

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD Iztapalapa**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Caracterización de un Biorreactor  
de Lecho Escurrido para la degradación de  
metanol durante un período largo de operación**

**Tesis que presenta el alumno:**

**GLORIA MARIBEL TREJO AGUILAR**

**Matricula: 98381227**

**Para la obtención del grado de:**

**Maestra en: CIENCIAS (INGENIERIAQUIMICA)**

**Asesor:**

**Dr. Ricardo Lobo Oehmichen**

**septiembre 2001**



Casa abierta al tiempo

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

## UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IDONEA COMUNICACION DE RESULTADOS

CARACTERIZACION DE UN BIORREACTOR DE LECHO ESCURRIDO PARA LA DEGRADACION DE METANOL DURANTE UN PERIODO LARGO DE OPERACION

En México, D.F. se presentaron a las 10:00 horas del día 28 del mes de SEPTIEMBRE del año 2001 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DR. SERGIO REVAH MOISEEV;  
DR. FERMIN PEREZ GUEVARA;  
DRA. BEATRIZ CARDENAS GONZALEZ Y  
DR. RICARDO LOBO OEHMICHEN

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados para la obtención del Grado de

Maestra en: CIENCIAS ( INGENIERIA QUIMICA )

de: GLORIA MARIBEL TREJO AGUILAR



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

Casa abierta al tiempo

quien presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

- Aprobarla -

GLORIA MARIBEL TREJO AGUILAR  
FIRMA DE LA INTERESADA

REVISO

LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT  
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

VISTO BUENO

DRA. MARIA JOSE ARROYO PANIAGUA  
DIRECTORA DE DIVISION

PRESIDENTE

DR. SERGIO REVAH MOISEEV

VOCAL

DR. FERMIN PEREZ GUEVARA

VOCAL

DRA. BEATRIZ CARDENAS GONZALEZ

SECRETARIO

DR. RICARDO LOBO OEHMICHEN

## RESUMEN

En este trabajo se presenta el análisis de la degradación de metanol en un biorreactor de lecho escurrido, que operó durante 189 días, obteniéndose una capacidad de eliminación de 200g/m<sup>3</sup>h. El análisis se describe en cuatro etapas que definen el comportamiento del biorreactor bajo las condiciones de operación propias de cada etapa, así como su efecto sobre la eficiencia de remoción de metanol. El arranque del biorreactor se caracterizó por la rápida adaptación de los microorganismos que degradaron el metanol hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

En el estudio del efecto de la velocidad superficial del líquido, los resultados mostraron que el aumento de la velocidad superficial másica del líquido no tuvo un efecto significativo sobre la capacidad de eliminación de metanol, mientras que la caída de presión alcanzó un valor máximo debido al desprendimiento de biopelícula, ocasionado por el esfuerzo cortante del líquido. Por otro lado el aumento de la velocidad superficial másica del líquido fue directamente proporcional al aumento del volumen de retención dinámico del líquido, y mayor en presencia de la biopelícula. La evolución de metano como producto de degradación anaerobia y el aumento de la caída de presión mostraron una estrecha relación con la acumulación de biomasa.

El metanol fue un compuesto fácilmente biodegradable en el biorreactor de lecho escurrido, que bajo condiciones de operación variable, favoreció el desarrollo de biopelícula y la pronta acumulación de biomasa que ocasionaron el taponamiento del biorreactor. La creación de zonas estancadas debidas al taponamiento, favorecieron la degradación anaerobia de metanol que mostró ser una ruta de degradación eficiente en la eliminación de éste compuesto.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no pudo haber sido posible sin la valiosa participación de todos mis profesores de carrera, amigos y por supuesto de mi querida familia:

En especial quiero agradecer al Dr. Sergio Revah y al Dr. Ricardo Lobo por el tiempo, atención y confianza que depositaron en mi y muy sinceramente quiero agradecer su apoyo personal.

A la Dra. Bety Cárdenas por sus comentarios y recomendaciones a este trabajo.

Al Dr. Fermín Pérez por sus valiosas observaciones y por las prolongadas pero muy sustanciosas horas de asesoría.

Quiero agradecer a mis padres Pedro y Margarita por la maravillosa oportunidad que me brindaron al darme la vida, y así mismo por todo su apoyo y aliento, que a pesar de la distancia, su presencia siempre me acompaña.

Por último y de manera muy especial quiero agradecer a Arturo, mi fiel e incondicional compañero, por su amor, apoyo e inagotable paciencia.

## Indice

<b>RESUMEN</b>	i
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	ii
<b>CAPITULO 1. Introducción</b>	1
<b>CAPITULO 2. Antecedentes</b>	3
Biofiltros	5
Biolavadores	6
Biorreactores de lecho escurrido	7
2.1 Importancia de los parámetros microbiológicos	9
Temperatura	9
pH	9
Nutrientes.	9
2.2 Hidrodinámica de los biorreactores de lecho escurrido.	11
Pasos de remoción en la biopelícula	11
Caracterización del mezclado	12
Régimen de flujo	13
Caída de presión	14
Volumen de retención del líquido (liquid-hold-up)	15
Mojado de la biopelícula	16
Eficiencia del mojado	16
Crecimiento de biomasa	18
Cinética microbiana	19
2.3 Degradación de metanol en sistemas de biofiltración.	20
<b>CAPITULO 3. Objetivos</b>	22
<b>CAPITULO 4. Materiales y métodos.</b>	24
4.1 Descripción del sistema experimental	24
Operación del biorreactor de lecho escurrido en planta piloto	27
4.2 Métodos analíticos	28
Metanol en fase gas	28

Determinación de CO <sub>2</sub>	29
Metanol en fase líquida	29
Determinación de biomasa	30
Determinación del volumen de retención del líquido.	31
Determinación de la caída de presión	31
4.3 Inóculo	32
Consortio microbiano	32
Preparación del inóculo para el reactor	32
Medio mineral	33
Preparación del inóculo para cinéticas en microcosmos (cultivo por lotes)	34
4.4 Microcosmos: Efecto del pH sobre la capacidad de eliminación de metanol de la biopelícula	34
4.5 Microcosmos: Efecto del pH sobre la capacidad de eliminación de metanol de la biopelícula	34
4.6 Ajuste de resultados de microcosmos con el modelo de Gompertz	35
4.7 Determinación de la velocidad específica de producción de CO <sub>2</sub>	35
4.8. Análisis por inspección visual	36
4.9 Determinación de la fracción vacía	36
<b>CAPITULO 5. Resultados</b>	37
Primera etapa. Arranque del BLE y caracterización de la población	38
Segunda etapa. Determinación de carga de alimentación por variación del flujo de aire	42
Tercera etapa. Variación de velocidad másica superficial del líquido	45
Cuarta etapa. Taponamiento	51
<b>CAPITULO 6. Discusión</b>	60
<b>CONCLUSIONES</b>	75
<b>NOMENCLATURA</b>	77
<b>REFERENCIAS</b>	80
<b>APÉNDICE A: Efecto de la eficiencia de mojado sobre la altura de un biorreactor de lecho escurrido</b>	86

<b>APÉNDICE B:</b> Resultados del experimento de microcosmos para diferentes valores de pH	93
<b>APÉNDICE C:</b> Resultados del experimento de microcosmos para diferentes concentraciones de metanol en líquido	95
<b>APÉNDICE D:</b> Resultados del experimento de microcosmos durante la etapa de taponamiento	97
<b>APÉNDICE E:</b> Datos de operación del biorreactor de lecho escurrido	99
<b>APÉNDICE F:</b> Propiedades del metanol	104
<b>APÉNDICE G:</b> Cálculo de la concentración de saturación de metanol	105
<b>APÉNDICE H:</b> Biomasa producida por gramo de carbono consumido y por fuente de nitrógeno.	106

## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1</b> Esquema de un biofiltro	5
<b>Figura 2.2.</b> Esquema de un biolavador para el tratamiento de contaminantes gaseosos.	6
<b>Figura 2.3</b> Biorreactor de lecho escurrido	7
<b>Figura 2.4</b> Mecanismo de remoción del contaminante. Zonas aerobia y anaerobia	10
<b>Figura 2.5</b> Transporte de sustrato a través de las fases en un biorreactor de lecho escurrido.	11
<b>Figura 2.6</b> Mapa de regímenes de flujo descendentes	14
<b>Figura 4.1</b> Unidad experimental	24
<b>Figura 4.2</b> Vista superior del distribuidor de líquido.	25
<b>Figura 4.3</b> Vista lateral del distribuidor de líquido.	25
<b>Figura 4.4.</b> Trampas de muestreo	26
<b>Figura 5.1.</b> Evolución del BLE durante la primera etapa de operación.	38
<b>Figura 5.2.</b> Variaciones de pH durante todo el período de operación del BLE	39
<b>Figura 5.3</b> Perfiles de producción de CO <sub>2</sub> en el tiempo a diferentes valores de pH	40
<b>Figura 5.4</b> Velocidad específica de producción de CO <sub>2</sub> a diferentes concentraciones de metanol en líquido	41
<b>Figura 5.5</b> Carga y CE de metanol a diferentes flujos de aire	43
<b>Figura 5.6</b> Rendimiento de biomasa y CO <sub>2</sub>	44
<b>Figura 5.7</b> Efecto de la $\dot{m}_L$ sobre capacidad de eliminación de metanol.	46
<b>Figura 5.8</b> Efecto de la $\dot{m}_L$ sobre los rendimientos de biomasa y CO <sub>2</sub> .	47
<b>Figura 5.9</b> Perfiles de concentración de metanol a lo largo del BLE	48
<b>Figura 5.10</b> Concentración de metanol en la fase líquida a lo largo del BLE.	48
<b>Figura 5.11</b> Concentración de metanol en el líquido, estimada en equilibrio con el gas.	49
<b>Figura 5.12</b> Efecto de la velocidad másica superficial del líquido sobre la caída de presión y el volumen de retención dinámico del líquido	50

<b>Figura 5.13</b> Efecto de $\dot{m}_L$ sobre el volumen de retención dinámico del líquido en el BLE con y sin biopelícula.	51
<b>Figura 5.14.</b> Evolución de la caída de presión y $\text{CH}_4$ durante todo el período de operación	52
<b>Figura 5.15</b> Cambios físicos en la etapa de taponamiento	53
<b>Figura 5.16.</b> Rendimientos de $\text{CO}_2$ y biomasa en la etapa de taponamiento.	54
<b>Figura 5.17.</b> Acumulación de metanol en la fase líquida en la etapa de taponamiento.	55
<b>Figura 5.18</b> Porcentaje de eliminación de metanol considerando su acumulación en el líquido.	56
<b>Figura 5.19</b> Eliminación de metanol a lo largo del lecho empacado, durante la etapa de taponamiento.	57
<b>Figura 5.20.</b> Tipos de biopelícula colonizadas sobre el empaque	57
<b>Figura 5.21.</b> Rendimientos de $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ y biomasa durante las etapas de operación.	59

## Índice de Tablas

<b>Tabla 2.1</b> Ventajas y desventajas de los sistemas de biofiltración	8
<b>Tabla 4.1</b> Características del biorreactor de lecho escurrido y condiciones de operación.	28
<b>Tabla 4.2</b> Liofilizados utilizados para la preparación del inóculo	32
<b>Tabla 4.3</b> Medio mineral.	33
<b>Tabla 4.4</b> Solución de elementos traza	33
<b>Tabla 5.1</b> Etapas de operación del BLE	37
<b>Tabla 5.2</b> Cargas de metanol	42
<b>Tabla 5.3</b> Rendimientos y masa total de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y biomasa durante la segunda etapa	44
<b>Tabla 5.4</b> Resultados del experimento de variación de la velocidad másica superficial del líquido	45
<b>Tabla 5.5</b> Rendimientos y masa total de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y biomasa durante la tercera etapa	47
<b>Tabla 5.6</b> Rendimientos y masa total de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y biomasa durante la cuarta etapa (taponamiento)	54
<b>Tabla 5.7</b> Intervalos de operación sin cambio del líquido circulante	55
<b>Tabla 5.8</b> Masa total de CH <sub>3</sub> OH, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y biomasa producida por etapa de operación.	58
<b>Tabla 6.1</b> Características de otros sistemas de biofiltración empleados en la degradación de metanol.	74

## **CAPITULO 1**

### **Introducción**

Los biorreactores de lecho escurrido (BLE) han mostrado ser una tecnología eficiente en el control de contaminantes gaseosos. A nivel laboratorio, estos biorreactores han demostrado alto potencial en la eliminación una gran variedad de compuestos (orgánicos e inorgánicos), sin embargo a nivel industrial su uso es aún limitado. Los sistemas de biofiltración se llevan a cabo a temperatura y presión ambiente por lo que resultan una atractiva alternativa para la eliminación de contaminantes gaseosos respecto a las tradicionales tecnologías de control como incineración o absorción.

La capacidad de eliminación de contaminantes en los BLE, es el resultado de la combinación de fenómenos fisicoquímicos y biológicos. Los fisicoquímicos determinados por las variables hidrodinámicas de las fases como la caída de presión, la naturaleza del mezclado de las fases móviles, los regímenes de flujo gas-líquido, los volúmenes de retención de las fases dentro del BLE y la eficiencia de mojado de la biopelícula, influyen de manera importante sobre las tasas de transferencia de masa de sustrato y del oxígeno del gas al líquido; del gas a la biopelícula y del líquido a la biopelícula y sobre el diseño del biorreactor.

Por otro lado, el efecto de las variables hidrodinámicas de las fases que determinan las condiciones ambientales a las que están expuestos los microorganismos aun no han sido exploradas en los BLE.

Siendo el flujo de líquido el principal medio de transporte del contaminante entre la fase gaseosa y la biopelícula se le ha atribuido una relación directa con la capacidad de eliminación del contaminante, sin embargo existen pocos estudios que soporten esta suposición. Además, temas referentes al comportamiento y efecto del flujo de líquido sobre las variables volumen de retención dinámico y caída de presión, con las cuales está estrechamente relacionado, aún no han sido investigados en biorreactores de lecho escurrido.

En este trabajo se explora el efecto de la velocidad másica superficial del líquido sobre la capacidad de eliminación de metanol, volumen de retención dinámico del líquido, caída de presión y velocidad superficial del gas, como principales variables de interacción con el líquido. Se espera que los resultados de este trabajo contribuyan a establecer con certidumbre mejores condiciones de diseño, operación y optimización para los biorreactores de lecho escurrido.

En el Capítulo 2 se presenta la información más importante acerca del fundamento y operación de los BLE, así como de otros sistemas de biofiltración. Se analiza la relación entre los fenómenos hidrodinámicos y los microbiológicos, resaltando la escasez de datos que limita el entendimiento de los biorreactores de lecho escurrido. En el Capítulo 3 se presentan los objetivos de la presente investigación así como las aportaciones al campo de estudio de los biorreactores de lecho escurrido.

En el Capítulo 4 se describe el sistema experimental así como las metodologías empleadas para la determinación de los datos experimentales.

En el Capítulo 5 se reportan los resultados de la investigación, divididos en cuatro etapas que describen las condiciones de operación y el comportamiento del biorreactor. El análisis de los resultados se presenta en el Capítulo 6 donde se discute el comportamiento del biorreactor para cada etapa de operación. Finalmente en las conclusiones se resumen las aportaciones de la presente investigación al conocimiento de los biorreactores de lecho escurrido.

## **CAPITULO 2**

### **Antecedentes**

Este capítulo tiene como finalidad mostrar los conocimientos básicos que fundamentan la operación de los biorreactores de lecho escurrido y de otros sistemas de biofiltración. Así mismo, se muestra el progreso del conocimiento entre los aspectos biológicos y los hidrodinámicos.

La contaminación ambiental es un tema que por décadas ha sido centro de atención de muchos trabajos de investigación. Actualmente el manejo, control y tratamiento de contaminantes presentes en aire, agua y suelo representan un serio problema para todas las naciones. Ello ha propiciado la creación de regulaciones más estrictas para el control de las fuentes generadoras de contaminantes. En el ámbito científico este problema ha estimulado el desarrollo y la optimización de procesos de tratamiento que ayuden a reducir la contaminación de agua, aire y suelo.

Tradicionalmente los contaminantes gaseosos de origen orgánico o inorgánico, han sido tratados por métodos físico-químicos como absorción, adsorción, oxidación térmica, química o catalítica, entre los más utilizados. Otra opción ha sido la utilización de agentes enmascadores como las fragancias de perfumes, para ocultar un olor desagradable pero, obviamente, esto tiene una aplicación muy limitada como sistema de tratamiento de gases. En este tipo de tratamientos es frecuente la adición de compuestos no selectivos que pueden reaccionar con la materia orgánica y formar productos halogenados o una nueva variedad de contaminantes de mayor potencial tóxico que el contaminante inicial (Rafson, 1998).

Los tratamientos biológicos, mejor conocidos como sistemas de biofiltración, han emergido como una tecnología viable para el tratamiento de contaminantes volátiles. El proceso de biofiltración se fundamenta en la acción que tienen los microorganismos para oxidar y ocasionalmente reducir la concentración de los contaminantes volátiles orgánicos o inorgánicos convirtiéndolos en dióxido de carbono, vapor de agua, biomasa orgánica y posiblemente sales inorgánicas (Devinny y col., 2000; Rafson, 1998).

A diferencia de los procesos físico-químicos, en los que los contaminantes algunas veces sólo son transferidos de una fase a otra, en los procesos de biofiltración los contaminantes son degradados a compuestos inocuos o transformados a productos menos contaminantes. Por otro lado, los costos de tratamiento de gases contaminantes varían dependiendo del tipo de operación. En la incineración el empleo de combustible para tratar bajas concentraciones de contaminantes gaseosos aumenta los costos de operación y la generación de productos peligrosos como, como  $\text{NO}_x$ , contribuyen a otros problemas ambientales lo que representa una gran desventaja de este método de tratamiento. En caso de la adsorción, el contaminante es sólo transferido del aire a una fase sólida. Después de un tiempo de operación la saturación del adsorbente hace necesario un segundo tratamiento para su regeneración o reactivación que incrementa los costos de operación.

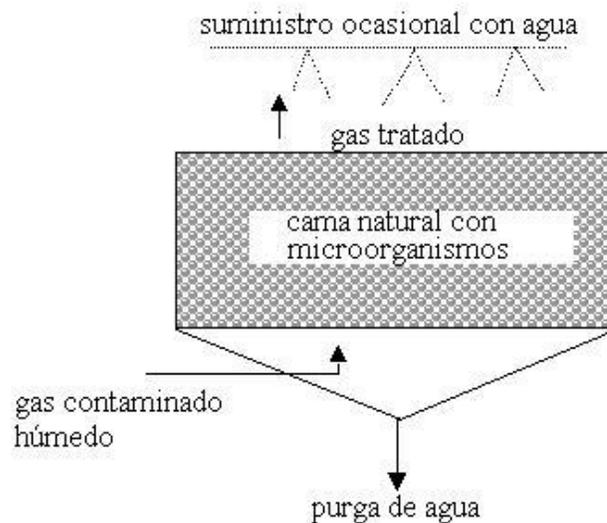
Las condiciones de operación de los tratamientos biológicos como son: baja concentración del contaminante en la corriente gaseosa, temperatura ambiente ( $10\text{-}40^\circ \text{C}$ ), presión atmosférica y una mínima generación de contaminantes secundarios, minimizan los costos de operación respecto a las tecnologías de tratamiento físico-químico mencionadas. El uso de los sistemas de biofiltración efectivamente costeable se ha reportado para un rango de flujo de aire entre  $1000$  y  $50,000 \text{ m}^3/\text{h}^{-1}$  y concentraciones de contaminante de hasta  $1\text{g}/\text{m}^3$  (Devanny y col., 2000; Deshusses y Cox, 2000).

Existen tres principales diseños de tratamientos biológicos: los biofiltros, los biolavadores y los biorreactores de lecho escurrido. Estas tecnologías son usadas extensamente en Europa, donde existen instalados unos 500 biofiltros de gran escala, utilizados en el tratamiento de fuentes gaseosas contaminados de diversos orígenes (Leson y Winer, 1991). Actualmente son ampliamente aceptadas y usadas en otros países como los Estados Unidos y Japón (Alonso y col., 1997; Kennes y Thalasso, 1998; Webster y col., 1999; Okkerse y col., 1999; Song y Kinney, 2000). En México en 1994, en la ciudad de Monterrey, la empresa Cydsa instaló un biorreactor de lecho escurrido para el tratamiento de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CS}_2$ ; emisiones provenientes de la manufactura de fibras de rayón y películas de celofán. Este reactor fue diseñado para la remoción del 90 % de  $\text{H}_2\text{S}$  (Deshusses y Cox, 2000).

Las principales diferencias entre estas tres biotecnologías es la presencia o ausencia de material soporte de la biopelícula y flujo de la fase líquida. Cada uno de estos sistemas se describe a continuación.

### Biofiltros

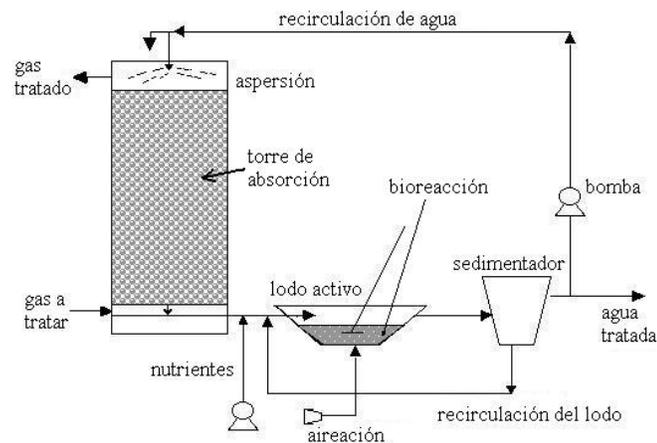
Los biofiltros constan de un lecho de composta, turba, carbón activado u otro material orgánico que sirve como soporte para los microorganismos y como fuente de nutrientes para el crecimiento microbiano. El principio de los biofiltros consiste en hacer pasar la corriente gaseosa saturada de humedad que contiene al contaminante a través del lecho orgánico donde éste es degradado por los microorganismos (Figura 2.1) Una característica importante de los biofiltros es la ausencia de la fase acuosa móvil, lo que los hace convenientes para tratar contaminantes poco solubles en agua, es decir con coeficientes de partición aire / agua menores a 1 (adimensional) ( Kennes y Thalasso, 1998).



