menor CE desde el estado base. Los valores obtenidos en este segundo experimento son menores a los reportados, tal como era de esperarse dadas las condiciones de operación del sistema. La CE más baja fue de $2.27 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, con una carga de $11.27 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$. A diferencia del **experimento A**, la CE más alta alcanzada coincide con la mayor carga ($68.64 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$), sin embargo, en las cargas más altas la eficiencia de remoción es aproximadamente la misma para ambos experimentos, alrededor del 15%.

Prueba de intermitencia de carga

La prueba de intermitencia de cargas se realizó según la metodología descrita en *Material y Métodos*. El experimento se llevó a cabo el día 194, once días después de suspender el monitoreo en continuo del sistema. La CE del biofiltro al inicio de la prueba era de $1 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, estaba operando con una carga de $8 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$, una eficiencia de remoción del 12.5% y una producción de CO_2 de $1 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$.

La prueba de intermitencia de carga está dividida en dos partes. En la primera se suspendió la alimentación de vapor de gasolina, permitiendo la entrada únicamente del aire húmedo, y se siguió la evolución de la producción de CO_2 . En la segunda parte se hizo un seguimiento del retorno a las condiciones iniciales de operación, adicionando nuevamente vapores de gasolina.

La gráfica 4.17 describe el seguimiento de la concentración de CO_2 producido en el biofiltro, en estos datos se restó el CO_2 correspondiente al aire. La línea continua divide el período sin alimentación de hidrocarburos y el de alimentación de hidrocarburos o fase de recuperación. La línea punteada divide el periodo sin HT en dos partes de diferente comportamiento cada una.



Gráfica 4.17. Seguimiento de la concentración de CO₂ producido en el biofiltro durante los experimentos de intermitencia de carga (día 194).

Período sin alimentación de hidrocarburos totales

La suspensión de la alimentación de HT tuvo una duración de 58 horas. El intervalo 1 (de 0 a 15 horas) representa el agotamiento del carbono acumulado en el sistema. En esta etapa los microorganismos seguían generando CO₂, cuya producción iba disminuyendo conforme el carbono biodisponible en el biofiltro se agotaba. En la gráfica 4.17 se puede observar la caída del CO₂ hasta llegar a un mínimo de 0.37 gC/m³_{reactor} h a las 15 horas.

Integrando el área bajo la curva del intervalo 1 se estima que la producción de CO₂ fue de 9.81 gC/m³ reactor. Es decir, los microorganismos degradaron aproximadamente 0.16 gC en 15 horas. La cantidad de carbono acumulado biodegradable y/o biodisponible fue baja.

Entre las fuentes de carbono probables se pueden encontrar hidrocarburos adsorbidos en el empaque y/o absorbidos en la fase líquida estacionaria, productos intermediarios de las reacciones de degradación de hidrocarburos o biopolímeros.

Si se tomara en cuenta que la vermiculita tiene poca capacidad de adsorción de COVs y que la solubilidad de los hidrocarburos en agua es baja, entonces la formación de intermediarios y/o biopolímeros resultaría ser la fuente de carbono más viable. Sin embargo, durante los 183 días de operación del biofiltro, se pudo observar que la recuperación del CO_2 fue en general cercana al 100% (ver gráficas 4.6 y 4.7). Cuando el biofiltro operaba en estas condiciones, no existía producción de intermediarios que pudieran quedar acumulados en el sistema y, por lo tanto, tampoco existía acumulación de CO_2 en forma de carbonatos en la fase líquida. La acumulación de carbono en el biofiltro no se puede justificar por sólo una de las fuentes probables, sino por cualquiera de ellas dependiendo de las condiciones en las que estuviera el biofiltro en el largo período de operación en continuo.

Los 0.16 gramos de carbono degradados sin alimentación de hidrocarburos indican que la acumulación de fuente de carbono en el biofiltro es mínima. Lo que resulta congruente con la recuperación casi completa de carbono en CO_2 observada durante los 183 de operación del biofiltro en continuo.

Por otro lado, el consorcio tardó 15 horas en degradar el carbono acumulado, indicando la presencia de poca biomasa activa en los 16.5 litros de biorreactor; es probable también que el carbono acumulado no sea tan disponible para los microorganismos. A partir de esto se puede justificar la baja capacidad de eliminación observada al arranque del experimento, de únicamente $1 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y la baja eficiencia de remoción de HT, 12.5%.

A partir de la hora 15 la producción de dióxido de carbono se mantuvo constante en un mínimo de $0.3 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ en promedio. Integrando el área bajo la curva en el intervalo de 16 a 58 horas, se estima que el carbono emitido como CO_2 fue de $12.28 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}}$, que para los 0.0165 m^3 del biofiltro implican 0.20 gC en forma de CO_2 .

Esta fase de mínima producción de CO_2 representa la respiración endógena de los microorganismos. Es la producción mínima de CO_2 producto del metabolismo de supervivencia.

Período de recuperación

A partir de la hora 58 el biofiltro fue alimentado con aire y una carga de HT de 8 $\text{gC/m}^3_{\text{reactor}}$ h. Hasta las 80 horas se puede observar que la producción de CO_2 se va incrementando. Desde la hora 80 hasta el final del experimento esta producción se dispara hasta alcanzar 3.6 $\text{gC/m}^3_{\text{reactor}}$ h. Integrando el área bajo la curva en el intervalo de 58 a 90 horas, se obtiene que la generación de CO_2 fue de 40.23 $\text{gC/m}^3_{\text{reactor}}$, para 0.0165 m^3 de reactor equivalen a 0.66 gramos de carbono, lo que representa un 75% más que el CO_2 producido durante el intervalo 1.

Lamentablemente, no se hizo seguimiento de la concentración de HT a la entrada y salida del biofiltro, por lo que la CE en este punto es imposible de calcular. En la literatura se ha reportado incrementos del doble en la capacidad de remoción de tres biofiltros empacados con lodos activados y tierra para la degradación del pineno, después de una suspensión de alimentación de fuente de carbono al sistema durante un período de 22 días (11).

Durante la suspensión en la alimentación del experimento de intermitencia de carga, los microorganismos degradaron por lo menos la porción biodisponible del carbono acumulado en el biofiltro. Este proceso dejó libre la fase líquida de algunos de los compuestos que antes estuvieron presentes, permitiendo una mejor transferencia de masa por difusión.

Durante el proceso de intermitencia pudo haber ocurrido también lisis de células. Los nutrientes liberados pudieron promover el crecimiento de nuevas células una vez que se reinició la operación del equipo con vapor de gasolina como sustrato. Este crecimiento podría verse reflejado en el incremento de la producción de CO_2 como resultado de la actividad metabólica.

En el día 197, 24 horas después de que la prueba de intermitencia de carga hubiese concluido, la producción de CO_2 regresó al punto de partida: 1.06 $\text{gC/m}^3_{\text{reactor}}$ h, indicando que la biodisponibilidad de nutrientes llegó al mismo punto que al inicio de la experimentación, es decir, el biofiltro recuperó su estado inicial.

Estudio de la degradación de gasolina en microcosmos

Durante el día 159 se tomaron muestras del material de empaque en el punto medio de cada lecho para estudios en microcosmos. La capacidad de eliminación que presentaba el biofiltro el día de la toma de muestra fue de $3.71 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y la eficiencia de remoción cercana al 30%.

Las muestras de los cuatro niveles se mezclaron para tener una muestra homogénea y, en la medida de lo posible, representativa de todo el biofiltro. Posteriormente, se siguió la técnica descrita en *Material y Métodos*.

Se evaluaron cinéticas de degradación de gasolina para muestras del biofiltro con adición de nutrientes (ver *Material y Métodos*), con adición de agua destilada y sin adiciones, cada una por duplicado. Se hizo un seguimiento de la concentración de hidrocarburos totales y de la concentración de CO_2 en la fase gaseosa por cromatografía de gases, hasta que la concentración de HT fuera cero o se mantuviera en un mínimo.

Degradación de vapores de gasolina

En las gráficas 4.18a, 4.18b y 4.18c se describe la concentración de gasolina a través del tiempo para una muestra con adición de nutrientes, con adición de agua y otra muestra sin adiciones de agua o medio mineral. En las muestras en donde no se adicionó agua o medio mineral, no se llegó a la degradación completa de la gasolina después de 153 horas, sólo se eliminó el 36%. En cambio, en las muestras en las que se adicionó medio o agua, se puede observar que después de 70 horas la concentración de gasolina llega a un límite de detección por cromatografía. Apparently, the microbial consortium has the capacity to degrade the hydrocarbons present in the gasoline to the detectable limit by the chromatograph.

Estudio de la degradación de gasolina en microcosmos

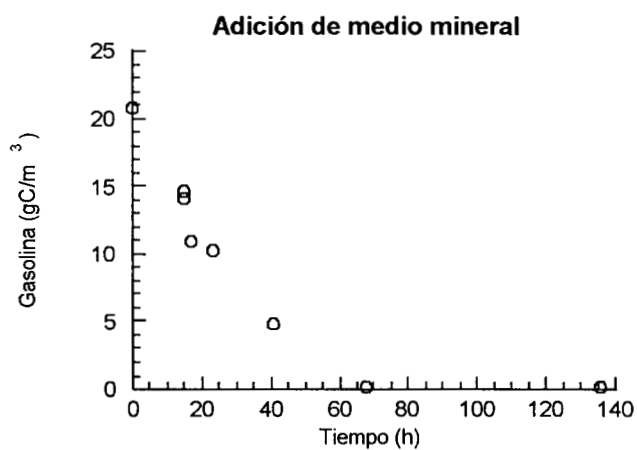
Durante el día 159 se tomaron muestras del material de empaque en el punto medio de cada lecho para estudios en microcosmos. La capacidad de eliminación que presentaba el biofiltro el día de la toma de muestra fue de $3.71 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ y la eficiencia de remoción cercana al 30%.

Las muestras de los cuatro niveles se mezclaron para tener una muestra homogénea y, en la medida de lo posible, representativa de todo el biofiltro. Posteriormente, se siguió la técnica descrita en *Material y Métodos*.