**Figura 2.1** Esquema de un biofiltro.

## Biolavadores

A diferencia de los biofiltros, en los biolavadores el compuesto a degradar primeramente es absorbido en la fase líquida localizada en una torre de absorción llena de líquido. La operación consiste en hacer fluir el gas a contracorriente a través del líquido, donde los contaminantes y el  $O_2$  son absorbidos. Posteriormente el líquido es alimentado a un reactor empacado de un material inerte cubierto de la película biológica encargada de degradar al contaminante (Figura 2.2). Estos sistemas han sido utilizados para compuestos volátiles y poco solubles en agua con coeficientes de partición aire / agua menor a 0.01( Kennes y Thalasso, 1998). Las principales ventajas de los biolavadores son 1) la recirculación del líquido que favorece la no-acumulación de productos que pudieran tener efectos nocivos para los microorganismos y 2) la facilidad de control del proceso biológico a través del control de la composición del medio líquido. Sin embargo, el requerimiento de dos equipos, uno para la absorción y otro para la biodegradación del contaminante, los hace poco convenientes respecto a los biorreactores de lecho escurrido.

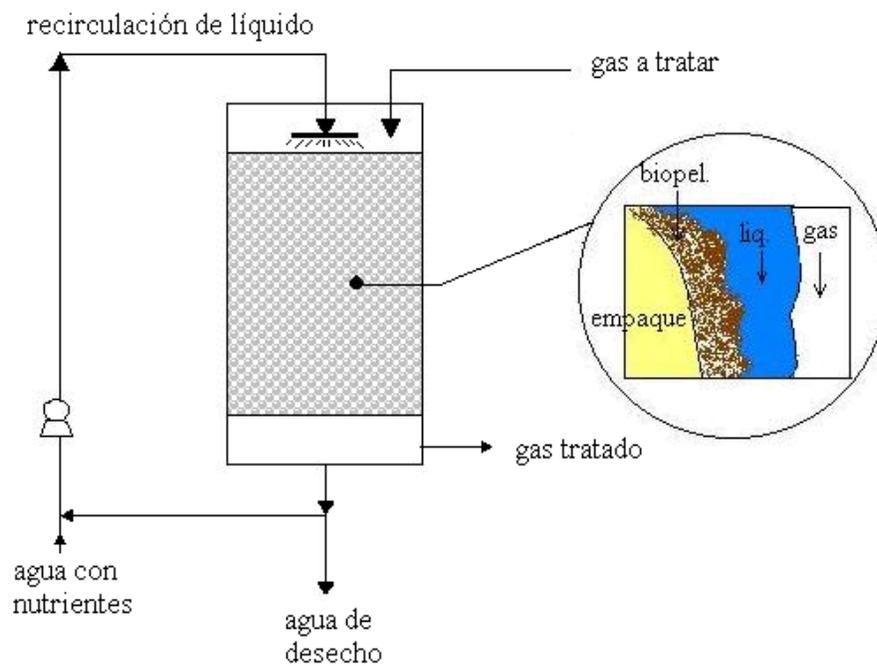


**Figura 2.2.** Esquema de un biolavador para el tratamiento de contaminantes gaseosos

## Biorreactores de lecho escurrido

Los biorreactores de lecho escurrido (BLE) consisten en una columna empacada con un soporte inerte (usualmente de material cerámico o plástico) donde se desarrolla la biopelícula.

A través del lecho se alimenta una corriente gaseosa que contiene al sustrato por biodegradar y una corriente líquida que es continuamente recirculada a través del lecho y que tiene la función de aportar nutrientes esenciales a la biopelícula, así como de remover los productos de degradación que, de acumularse, pudieran alterar las condiciones fisiológicas de los microorganismos. El diagrama de operación de este sistema se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3** Biorreactor de lecho escurrido.

Los BLE tienen similares ventajas que los biolavadores, ya que la recirculación del líquido facilita la eliminación de los productos de reacción, así como un mayor control sobre el proceso biológico a través del control del pH y la composición del medio líquido. La operación de absorción y biodegradación del contaminante en los BLE se llevan a cabo en un solo reactor, lo cual los pone en ventaja sobre los biolavadores. Se ha reportado que en ambos sistemas el principal problema de operación es la solubilización del gas en la fase acuosa, aunque este problema se ha visto es menos crítico en los BLE, que pueden ser eficientes para el tratamiento de compuestos con coeficientes de partición aire / agua menores que 0.1 (Kennes y Thalasso, 1998). De manera breve la Tabla 2.1 resume las principales ventajas y desventajas de los sistemas de biofiltración descritos.

**Tabla 2.1** Ventajas y desventajas de los sistemas de biofiltración (Morgan J. y col., 1999; Deshusses y Cox, 2000).

Tipo de sistema	Ventajas	Desventajas
<b>Biofiltro</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Altas superficies de contacto gas-líquido.</li> <li>2. Fácil arranque y operación.</li> <li>3. Bajos costos de inversión.</li> <li>4. Soporta períodos sin alimentación.</li> <li>5. Conveniente para operación intermitente.</li> <li>6. No produce agua de desecho.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Poco control sobre fenómenos de reacción.</li> <li>2. Baja adaptación a altas fluctuaciones de flujo de gas.</li> <li>3. Grandes volúmenes de reactor.</li> <li>4. No conveniente para tratamiento de contaminantes cuyos subproductos son compuestos ácidos.</li> </ol>
<b>Biolavador</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mejor control de la reacción.</li> <li>2. Posibilidad de evitar acumulación de subproductos.</li> <li>3. Equipos compactos.</li> <li>4. Baja caída de presión.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Baja superficie de contacto gas-líquido.</li> <li>2. No soporta períodos sin alimentación.</li> <li>3. Genera lodo residual.</li> <li>4. Arranque complejo.</li> <li>5. Necesidad de aireación extra.</li> <li>6. Altos costos de inversión, operación y mantenimiento.</li> <li>7. Necesidad de suministrar nutrientes.</li> </ol>
<b>BLE</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Control de concentración de sustratos.</li> <li>2. Posibilidad de evitar acumulación de subproductos.</li> <li>3. Equipos compactos.</li> <li>4. Baja caída de presión</li> <li>5. Alta transferencia de O<sub>2</sub> y del contaminante.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>6. Baja superficie de contacto gas-líquido.</li> <li>1. Generación de lodos.</li> <li>2. No resiste periodos sin alimentación.</li> <li>3. Necesidad de suministrar nutrientes.</li> <li>4. Arranque complejo.</li> <li>5. Altos costos de inversión, operación y mantenimiento.</li> <li>6. Taponamiento por biomasa.</li> <li>7. Producción de agua de desecho.</li> <li>8. Conveniente para tratamiento de contaminantes cuyos subproductos son compuestos ácidos.</li> </ol>

La eliminación de compuestos gaseosos en cualquiera de los sistemas de biofiltración mencionados es el resultado de una compleja combinación de procesos físicos, químicos y microbiológicos.

Una vez que se han resaltado las ventajas que tienen los biorreactores de lecho escurrido respecto a los otros sistemas de biofiltración, a continuación se describirá en detalle la fenomenología microbiológica e hidrodinámica de estos sistemas.

## **2.1 Importancia de los Parámetros microbiológicos**

Las condiciones ambientales tienen una gran influencia en el crecimiento microbiano de tal manera que la velocidad específica de crecimiento es función de variables como temperatura, pH, concentración y/o disponibilidad de los nutrientes, etc.

### **Temperatura**

La temperatura afecta el crecimiento de manera notable, principalmente porque los microorganismos de una especie dada sólo pueden crecer en un rango restringido de temperaturas (Quintero, 1981; Stanier y col. 1985). Sin embargo, algunos estudios reportan que en algunos microorganismos no se aprecia una desactivación significativa a bajas temperaturas (Kennes y Thalasso, 1998)

### **pH**

El pH es una variable que tiene un marcado efecto en la velocidad de crecimiento y el rendimiento. El pH para una especie microbiana presenta generalmente un rango denominado pH óptimo. Para bacterias el pH óptimo varía entre 6.0 y 8.0 (Quintero, 1981; Stanier y col. 1985).

En sistemas de biofiltración sin control de pH se ha observado que el decremento del pH coincide frecuentemente con la disminución de la capacidad de eliminación (Kennes y Thalasso, 1998). Debido a la importancia de mantener las condiciones ambientales óptimas

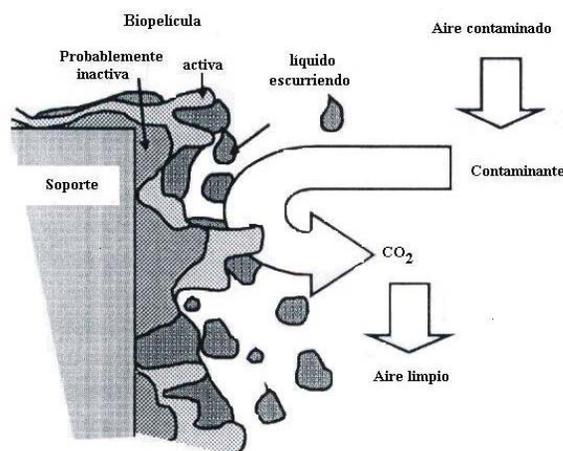
para los microorganismos y de proveer estabilidad a los sistemas de biofiltración es conveniente controlar el pH durante el proceso.

## Nutrientes

El medio de cultivo debe tener todos los elementos necesarios para el crecimiento microbiano ya que de su presencia depende el crecimiento y mantenimiento celular que a su vez tiene implicaciones sobre la eficiencia de la remoción (Quintero, 1981)

El oxígeno merece mención especial porque su ausencia o abundancia permite una selección de los microorganismos y de los productos de metabolismo. Cuando un cultivo se produce en presencia de oxígeno molecular, la fermentación se denomina aerobia y cuando ésta carece de oxígeno, anaerobia. Si la fermentación es anaerobia, la mayor parte del carbono se emplea como fuente de energía y sólo el 2% se asimila como material celular (Quintero, 1981; Metcalf & Eddy, 1991).

Como los biorreactores de lecho escurrido son sistemas bien aireados los microorganismos responsables de la remoción de contaminantes son usualmente aerobios. Sin embargo la parte profunda de la biopelícula (ver Figura 2.4) en donde las condiciones anaerobias probablemente prevalezcan, puede funcionar para la degradación anaerobia de contaminantes. Es importante señalar que el tratamiento anaerobio en biorreactores aerobios es todavía un área sin explorar (Deshusses y Cox, 2000).



**Figura 2.4** Mecanismo de remoción del contaminante. Zonas aerobia y anaerobia.

## 2.2 Hidrodinámica de los biorreactores de lecho escurrido

La capacidad de eliminación de los contaminantes gaseosos en los BLE, está determinada por las propiedades cinéticas propias de los microorganismos y por las características hidrodinámica de las fases gas y líquido, debido a que su grado de interacción condiciona fuertemente el suministro a la biopelícula del gas contaminante a biodegradar, del oxígeno y de otros nutrientes necesarios. Dicho suministro depende del crecimiento de la biopelícula, su capacidad y eficacia global para remover a los sustratos, el tamaño del biorreactor y en última estancia la economía del proceso.

### Pasos de remoción en la biopelícula

Bajo el régimen de lecho escurrido el gas se mueve en forma de burbujas dispersas a través del espacio vacío del lecho empacado. El contaminante contenido en el gas es adsorbido en el seno de la fase líquida que escurre sobre la biopelícula, en la cual el contaminante difunde y reacciona simultáneamente. En la Figura 2.5 se muestran los perfiles de concentración del sustrato en el gas, en el líquido y dentro de la biopelícula.

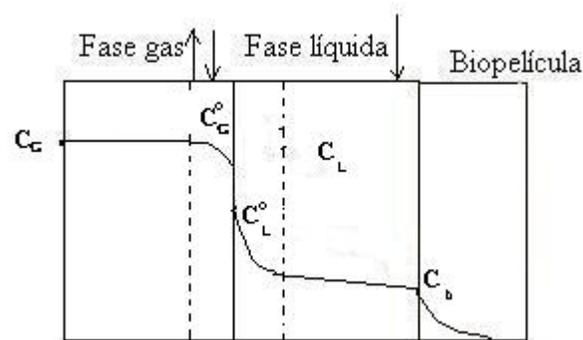


Figura 2.5 Transporte de sustrato a través de las fases en un biorreactor de lecho escurrido.

Donde  $C_G$  es la concentración en el seno del gas;  $C_L$  es la concentración en seno del líquido,  $C_G^o$  y  $C_L^o$  son la concentración de gas y líquido en la interfase gas-líquido respectivamente, determinadas por el coeficiente de partición del contaminante entre las fases.

En los BLE existe una estrecha relación entre los fenómenos físicos que suceden fuera de la biopelícula con los fenómenos de biodegradación de sustratos que suceden dentro de ella. La capacidad de remoción de un sustrato en los BLE se ve afectada por la hidrodinámica de las fases móviles (gas y líquido) que fluyen dentro del lecho, ya que de éstas depende el suministro del sustrato, del oxígeno y de otros nutrientes a la biopelícula.

La hidrodinámica de las fases fluidas se expresa en variables relevantes para el diseño de un biorreactor como: la caída de presión; la naturaleza del mezclado de las fases móviles; los regímenes de flujo gas-líquido (flujo escurrido, pulsante, burbujeante, etc.); los volúmenes de retención de las fases dentro del BLE y la eficiencia de mojado de la biopelícula. Estas características hidrodinámicas influyen de manera determinante sobre las tasas de transferencia de masa del sustrato y del oxígeno del gas al líquido, del gas a la biopelícula y del líquido a la biopelícula.

Sin embargo la parte microbiológica en los biorreactores de lecho escurrido aun no ha sido completamente explorada. Uno de los más frecuentes y principales problemas de los BLE es el excesivo crecimiento de la biopelícula sobre la superficie del empaque, lo cual reduce progresivamente el volumen vacío del reactor y causa indeseables incrementos en la caída de presión. El poco control sobre el crecimiento de la biopelícula puede conducir al taponamiento completo del biorreactor (Kennes y Thalasso, 1998; Ottengraf y Diks, 1992; Deshusses y Cox, 2000).

La clave del éxito en el diseño y optimización de un sistema de biofiltración es un preciso conocimiento del problema. Sin embargo, para el caso específico de los BLE, los estudios sobre la interacción entre las características hidrodinámicas con los aspectos microbiológicos es aún escaso.

### **Caracterización del mezclado**

Desde el punto de vista del modelado y diseño de un BLE es importante determinar si el grado de mezclado de cada fase individual puede representarse por el límite ideal de flujo pistón o si es necesario emplear algún modelo de flujo no ideal.

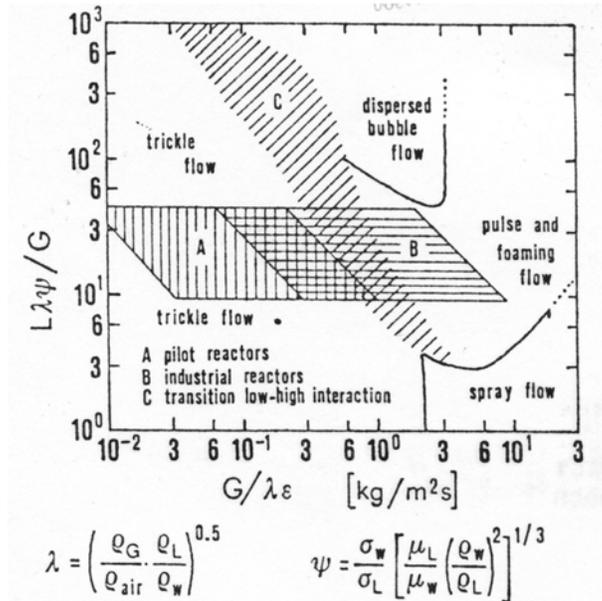
En reactores químicos de lecho escurrido se ha encontrado que la distribución del flujo de fluidos (gas y líquido) frecuentemente es no ideal, ya que algunas partes del catalizador no son cubiertas con el líquido, mientras que otras son sobrecubiertas. Estas desviaciones del flujo ideal resultan en una reducción de la utilización del catalizador y favorecen la formación de canales que provocan un mojado parcial (Moller y col. 1996). Una alternativa para favorecer un patrón de flujo constante a través del lecho es mediante el diseño adecuado del distribuidor de líquido, que representa una parte esencial del diseño del reactor (Kastanek y col. 1993). La distribución radial de la fase líquida en el lecho depende también del tipo y tamaño del empaque. Mpanias y Baltzis (1998) reportan que para una buena distribución del líquido en biorreactores escurridos se debe mantener una relación entre el diámetro de la columna y el diámetro de la partícula ( $d_c/d_p$ ) mayor a 8, mientras que para el diseño del distribuidor de líquido se recomienda poner al menos 100 puntos de distribución por  $m^2$  de área transversal de lecho.

El modelo de flujo más cercano a la realidad se infiere del comportamiento de distribución de tiempos de residencia (DTR) de las fases dentro del BLE. La DTR depende del tipo de equipo, su geometría, patrón de contacto de las fases (corriente o contracorriente), magnitudes de los flujos, propiedades de las fases y el tipo y tamaño de empaque. Al parecer la DTR es un campo aun sin explorar en los BLE ya que en la literatura no se reportan este tipo de resultados.

### **Régimen de flujo**

En los reactores químicos multifásicos la consideración del régimen de flujo es de primordial importancia, ya que de éste dependen: la caída de presión, los volúmenes de retención de las fases fluidas, las magnitudes de los coeficientes de transferencia de masa interfacial y las áreas de contacto fluido-fluido y fluido-sólido (Gianetto y Specchia 1992). Los diferentes regímenes de flujo presentes en reactores empacados son: flujo escurrido, flujo pulsante, flujo burbujeante y flujo de rocío. Cada régimen depende del grado de interacción de las fases fluidas. Con base en datos de diversos autores, Gianetto y Specchia (1992) prepararon un mapa (Figura 2.6) en el cual aparecen las regiones donde suceden los distintos regímenes de flujo en función de los flujos másicos del gas y líquido, de algunas

propiedades de éstos y de la fracción hueca del lecho. Este mapa permite identificar el régimen de flujo en un reactor multifásico determinado.



**Figura 2.6** Mapa de regímenes de flujo descendentes (Gianetto y Specchia, 1992)

La falta de caracterización del régimen de flujo puede conducir a interpretaciones incorrectas de los datos de tasa de remoción y a diseños erróneos de los BLE de mayor escala.

### Caídas de presión.

La caída de presión tiene implicaciones en los costos de compresión del gas y de bombeo del líquido y está íntimamente vinculada al régimen de flujo y a la cantidad de biomasa presente en el biofiltro. Se ha reportado que la evolución de la caída de presión está muy ligada al crecimiento de la biomasa, que causa la reducción de la fracción vacía del lecho y en consecuencia la reducción de los tiempos de operación (Laurenzis y col., 1998; Deront y

col., 1998; Auria y col., 1993). Por otro lado la caída de presión también afecta variables como los volúmenes de retención de las fases fluidas y la magnitud del transporte de sustratos y otros nutrientes

### **Volumen de retención del líquido (liquid-hold-up)**

Un importante parámetro hidrodinámico y de gran significado en el estudio de los BLE es el volumen de retención del líquido. Éste se define como la cantidad total de líquido presente en un lecho empacado bajo condiciones de operación. Para su estudio, se divide en dos partes: 1) el volumen de retención estático,  $\varepsilon_{Ls}$ , definido como el volumen de líquido que no drena del empaque cuando el suministro de líquido al reactor se suspende; y 2) el volumen de retención dinámico o de operación,  $\varepsilon_{Lo}$ , que se define como la diferencia entre el volumen de retención total y el estático, y puede entenderse como la cantidad de líquido que fluye por el empaque.

En los BLE el volumen de retención del líquido es un parámetro básico en el diseño ya que esta relacionado con otros parámetros también importantes como: la caída de presión, el área interfacial gas-líquido, el coeficiente de dispersión axial, los coeficientes de transferencia de calor, etc. (Al-Dahhan, 1994). Además, de él depende el grado de mojado de la biopelícula, así como el grosor de la película líquida que fluye sobre ella y los parámetros que rigen la transferencia de masa gas-líquido y líquido-biopelícula.

Cuando  $\varepsilon_{Lo}$  aumenta, el espesor de la película de líquido sobre el empaque y el volumen de retención estático también aumentan, lo cual conduce a la eventual reducción del volumen de huecos disponibles para el flujo de gas y del área específica de contacto gas-líquido. Por otro lado, un mayor volumen de retención de líquido facilita la absorción del sustrato y del oxígeno en el líquido y a la vez dificulta el transporte de sustratos y nutrientes hacia la biopelícula, por lo que es posible una disminución de la tasa de reacción con un aumento en el volumen de retención del líquido (Shah, 1979).

A escalas de laboratorio y piloto se ha encontrado que los volúmenes de retención del líquido son pequeños. Ello puede dar lugar a que el líquido fluya por trayectorias

preferenciales ocasionando mala distribución del líquido y por consecuencia mojado parcial de la biopelícula (Crine y col., 1991). Este comportamiento afecta también la distribución de tiempos de residencia del líquido dentro del lecho y su valor promedio.

La dependencia de variables como área interfacial gas-líquido, coeficiente de dispersión axial, coeficientes de transferencia de calor, grado de mojado de la biopelícula, etc., con la caída de presión y el volumen de retención permite considerar a la caída de presión y el volumen de retención como parámetros hidrodinámicos críticos en el diseño y operación de reactores multifásicos (Al-Dahhan y Dudukovic, 1994).

### **Mojado de la biopelícula**

El mojado de la biopelícula tiene la función de mantener activa a la biopelícula y de remover los productos de biodegradación que de acumularse podrían causar daños a los microorganismos (Cox y Deshusses, 1999; Lobo y col., 1999; Webster y col., 1999).

El grado de mojado en la biopelícula es de gran importancia debido a que el sustrato se encuentra disuelto en el líquido, y si una fracción de la superficie externa de la biopelícula no se moja, no participará en el proceso de transferencia líquido-biopelícula y por lo tanto, la tasa de remoción se verá disminuida (Kennes y Thalasso, 1998).