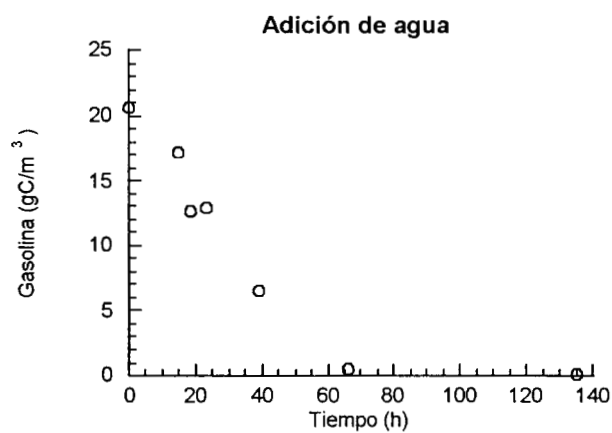
Se evaluaron cinéticas de degradación de gasolina para muestras del biofiltro con adición de nutrientes (ver *Material y Métodos*), con adición de agua destilada y sin adiciones, cada una por duplicado. Se hizo un seguimiento de la concentración de hidrocarburos totales y de la concentración de CO_2 en la fase gaseosa por cromatografía de gases, hasta que la concentración de HT fuera cero o se mantuviera en un mínimo.

Degradación de vapores de gasolina

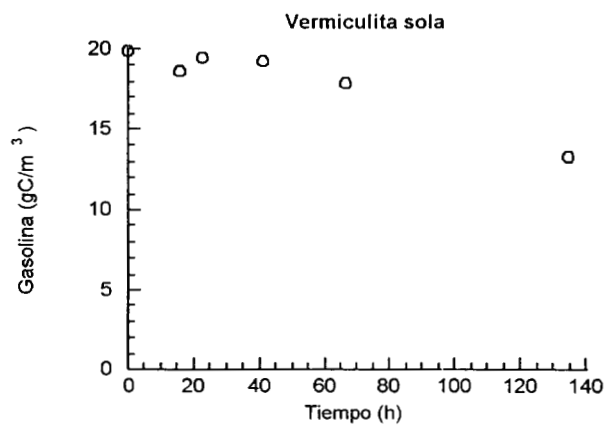
En las gráficas 4.18a, 4.18b y 4.18c se describe la concentración de gasolina a través del tiempo para una muestra con adición de nutrientes, con adición de agua y otra muestra sin adiciones de agua o medio mineral. En las muestras en donde no se adicionó agua o medio mineral, no se llegó a la degradación completa de la gasolina después de 153 horas, sólo se eliminó el 36%. En cambio, en las muestras en las que se adicionó medio o agua, se puede observar que después de 70 horas la concentración de gasolina llega a un límite de detección por cromatografía. Apparently, the microbial consortium has the capacity to degrade the hydrocarbons present in the gasoline to the detectable limit by the chromatograph.



Gráfica 4.18a. Evolución del consumo de gasolina para la muestra con adición de medio mineral.



Gráfica 4.18b. Evolución del consumo de gasolina en la muestra con adición de agua.

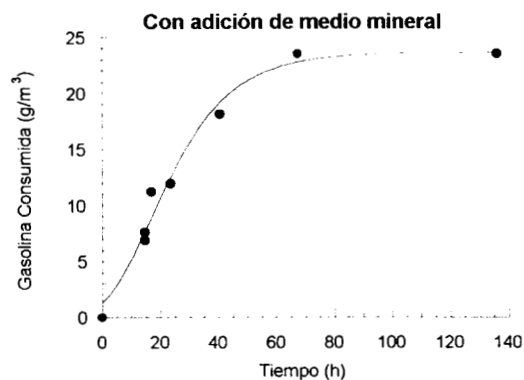


Gráfica 4.18c. Evolución del consumo de gasolina para la muestra sola.

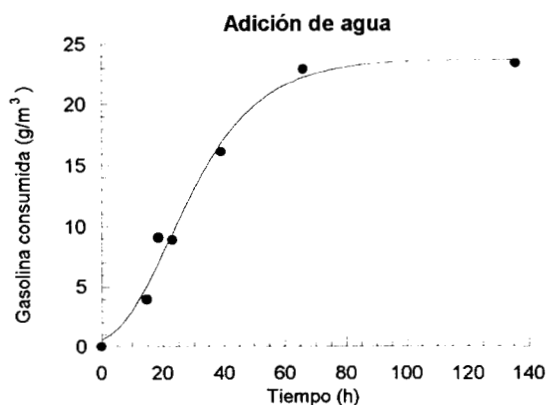
El consumo de la gasolina tomó entre 70 y 135 horas, indicando que si bien el consorcio tiene la capacidad de degradar la mayoría de los compuestos presentes en la mezcla de hidrocarburos de la gasolina, el tiempo necesario para llevar a cabo este proceso es prolongado. Las velocidades de consumo dependerán de las características del compuesto que se esté degradando. Se esperaría observar que los compuestos aromáticos como benceno, tolueno y xilenos posean velocidades de degradación mayores que los compuestos más recalcitrantes como los alcanos y alquenos ramificados y cíclicos (32). Durante estos experimentos se hizo únicamente seguimiento del consumo de gasolina como hidrocarburos totales y no de los diferentes compuestos de la mezcla. Aún así, al observar el desempeño del biofiltro y las cinéticas en microcosmos, queda claro que una fracción de los vapores de gasolina nunca llegan a degradarse en el biofiltro.