Diks y Ottengraf (1991) reportan que al incrementar el flujo del líquido hay un aumento en la capacidad de eliminación y explican la probable existencia del mojado parcial de la biopelícula. En este caso el incremento del flujo de líquido resultaría en un incremento del área interfacial líquido-biopelícula favoreciéndose la transferencia de masa y el continuo abastecimiento de sustratos y la remoción simultánea de productos, que como se ha mencionado favorece el control y mantenimiento de los microorganismos.

### **Eficiencia de mojado**

La definición de la eficiencia de mojado surge como una manera de cuantificar el grado de mojado de la biopelícula y se define como la fracción de área externa de la biopelícula

efectivamente mojada por el líquido que fluye a lo largo del lecho y se representa como  $f_w$  (Pironti y col., 1999; Gianetto y Specchia, 1992). La eficiencia de mojado depende principalmente de una buena distribución de líquido y del volumen de retención dinámico del líquido.

El volumen de retención dinámico está relacionado directamente con la eficiencia de mojado. A la fecha, el autor no encontró ningún trabajo que reporte resultados teóricos o experimentales acerca de la eficiencia de mojado para sistemas biológicos, por lo que el estudio y el desarrollo de la metodología para su determinación es un tema todavía por explorar. Sin embargo, las similitudes entre los reactores de lecho escurrido para sistemas químicos con los BLE siguen siendo una útil herramienta en los estudios de los BLE.

Modelos desarrollados por Dicks y Ottengraf (1991) y Lobo y col. (1999) para biorreactores de lecho escurrido, consideran a  $f_w$  como 1, es decir se mantiene la hipótesis de mojado completo de la biopelícula. Trejo y Lobo (2000) en el estudio teórico sobre el efecto de la eficiencia de mojado en la altura de un BLE, expresado como unidades de transferencia ( $N_T$ ), desarrollaron un modelo en el que incluyen el concepto de eficiencia de mojado. Sus resultados muestran que para un grado de remoción deseado, el aumento de la eficiencia de mojado disminuye las unidades de transferencia. El modelo es válido bajo la suposición de biorreacción sólo en la fracción mojada de la biopelícula. El desarrollo de este modelo se presenta en el Apéndice A.

Sin embargo, prácticamente la totalidad de los datos experimentales sobre eficiencia de mojado se han obtenido para sistemas gas-líquido-catalizador sólido ya que en sistemas biológicos aún no ha sido determinado.

Teóricamente, en un reactor empacado el área mojada es menor que el área total específica disponible. Algunos estudios han mostrado mayores eficiencias de remoción al incrementar el flujo de líquido (Kennedy y Thalasso, 1998). Sin embargo investigaciones recientes (De heyder y col., 1994) han demostrado que al reducir el flujo de líquido a los mínimos requerimientos microbianos, se obtienen mejores eficiencias de remoción del gas contaminante, debido a que entre mayor sea la capa líquida que cubre a la biopelícula, la

resistencia al transporte de sustratos y nutrientes hacia la biopelícula será mayor (Shah, 1979).

En la literatura se proponen varios métodos para evaluar la eficiencia de mojado ( $f_w$ ) en sistemas químicos:

El método de reacción compara las tasas de reacción de un reactor en operación, bajo el flujo de las fases gas y líquido con las tasas de reacción operando con el reactor completamente lleno de líquido (Morita y Smith, 1978; Herskowitz y Mosseri, 1983; Lakota y Levec, 1990; Llano y col., 1997). Otro método para la determinación de la eficiencia de mojado es la técnica dinámica de trazador (Sicarti y col., 1980; Burghardt y col., 1990; Al-Dahhan y Dudukovic, 1995). Para sistemas biológicos este método no es recomendable ya que la presencia de biomasa suspendida interfiere con la detección del trazador (Fernández-Lahore y col., 1999). En un estudio reciente Pironti y col. (1999) proponen un nuevo método para la determinación de  $f_w$  en reactores de lecho escurrido con flujos de aire y líquido co-corriente descendente. Su modelo está basado en la comparación de esfuerzos cortantes líquido-sólido en el reactor operado con ambas fases (gas y líquido) y operando bajo condiciones de inundación (lleno de líquido) Ambos esfuerzos cortantes son determinados a la misma velocidad intrínseca del gas y líquido. La ventaja de este método respecto a los mencionados anteriormente es que el mojado externo es determinado indirectamente a partir de la medición de la caída de presión y del volumen de retención del líquido sin perturbación del sistema.

### **Crecimiento de biomasa**

Uno de los principales problemas en la operación de biorreactores de lecho escurrido ha sido la estabilidad durante largos periodos de operación. La rápida acumulación de biomasa sobre la superficie del empaque reduce el volumen vacío del lecho causando indeseables incrementos en la caída de presión e incrementando los costos de operación. Asimismo, el aumento de la biomasa de la cual, Zuber (1995) demostró que no toda presenta actividad degradativa; causa la disminución del área interfacial de transferencia de masa teniendo como consecuencia la disminución de la capacidad de remoción del contaminante (Alonso

y col., 1997; Cox y Deshusses, 1998). La acumulación de biomasa después de un largo período de operación puede conducir al completo taponamiento del biorreactor provocando la interrupción del proceso para dar mantenimiento al sistema (Ottengraf y Diks, 1992; Laurenzis y col., 1998).

Actualmente existe poca información acerca de los factores que gobiernan el proceso de taponamiento o una manera eficiente para prevenirlo. Existen varios reportes en la literatura que proponen alternativas para restringir el aumento de biomasa previniendo futuros taponamientos, uno de ellos es la aplicación de fuertes lavados de líquido a través del lecho (backwashing) que ocasionan el desprendimiento de biopelícula y eventualmente la recuperación de la fracción vacía (Smith y col., 1996). Una desventaja de este método es la generación de aguas residuales con elevada demanda bioquímica de oxígeno debido a la presencia de materia orgánica, que por control sanitario requerirá ser tratada (Cox y Deshusses, 1999).

Otra forma de control de biomasa ha sido la limitación de nutrientes, pero se ha observado que la reducción del crecimiento microbiano provoca también la disminución de la capacidad de eliminación del contaminante (Cox y Deshusses, 1999). En un estudio reciente, Cox y Deshusses (1999) proponen una nueva estrategia de control para la acumulación de biomasa a través de la predación de bacterias por protozoarios.

### **Cinética microbiana**

La complejidad de los fenómenos que ocurren en un BLE no sólo está dada por la hidrodinámica de las fases móviles, sino también por los fenómenos que ocurren dentro de la biopelícula.

En un modelo detallado de los sistemas de biofiltración que incluya, aparte de los mecanismos de transporte entre las fases móviles, el término de biorreacción de los microorganismos, aparecen términos que agrupan un gran número de parámetros. Debido a la falta de caracterización física de los BLE, la medición o estimación de estos parámetros esta sujeta a alta incertidumbre (Hekmat y Vortmeyer 1994). Para sistemas biológicos

donde el término de biorreacción debe representar al metabolismo de un consorcio mixto de microorganismos el análisis se complica más. Hekmat y Vortmeyer (1994) y Rafson (1998) sugieren el empleo de cinéticas simplificadas a partir del modelo de Monod que facilitan la introducción del término cinético en el modelo experimental que describe al sistema. Estas cinéticas simplificadas son: i) cinética de orden cero, en la que la tasa de degradación del contaminante es un valor constante, independiente de la concentración del contaminante y ii) la cinética de primer orden en que tasa de degradación del contaminante es proporcional a la concentración del sustrato en la biopelícula.

### **2.3 Degradación de metanol en sistemas de biofiltración.**

Desde 1800, el metanol ha tenido numerables usos en la industria química como aditivo químico, solvente e inclusive como combustible de algunos modelos de carros de carreras. El creciente uso del metanol como combustible ha incrementado el potencial contaminante de metanol en el ambiente, no sólo durante su uso, sino porque también durante los procesos de producción, transporte, almacenamiento y distribución hay exposición al ambiente.

Esta creciente demanda de metanol ha propiciado la búsqueda de alternativas para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con vapores de este contaminante. Se ha reportado que el metanol es rápidamente biodegradado bajo condiciones aerobias o anaerobias. Es así el caso de Shareefdeen y col. (1993) que en un estudio de tratamiento de vapores de metanol llevado a cabo en un biofiltro, reporta una capacidad de eliminación de 112.8 g/m<sup>3</sup>h para este sistema. Por otro lado, Krailas y col. (2000) en un sistema experimental similar reportan capacidades máximas de eliminación de 101 g/m<sup>3</sup>h. Las condiciones de operación de estos sistemas son similares, en particular el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente (25°C).

Allen y col. (2000) investigaron en un biorreactor de lecho escurrido, el efecto de la temperatura sobre la capacidad de eliminación de metanol. En el rango de temperaturas investigado (rango termofílico de 40-70 °C) obtienen una capacidad máxima de eliminación de metanol de 100g/m<sup>3</sup>h que durante un período de tiempo de 60 días no se ve afectada por

el incremento de la temperatura. Después de este período observan que la capacidad de eliminación en el biofiltro a 40 °C disminuye debido al canalamiento causado por el excesivo crecimiento de biomasa a esa temperatura, que ocasiona la disminución del área activa (biopelícula). A 70°C no observan degradación.

Posterior a este estudio, Mohseni y Allen (2000) investigaron en un biofiltro la biodegradación de dos compuestos puros y en mezcla: metanol como representante hidrofílico y fácilmente biodegradable y  $\alpha$ -pineno como representante hidrofóbico y de más difícil degradabilidad. Estos experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de 40°C obteniéndose capacidades de eliminación para metanol (puro) de hasta 250g/m<sup>3</sup>h. En la mezcla la capacidad de eliminación de metanol no se vio afectada por la presencia de  $\alpha$ -pineno. Por otro lado, la máxima capacidad de eliminación de  $\alpha$ -pineno ocurrió sólo en ausencia de metanol ya que cuando se encuentra mezclado con el  $\alpha$ -pineno los microorganismos consumen preferentemente al metanol.

## CAPITULO 3

### Objetivos

En el capítulo anterior se expusieron los aspectos más relevantes sobre los biorreactores de lecho escurrido empleados en el tratamiento de efluentes gaseosos contaminantes que hasta el momento han sido investigados.

El flujo de líquido como principal medio de transporte del contaminante entre la fase gaseosa y la biopelícula juega un papel muy importante en la eficiencia de remoción de estos sistemas. Temas referentes al comportamiento y efecto del flujo de líquido sobre las variables volumen de retención dinámico y caída de presión, con las cuales está estrechamente relacionado, aún no han sido investigados en biorreactores de lecho escurrido.

Por otro lado siendo la biopelícula el principal ejecutor en la remoción del contaminante, es necesario estudiar su comportamiento en el régimen escurrido a fin de determinar la influencia de las variables hidrodinámicas que condicionan las características ambientales a las que están expuestos los microorganismos.

De acuerdo a lo anterior, los objetivos de la presente investigación son:

#### Objetivo General

Examinar el efecto de velocidad másica superficial líquido sobre la capacidad de eliminación de metanol y su relación con la caída de presión y el volumen de retención del líquido.

### **Objetivos particulares**

1. Diseñar, construir y poner a punto un BLE a escala piloto.
2. Determinar la capacidad máxima de eliminación de metanol.
3. Explorar el comportamiento del BLE durante un período largo de operación.

En esta investigación sólo se exploró experimentalmente el efecto del flujo de líquido sobre la capacidad de eliminación de metanol como contaminante modelo y su relación con la caída de presión y el volumen de retención del líquido. Debido a la estrecha relación entre el flujo de líquido y la eficiencia de mojado, en el Apéndice A se reporta el desarrollo de un modelo teórico que permite evaluar el efecto del flujo de líquido sobre la eficiencia de mojado para un grado de conversión dado.

Se espera que los resultados obtenidos tanto de la parte experimental como teórica amplíen la visión conceptual de los biorreactores de lecho escurrido y ayuden a establecer con certidumbre mejores condiciones de diseño, operación y optimización en estos sistemas de biofiltración.

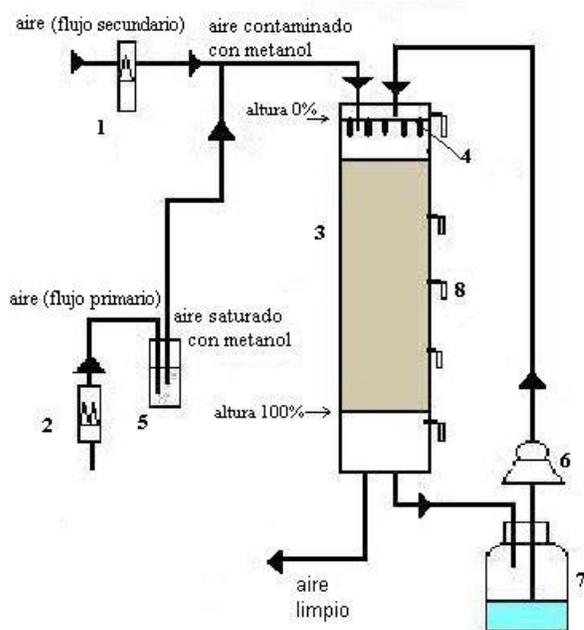
## CAPITULO 4

### Materiales y Métodos

En este capítulo se describirá el biorreactor de lecho escurrido utilizado para la obtención de datos de remoción de metanol así como los métodos de cuantificación de metanol y de los productos de oxidación biológica de éste compuesto. También se detallarán las fuentes y preparación del inóculo así como las pruebas cinéticas practicadas a éste.

#### 4.1 Descripción del sistema experimental

La unidad experimental se muestra en la Figura 4.1. Consta de tres módulos cilíndricos de acrílico transparente, cada uno de 60 cm de alto y 15 cm de diámetro. La altura total del biorreactor es de 180 cm y la zona empacada de 150 cm. El reactor fue empacado con anillos Raschig de 5/8 de pulgada fabricados de cerámica con una fracción hueca de 0.7 (dato proporcionado por el proveedor y comprobado experimentalmente).



**Figura 4.1** Unidad experimental

1. Rotámetro KING.
2. Controlador de flujo másico.
3. BLE.
4. Distribuidor de líquido.
5. Saturador de metanol.
6. Bomba neumática de diafragma.
7. Tanque de medio de recirculación.
8. Trampas de muestreo.

En la parte superior del reactor se colocó un distribuidor de líquido fabricado de acrílico del mismo diámetro del reactor y 1 cm de espesor. A ésta base circular se conectaron 60 tubos de acero inoxidable de  $\frac{1}{4}$ " de diámetro y 3 cm de largo, distribuidos uniforme y equidistantemente en toda su área (Figuras 4.2 y 4.3).

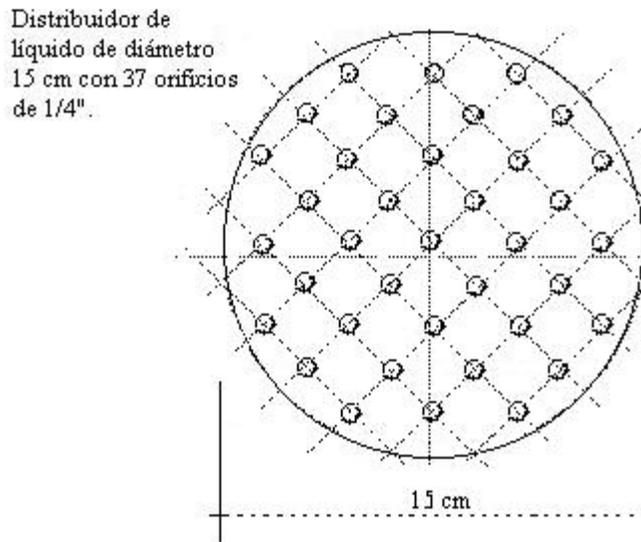


Figura 4.2 Vista superior del distribuidor de líquido.

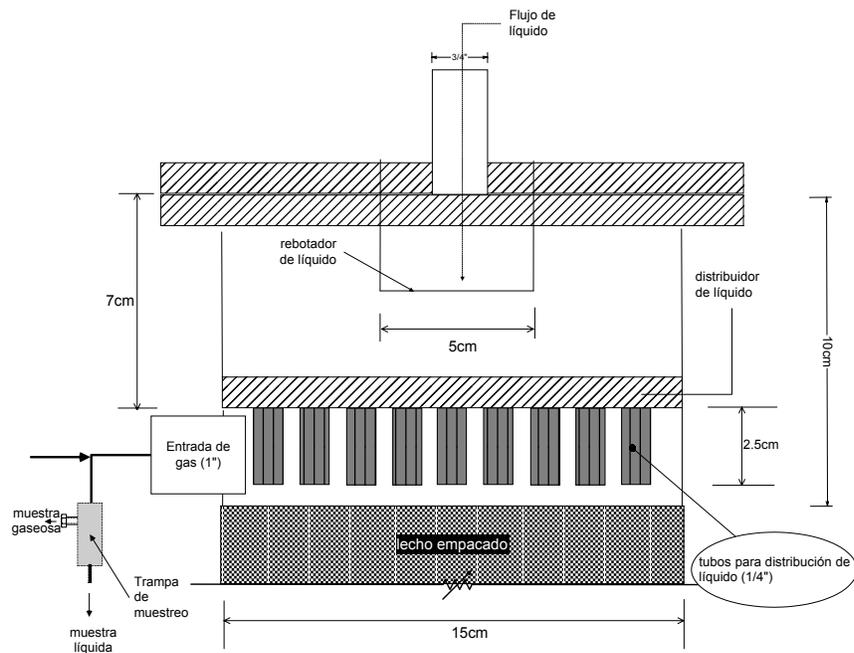
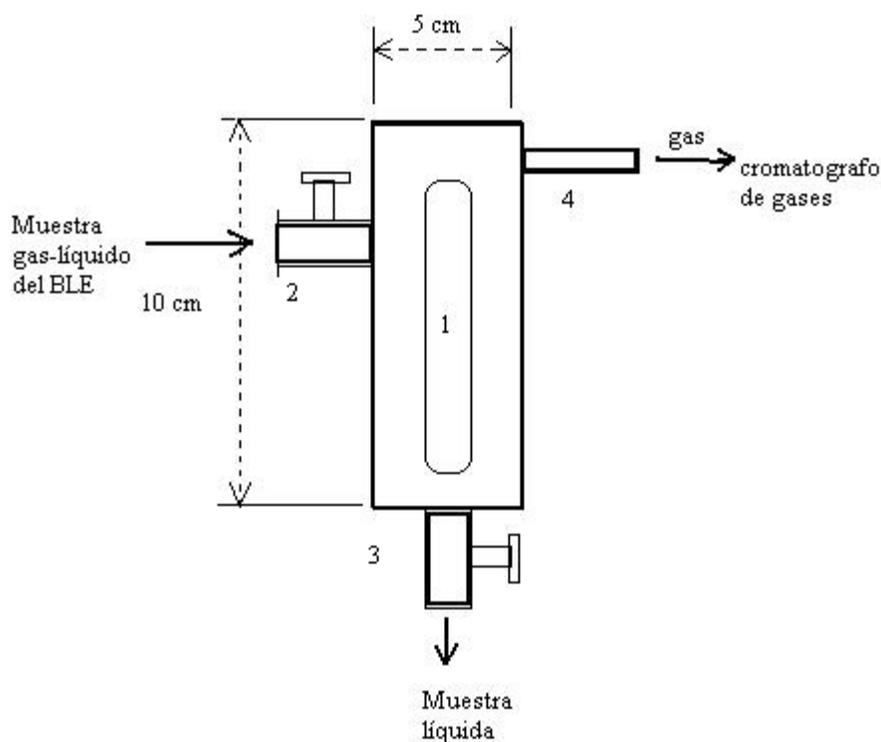


Figura 4.3 Vista lateral del distribuidor de líquido.

El sistema cuenta además con 5 trampas de muestreo localizadas al 0, 25, 50, 75 y 100 % de la altura empacada, considerando la orientación de la columna de arriba hacia a bajo. De estas trampas se obtienen muestras de gas y líquido del reactor para su posterior análisis (Figura 4.4).

El diseño de las trampas permite la separación del líquido que por gravedad cae al fondo del recipiente permitiendo que el gas se separe y ocupe el espacio vacío de la trampa donde es succionado automáticamente por una bomba hasta el cromatógrafo de gases, donde es analizado.



**Figura 4.4.** Trampas de muestreo. 1) Ventana de acrílico, 2) y 3) válvulas de paso, 4) Tubería de cobre de 1/8".

El reactor tiene también 3 puertos de muestreo para biomasa de 1" de diámetro localizados al 0, 50 y 100 % de la altura del lecho empacado.

### **Operación del Biorreactor de lecho escurrido en planta piloto**

La dirección de alimentación para ambas fases gas y líquido fue de arriba-abajo (co-corriente). Como se describirá en el Capítulo 5 de resultados, inicialmente el líquido fue suministrado con una bomba centrífuga de  $\frac{1}{4}$  HP, marca Motores EXCELL, posteriormente, ésta bomba fue sustituida por una bomba neumática de diafragma marca ARO modelo DDO2P-APS-PTA con una capacidad de bombeo de hasta 4.6 gpm (17.4 L/min).

Una vez que el líquido es bombeado hasta la parte superior del biorreactor, choca sobre un rebotador ubicado a la entrada del biorreactor, que permite que el líquido se disperse sobre la base del distribuidor y escurra uniformemente a través del lecho empacado.

Para saturar el aire con metanol se hizo pasar un flujo de aire conocido (flujo primario) a través de un saturador de vidrio sinterizado colocado dentro de un contenedor de vidrio con metanol puro. Inicialmente este flujo de aire (flujo primario) fue medido con un flujómetro marca Gilmont con capacidad máxima de 10.8 L/min, posteriormente el rotámetro fue remplazado por un controlador de flujo másico marca AALBORG GFC17, calibrado para aire y con una capacidad de operación de 0 a 5 L/min. La corriente de aire saturada con metanol, se mezcló con una segunda corriente de aire (flujo secundario) que fue medido con un rotámetro marca KING con una capacidad de operación de 1 a 10 pie<sup>3</sup>/min. Este flujo de aire se varió a fin de obtener la carga de metanol deseada a la entrada del biorreactor.