El biofiltro operó, aparentemente, con una baja cantidad de biomasa, resultando en una pobre degradación de carbono de los hidrocarburos presentes en el vapor de gasolina. Si se incrementara la cantidad de biomasa en el biofiltro se observaría una mayor capacidad de eliminación. Inclusive, un incremento en el tiempo de residencia del gas en el biofiltro o la adición de otros biofiltros en serie con distintos tiempos de residencia permitan la degradación de los compuestos más recalcitrantes y de degradación más lenta (4), resultarían en mejores eficiencias de remoción del equipo.

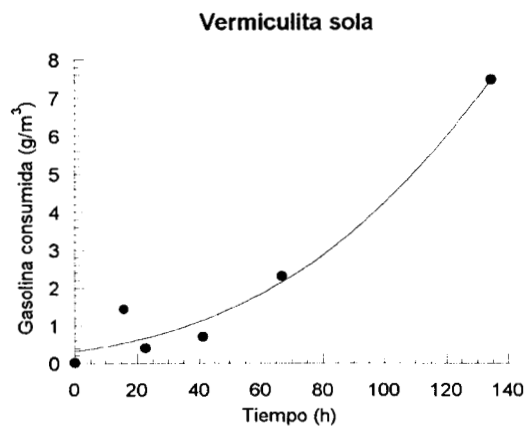
Durante los experimentos de microcosmos se adicionó gasolina líquida que pudiera no ser tan representativa si se la compara con la muestra gaseosa del biofiltro. En realidad en el microcosmos la parte líquida que no es volátil se acumula en el soporte húmedo. No se realizaron experimentos para determinar qué tanto de esta parte no volátil (líquida) de la gasolina que se transfiere en el soporte húmedo del microcosmos interfiere con la degradación de los compuestos volátiles que se solubilizan. Podría existir cometabolismo, permitiendo una mayor degradación de los compuestos de la gasolina que la observada en el biofiltro (12). Este proceso indicaría que existe mayor biodisponibilidad de algunos compuestos en el microcosmos que en el biofiltro.



Gráfica 4.19a. Evolución de la gasolina consumida en la muestra con adición de medio mineral. Ajuste modelo Gompertz: $m_1=23.61$, $m_2=2.9096$, $m_3=0.064955$, $R=0.99$



Gráfica 4.19b. Evolución de la gasolina consumida en la muestra con adición de agua. Ajuste modelo Gompertz: $m_1= 23.744$, $m_2= 3.0813$, $m_3=0.061412$, $R= 0.99$

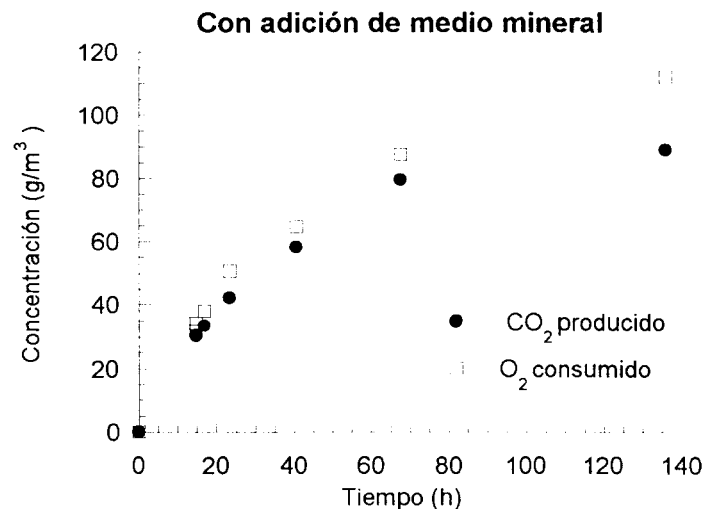


Gráfica 4.19c. Evolución de la gasolina consumida en la muestra sin adiciones. Ajuste a modelo Gompertz: $m_1= 71.4$, $m_2=5.4059$, $m_3=0.06494$, $R= 0.984$

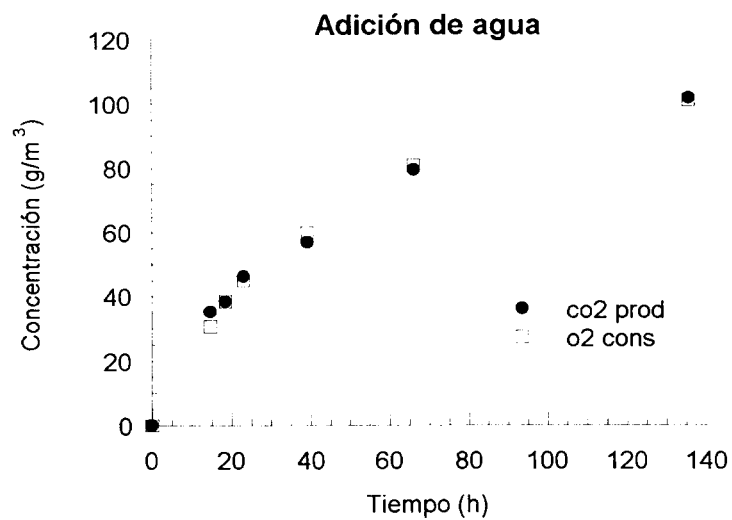
Las gráficas 4.19a, 4.19b y 4.19c describen la evolución de la concentración de gasolina consumida a través del tiempo para una muestras con adición de medio mineral, agua, y solas. Los datos están ajustados al modelo logístico de Gompertz, mencionado en *Material y Métodos*, para hacer los cálculos de las velocidades de consumo de gasolina.

La adición de agua o de nutrientes no presenta diferencias significativas entre las velocidades máximas de consumo de gasolina y, por lo tanto, en la capacidad de eliminación del consorcio. La presencia de agua, ya sea con nutrientes o sola, favorece el incremento en la velocidad máxima de consumo de gasolina en alrededor de un 70%. Este comportamiento coincide con el observado en el biofiltro durante la quinta recirculación de medio mineral (día 141) y la recirculación con agua (día 151), en donde se observó un incremento en la CE y la ER como respuesta a una mayor cantidad de agua en la fase líquida estacionaria.

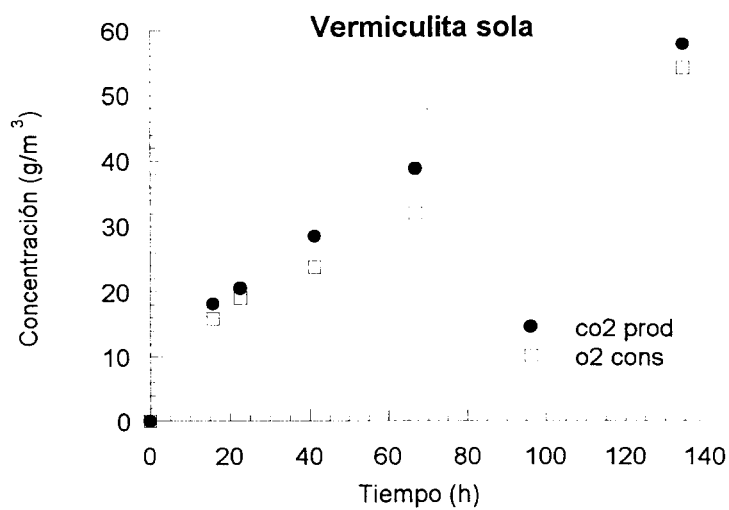
En las gráficas 4.20a, 4.20b y 4.20c se describe el consumo de oxígeno y la producción de CO_2 para las muestras con adición de medio mineral, de agua y solas. La producción de CO_2 y el consumo de oxígeno durante las cinéticas muestran que la eliminación de vapores de gasolina dentro de los frascos es debida a la actividad microbiana del consorcio presente en las muestras.



Gráfica 4.20a. Evolución de CO_2 producido y O_2 consumido en la muestra con adición de nutrientes.



Gráfica 4.20b. Evolución de CO₂ producido y O₂ consumido en la muestra con adición de agua.



Gráfica 4.20c. Evolución de CO₂ producido y O₂ consumido en la muestra sin adiciones.

En la tabla 4.3 se presenta un resumen de los resultados del microcosmos, la velocidad de consumo de gasolina para cada una de las pruebas, calculada a partir de m³ de reactor, el

porcentaje de humedad de cada muestra y la capacidad de eliminación alcanzada, a partir de los cálculos descritos en *Materiales y Métodos*.

Tabla 4.3 Resultados de microcosmos.

	Vmax (g/m ³ h)	Humedad (%)	CE (gC/m ³ _{reactor} h)
vermiculita sola	0.17	75	3.8
con medio mineral	0.55	94	9.2
con agua	0.53	94	8.9

Si se compara las gráficas 3.20a y 3.20b, se puede observar una diferencia en el consumo de oxígeno y producción de CO₂. En la muestra con adición de agua se puede observar mayor producción de CO₂ (100g/m³) y menor consumo de oxígeno (100g/m³), que en aquella con adición de nutrientes (88g/m³ para CO₂ y 112g/m³ para O₂).

La muestra con adición de medio mineral presentó una capacidad de eliminación ligeramente mayor que aquella con adición de agua, coincidiendo con un mayor consumo de oxígeno. Aparentemente, tiene una mayor actividad microbiana y parte del carbono degradado es utilizado para la producción de material celular por lo que produce menor cantidad de CO₂.

En la gráfica 3.20c se puede observar una menor producción de CO₂ y menor consumo de oxígeno, la actividad microbiana en esta muestra más baja que en las muestras anteriores, coincidiendo con un menor consumo de gasolina (ver gráfica 3.19c). La velocidad máxima de consumo de gasolina que presentó la muestra sin adiciones es menor que la Vmax de las otras muestras (ver tabla 4.3).