En la Tabla 4.1 se resumen las características del biorreactor así como las condiciones de operación.

**Tabla 4.1** Características del biorreactor de lecho escurrido y condiciones de operación.

Parámetro	Valor
Rango de temperatura de operación (°C)	22-27
Diámetro de la columna (cm)	15
Altura total (cm)	180
Altura del lecho (cm)	150
Volumen de lecho (m <sup>3</sup> )	0.0023
Empaque	Anillos Raschig de cerámica 5/8"
Tiempo de operación (días)	189
Fracción vacía inicial (%)	70
Fracción vacía final (%)	5-7
Dirección de los flujos	Co-corriente
Velocidad másica superficial del líquido; (kg/m <sup>2</sup> s)	1.95 a 10.28
Velocidad másica superficial del gas; (kg/m <sup>2</sup> s)	3.6x10 <sup>-2</sup> a 5.2x10 <sup>-2</sup>
Carga de metanol promedio(g/m <sup>3</sup> h)	130
Máxima tasa de remoción alcanzada (g/m <sup>3</sup> h)	200

En cuanto al líquido de recirculación hay que aclarar que su composición y el volumen no se mantuvieron constantes durante el período de operación del biorreactor. En el Capítulo 5 de Resultados se reportan las características del medio líquido circulante durante las etapas de operación del biorreactor.

## 4.2 Métodos analíticos

### Metanol en fase gas

El gas contenido en el espacio vacío de las trampas de muestreo fue succionado con una bomba GOW MAC modelo 59-300 de velocidad 600 ml/min para ser inyectado automáticamente en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama GOW MAC Serie 580, equipado con una columna de acero inoxidable de 1/8" por 16 pies de largo (Silar 10C, Grapac GC 80/100, Altech, Beerfield, IL, USA). Las temperaturas de operación en el cromatógrafo fueron 180°C para el inyector, 190°C para el detector y 100°C para la columna. Se uso gas Helio (He) como gas acarreador a un flujo de 30 ml/min, mientras que los flujos de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y aire se mantuvieron a 30 y 300 ml/min respectivamente.

Los tiempos de retención para metanol y metano bajo estas condiciones de operación en el cromatógrafo fueron de 0.5 y 0.4 minutos respectivamente.

Los estándares de la curva de calibración para la cuantificación de metanol en fase gaseosa, fueron preparados con bolsas herméticas SKC CAT # 232-05 de 5 litros de capacidad. Las bolsas fueron llenadas con tres litros de aire. Posteriormente se inyectó al interior de la bolsa, un volumen conocido de metanol y se dejó que se evaporara completamente a temperatura ambiente. Finalmente la bolsa-estándar fue conectada a una bomba de succión GOW MAC acoplada al cromatógrafo de gases, para hacer la inyección del estándar automática al cromatógrafo. El volumen de muestra inyectada al cromatógrafo de ésta forma corresponde a 300  $\mu$ L. La respuesta de salida del cromatógrafo fue registrada en un integrador Spectra-Physics SP4290.

### **Determinación de CO<sub>2</sub>**

Parte de la muestra gaseosa succionada del biorreactor se utilizó para analizar la concentración de CO<sub>2</sub> producido. La salida de la bomba de succión GOW MAC fue conectada a un analizador infrarrojo de CO<sub>2</sub> (3400 Gas Analyzer California Analytical Instruments Inc. USA) calibrado con un estándar certificado, correspondiente a 2000 ppm de CO<sub>2</sub>.

### **Metanol en fase líquida**

La succión de la muestra gaseosa provoca también succión de líquido. Como anteriormente se mencionó, la separación de las fases para su análisis individual, se lleva a cabo en las trampas de muestreo, donde el líquido por efecto de la gravedad se separa del gas y escurre hacia el fondo de la trampa. Las muestras líquidas se tomaron en contenedores herméticos (marca eppendorf) de 1.5 ml. Estas muestras fueron centrifugadas a 7800 rpm por un tiempo de 5 minutos a fin de eliminar la biomasa suspendida.

El sobrenadante es filtrado a través de un filtro de nitrocelulosa, de tamaño de poro de 0.22  $\mu$ m y 13 mm de diámetro, marca Millipore. Del filtrado se tomaron 5  $\mu$ L con una jeringa

Hamilton 900 (10  $\mu\text{L}$ ) para su análisis en el cromatógrafo de gases (GOW-MAC Serie 580).

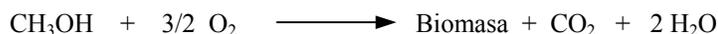
### Determinación de biomasa

La biomasa fue determinada teóricamente a partir del balance global de metanol, expresado en gramo de carbono.

Bajo la suposición de estado pseudo-estacionario la cantidad de biomasa producida se obtuvo a partir del balance de carbono total en el biorreactor.

Considerando que la degradación de metanol se lleva a cabo bajo condiciones aerobias como anaerobias, la biomasa producida estará en función de dos balances de carbono. En presencia de oxígeno, la biomasa producida está determinada por la diferencia entre el carbono total que entra al biorreactor como metanol menos el carbono que sale como metanol y  $\text{CO}_2$  (ecuación 4.1). Como dato comparativo Shareefdeen y col. (1993) determinaron bajo condiciones aerobias en matraces agitados un rendimiento de 0.28 kg de biomasa seca/kg de metanol consumido. Bajo condiciones anaerobias (ausencia de oxígeno) la biomasa producida está determinada por la diferencia entre el carbono total que entra al biorreactor como metanol menos el carbono que sale como metanol,  $\text{CO}_2$ , y metano (ecuación 4.2). En la literatura (Metcalf & Eddy, 1991) se reportan rendimientos de 0.1 para condiciones anaerobias.

Rutas de degradación de metanol:



Balances de carbono para cálculo de biomasa:

$$\text{aerobio} \Rightarrow C_{\text{biomasa}} = C_{\text{CH}_3\text{OH}}^o - C_{\text{CH}_3\text{OH}}^f - C_{\text{CO}_2}$$

$$\text{anaerobio} \Rightarrow C_{\text{biomasa}} = C_{\text{CH}_3\text{OH}}^o - C_{\text{CH}_3\text{OH}}^f - C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CH}_4}$$

Sin embargo, hay que aclarar que la biomasa determinada empleando las ecuaciones de balance 4.1 y 4.2, puede estar sobrestimada, ya que en éste término están incluidas otras especies carbonadas como polímeros celulares, sales como carbonatos e inclusive productos parcialmente oxidados de metanol.

En esta investigación no se cuantificaron estas especies, y cabe aclarar que los rendimientos de los productos de fermentación reportados en el Capítulo 5 fueron calculados a partir de las ecuaciones 4.1 y 4.2.

#### **Determinación del volumen de retención dinámico del líquido**

Se empleó el método de drenado propuesto por Urrutia (1996). Este método consiste en suspender la alimentación de líquido por espacio de 20 minutos. Durante ese tiempo se recupera el volumen de líquido que ha escurrido del reactor y se procede a determinar su peso. El cálculo del volumen de retención dinámico del líquido se expresa como una fracción entre el volumen de líquido drenado (que se obtiene de multiplicar la masa del líquido drenado por su densidad) y el volumen de reactor.

#### **Determinación de la caída de presión**

La caída de presión entre cada puerto de muestreo se registró con un manómetro de vidrio en forma de U. Se utilizaron 2 tipos de manómetros, uno de H<sub>2</sub>O para caídas de presión hasta de 300 mm de H<sub>2</sub>O y otro con mercurio (Hg) para caídas de presión mayor a 300 mm H<sub>2</sub>O.

### 4.3 Inóculo

#### Consortio microbiano

El consorcio microbiano con el que se inóculo el reactor fue obtenido a partir de los cinco liofilizados citados en la Tabla 4.2.

La idea de incorporar mas de una fuente microbiana como inóculo, se hizo con la finalidad de seleccionar los microorganismos con mayor capacidad para degradar metanol como única fuente de carbono y energía, capaces de desarrollarse en el BLE.

**Tabla 4.2** Liofilizados utilizados para la preparación del inóculo.

Liofilizado	Uso	Fuente
Agrigest	Tratamiento de residuos animales	POLYBAC. Biomass Engineering
Phenobac's	Degradador de hidrocarburos para plantas químicas	POLYBAC. Biomass Engineering
Zymobac	Limpiador de fosas sépticas	POLYBAC. Biomass Engineering
Inóculo para VOC's	Ac. Sulfídrico, acetato de etilo, alcohol isopropílico y tolueno.	CyDSA
<i>Pseudomonas fluorescens</i> y <i>Rhodococcus sp.</i>	Acetato de etilo, alcohol isopropílico.	CyDSA

#### Preparación del inóculo para el reactor

La activación de los microorganismos liofilizados consistió en pesar 1 g de liofilizado y disolverlo en 1 litro de agua destilada, agitando durante 12 horas. Una vez transcurrido ese tiempo se filtró la suspensión anterior con ayuda de una manta de cielo como medio filtrante, desechándose el sobrenadante. Se siguió la misma operación para cada liofilizado.

El inóculo fue preparado, tomando 100 ml de cada filtrado y adicionándolos a un volumen final de 5 L de medio mineral previamente preparado. El pH final de esta suspensión se ajustó a 6.8 con solución de NaOH 0.1 N.

Para aclimatar y seleccionar a los microorganismos con capacidad de degradación de metanol como única fuente de carbono, el inóculo se mantuvo a una concentración de metanol de 1 g/L bajo agitación y aireación constante y a un pH de 6.8 hasta observarse notable turbidez. Este proceso duro aproximadamente 2 semanas.

### Medio Mineral

El medio mineral fue usado para el mantenimiento del inóculo y como base de la alimentación líquida del biorreactor. La composición del medio mineral (Acuña y col. 1999) se describe en las Tablas 4.3 y 4.4.

**Tabla 4.3** Medio mineral.

Reactivo	g/L
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.6
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.4
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.5
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.15
Sol. Traza	5 ml/L

**Tabla 4.4** Solución de elementos traza 100 ml.

Reactivo	g/100ml
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.54
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.144
MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.084
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.025
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.026
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.00662
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.009
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.049
EDTA	0.76

### **Preparación del inóculo para cinéticas en microcosmos (cultivo por lotes)**

El inóculo fue preparado a partir de biomasa del BLE. Se tomó un anillo Raschig de la parte superior, uno de la mitad y uno de la parte inferior del BLE. La biomasa adherida fue desprendida con ayuda de una espátula y suspendida en 500 ml de medio mineral fresco. Esta suspensión se agitó durante media hora aproximadamente para su homogeneización.

Como parte de la operación del biorreactor se exploró el efecto de las fluctuaciones de los parámetros ambientales: pH y concentración de metanol, sobre la biopelícula desarrollada en el BLE, a fin de conocer las mejores condiciones en que debe operar el BLE

#### **4.4 Microcosmos: Efecto del pH sobre la capacidad de eliminación de metanol de la biopelícula**

En botellas serológicas de 125 ml selladas con válvulas Mininert (VICI Precision Sampling Inc. Baton Rouge, LA). Por duplicado se prepararon 4 medios minerales correspondientes a pH de 4, 5, 6 y 7. A cada botella se añadieron 18 ml de medio mineral más 2 ml de inóculo. La concentración inicial de metanol fue de 2 g/L. Las botellas inoculadas se colocaron en un agitador rotatorio a 30°C y 150 rpm. Las variables a determinar fueron la concentración de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que se analizaron cada 2 horas. El experimento finalizó hasta el agotamiento de O<sub>2</sub>. Los resultados de estos experimentos se presentan en el Apéndice B.

#### **4.5 Microcosmos: Efecto de la concentración de metanol en fase líquida sobre la capacidad de eliminación de metanol de la biopelícula**

Este experimento se realizó en cultivos por lote siguiendo la misma metodología para determinar el pH óptimo, solo que en este experimento el pH del medio mineral se ajustó a un valor de 7 para concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 g de metanol /L de medio mineral. El experimento se realizó por duplicado. Los resultados de este experimento fueron ajustados con el modelo de Gompertz que se describe a continuación.

#### 4.6 Ajuste de resultados de microcosmos con el modelo de Gomperz

En el modelo de Gomperz el consumo de sustrato o generación de producto ( $\text{CO}_2$  para este trabajo) es expresado como una función del tiempo de acuerdo a la siguiente ecuación (Acuña y col. 1999):

$$\text{CO}_2^{\text{estimado}} = \text{CO}_2^{\text{max}} \exp\{-\beta e^{-\mu_{\text{CO}_2} t}\} \quad 4.2$$

donde  $\text{CO}_2^{\text{estimado}} = (\text{CO}_2^0 - \text{CO}_2)$ ;  $\text{CO}_2^0$  es la concentración inicial y  $\text{CO}_2$  es la concentración al tiempo  $t$ .

$\text{CO}_2^{\text{max}}$  es la máxima concentración producida ( $\text{g/m}^3$ )

$\beta$ : es un parámetro relacionado con las condiciones iniciales

$$t=0 \quad \text{CO}_2^{\text{estimado}} = \text{CO}_2^0 = \text{CO}_2^{\text{max}} \exp\{-\beta\}$$

y  $\mu_{\text{CO}_2}$  ( $\text{h}^{-1}$ ) es la tasa específica de producción de  $\text{CO}_2$

El ajuste se realiza sustituyendo los resultados de los experimentos en la ecuación 4.2 y ejecutando la herramienta de cálculo Solver® de la hoja de cálculo Microsoft® Excel.

#### 4.7 Determinación de la velocidad específica de producción de $\text{CO}_2$

Para la determinación de las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  se tomaron muestras de 100  $\mu\text{L}$  del espacio vacío de las botellas serológicas incubadas y se inyectaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de conductividad térmica, (Gow-Mac Instrument Co., Madison NJ) equipado con una columna concéntrica (CTR-1, Alltech, USA). Las temperaturas de operación del cromatógrafo fueron: para el inyector  $70^\circ\text{C}$ ; para la columna  $30^\circ\text{C}$  y para el detector  $60^\circ\text{C}$ ; se usó helio (He) como gas acarreador a un flujo de 65 ml/min.

#### **4.8. Análisis por inspección visual**

Durante las etapas de operación del BLE, se hicieron observaciones de la apariencia física del BLE, como son: color y cantidad de la biopelícula presente en el lecho, consistencia del medio líquido circulante y escurrimiento de la fase líquida.

#### **4.9 Determinación de la fracción vacía.**

El volumen inicial de la columna empacada se determinó teóricamente multiplicando el volumen de la columna por la fracción hueca inicial, dato proporcionado por el proveedor.

Para determinar el volumen final se llenó la columna empacada ya con desarrollo de biopelícula con agua. El volumen de líquido necesario para llenar la columna representa el volumen disponible en el BLE para distribución de las fases gas y líquido.

La fracción vacía final se determinó por la diferencia entre el volumen inicial menos el volumen final.

## CAPITULO 5

### Resultados

El propósito de este capítulo es mostrar los datos experimentales de remoción de metanol en todo el período de operación del BLE. Los resultados se presentarán en cuatro etapas. En cada una de ella se identificarán las condiciones de operación por la cual se caracterizó dicha etapa. Las variables experimentales determinadas fueron: degradación de metanol, producción de CO<sub>2</sub>, caídas de presión y volumen de retención dinámico del líquido. El análisis de estos resultados se presenta en el Capítulo 6.

El biorreactor se operó continuamente 189 días, utilizándose metanol como contaminante modelo. La velocidad másica superficial del gas ( $\dot{m}_G$ ) se varió entre  $3.6 \times 10^{-2}$  y  $5.2 \times 10^{-2}$  kg/m<sup>2</sup>s ( $\pm 7 \times 10^{-3}$ ) mientras que la velocidad másica superficial del líquido ( $\dot{m}_L$ ) se varió de 1.95 a 10.28 kg/m<sup>2</sup>s ( $\pm 0.4$ ). Para facilitar el estudio del comportamiento global del biorreactor en el período de operación, el análisis se dividió en cuatro etapas que resumen las condiciones de operación del biorreactor (Tabla 5.1).

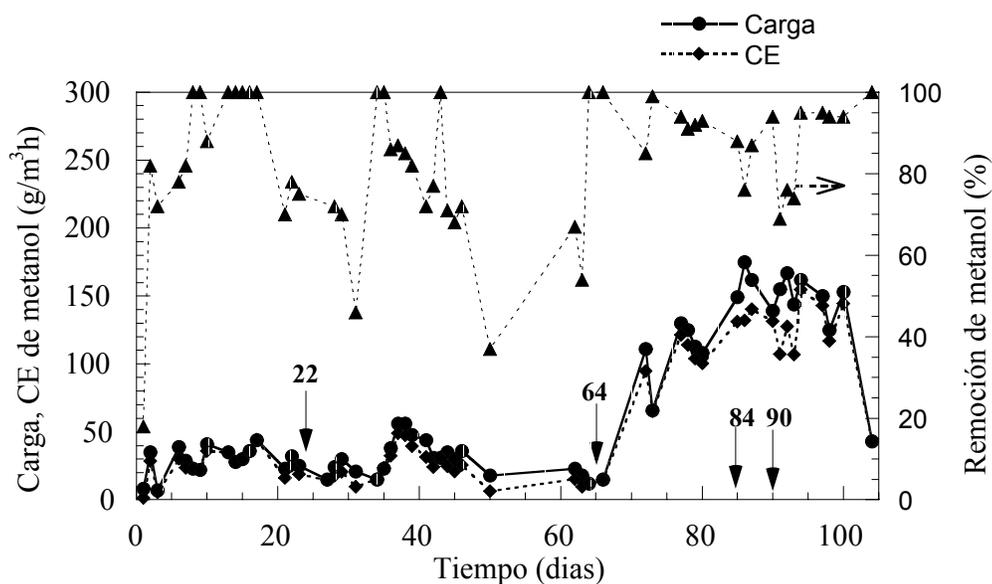
**Tabla 5.1** Etapas de operación del BLE.

<b>Etapas</b>	<b>Período (días)</b>
<b>Primera etapa:</b> Arranque del BLE y caracterización de la población	1 a 104
<b>Segunda etapa:</b> Determinación de carga de alimentación por variación del flujo de aire	105-132
<b>Tercera etapa:</b> Variación de velocidad másica superficial del líquido	133-137
<b>Cuarta etapa:</b> Taponamiento	138-189

### Primera etapa. Arranque del BLE y caracterización de la población

Esta etapa comprende la inoculación del biorreactor con un volumen de 5 litros del inoculo preparados y adaptados previamente durante dos semanas al consumo de metanol como única fuente de carbono y energía, como se indica en el capítulo 4 de materiales y métodos.

El inóculo se recirculó a través del lecho empacado a una velocidad superficial másica de  $2.2 \text{ kg/m}^2\text{s}$  ( $\pm 0.4$ ) durante 1 semana, para permitir la formación de biopelícula en los anillos Raschig. A partir de la inoculación se determinó la capacidad de eliminación como parámetro indicativo del progreso de la actividad microbiana en el BLE. Las cargas de alimentación durante este período fue entre 30 y 50  $\text{g/m}^3\text{h}$ , ( $\pm 5\%$ ) obteniéndose un porcentaje de eliminación (PE) entre 70 y 100 ( $\pm 5\%$ ) (Figura 5.1). Los resultados de la capacidad de eliminación de metanol muestran un rápido período de arranque de 2 a 5 días.



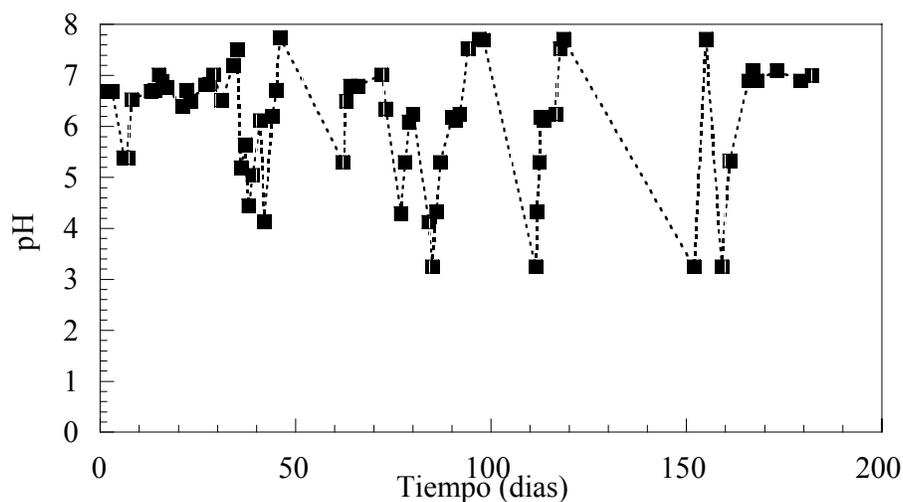
**Figura 5.1.** Evolución del BLE durante la primera etapa de operación. (22) se quemó bomba, (64) Cambio bomba neumática, (84) BLE color negro, (90) Nuevo Controlador de flujo másico.

Como se observa en la Figura 5.1 el sistema presenta fluctuaciones del porcentaje de remoción de metanol en un mismo rango de cargas de alimentación. Por inspección visual alrededor del día 60 se observó el oscurecimiento de la biopelícula desarrollada en el

biorreactor que inicialmente era de color café claro. Para el día 84, aproximadamente el 90 % del color de la columna del BLE era negro.

Hasta el día 63 el flujo de líquido fue suministrado con una bomba eléctrica de uso doméstico con capacidad de  $\frac{1}{4}$  HP y controlado mediante una válvula de globo. Por el uso continuo la bomba se calentaba notablemente, provocando el aumento de la temperatura del medio líquido circulante de 22 hasta 34 °C aproximadamente, ocasionando la evaporación de 1.5 L medio líquido por día. Estas condiciones permitieron subdividir a su vez ésta etapa en un fase caliente que comprende desde el arranque del BLE hasta el día 64, que corresponde a la fecha de instalación de la bomba neumática, fecha a partir de la cual comenzaría fase fría de operación. En esta segunda fase la temperatura del medio líquido se conservó cercana a la temperatura ambiente y fue la que prevaleció el tiempo restante de la operación del BLE.