La capacidad de eliminación obtenida mediante la técnica de microcosmos para la muestra sin adiciones fue de 2.8 gC/m³_{reactor} h y la CE que presentaba el biofiltro en el momento de extraer la muestra para microcosmos fue de 3.7 gC/m³_{reactor} h (mayor en un 25%). Es probable que la inyección directa de gasolina en microcosmos permitiera la degradación de ciertos compuestos menos volátiles que no están presentes en la misma proporción en los vapores de hidrocarburos de la gasolina alimentados al biofiltro.

Los valores de CE obtenidos en las muestras de microcosmos con adición de nutrientes y agua son cercanas entre ellas y casi tres veces mayores que la CE observada en el biofiltro. Esto indica que existía problemas de transferencia de nutrientes y/o heterogeneidad en el biofiltro. La adición de agua y medio mineral favorece la transferencia de los nutrientes y por lo tanto los hace biodisponibles, de este modo la capacidad de eliminación se incrementa. Por otro lado, las muestras del biofiltro son homogéneas entre sí, pero en el biofiltro pueden existir zonas con diferente humedad y población microbiana. La heterogeneidad en biofiltros ha sido reportada con frecuencia como un factor que reduce la capacidad de eliminación (5,6,22,23,24,25).

Si el biofiltro tuviera suficiente agua y fuera homogéneo, se podría estimar en base a estos resultados que la CE máxima esperada en el biofiltro fuera de $9.2 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$. Si se tomara en cuenta que la carga del sistema es constante a $11.7 \text{ gC/m}^3_{\text{reactor}} \text{ h}$ entonces, se observaría una eficiencia de remoción máxima de alrededor del 78%.

Capítulo 5: Conclusiones

El sistema de biofiltración estuvo operando de manera continua durante un período de seis meses. Después de realizar la metodología experimental descrita y de analizar los resultados obtenidos, se llega a las siguientes conclusiones:

- La biofiltración es un método viable para el tratamiento de vapores de hidrocarburos provenientes de gasolinas.
- Los vapores de gasolina, dada su complejidad, dificultan el seguimiento de la capacidad de eliminación y de la eficiencia de remoción del biofiltro.
- El biofiltro presentó diferentes estados de operación durante los seis meses en continuo, como resultado de fluctuaciones en la carga y de la manipulación planeada de las condiciones de operación para realizar los experimentos.
- La población microbiana fue cambiando con el tiempo. Se pudo observar el desarrollo de organismos filamentosos cuando se inoculó sólo bacterias.

I. Arranque

- El biofiltro tuvo un período de arranque de 22 días. Durante el período de arranque se distinguieron cuatro fases o etapas. La fase de adaptación de los microorganismos al medio, de crecimiento de biomasa, de estabilización y de un decaimiento de la capacidad de eliminación y la eficiencia de remoción.

II. Operación del biofiltro

- La adición de medio mineral o agua es imprescindible para restablecer la capacidad de eliminación del biofiltro durante períodos prolongados de operación y debe contemplarse al elegir material de empaque. La respuesta del biofiltro a la recirculación es inmediata, y se manifiesta en un incremento en la capacidad de eliminación y la eficiencia de remoción. Es importante la utilización de un medio de cultivo concentrado para evitar lavado de biomasa, sobretodo durante los primeros dos meses de funcionamiento del sistema, en que la fijación de los microorganismos al soporte es todavía muy frágil. El monitoreo estricto de la capacidad de eliminación y de la eficiencia es fundamental para detectar la respuesta del biofiltro y evitar un decaimiento

producto del lavado. El medio concentrado tuvo efectos satisfactorios en el desempeño del biofiltro.

- El biofiltro tiene la capacidad de eliminar el 60% del carbono presente en la mezcla de hidrocarburos alimentada, un 40% del carbono no pudo ser degradado.
- El seguimiento del desempeño del biorreactor con base en hidrocarburos totales, contribuye a que se observen eficiencias bajas. Si el seguimiento se hiciera por compuestos o familia de compuestos, se podrían observar altas eficiencias de remoción para aquellos que son de rápida degradación.
- La biodisponibilidad de los compuestos a tratar es el factor determinante en la capacidad de eliminación y la eficiencia de remoción del biofiltro.
- En las condiciones de operación del biofiltro estudiadas no se presentó un incremento de la temperatura debido al calor metabólico de degradación. La capacidad de eliminación fue muy baja para poder observar dicho fenómeno.

III. Caracterización del sistema

- La capacidad de eliminación en cada uno de los cuatro lechos del biofiltro fue similar durante el proceso de operación en continuo.
- Una vez que ha terminado el período de arranque, el biofiltro tiene la capacidad de restablecer la CE y ER después de ser sometido a golpes de carga y después de un período de suspensión en la alimentación de hidrocarburos.
- El consorcio microbiano tiene la capacidad de degradar casi todos los compuestos presentes en los vapores de gasolina, hasta niveles detectables por cromatografía, pero la degradación de algunos compuestos es muy lenta. Aquellos compuestos de degradación lenta no pudieron ser eliminados en el biofiltro por cuestión de biodisponibilidad, aunque el consorcio en microcosmos tenía la capacidad de hacerlo.
- La técnica de microcosmos es aplicable para estimar la CE de un biofiltro para el tratamiento de vapores de gasolina y para dar información sobre el desempeño del consorcio en condiciones controladas (como adición de nutrientes y agua).

La biofiltración es un método viable para el tratamiento de vapores de gasolina, aunque es necesaria la investigación futura para incrementar las eficiencias de remoción y capacidades de eliminación y adecuarlo a las especificaciones de concentraciones de HT del efluente, requeridas según la aplicación en que se implemente el sistema.

El presente estudio fue una primera aproximación para la eliminación de vapores de gasolina en un biofiltro empacado con vermiculita e inoculado con un consorcio microbiano. Queda pendiente la profundización en los fenómenos de transferencia de masa de los diferentes compuestos de la mezcla, las velocidades de degradación por compuesto o por familias y la optimización del proceso para alcanzar mejores eficiencias en la remoción de hidrocarburos totales. A pesar de la investigación que queda por realizar, característica de una tecnología en desarrollo, la biofiltración es un método que probó ser efectivo para el tratamiento de gases contaminados con vapores de gasolina.

Recomendaciones:

- Diseñar un generador de vapores de gasolina que opere a temperatura constante y que permita un mejor control de los hidrocarburos totales alimentados al biofiltro.
- Diseñar un sistema de prehumidificación del aire que garantice niveles de saturación.
- Realizar pruebas sobre el efecto en la capacidad de eliminación y eficiencia de remoción si se cambia la dirección del flujo de aire en el biofiltro.
- Realizar pruebas con cambios en el tiempo de residencia para favorecer la eliminación de los compuestos con velocidades de degradación más lentas.
- Hacer seguimiento cuantitativo y cualitativo de los compuestos o grupos de compuestos de los vapores de combustible en la fase gaseosa del biofiltro por cromatografía de masas. De este modo se pueden obtener eficiencias de remoción por familias o compuestos, distinguiéndose aquellos que se degradan por completo de aquellos que no se degradan.
- Considerar, para el seguimiento de la capacidad de eliminación del biofiltro, la degradación de hidrocarburos totales pero también la de ciertos compuestos que puedan ser muy tóxicos como el benceno, MTBE, tolueno, xilenos, etc.
- Estimar velocidades de degradación por familia de compuestos en microcosmos para estimar la CE que puede presentarse en el biofiltro.
- Para futuras investigaciones es fundamental que se realice una estrategia de recirculación de agua y nutrientes que garantice la homogeneización del empaque así como el restablecimiento de la humedad, sobretodo si se desea que el biofiltro opere por períodos prolongados.

BIBLIOGRAFIA

1. Acuña, M. E.; Revah, S.; Auria, R. **1998**. Using microcosms to understand the performance of biofilters; *91st Annual Meeting Air and Waste Management Association*; San Diego, California; Junio 14-18.
2. Bravo, A.; Torres, R.; Sosa, R. **1997**. Reformulated gasolines: the experience of Mexico City Metropolitan Zone; *90st Annual Meeting Air and Waste Management Association*; Toronto, Ontario, Canadá; Junio, 8-13.
3. Cox, H. J.; Magielsen, F. J.; Doddeman, H. J. **1996**. Influence of the water content and water activity on styrene degradation by *Exophiala jeanselmei* in biofilters; *Appl. Microbiol. Biotech.* **45**: 851-856.
4. Chang, A.; Yoon, H. **1995**. Biofiltration of gasoline vapors; *Proceedings Conference on Biofiltration*; Los Angeles, California; October 5-6; p.1.
5. Deshusses, M., A. Hamer, G., Dunn, I. J. **1996**. Transient-state behavior of a biofilter removing mixtures of vapors of MEK and MIBK from air; *Biotechnol. Bioeng.* **49**: 587-596.
6. Devinny, J. S.; Chang, A. N **1996**. Biofiltration of JP4 Jet Fuel Vapors; *Proceedings 1996 Conference on Biofiltration*; Los Angeles, California; Octubre 24-25; p.142.
7. Devinny, J. S. **1991**. Treatment of hydrocarbon fuel vapors in biofilters; *Environ. Tech.* **12**: 655-662.
8. Disks, R.; Ottengraf, S.P.P. **1990**. Biological purification of waste gases; *Chimicaoggi. Mayo*: 41-45.
9. Disks, R.M.; Ottengraf, S.P.P. **1991**; Process Engineering of biological waste gas purification; *International Symposium of Environmental Biotechnology*; Oostende, Bélgica; 22-25 Abril.
10. Draper, N. R.; Smith, H. **1981**. Applied Regression Analysis; (2nd Edition) John Wiley and sons; New York; USA.
11. Fulthorpe, R. R.; de Castro, A.; Grant Allen, D. G. **1997**. Characterization of the microbial population during biofiltration and the influence of the inoculum source; *90st Annual Meeting Air and Waste Management Association*; Toronto, Ontario, Canadá; Junio, 8-13.
12. Garnier P.; Auria, R.; Augur, C.; Revah, S. **1999**. Cometabolic biodegradation of methyl t-butyl ether by a soil consortium: Effect of components present in gasoline; *Appl. Microbiol. and Biotech.*
13. Graham, J. R. **1996**. GAC Based Gas Phase Biofiltration; *Proceedings Conference on Biofiltration*; Los Angeles, California; Octubre 24-25; p. 99.
14. Leson, G.; Hodge, D. S.; Tabatabal, P. **1993**. Biofilter Demonstration Projects for the Control of Ethanol Emissions; *86st Annual Meeting Air and Waste Management Association*; Denver, Colorado; Junio 13- 18.
15. Leson, G.; Smith, B. J. **1995**. Results from de PERF field study on biofilters for removal of volatile petroleum hydrocarbons; *Proceedings Conference on Biofiltration*; Los Angeles, California; Octubre 5-6; p. 99.
16. Leson, G.; Winer, A. H. **1991**. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions; *J. Air Waste Manage. Assoc.* **41**(8): 1045-1054.