Durante este período los valores de pH fueron fluctuantes como muestra la Figura 5.2, ya que durante el día, el pH del medio líquido circulante se controló manualmente alrededor de un valor de 6 mediante la adición manual de NaOH (1N), mientras que por las noches el pH del líquido se mantuvo alrededor de 4 ( $\pm 0.1$ ) (sin adición de NaOH).

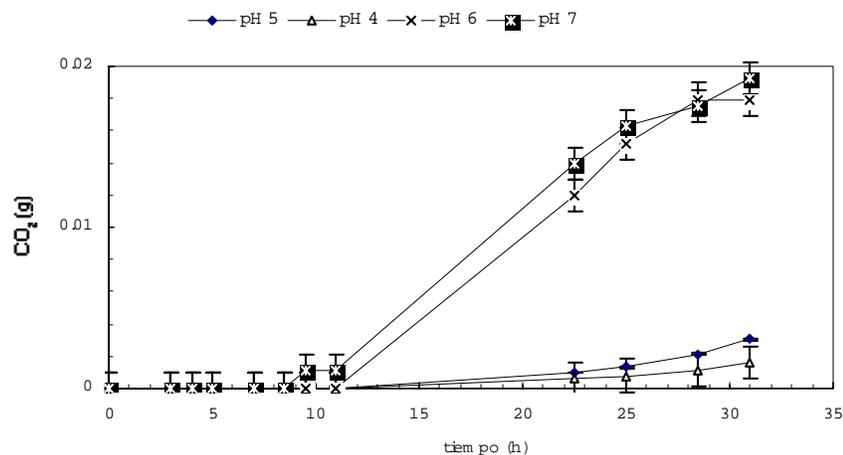


**Figura 5.2.** Variaciones de pH durante todo el período de operación del BLE.

Estos resultados sugirieron determinar por separado en sistemas de microcosmos, el efecto del pH sobre el consorcio microbiano a fin de precisar si las condiciones de operación de esta etapa afectaban la capacidad de eliminación de metanol de los microorganismos.

Se probaron valores de pH de 4, 5, 6 y 7, observándose que a pH 6 y 7 los microorganismos de esas muestras, empezaron a producir  $\text{CO}_2$  como producto de la degradación de metanol a las 9.5 horas. A las 31 horas de fermentación, el oxígeno de las muestras correspondientes a los valores de pH 6 y 7 se agoto, dándose por terminado el experimento (Figura 5.3)

Los experimentos se realizaron por duplicado obteniéndose un error máximo de  $\pm 5\%$ . El cálculo de las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  para este experimento, se muestran en el Apéndice B.



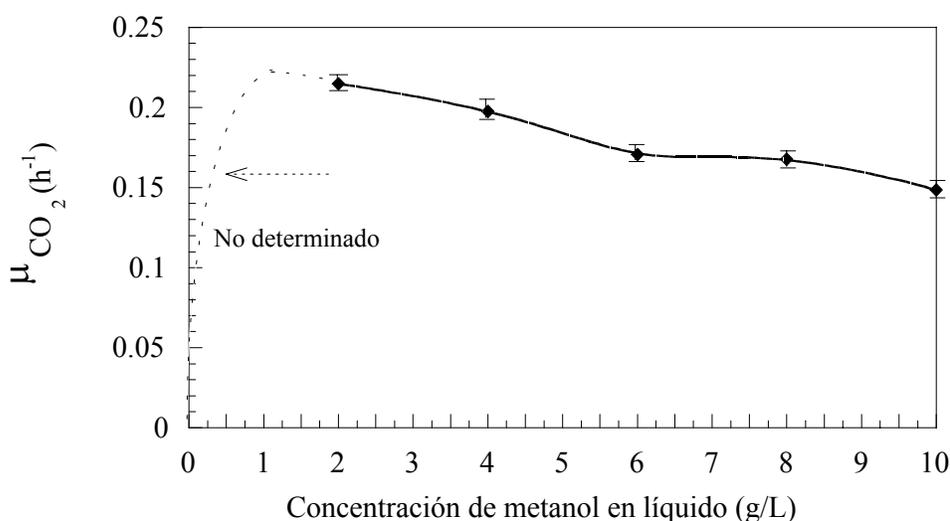
**Figura 5.3** Perfiles de producción de  $\text{CO}_2$  en el tiempo a diferentes valores de pH.

Como parte complementaria a la caracterización de la población microbiana se determinó en microcosmos el efecto de la concentración de metanol en el líquido sobre el consorcio microbiano aclimatado en el biorreactor. Se probaron cinco concentraciones de metanol que fueron: 2, 4, 6, 8 y 10 g/L.

Los resultados de este experimento ajustados con el modelo de Gompertz muestran que la máxima velocidad específica de producción de  $\text{CO}_2$  (en el rango explorado) a una

concentración de metanol de 2 g/L, siendo igual a  $\mu_{\text{CO}_2} = 0.215 \text{ h}^{-1}$  (Figura 5.4) . Los resultados de la cinética como su análisis se muestran en el Apéndice C.

Es importante aclarar que la parte punteada de la Figura 5.4 no fue explorada, sin embargo el comportamiento propuesto se basa en los resultados reportados por Shareefdeen y col. (1993), quienes determinaron las tasas específicas de máximo crecimiento en un rango de concentración de metanol en el líquido de 0-20 g/L, obteniendo una  $\mu_{\text{max}}$  promedio de  $0.162 \text{ h}^{-1}$ .



**Figura 5.4** Velocidad específica de producción de  $\text{CO}_2$  a diferentes concentraciones de metanol en líquido.

Para el día 64 la bomba eléctrica fue sustituida por una bomba neumática que favoreció el control del flujo de líquido. El día 90 se hizo un segundo cambio que fue la colocación de un controlador de flujo másico en la línea de aire que alimentaba al saturador de metanol (flujo primario). Estas adecuaciones permitieron un mejor control tanto del flujo del líquido como de la carga de metanol.

Como se aprecia en la Figura 5.1 a partir del día 94 se observa mayor estabilidad en la carga de alimentación y la CE del biorreactor bajo las mismas condiciones de operación (carga promedio de  $154 \text{ g/m}^3\text{h}$  ( $\pm 5\%$ ) y CE de  $129 \text{ g/m}^3\text{h}$  ( $\pm 5\%$ ) respectivamente).

Por inspección visual, cerca del día 100 se observó que las coloración negra predominante en el BLE alrededor del día 84 había recobrado parte de su color original (café claro), éste cambio coincidió con la estabilización del sistema.

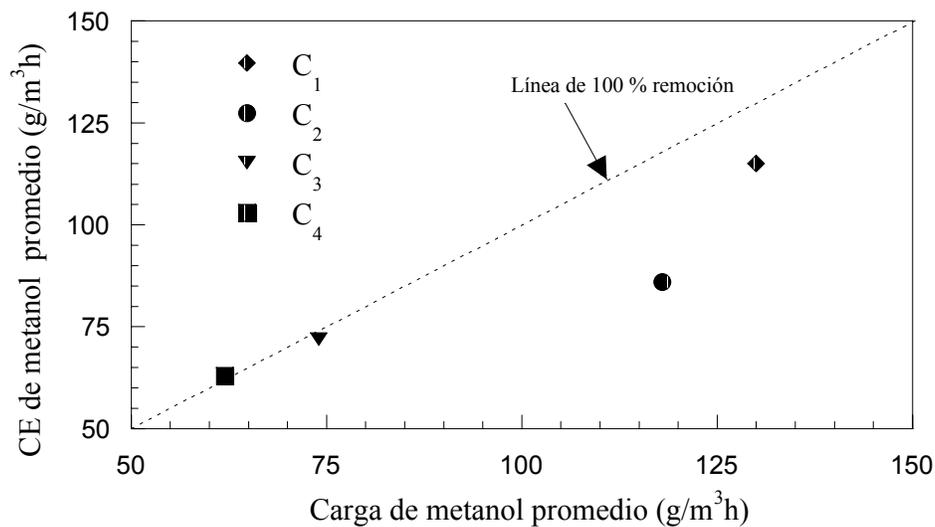
Durante toda primera etapa la composición del medio mineral líquido correspondió a la composición establecida en las Tablas 4.3 y 4.4. Se mantuvo un volumen de medio liquido circulante de 8 L ( $\pm 1.5$  por la evaporación) recambiándose en su totalidad por medio mineral fresco, cada 5 a 7 días aproximadamente. Es importante señalar que en esta etapa no se reportan datos de rendimientos, debido a que no se cuenta con los valores experimentales del  $\text{CO}_2$  producido y el balance de carbono no pudo ser cerrado. El monitoreo de  $\text{CO}_2$  producido comenzó hasta el día 104.

### **Segunda etapa. Determinación de la carga de alimentación por variación del flujo de aire**

Una vez estabilizado el biorreactor fue necesaria la determinación de la carga de alimentación de metanol con la que se llevaría a cabo el siguiente experimento. Se probaron cuatro cargas de metanol que se obtuvieron de mezclar el flujo de aire saturado con metanol (flujo primario) con un segundo flujo de aire medido con el rotámetro KING (flujo secundario). La concentración de metanol en el saturador fue de  $247 \text{ g/m}^3$  ( $\pm 5$ ) (ver cálculos Apéndice G). La asignación de flujos para la determinación de cargas de metanol se muestra en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2** Cargas de metanol

Carga	Flujo saturado con metanol promedio (mL/min) $\pm 5$	Flujo secundario promedio (L/min) $\pm 6$	$\dot{m}_G$ (kg/m <sup>2</sup> s)	Carga promedio (g/m <sup>3</sup> h) $\pm 5$
C <sub>1</sub>	200	28.3	$3.6 \times 10^{-2}$	130
C <sub>2</sub>	200	39.6	$5.2 \times 10^{-2}$	118
C <sub>3</sub>	100	28.3	$3.6 \times 10^{-2}$	74
C <sub>4</sub>	100	39.6	$5.2 \times 10^{-2}$	62



**Figura 5.5** Carga y CE de metanol a diferentes flujos de aire.

Los resultados de capacidad de eliminación a las diferentes cargas probadas se muestran en la Figura 5.5.

Como nuestro siguiente objetivo era explorar el efecto del flujo del líquido, bajo una misma carga de alimentación, se eligió operar con la carga de metanol C<sub>1</sub>, de alrededor de 130 g/m<sup>3</sup>h que como se observa en la Figura 5.5 la remoción no es completa (88%) y el metanol está en exceso. Esta condición permite estimar porcentajes de eliminación mayores a la misma carga de alimentación permitiendo la evaluación de otra variable de interés

En la Figura 5.6 se muestran los rendimientos para la biomasa calculada y CO<sub>2</sub>. Como se señaló en materiales y métodos, el valor calculado para la biomasa producida puede estar sobreestimado ya que en el quedan incluidas otras especies carbonadas como polímeros celulares y carbonatos. Debido a que en este trabajo no se determinaron estas especies, el rendimiento de biomasa reportado corresponde a la biomasa (en gramo de carbono) calculado a partir de la ecuación 4.1. El porcentaje correspondiente a carbono como carbonatos se discutirá en el Capítulo 6.

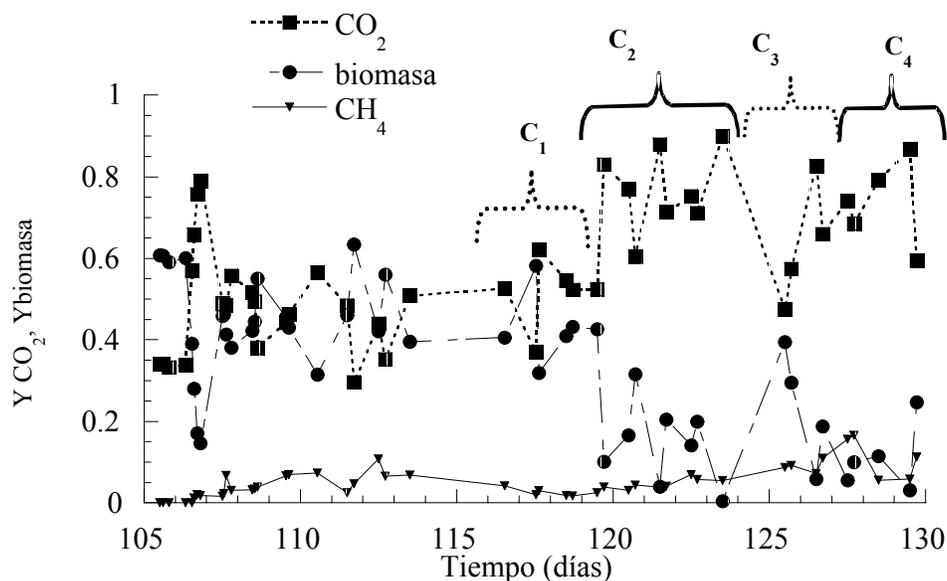


Figura 5.6 Rendimiento de biomasa y CO<sub>2</sub>

Como se observa en la Figura 5.6, bajo las mismas condiciones de operación (carga de metanol) los rendimientos difieren entre sí considerablemente. Por ésta razón y con fines comparativos, se hizo la integración del metanol consumido, CO<sub>2</sub> y biomasa producida en el intervalo de operación de ésta etapa (días 105 a 132). A partir del día 106 se detectó la presencia de metano (CH<sub>4</sub>) como otro producto de la degradación de metanol. La cantidad de metano producido también se integró. Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Rendimientos y masa total de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y biomasa durante la segunda etapa

105-132	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Biomasa	Metanol consumido
Producido(g)	278.017	38.57	157.641	474.228
Rendimientos	0.58	0.09	0.333	

### Tercera etapa. Variación de la velocidad másica superficial del líquido

Una vez que se estableció que la carga de alimentación para este experimento sería de 130 g/m<sup>3</sup>h y que se observó que el biorreactor estaba estable, se procedió a evaluar el efecto de la velocidad másica superficial del líquido ( $\dot{m}_L$ ) sobre la capacidad de eliminación del metanol y su relación con las caídas de presión y el volumen de retención dinámico del líquido ( $\varepsilon_{Lo}$ ).

Este experimento se llevó a cabo para tres velocidades másicas superficiales de líquido: 1.95, 4.76 y 10.28 kg/m<sup>2</sup>s, a una velocidad másica superficial de aire de 3.63x10<sup>-2</sup> kg/m<sup>2</sup>s. La duración de cada experimento (es decir el BLE operando a una velocidad másica superficial fija) fue de un día, permitiéndose un día también entre cada cambio de velocidad másica superficial, para dar tiempo a la estabilización del sistema.

La caída de presión, el volumen de retención dinámico del líquido y la medición de la concentración de metanol de la fase gas se realizó dos veces por día: una vez por la mañana (11:00 a.m.) y otra por la tarde ( 17:00 p.m.). En cada caso se muestreo por duplicado, obteniéndose una diferencia no mayor a 5 %. Los resultados de este experimento se muestran en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4** Resultados del experimento de variación de la velocidad másica superficial del líquido.

$\dot{m}_L$ (kg/m <sup>2</sup> s) ( $\pm 0.4$ )	%PE ( $\pm 5\%$ )	$\Delta P$ (mmH <sub>2</sub> O) ( $\pm 5\%$ )	$\varepsilon_{Lo}$ ( $\pm 5\%$ )
1.95	91*	23*	0.095*
	91	25	0.098
4.76	96*	70*	0.102*
	95	80	0.104
10.28	96*	56*	0.124*
	93	28	0.122

\*Mediciones por la mañana  
(11:00am)

La velocidad másica del gas se mantuvo fija en todo el experimento ( $\dot{m}_G=3.63 \times 10^{-2}$  kg/m<sup>2</sup>s)

En la Figura 5.7 no se observa diferencia significativa entre la capacidad de eliminación ya que el porcentaje de eliminación es prácticamente constante para los tres valores de velocidad másica superficial del líquido en que se operó el BLE.

Si examinamos el comportamiento de los rendimientos de CO<sub>2</sub> y biomasa en esta etapa, en la Figura 5.8 se observa un ligero incremento de 0.5 a 0.6 para el rendimiento de CO<sub>2</sub> con el incremento de  $\dot{m}_L$ , y de manera opuesta, el rendimiento de la biomasa disminuye de 0.4 a 0.2.

De igual manera que en la etapa anterior, para un análisis global se hizo la integración de las cantidades de CO<sub>2</sub>, Biomasa y CH<sub>4</sub> sobre el tiempo de operación de esta etapa, y se calculó a partir de ellos los rendimientos globales. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.5.

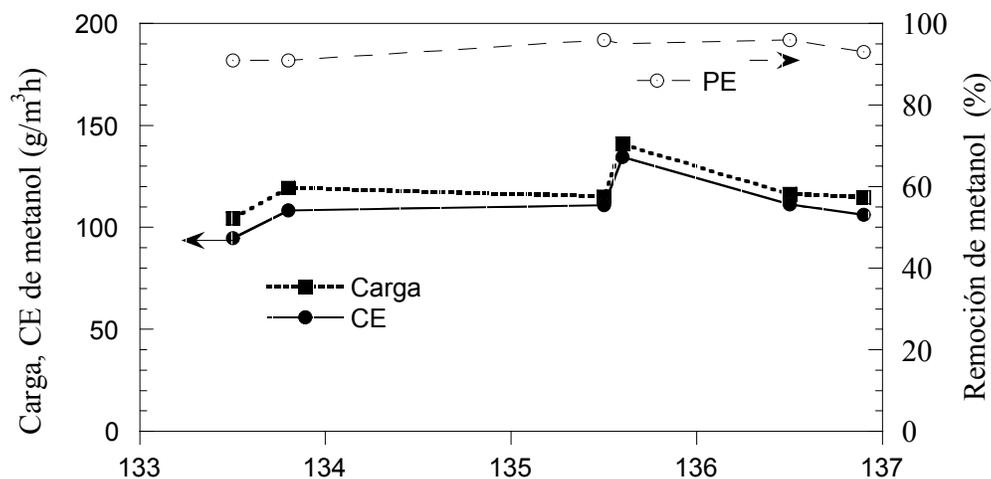
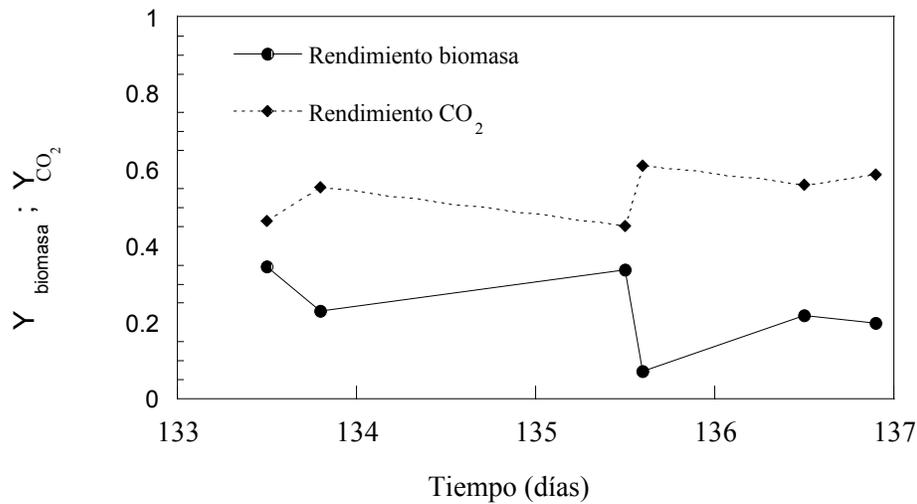


Figura 5.7 Efecto de la  $\dot{m}_L$  sobre capacidad de eliminación de metanol.

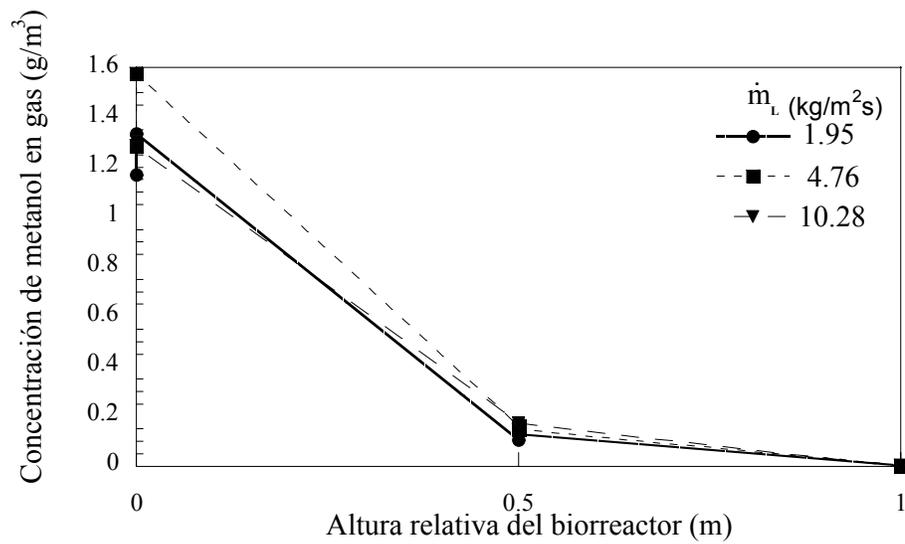


**Figura 5.8** Efecto de la  $\dot{m}_L$  los rendimientos de biomasa y CO<sub>2</sub>.

**Tabla 5.5** Rendimientos y masa total de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y biomasa durante la tercera etapa

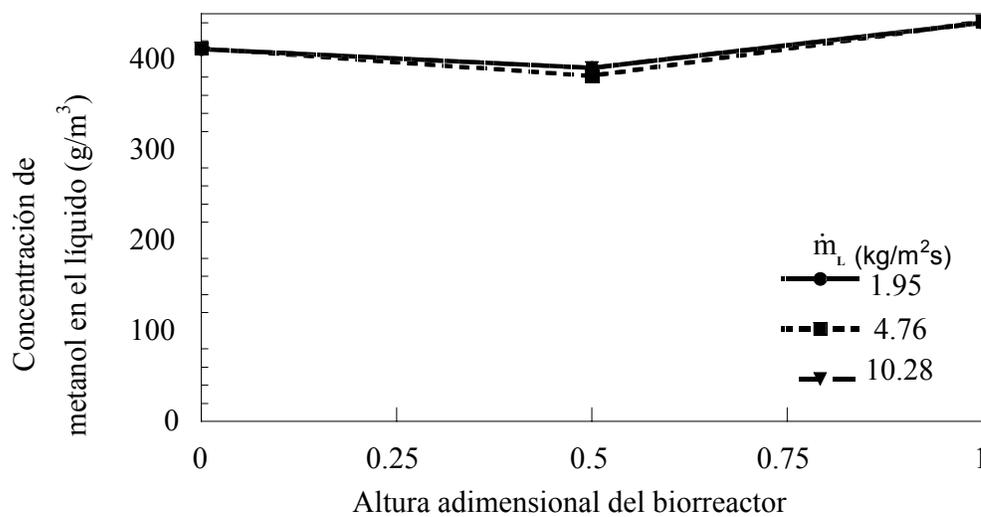
133-137	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Biomasa	Metanol consumido
Producido(g)	49.298	18.265	21.629	89.193
Rendimientos	0.553	0.205	0.242	

Por otro lado se observa que los perfiles de concentración de metanol en el gas a lo largo del BLE fueron prácticamente los mismos en el intervalo de variación de la velocidad másica superficial del líquido (Figura 5.9)



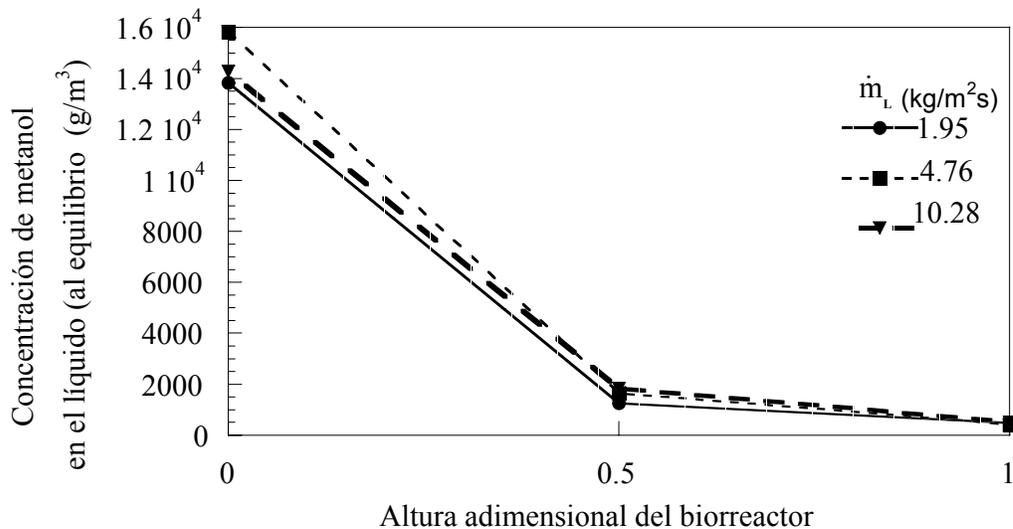
**Figura 5.9** Perfiles de concentración de metanol a lo largo del BLE.  $\dot{m}_G = 3.63 \times 10^{-2}$   $\text{kg/m}^2\text{s}$ ; Carga 120-130  $\text{g/m}^3\text{h}$

Mientras que la concentración de metanol en la fase líquida ( $C_L$ ) se mantuvo prácticamente constante en toda la altura del BLE (Figura 5.10).



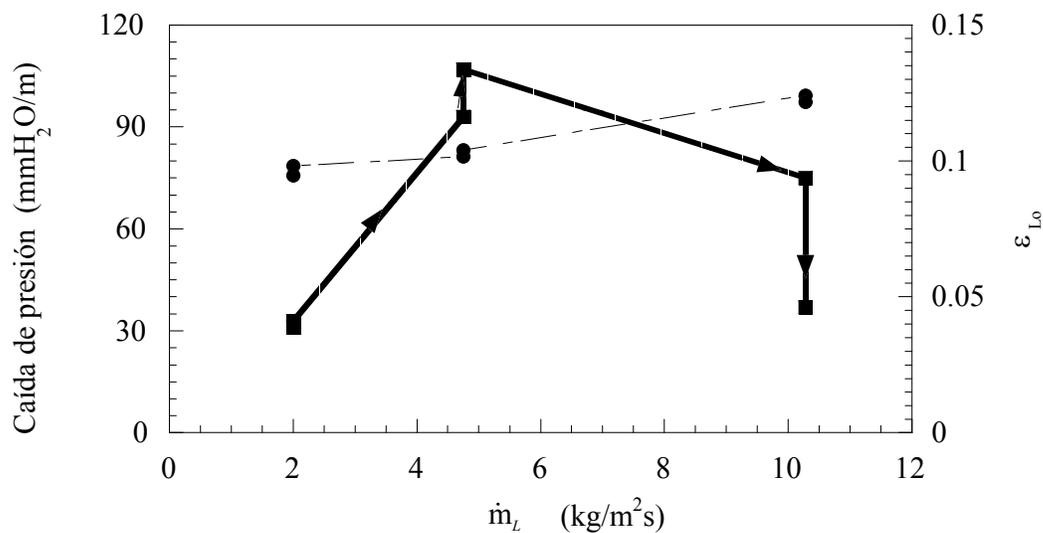
**Figura 5.10.** Concentración de metanol en fase líquida a lo largo del BLE.

Calculando las concentraciones de metanol en el líquido en equilibrio con el gas ;a partir de la relación al equilibrio  $C_L^* = C_G^*/m$ , utilizando las concentraciones de metanol determinadas en el gas y el coeficiente de partición para metanol en sistema aire/agua ( $m=1.087 \times 10^{-4}$ , Malcolm, 1999). Los perfiles para la concentración de metanol en líquido en equilibrio con el gas, se muestran en la Figura 5.11



**Figura 5.11** Concentración de metanol en el líquido, estimada en equilibrio con el gas.

Siguiendo con los resultados de la variación de la velocidad máxica superficial del líquido sobre las variables a estudiar, en la Figura 5.12 se muestra el efecto de la velocidad máxica superficial del líquido en la caída de presión y el volumen de retención dinámico del líquido ( $\varepsilon_{Lo}$ ). Se observa que el aumento de  $m_{L1}$  a  $m_{L2}$  provoca un aumento de la caída de presión, pero cuando se pasa a  $m_{L3}$  se provoca el desprendimiento de biomasa, que puede comprobarse visualmente por la presencia de fracciones de biopelícula en el recipiente del líquido. El desprendimiento de biomasa esta asociado a la disminución de la caída de presión (Figura 5.12). Por otro lado el volumen de retención dinámico del líquido aumenta de manera lineal con el aumento de la velocidad máxica superficial del líquido (Figura 5.12).

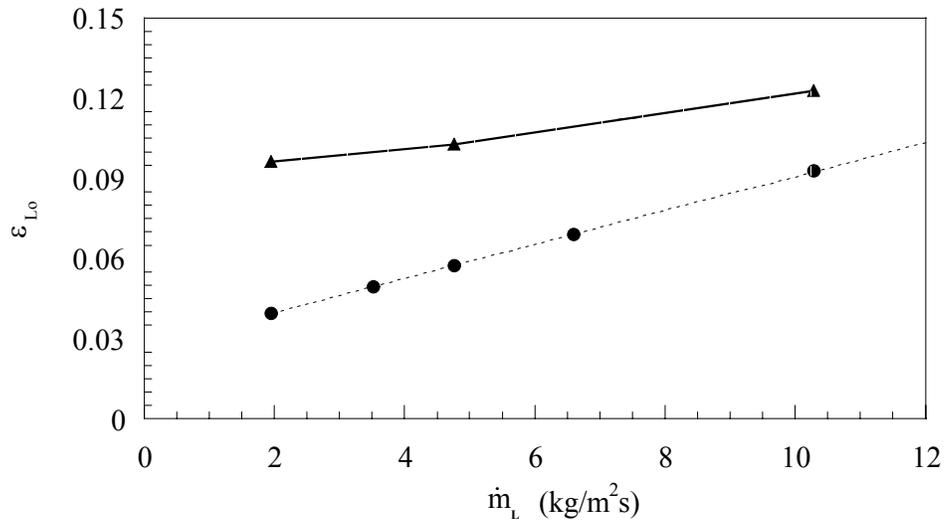


**Figura 5.12** Efecto de la velocidad másica superficial del líquido sobre la caída de presión y el volumen de retención dinámico del líquido. ● volumen de retención dinámico del líquido ( $\varepsilon_{L0}$ ), ■  $\Delta P/m$

En un experimento previo, cuando aún el biorreactor no tenía desarrollo de biopelícula se exploró el comportamiento del volumen de retención dinámico del líquido en un rango para  $\dot{m}_L$  de 2 a 14 kg/m<sup>2</sup>s con dos valores de velocidad másica superficial del gas ( $\dot{m}_G$ ) de  $3.6 \times 10^{-2}$  y  $9.1 \times 10^{-2}$  kg/m<sup>2</sup>s

Los resultados mostraron que en el rango de operación del líquido, la  $\dot{m}_G$  no afectó al  $\varepsilon_{L0}$  ya que como se aprecia en la Figura 5.13 las curvas que representan estos resultados se superponen.

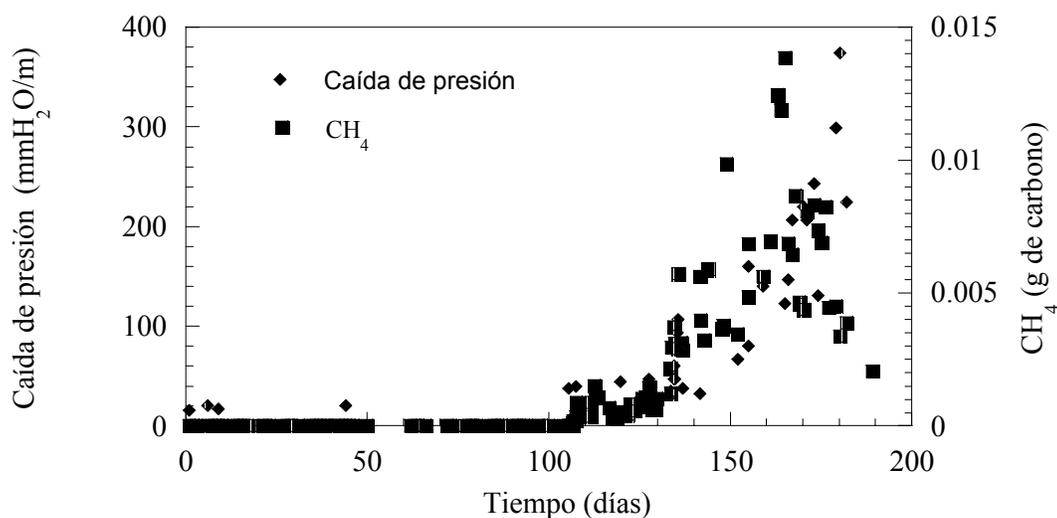
Comparando estos resultados con los del biorreactor inoculado (para una  $\dot{m}_G$  de  $3.6 \times 10^{-2}$  kg/m<sup>2</sup>s) se observa que en presencia de biopelícula el  $\varepsilon_{L0}$  es mayor que cuando el material de empaque estaba limpio. En ambos experimentos los resultados muestran un comportamiento lineal (Figura 5.13).



**Figura 5.13** Efecto de  $\dot{m}_L$  sobre el volumen de retención dinámico del líquido en el BLE con y sin biopelícula.  $\Delta$  Con biopelícula  $\dot{m}_G = 3.6 \times 10^{-02}$  kg/m<sup>2</sup>s;  $\bullet$  Sin biopelícula  $\dot{m}_G = 3.6 \times 10^{-02}$  kg/m<sup>2</sup>s; - - - Sin biopelícula  $\dot{m}_G = 9.1 \times 10^{-02}$  kg/m<sup>2</sup>s

#### Cuarta etapa. Taponamiento

En la etapa anterior después de experimentar con una velocidad de flujo de líquido de 10.28 kg/m<sup>2</sup>s, se observó que hubo grandes desprendimientos de biopelícula. Ésta pérdida de biomasa desestabilizó nuevamente el sistema, por lo que se procedió a disminuir el flujo de líquido para permitir la recuperación de la actividad biológica. A partir de este período tanto la caída de presión como la producción de metano (CH<sub>4</sub>) fueron en aumento (Figura 5.14).

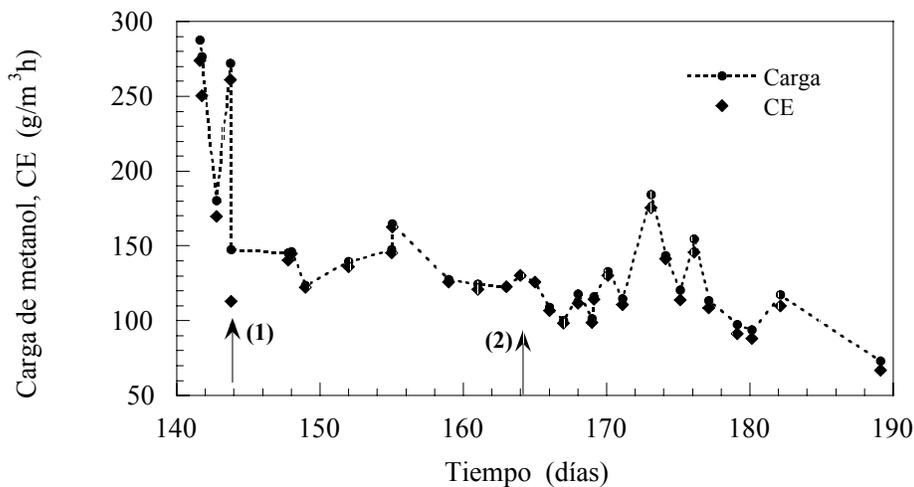


**Figura 5.14.** Evolución de la caída de presión y CH<sub>4</sub> durante todo el período de operación.

Por inspección visual se pudo apreciar que en el primer módulo del BLE los espacios libres habían sido ocupados por fragmentos de biopelícula que fueron recirculados junto con el líquido. Por la apariencia del BLE parecía que éstos fragmentos no volvieron a salir.

Debido al aumento de metano en el sistema, el día 144 se colocó un aireador en el recipiente de recirculación de líquido a fin de facilitar la oxigenación del medio líquido.

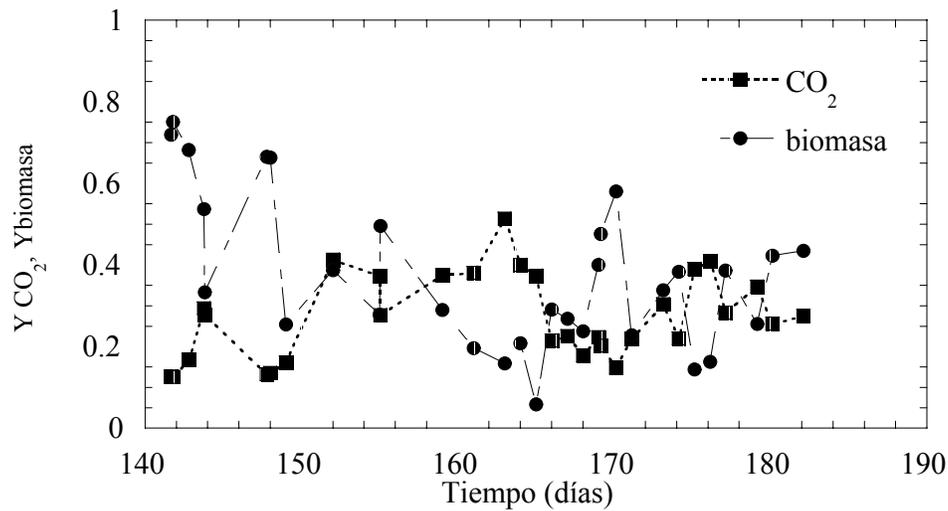
Para evitar que la biopelícula desprendida fuera recirculada junto con el líquido a través del BLE, el día 164 se instaló un sistema de *alimentación-purga*, que consistió en una bomba peristáltica con dos canales de succión acoplados al mismo motor. Por un lado, un canal alimentaba continuamente en el recipiente de líquido medio mineral fresco diluido con agua estilada en proporción 1:4, esto con la finalidad de limitar el crecimiento de los microorganismos. El segundo canal tenía la función de purgar medio líquido circulante que contenía biopelícula desprendida. El flujo de *alimentación-purga* se fijó en 4.L/día. Estos cambios se registran en la Figura 5.15, donde también se observan las cargas y las CE correspondientes a este período.



**Figura 5.15** Cambios físico en la etapa de taponamiento (1) Aireador en el tanque de recirculación (2) Instalación del sistema *alimentación-purga*.

Bajo las nuevas condiciones de operación, es decir aireación en el tanque de recirculación, alimentación-purga continua del líquido y producción de metano, se hizo un experimento en microcosmos, para determinar la velocidad específica de producción de  $\text{CO}_2$ , utilizando la biopelícula colonizada en el BLE durante la etapa de taponamiento. La concentración inicial de metanol en líquido fue de 4 g/L. El valor de la velocidad específica de producción de  $\text{CO}_2$  obtenida para este caso fue  $\mu_{\text{CO}_2} = 0.285 \text{ h}^{-1}$ .

Los rendimientos de  $\text{CO}_2$  y biomasa durante esta etapa, se muestran en la Figura 5.16. En la Tabla 5.6 se reportan los rendimientos y la masa total de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y biomasa producida, durante la etapa de taponamiento.

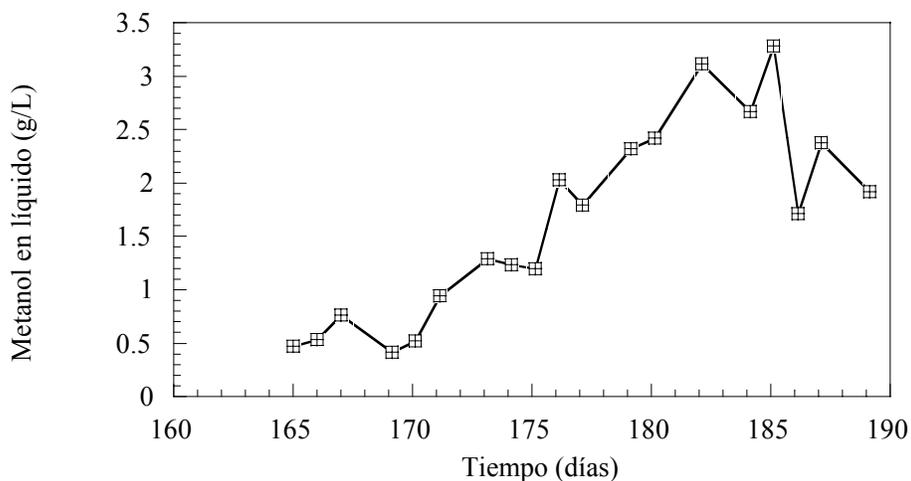


**Figura 5.16.** rendimientos de CO<sub>2</sub> y biomasa en la etapa de taponamiento.

**Tabla 5.6** Rendimientos y masa total de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y biomasa durante la cuarta etapa (taponamiento)

138-182	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Biomasa	Metanol consumido
Producido(g)	333.611	364.087	514.553	1211.798
Rendimientos	0.275	0.301	0.424	

Después de la instalación del sistema de alimentación continua de medio mineral fresco se observó que el metanol se estaba acumulando en el líquido, la pendiente de la figura 5.17 indica una tasa de acumulación constante.

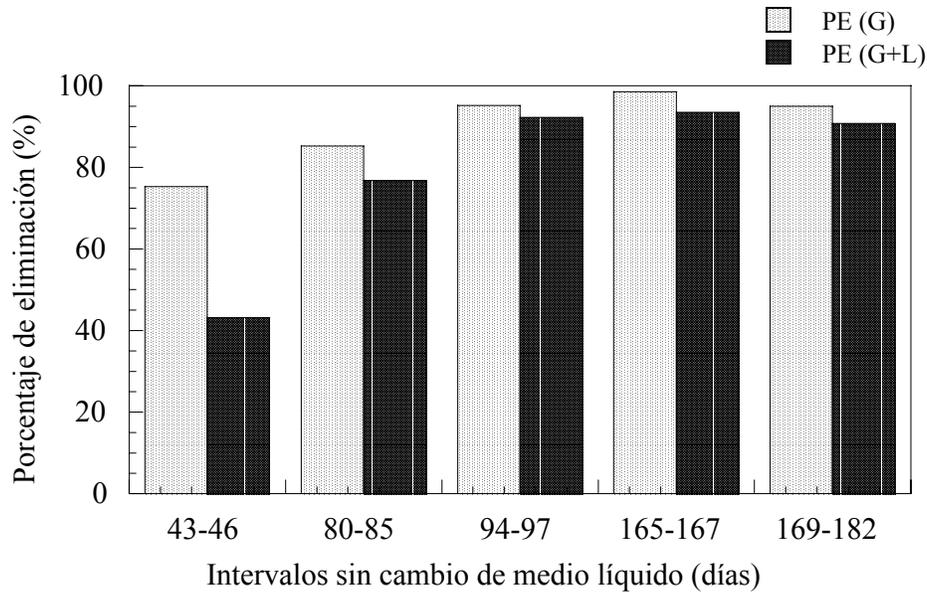


**Figura 5.17.** Acumulación de metanol en la fase líquida en la etapa de taponamiento

Debido al constante recambio del medio líquido circulante a lo largo del período de operación, no es posible determinar globalmente la tasa de acumulación de metanol en el líquido. Analizando los intervalos de días en que el medio líquido no fue remplazado por medio fresco, se hizo el cálculo de las tasas de acumulación de metanol en el líquido a partir de los gramos de metanol disuelto en el líquido entre el volumen de líquido total recirculante y número de días sin recambio de líquido. En la Tabla 5.7 se presentan estos resultados así como su gráfica en la Figura 5.18.