17. Li, D.X. **1995**: In situ biofiltration of treatment of petroleum hidrocarbon vapors; *Proceedings Conference on Biofiltration*; Los Angeles, California; Octubre 5-6; p. 1.
18. Litchfield, C. **1993**; In situ bioremediation: Basis and Practices; Levin, M. A.; Gealt M. A. (editores); *Biotreatment of Industrial and Hazardous Waste*; Mc. Graw Hill; USA; p.177.
19. Magdaleno, M.; Schifter, I.; Gamas, E. D.; Reyes, F.M.; Guerrero, V. M.; Molina, J. R.; Melgarejo, L.A. **1997**. Gasoline Distribution Cycle and Vapor emissions in Mexico City metropolitan area; *90st Annual Meeting Air and Waste Management Association*; Toronto, Ontario, Canadá; Junio 8-13.
20. Magdaleno, M. **1995**. Reporte de muestra de vapor de gasolina Magna Sin (MAGNA/VAPOR/AZC/ 24-I-95-01); *Instituto Mexicano del Petróleo; Subdirección Gral. de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Transformación Industrial; División Química Analítica; Laboratorio de Cromatografía*; 27 de enero.
21. Mercado, P.; Molinar, J. L. **1997**. Componentes Básicos de la gasolina primaria, reformada y catalítica; *Instituto Mexicano del Petróleo; Gerencia de Tecnología de Procesos*.
22. Morales, M.; Pérez, F.; Revah, S.; Auria, R. **1994**. Toluene removal from air stream by biofiltration; *Advances in Bioprocess Engineering*; Galindo, E.; Ramirez, T. (Editores); Kluwer Academic Press; p.405-411.
23. Morales, M.; Revah, S.; Auria, R. **1998**. Start-up and the effect of gaseous ammonia additions on a biofilter; *Biotechnol. Bioeng.* **60** (4): 483-491.
24. Morales, M.; Revah, S.; Auria, R. **1998**. Elimination of gasoline compounds by biofiltration; *Proceedings Conference on Biofiltration*; Los Angeles, California; p.33-40.
25. Ortiz, I.; Auria, R., Revah, S. **1998**. Biofiltration of gasoline VOCs with different support media; *Proceedings of the 91st Annual Meeting and Exhibition*; San Diego, California; Junio 14-18, p.32-45.
26. Ottengraf, S. P. P.; Meesters, J. J. P.; van den Oever, A. H. C.; Rozema, H. R. **1986**. Kinetics of organic compounds removal from waste gases with biological filter; *Bioprocess Engineering*. **1**: 61-69.
27. Ottengraf, S.P.; Van den Oever, A. H. **1983**. Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters; *Biotechnol. Bioeng.* **25**: 3089-3102.
28. Revah, S. **1993**. Programa de Estudios Avanzados en el Desarrollo Sustentable y Medio Ambiente; Mayo; p.1-31.
29. Vermiculita. propiedades **1998**. www.vermiculite.org/vermiculite-properties.htm; última actualización el 16 de octubre.
30. Vogel, T. M.; Alvarez, P. **1991**. Substrate interactions of benzene, toluene, and para-xylene during microbial degradation by pure cutures and mixed culture aquifer slurries; *Appl. Environ. Microbiol.* **57**: 2981-2985.
31. Wright, W.F.; Shroeder, E. D.; Davidova, Y.; Chang, D. P. Y.; Romstad, K.; Weigel, S. **1995**. Performance of a compost biofilter treating gasoline from a soil vapor extraction operation; *Proceedings Conference on Biofiltration*; Los Angeles, California; Octubre 5-6; p. 19.
32. Young, M. **1985**. *Comprehensive Biotechnology*, Tomo 3; Pergamon Press; E. U. A.; p. 133-714.

33. Zabriskie, D.W.; Traders Guide to Fermentation Media Formulation; Publicación del Traders Co.
34. Zhou, E.; Crawford, R. **1995**. Effects of oxygen, nitrogen and temperature on gasoline biodegradation in soil; *Biodegradation* **6**:127-140.
35. PEMEX, Refinación **1996**. Manual de Especificaciones de la Gasolina, México, enero.
36. Freed, C. **1997**. EPA fuel Programs; Environmental fate and effects of gasoline oxygenates; *Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts*. San Francisco; April 13-17; **37** (1).