**Tabla 5.7** Intervalos de operación sin cambio del líquido circulante.

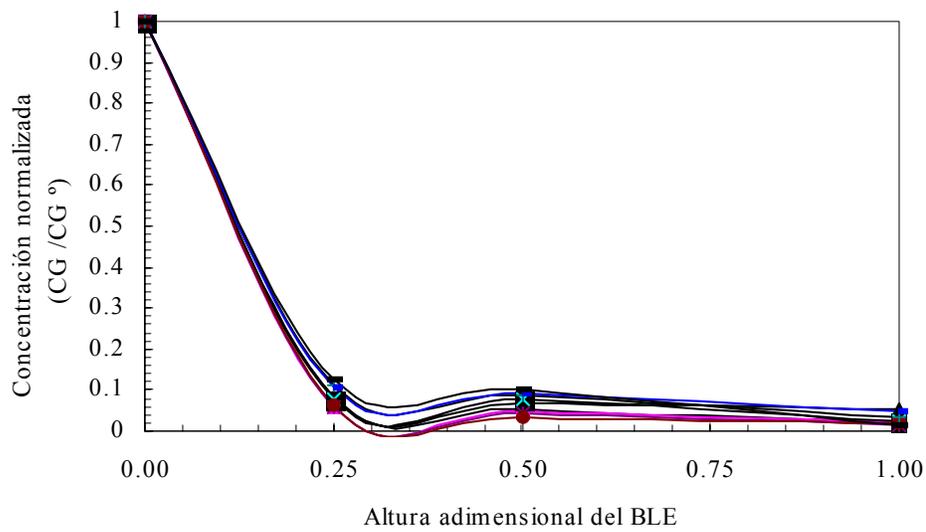
Días	Tasa de acumulación de metanol (g/Ldía)	Volumen de líquido de recirculación (L)
43-46	0.5446	8
80-85	0.8167	8
94-97	0.2416	8
165-167	0.1475	14
169-182	0.1952	14



**Figura 5.18** Porcentaje de eliminación de metanol considerando su acumulación en el líquido.

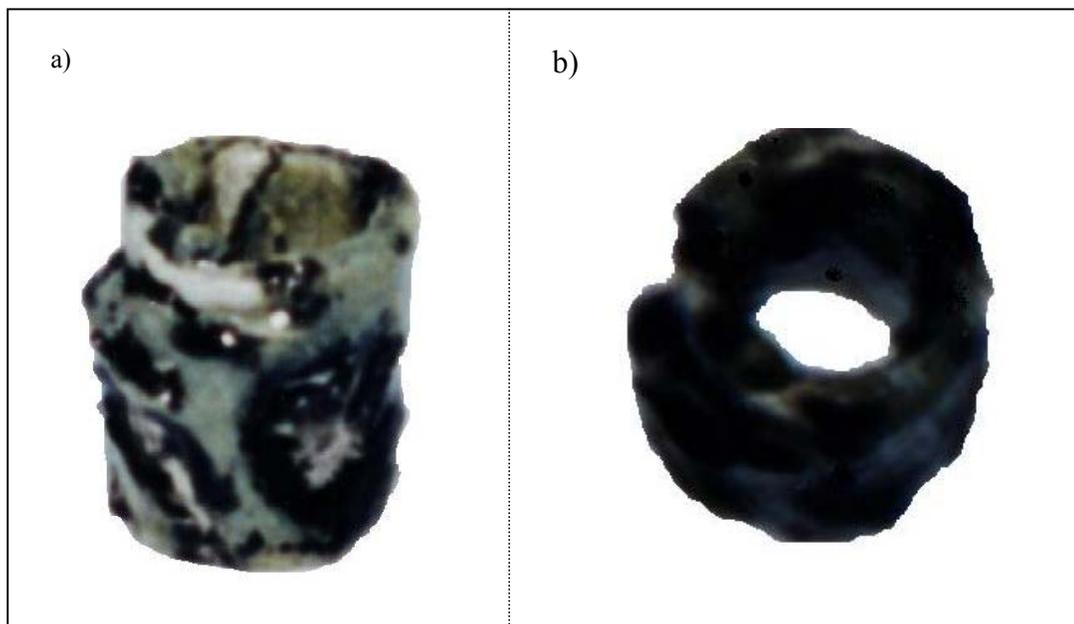
En la Figura 5.18, se compara el porcentaje de eliminación a partir del metanol remanente o que no es eliminado de la fase gaseosa, con el porcentaje de eliminación de metanol tomando en cuenta además, el metanol acumulado en el líquido, considerado también como metanol no eliminado.

Por otro lado a fin de verificar la participación de la altura total del lecho empacado, en la capacidad de eliminación de metanol, en la Figura 5.19 se comparan los perfiles de concentración de metanol normalizados (divididos entre la concentración de metanol en gas, que entra al BLE) a lo largo de la altura total del lecho empacado. Los valores de concentración de metanol para éste análisis, corresponden al último período de operación.



**Figura 5.19.** Eliminación de metanol a lo largo del lecho empacado, durante la etapa de taponamiento.

En la figura 5.20 se muestran dos anillos Raschig que permiten reconocer el tipo de biopelícula predominante antes y después del taponamiento del biorreactor.

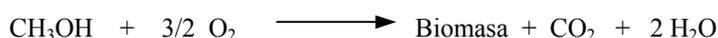


**Figura 5.20.** Tipos de biopelícula colonizadas sobre el empaque. a) Empaque durante los períodos 1, 2, y 3 b) biopelícula predominante en la etapa de taponamiento.

A manera de resumen, en la Tabla 5.8 se reportan para cada etapa de operación, las cantidades totales (en moles) de CH<sub>3</sub>OH consumido y las cantidades de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> producidos, estos valores fueron determinados experimentalmente. A partir de las ecuaciones de balance tanto de la degradación aerobia como anaerobia de metanol, se estimó el consumo de CH<sub>3</sub>OH correspondiente a cada ruta de degradación, así mismo se estimó también la cantidad de CO<sub>2</sub> producida en cada caso. Para la estimación del CO<sub>2</sub> producido por ruta aerobia se empleo el coeficiente estequiométrico determinado por Shareefdeen y col. (1993) que corresponde a 0.6 mol de CO<sub>2</sub> producido por mol de metanol consumido.

Es necesario aclarar que la Tabla 5.8 no aparecen los datos correspondientes a la primera etapa de operación, debido a que no se cuenta con la información necesaria.

**Ruta aerobia**



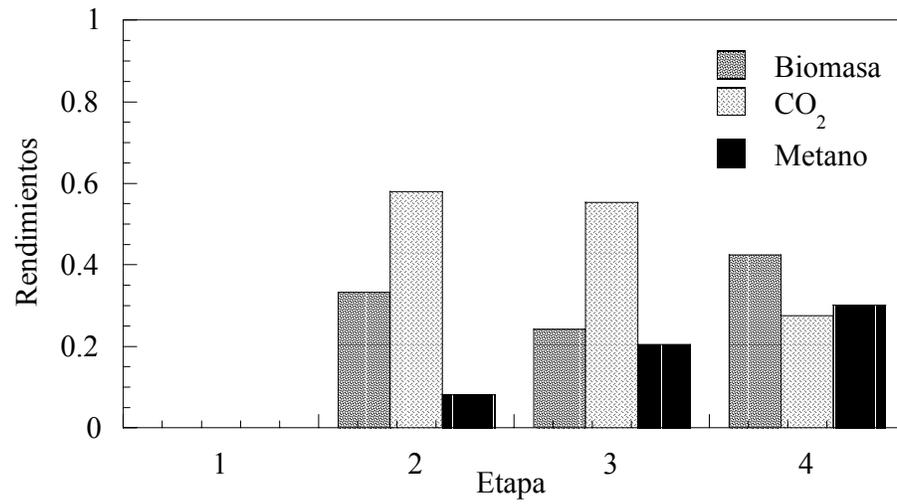
**Ruta anaerobia**



**Tabla 5.8** Masa total de CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y biomasa producida por etapa de operación.

Etapa	CH <sub>3</sub> OH exp (moles)	CH <sub>4</sub> exp (moles)	CH <sub>3</sub> OH cal/anaerobio (moles)	CH <sub>3</sub> OH cal/aerobio (moles)	CO <sub>2</sub> exp (moles)	CO <sub>2</sub> cal/anaerobio (moles)	CO <sub>2</sub> cal/aerobio (moles)	% consumido CH <sub>3</sub> OH/anaerobio
2	39.52	2.35	3.13	36.39	23.17	1.18	21.8	7.93
3	7.43	1.52	2.03	5.4	4.1	0.76	3.24	27.3
4	100.98	30.34	40.45	60.53	27.8	15.17	36.32	30

Finalmente en la Figura 5.21 se grafican los rendimientos globales de CO<sub>2</sub>, Biomasa y CH<sub>4</sub> en las etapas de operación.



**Figura 5.21.** Rendimientos de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y biomasa durante las etapas de operación.

---

## CAPITULO 6

### Discusión

El propósito de este capítulo es analizar y discutir los resultados presentados en el capítulo anterior, basándonos en las principales características de operación del biorreactor durante su funcionamiento y apoyándonos en los resultados reportados en la literatura.

#### Condiciones de operación del BLE

Como se observa en la Figura 2.6, el rango de velocidades másicas superficiales de líquido y gas en que operó el BLE lo ubican en un régimen escurrido a escala piloto. Sin embargo el incremento de la escala se vuelve un factor importante en el diseño y operación de biorreactores ya que, como menciona Webster y col. (1999), la mayoría de los estudios reportados en la literatura se llevan a cabo en laboratorios con ambientes controlados, aunque a escalas mayores como piloto e industrial la operación de los biorreactores de lecho escurrido se ve afectada por problemas de operación y funcionamiento adicionales.

#### Primera etapa: Arranque del BLE y caracterización de la población

La Figura 5.1 muestra que durante los primeros días de arranque el biorreactor alcanzó porcentajes de eliminación de hasta 100% ( $\pm 5\%$ ) para cargas de 30-50 g/m<sup>3</sup>h ( $\pm 5\%$ ) alrededor del día 5, que confirman un rápido arranque. Sin embargo durante los siguientes 10 días la capacidad de eliminación disminuyó alrededor del 70%, pudiendo indicar cierta estabilidad en el sistema ya que varios autores han reportado que durante la etapa de arranque del sistema la desaparición del contaminante puede deberse no sólo al consumo por los microorganismos, pues una parte puede quedar adsorbido en el material de empaque y la biopelícula.

Las fluctuaciones observadas en la Figura 1 así como el cambio en la coloración de la biopelícula, pudieran estar sujetas al efecto de la temperatura, ya que el inóculo madre con el cual se inóculo el BLE, fue aclimatado a temperatura ambiente. Durante la fase caliente

(días 1 a 64), se alcanzaron temperaturas de hasta 34°C. Aun cuando existen microorganismos que crecen en intervalos amplios de temperaturas como los mesófilos (20 a 45 °C), en la literatura (Stanier y col. 1985) se reporta que los cambios térmicos pueden ocasionar mutaciones en los microorganismos. En este trabajo no se evaluó el efecto de la temperatura sobre el crecimiento del consorcio microbiano, por lo que se desconoce si efectivamente la temperatura pudo alterar a la biopelícula. Otro factor responsable de éstas fluctuaciones fue el flujo de aire saturado (flujo primario), que como se menciona en el capítulo anterior fue controlado con un flujómetro con variaciones de hasta un 25%. Esto ocasionó cargas de alimentación con un alto grado de incertidumbre.

Por otro lado en la Figura 5.3, se observa que las pendientes de las muestras correspondientes a valores de pH 6 y 7 son mayores que a pH 4 y 5 por lo que se puede concluir que los microorganismos desarrollados en el BLE presentan mayor actividad degradativa de metanol a un pH entre 6 y 7.

En cuanto al efecto de la concentración de metanol en medio líquido, en la Figura 5.4 se observa que la velocidad específica de producción de CO<sub>2</sub> es mayor a bajas concentraciones de metanol en líquido. Shareefdeen y col, (1993) en su estudio sobre la degradación de metanol en un biofiltro encuentran que a concentraciones de metanol mayores de 5 g/L la cinética es representativa de una cinética de inhibición por sustrato, ya que por arriba de esa concentración la velocidad específica de máximo crecimiento disminuye conforme aumenta concentración de metanol en el líquido. En esta investigación en todo el rango de concentración investigado la velocidad específica de producción de CO<sub>2</sub> disminuye con el aumento de la concentración de metanol en el líquido lo cual sugiere un comportamiento cinético similar al reportado por Shareefdeen y col. (1993); sin embargo no es posible asegurar este hecho hasta no comprobar el comportamiento del consorcio microbiano a concentraciones de metanol menores a 2 g/L y mayores a 10 g/L.

De acuerdo con la literatura en una fermentación aerobia, 50 % del carbono total es asimilado como carbono celular y el resto es mineralizado en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O ( Stanier y col. 1985). De acuerdo a lo anterior, fisiológicamente podemos suponer que la velocidad de

crecimiento es del mismo orden que la velocidad de producción de CO<sub>2</sub>. Esta suposición nos permite comparar los resultados de este trabajo con los de Shareefdeen y col. (1993).

La velocidad de crecimiento reportada por Shareefdeen y col. (1993) fue de  $\mu=0.162 \text{ h}^{-1}$  mientras que en este trabajo  $\mu_{\text{CO}_2}=0.215 \text{ h}^{-1}$ . Si nuestra suposición es cierta, indicaría que la biopelícula desarrollada en el BLE, tiene una mayor capacidad de degradación de metanol y que más altas CE de metanol obtenidas en este trabajo, respecto a otros estudios, sean atribuibles a las propiedades cinéticas de la biopelícula.

Por otro lado los cambios en el sistema favorecieron el mejor control del flujo de líquido y de la carga de metanol que ayudaron a la estabilización y aclimatación de los microorganismos dentro del BLE.

Como se puede apreciar en la Figura 5.1, alrededor del día 94 el BLE operaba en estado pseudo estacionario.

**Segunda etapa:** Determinación de la carga de alimentación por variación del flujo de aire

En esta etapa el objetivo fue definir la carga de alimentación de metanol para los siguientes experimentos. En la Figura 5.6 se observa que cuando se disminuye la carga de metanol de  $C_1= 130 \text{ g/m}^3\text{h}$  a  $C_2= 118 \text{ g/m}^3\text{h}$  se favorece la producción de CO<sub>2</sub> reflejándose en el aumento del rendimiento. Un comportamiento similar se observa al cambio de  $C_3= 74 \text{ g/m}^3\text{h}$  a  $C_4= 62 \text{ g/m}^3\text{h}$  donde el rendimiento de CO<sub>2</sub> es ligeramente mayor al cambio de  $C_4$ . Cada caso corresponde a un mismo flujo de aire saturado de metanol, lo único que cambia es el flujo de aire secundario, que aumenta de 28.3 a 39.6 L/min y que determina la concentración de metanol que entra al BLE y el tiempo de residencia del gas. En la Figura 5.6 se observa el mismo comportamiento entre el aumento del rendimiento de CO<sub>2</sub>, con el aumento del flujo de aire lo que sugiere que el oxígeno pudiera ser el reactivo limitante.

Sin embargo en la Tabla 5.3 se observa que la producción de CO<sub>2</sub> global en este período no fue proporcional al crecimiento celular, obteniéndose un menor el rendimiento de biomasa (0.333), respecto al de CO<sub>2</sub> (0.58), aun considerando que el rendimiento de biomasa esta sobrestimado. Michelena G. y col. (1997) exploraron la influencia del flujo de aireación en una columna empacada para la degradación de vapores de etanol y encontraron que las velocidades de consumo de etanol fueron mayores a menores flujos de aireación, lo cual permite mayores tiempos de residencia del gas en la columna y por lo tanto en contacto con los microorganismos

En esta etapa ya se observaba el aumento progresivo de la caída de presión, que revela la acumulación de biomasa. Webster y col. (1999) reportan que el cambio de cargas y la operación discontinua, puede ser un problema para mantener estable la densidad de la biomasa ocasionando su acumulación dentro del sistema. La modificación del flujo de aire y por consecuencia la variación de las cargas de alimentación determinaron diferentes velocidades de crecimiento que contribuyeron en la acumulación de biomasa.

En esta etapa la operación a diferentes cargas favoreció el crecimiento de la biomasa que permaneció fija dentro del BLE, pudiéndose verificar por inspección visual abundante crecimiento sobre las paredes del biorreactor. Es importante mencionar que al final de esta etapa, la biopelícula predominante en el BLE era de color negro. Otra característica importante fue la detección de metano como producto de la degradación de metanol que indica que presencia de microorganismos anaerobios siempre presentes en el BLE (debido a la naturaleza del inóculo) cobran importancia en la capacidad de eliminación de metanol del BLE.

En el Capítulo 5 se señaló que la cantidad de biomasa producida fue calculada indirectamente a partir del balance global de carbono y que no toma en cuenta a las especies carbonadas disueltas en el líquido, en particular los carbonatos por la presencia de CO<sub>2</sub> en forma gaseosa. Debido a que la concentración de carbonatos en el líquido esta en función del pH del medio que era variable tanto a lo largo del día como de la etapa de

operación (Figura 5.2), se dejara el cálculo de carbonatos para el último período de operación (taponamiento) donde el pH se mantuvo constante.

### **Tercera etapa.** Variación de la velocidad másica superficial del líquido

Los resultados de este experimento no permiten apreciar si existe efecto de la velocidad superficial del líquido ( $\dot{m}_L$ ) sobre el porcentaje de eliminación de metanol (Figura 5.7) esto probablemente debido a la presencia de abundante biopelícula desarrollada sobre del empaque que removi6 eficientemente el metanol a6n a bajas  $\dot{m}_L$ .

Por otro lado si analizamos el rendimiento de CO<sub>2</sub>, en la Figura 5.8 se observa que 6ste se ve favorecido con el incremento de  $\dot{m}_L$ , aumentando de 0.5 a 0.6. Sin embargo este valor de rendimiento es menor al rendimiento de etapa anterior (0.8). Es importante observar que esta disminuci6n del rendimiento de CO<sub>2</sub> no esta relacionada con el porcentaje de eliminaci6n de metanol, ya que como se muestra en la Figura 5.7 6ste no se ve afectado.

La duraci6n de 6sta etapa de operaci6n es relativamente corta (6 d6as) y tomando en cuenta que se llevaron a cabo 3 cambios del flujo de l6quido, adem6s por la cantidad de datos experimentales no es posible diferenciar los tres estados pseudo estacionarios correspondientes a cada velocidad superficial m6sica evaluada, lo cual a6aden incertidumbre a los resultados.

Por 6sta raz6n, en este caso tambi6n se calcularon los rendimientos globales para CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y biomasa producida. Los resultados reportados en la Tabla 5.5 muestran que la producci6n de metano es cada vez m6s importante, mientras que por la magnitud del rendimiento de biomasa, la degradaci6n de metanol parece estar asociada a un metabolismo anaerobio, caracterizado por rendimientos de biomasa alrededor de 0.1 (Metcalf & Eddy, 1991), ya que no hay que perder de vista que los rendimientos de biomasa est6n sobrestimados.

Si analizamos los perfiles de concentraci6n de metanol en el gas, la Figura 5.9 muestra que aproximadamente el 90 % del metanol es eliminado en el primer 50% del lecho empacado, observ6ndose este mismo comportamiento para los tres valores de velocidad superficial del

líquido probados. Estos resultados indican la utilización parcial del biorreactor. Una manera de aprovechar el resto del lecho sería aumentando la carga de metanol, sin embargo esto no es recomendable por ser el metanol un compuesto altamente biodegradable (Deshusses y Cox, 2000), que favorecería el crecimiento de biomasa y su rápida acumulación, ocasionando el taponamiento del sistema.

En cuanto a los perfiles de concentración de metanol en la fase líquida, en la Figura 5.10 se observa que la concentración de metanol se mantuvo constante a lo largo del biorreactor, lo cual haría suponer que la biomasa suspendida en el líquido no contribuye en la remoción del contaminante.

De una muestra de medio líquido circulante del biorreactor, se determinó por separado en un sistema de microcosmos la tasa de consumo de metanol expresada en gramos de metanol consumido por gramo de biomasa por volumen de biorreactor, siendo igual a  $0.0376 \text{ gCH}_3\text{OH/g}_{\text{biomasa}}\text{h}$ . Multiplicando este valor por la concentración de biomasa en el líquido circulante ( $0.014\text{g/L}$ ) y por el volumen total de líquido ( $14 \text{ L}$ ) y finalmente dividido entre el volumen de reactor ( $0.02304\text{m}^3$ ), se obtiene que la biomasa presente en el líquido tenía una capacidad de eliminación de metanol igual a  $11.42 \text{ g/m}^3\text{h}$  que corresponde a  $8.7 \%$  de la carga total que entra al sistema ( $130\text{g/m}^3\text{h}$ ). Deshusses y Cox (2000) mencionan que la posible degradación de contaminante por la biomasa suspendida en el líquido corresponde a menos del  $10 \%$  del carbono total que entra al sistema. En su trabajo de tesis Trinidad (1996) reporta que la tasa de remoción de  $\text{CS}_2$  en el líquido de recirculación de un BLE correspondió al  $10\%$  de la remoción total.

La velocidad de consumo estimada en este trabajo ( $0.0376 \text{ gCH}_3\text{OH/g}_{\text{biomasa}}\text{h}$ ), es alta comparada con la velocidad de consumo de metanol estimada a partir de los datos de Mohseni y Allen (2000) ( $2.3 \times 10^{-4} \text{ gCH}_3\text{OH/g}_{\text{biomasa}}\text{h}$ ), lo cual significa que la biopelícula del BLE tiene mayor capacidad degradativa de metanol; sin embargo en el trabajo de Mohseni y Allen (2000) se obtienen mayores capacidades de eliminación (hasta  $250\text{g/m}^3\text{h}$ ). Allen y col. (2000) atribuyen estos resultados a las altas áreas superficiales de los trozos de madera, utilizados como soporte.

---

En la Figura 5.11 se muestran los perfiles de concentración del líquido correspondientes al equilibrio con la concentración en el gas, que son similares a los de la Figura 5.9. Si comparamos las concentraciones experimentales con las teóricas del equilibrio se observa que a la entrada del reactor (parte más alta) la concentración experimental está muy por debajo de las concentraciones de equilibrio, mientras que en el resto del BLE la cercanía al equilibrio es mayor.

Por otro estos resultados pueden ser analizados mediante el factor global de efectividad  $\eta_o$  definido por Lobo (1999) como  $\eta_o = mC_L/C_G$  donde  $C_G$  es la concentración en el gas,  $C_L$  es la concentración en el líquido y  $m$  es el coeficiente de partición gas-líquido del contaminante. El factor  $\eta_o$  varía entre 0 y 1. Cuando  $\eta_o$  es cero el sistema esta controlado por la transferencias de masa gas-líquido y en este caso la concentración del contaminante en el líquido es cercana a cero, y el otro extremo, cuando  $\eta_o$  es uno, el paso controlante del sistema son los fenómenos en la biopelícula, en este caso la concentración del contaminante en el líquido es cercana a su valor en el equilibrio.

Si comparamos las concentraciones experimentales con las del equilibrio, para cada fracción de altura del BLE, se observa que a la entrada del BLE, la concentración experimental es un orden de magnitud menor a la de equilibrio (pero no cero) lo cual indicaría que en esa zona el sistema esta controlado por la transferencia de masa gas-líquido, hecho que es muy probable debido a que en ese punto el gas entra en contacto con el líquido que se distribuye.

Las concentraciones correspondientes a las dos alturas restantes son muy similares y ambas son menores que las concentraciones en equilibrio

Por otro lado en la Figura 5.12 se puede apreciar que el comportamiento entre la velocidad másica superficial del líquido y el volumen de retención dinámico es lineal ya que el aumento de la velocidad superficial del líquido provoca el aumento del volumen de retención dinámico. En el rango de flujo investigado, el volumen de retención dinámico varía entre el 10 y 12 % del volumen de lecho. Deshusses y Cox (2000) reportan que usualmente el volumen de retención del líquido en biorreactores de lecho escurrido

corresponde al 5% del volumen de lecho. Por otro lado los resultados de la Figura 5.10 muestran que los volúmenes de retención de líquido en el reactor sin biopelícula varían entre 3 y 9 % del volumen de reactor. Comparado con el sistema inoculado este resultado hace suponer que el sistema con biopelícula tiene una mayor capacidad para retener el líquido. Okkerse y col. (1999) reportan para un caso similar un ligero incremento en el volumen de retención dinámico del líquido; la explicación que ellos sugieren es la presencia de una biopelícula con característica esponjosa. La aceptación de esta suposición para el presente sistema, sugeriría que aun cuando las condiciones de mojado sean mínimas (a  $\dot{m}_L$  bajas) la biopelícula es capaz de absorber y retener líquido que favorece su actividad degradativa, razón por la que no se observa diferencia entre las variaciones de  $\dot{m}_L$  y el porcentaje de eliminación.

La posibilidad de tener una biopelícula esponjosa debe ser probada, ya que otros factores como la presencia de espacios muertos en el biorreactor donde se acumula el líquido, pueden estar alterando la determinación del volumen de retención de operación del líquido. Sin embargo la demostración de esta última suposición debe ser comprobada mediante la determinación del volumen de retención estático del líquido, como parámetro indicativo de la retención de líquido dentro del BLE. El volumen de retención estático debe ser calculado a partir de la diferencia entre el volumen de retención total del líquido menos el volumen de retención dinámico del líquido. Para la determinación del volumen de retención estático es necesario conocer el tiempo de residencia del líquido aunque cabe señalar que en la literatura consultada por el autor no se encontró información acerca de la distribución de tiempos de residencia de las fases gas y líquido en biorreactores de lecho escurrido. La carencia de este tipo de información pone de manifiesto el limitado conocimiento existente sobre los BLE.

En cuanto al comportamiento de la caída de presión, en la Figura 5.12 se observa que al aumentar la velocidad superficial del líquido, la caída de presión también aumenta, hasta una velocidad superficial del líquido de  $4.76 \text{ kg/m}^2\text{s}$ , ya que a velocidades mayores ( $10.28 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ) el esfuerzo constante entre el líquido y la biopelícula ocasionan desprendimiento

parcial de biomasa que ocasiona la disminución de la caída de presión debido a la liberación de espacio en el lecho del BLE.

Este desprendimiento de biopelícula ocasionó la desestabilización del biorreactor, por lo que se decidió el día 138 disminuir la velocidad del líquido al valor inicial de  $4.76 \text{ kg/m}^2\text{s}$  a fin de favorecer el crecimiento de biomasa y recuperar las condiciones de operación iniciales. Sin embargo la disminución del flujo de líquido ocasionó que parte de la biomasa desprendida quedara atrapada en los huecos de los anillos Raschig, dando lugar a la formación de un gran tapón principalmente en el primer módulo del reactor.

#### **Cuarta etapa:** Taponamiento

A partir de este período tanto la caída de presión como la producción de  $\text{CH}_4$  aumentaron rápidamente, indicando la acumulación de biomasa aerobia y anaerobia dentro del biorreactor, siendo esta última la responsable de la producción de metano. Varios autores reportan que los microorganismos responsables de la producción de metano son bacterias metanogénicas estrictas que se desarrollan en condiciones de pH neutros (7 a 7.8), siendo muy sensibles a cambios de éste, aunque crecen en un amplio intervalo de temperaturas (Monroy y Viniegra, 1981; Bailey y Ollis, 1986; Metcalf & Eddy, 1991).

Es importante hacer notar que, a lo largo de este período de operación, los perfiles de la caída de presión y metano son semejantes, esto se puede apreciar en la Figura 5.14, donde también es posible observar que al final de este período, la caída de presión a través del lecho alcanzó valores de  $360 \text{ mmH}_2\text{O/m}$ . Comparando con un biorreactor de lecho escurrido de dimensiones similares, Hubb y col. (2001) reportan una máxima caída de presión de  $250 \text{ mmH}_2\text{O}$  en un sistema taponado que operó continuamente 6 meses (180 días). En éste caso los autores reportan el uso de anillos Pall de polipropileno de 1 pulgada como material de empaque, que comparado con anillos Raschig del mismo tamaño ofrecen mayor área superficial y mayor fracción vacía favoreciendo menores caídas de presión. Los resultados de Hubb y col. (2001), indican que el tipo de empaque no es un factor que permita controlar el taponamiento del biorreactor. Sería interesante evaluar si existe alguna relación entre el tamaño y tipo de empaque con las dimensiones del biorreactor que

permitan controlar la cantidad de biomasa en los biorreactores de lecho escurrido o faciliten su desprendimiento físico.

En este trabajo la disminución de nutrientes y la recirculación de líquido a velocidades de hasta de  $10 \text{ kg/m}^2\text{s}$  no logró destaponar el lecho, lo que indica que el empleo de grandes flujos de líquido como medio de eliminación de biomasa no fue una buena alternativa para destaponar el biorreactor. No obstante a pesar del grado de acumulación de biomasa en la Figura 5.15 es interesante observar que la eficiencia de remoción de metanol en el biorreactor no se vio afectada ( $CE = 150 \text{ g/m}^3\text{h}$ ).

La implementación del aireador y la *alimentación* continua de medio mineral fresco y la *purga* del líquido circulante, favorecieron de manera natural el control del pH del medio líquido, manteniéndose prácticamente constante alrededor de un valor de 7 sin la adición de álcali.

Analizando los rendimientos del  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y biomasa globalmente en la Tabla 5.5 el alto rendimiento de biomasa llama la atención y surge una pregunta ¿ cómo es que bajo condiciones de anaerobiosis (el rendimiento de metano también aumento)se produce tanta biomasa, si de acuerdo con la literatura, (Metcalf & Eddy, 1991) en sistemas anaerobios las tasas de crecimiento son el paso limitante?

Adelantándonos un poco en los resultados y rescatando la Tabla 5.8 debido a su importancia:

**Tabla 5.8** Masa total de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y biomasa producida por etapa de operación.

Etapa	$\text{CH}_3\text{OH}$ exp (moles)	$\text{CH}_4$ exp (moles)	$\text{CH}_3\text{OH}$ cal/anaerobio (moles)	$\text{CH}_3\text{OH}$ cal/aerobio (moles)	$\text{CO}_2$ exp (moles)	$\text{CO}_2$ cal/anaerobio (moles)	$\text{CO}_2$ cal/aerobio (moles)*	% consumido $\text{CH}_3\text{OH}$ /anaerobio
2	39.52	2.35	3.13	36.39	23.17	1.18	21.8	7.93
3	7.43	1.52	2.03	5.4	4.1	0.76	3.24	27.3
4	100.98	30.34	40.45	60.53	27.8	15.17	36.32	30

Se puede verificar que al sustituir las cantidades globales (en moles) de los productos  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  y consumo de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , determinados experimentalmente en las ecuaciones estequiométricas aerobia y anaerobia, como se especificó en el capítulo de resultados; las cantidades estimadas de  $\text{CO}_2$  proveniente de la ruta aerobia y la aerobia suman con mínima diferencia la cantidad total de  $\text{CO}_2$  cuantificado, lo cual añade certidumbre a la estimación de la última columna de la Tabla 5.8, que se refiere al porcentaje de metanol consumido anaeróbicamente.

Como se observa en la Tabla 5.6, durante la etapa de taponamiento, hubo mayor consumo de metanol por la ruta aerobia lo que significa que teóricamente el 50% del carbono consumido se asimiló como carbono celular. Estos resultados despejan la duda planteada acerca del origen del taponamiento.

Por otro lado si comparamos la cantidad de biomasa producida, estimada a partir de las ecuaciones de balance de carbono 4.1 y 4.2, con la cantidad de biomasa producida a partir de la cantidad total de nitrógeno adicionado, se obtiene que por balance de carbono se produjo 1.208 kg de biomasa, mientras que por fuente de nitrógeno 0.845 kg. La diferencia entre ambos valores es de 30 %, sin embargo esta diferencia puede variar dependiendo de la cantidad de nitrógeno asimilado por la biomasa. Para ambos cálculos se empleó como fórmula química para la biomasa:  $\text{CH}_{1.8}\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.2}$ , determinada por Shareefdeen y col. (1993). Los detalles de estos cálculos se presentan en el Apéndice H.

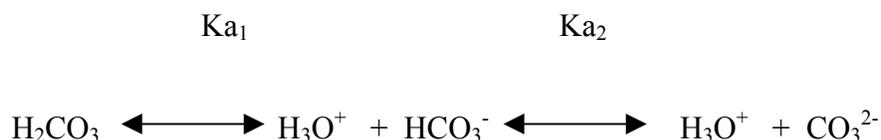
Por otro lado, la implementación de la alimentación continua de medio fresco diluido, permitió cuantificar la acumulación de metanol en el líquido, ya que en las etapas anteriores recambio de líquido circulante se hacía aproximadamente cada 3 a 4 días debido a la acumulación de sólidos o incremento del pH (hasta 7.9). El análisis del líquido (Figura 5.17) muestra que existe una acumulación constante de metanol en el líquido y que hasta ese momento no había sido considerada en el cálculo de la capacidad de eliminación.

Considerando los intervalos de tiempo donde no hubo recambio del líquido, se determinó la tasa de acumulación de metanol en el líquido a fin de comparar la capacidad de

eliminación considerando sólo al metanol residual en la fase gas con la capacidad de eliminación que considera la acumulación de metanol en el líquido.

En la Figura 5.18 se observa que en intervalo del día 43 a 46, existe una diferencia de aproximadamente 45% entre considerar y no, la acumulación de metanol. Esto puede explicarse si se considera que al inicio existe poca biomasa en el biorreactor y parte del metanol que no es consumido se acumula en el líquido. En los demás períodos esta diferencia disminuye al 10%. Deshusses y Cox (2000) estiman que aproximadamente el 10% del carbón total que entra al sistema se pierde en la fase líquida y es consumido por los microorganismos que se encuentran suspendidos en el líquido.

La alimentación continua de medio mineral fresco (diluido), favoreció el control del pH del medio líquido circulante y permitió establecer la existencia de acumulación de metanol en la fase líquida. Durante los días 170 a 182 el biorreactor entró en un estado pseudo estacionario, operando a un pH estable alrededor de 6, y un volumen constante de líquido de 14 litros, de los cuales se purgaban aproximadamente 4L/día. Bajo estas condiciones se estimó la presencia de carbonatos en el medio líquido. Partiendo de la cantidad integrada del CO<sub>2</sub> producto de la degradación de metanol durante éste período (como gramo de carbono) y utilizando el coeficiente de partición del CO<sub>2</sub> en agua ( $m_{CO_2}=1.2$ ), se calculó la concentración teórica de CO<sub>2</sub> disuelta en el líquido que por equilibrio se encuentra en forma de ácido carbónico y en sus sales bicarbonato y carbonato, dependiendo del pH del medio.



El conocer el pH del medio permite estimar con certeza las concentraciones de las especies en equilibrio.

Aplicando la ecuación de balance 4.1 en el intervalo de tiempo señalado (día 170 a 182) se obtiene que el 34 % del carbono que entra al sistema es asimilado como biomasa. Empleando la concentración acumulada de CO<sub>2</sub> en el mismo intervalo de tiempo para un

valor de pH del medio de 6, se estima que aproximadamente un 15 % del carbono total se encuentra disuelto en el líquido en forma de carbonatos. Morales y col. (1998), estiman que en biofiltros aproximadamente el 14.3 % del carbono total es retenido como carbonatos.

De acuerdo a la ecuación 6.1, el aumento del pH del medio líquido incrementa la relación molar entre la sal de bicarbonato y el CO<sub>2</sub> en el líquido. En nuestro caso, un pequeño incremento del 0.5 en el valor de pH de acuerdo a la ecuación de Henderson-Hasselbach (ecuación 6.1) puede incrementar el porcentaje de carbonatos de 15 al 25 %:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2^L]} = 10^{[\text{pH}-\text{pka}]} \dots\dots\dots 6.1$$

Analizando la ecuación 6.1, la relación molar entre el CO<sub>2</sub> disuelto en el líquido y la sal bicarbonato dependerá de la diferencia entre el pH del medio y el pka del ácido; en este caso por tratarse de un ácido diprótico con K<sub>1</sub>= 4.3 x10<sup>-7</sup> (pKa<sub>1</sub>=6.36) y K<sub>2</sub>=5.6x10<sup>-11</sup> (pK<sub>2</sub>= 10.26) como el valor de K<sub>1</sub> es mucho mayor que K<sub>2</sub>, la forma del ión bicarbonato es favorecida (Skoog y West, 1989).

Por otro lado, el día 185 se verificó el grado de taponamiento mediante la determinación experimental de la fracción vacía del lecho, encontrándose que sólo entre el 5 y 7 % del volumen total del biorreactor estaba vacío. Con esta fracción vacía se determinaron las velocidades máscas específicas para ambas fases. Los nuevos intervalos de operación en el reactor taponado fueron: para el gas la de 5.2 x 10<sup>-1</sup> a 7.3 x 10<sup>-1</sup> kg/m<sup>2</sup>s y para el líquido de 28 a 39 kg/m<sup>2</sup>s, con estos nuevos intervalos de velocidad máscas el BLE se ubicó (Figura 2.6) en los límites del régimen de flujo escurrido, tendiendo hacia el régimen burbujeante.

Finalmente en la Figura 5.19 se grafican los perfiles de concentración de metanol normalizada entre la concentración inicial de metanol, a lo largo del biorreactor (25, 50 y 100 %de la altura del biorreactor). En esta Figura se observa que en los últimos 30 días de operación, el 90% de la remoción de metanol se lleva a cabo en el 25 % de la altura del lecho, esto debido principalmente a la acumulación de biomasa presente en ese volumen de

lecho. En este caso, la alimentación a contracorriente pudiera ser una alternativa para favorecer el crecimiento homogéneo de la biopelícula en todo el biorreactor y que además beneficie la capacidad de eliminación del biorreactor para cargas superiores a las reportadas en este trabajo.

A manera de resumen en la Tabla 6.1 se integran las características principales de otros sistemas de biofiltración empleados en la eliminación de metanol. Comparando con los resultados de este trabajo, sólo Mohseni y Allen (2001) reportan mayores capacidades de eliminación de metanol ( $250\text{g/m}^3\text{h}$ ) que Allen y col (2000) atribuyen a la gran área superficial que ofrecen los trozos de madera que emplearon como material de empaque.

**Tabla 6.1** Características de otros sistemas de biofiltración empleados en la degradación de metanol.

Tipo de sistema	Referencia	Tipo de Empaque	Compuesto a degradar	$L_{em}$ (cm)	$d_c$ (cm)	T (°C)	$\Delta P$ (mmH <sub>2</sub> O/m)	Tiempo de operación (meses)	Dirección de las fases	CE (g/m <sup>3</sup> h)
Biofiltro	Shareefdeen y col. (1993)	Espuma-turba-vermiculita	metanol	60	5	25	140	3	Contracorriente	112
Biofiltro	Krailas y col.(2000)	Composta y anillos Pall polipropileno (3/8")	metanol	50	10	25	-	3.5	Ambos	101
Biofiltro	Allen y col. (2000)	NORPAC (polipropileno)	Metanol y $\alpha$ -pineno	45	9	40 55 70	-	2.5	cocorriente	110 110 77
Biofiltro	Mohseni y Allen (2000)	Trozos de madera y composta	Metanol	120	28	40	25	6	cocorriente	250
Lecho escurrido	Bhattacharya y Baltzis (2001)	Sillas Inthalox de cerámica (1/2")	Etanol y o-DCB	80	15	25	78	5	cocorriente	-
Lecho escurrido	Hubb y col. (2001)	Anillos Pall polipropileno (1")	Etanol	130	15	22 55	-	2	cocorriente	140
Lecho escurrido	Este trabajo	Anillos Rashig (5/8")	Metanol	150	15	25	374	6	Cocorriente	200

## Conclusiones

Se operó un biorreactor de lecho escurrido a escala piloto para la degradación de metanol. El período total de operación fue de 189 días obteniéndose un porcentaje de eliminación de 90 a 95 % para cargas de hasta 200g/m<sup>3</sup>h. Se observó que existe una relación directamente proporcional entre velocidad másica superficial del líquido y el volumen de retención dinámico del líquido, pudiendo ser la biopelícula un factor importante en la magnitud del volumen de líquido retenido.

El volumen de operación del líquido determinado fue mayor en el biorreactor con desarrollo de biopelícula que con el reactor limpio. Es necesaria la determinación de tiempos de residencia para aclarar este hecho, ya que dicha determinación evidenciará la presencia o ausencia de espacios muertos, de lo contrario esta característica podría atribuirse a una propiedad de la biopelícula.

Se determinó que la biomasa suspendida en el líquido no contribuye apreciablemente en la remoción del contaminante.

El flujo de gas no tiene efecto en el patrón de flujo de la fase líquida, en el rango de operación estudiado.

El incremento de la velocidad másica del líquido provoca el desprendimiento de biopelícula por lo que existe una caída de presión máxima para el sistema.

El metanol fue un compuesto altamente biodegradado en este sistema por lo que es necesario mantener una operación continua del mismo a fin de evitar la acumulación de biomasa que ocasionan taponamientos en el biorreactor.

El aumento de la caída de presión y la aparición de metano como producto de degradación anaerobia de metanol, están estrechamente relacionados con el grado de taponamiento, siendo importantes indicadores del gradual crecimiento de biomasa.

Finalmente, a pesar del grado de taponamiento, la degradación por vía anaerobia de metanol no afectó la capacidad de eliminación de metanol en el sistema.

## NOMENCLATURA

$a_s$	área específica del empaque por unidad de volumen de lecho, $m^2/m^3$
$a_T$	área transversal de la columna, $m^2$
$a_B^v$	área total de biopelícula por volumen de biopelícula, $m^2/m^3$
$a_L^v$	área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de gas, $m^2/m^3$
$a_G^v$	área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de líquido, $m^2/m^3$
$c$	fracción de volumen ocupada por los sólidos
$C_b$	concentración del sustrato en la biopelícula, $g/m^3$
$C_G$	concentración del sustrato en el seno del gas, $g/m^3$
$C_L$	concentración del sustrato en el seno del líquido, $g/m^3$
$C_G^i$	concentración inicial de sustrato en la fase gas, $g/m^3$
$C_G^o$	concentración del sustrato en la interfase gas-líquido del lado del gas, $g/m^3$
$C_L^o$	concentración del sustrato en la interfase gas-líquido del lado del líquido, $g/m^3$
$C_G^{sat}$	concentración saturada de metanol en la fase gas, $g/m^3$
$d_c$	diámetro de columna, cm
$d_p$	diámetro de partícula o empaque, cm
$CE$	capacidad de eliminación, $g/m^3h$
$D_e$	difusividad efectiva del sustrato en la biopelícula, $m^2/s$
$f_w$	eficiencia de mojado
$g$	aceleración de la gravedad, $m/s^2$
$g$	concentración adimensional del sustrato en el gas
$G_{al}$	número adimensional del Galileo ( $= d_p^3 \rho_L^2 g \varepsilon_B^3 / \mu_L^2 (1 - \varepsilon_B^3)$ )
$h$	altura de la unidad de transferencia de masa, m
$k_L$	coeficiente individual de transferencia de masa del gas, m/s
$l$	concentración adimensional del sustrato en el líquido
$m$	coeficiente de partición gas-líquido del sustrato
$\dot{m}_G$	velocidad másica del gas ( $kg/m \cdot s$ )
$\dot{m}_L$	velocidad másica del líquido ( $kg/m \cdot s$ )

$N$	número total de unidades de transferencia de masa
$P$	presión de operación, atm
$PE$	porcentaje de eliminación
$Q$	factor de absorción
$Q_c$	flujo de aire medido en el controlador de flujo másico, L/min
$Q_G$	flujo volumétrico del gas, m <sup>3</sup> /s
$Q_L$	flujo volumétrico del líquido, m <sup>3</sup> /s
$Q_r$	flujo de aire medido en el rotámetro, L/min
$R$	constante de los gases ideales, (= 0.08205 atm L/mol K)
$Re_L$	numero adimensional de Reynolds (= $u_L \rho_L d_p / \mu_L (1 - \epsilon_B)$ )
$T$	temperatura de operación
$u_G$	velocidad intersticial del gas, m/s
$U_L$	velocidad superficial de líquido, m/s
$u_L$	velocidad intersticial del líquido, m/s
$Z$	longitud total del biorreactor, m
$\Delta P$	caída de presión, mmH <sub>2</sub> O
$\Delta P/Z$	caída de presión kg/s <sup>2</sup> m <sup>2</sup>

### **símbolos griegos**

$\alpha$	rapidez en que ocurren los fenómenos en la biopelícula entre la rapidez del proceso de absorción en la interfase gas-líquido
$\epsilon_G$	volumen de retención del gas, m <sup>3</sup> gas/m <sup>3</sup> lecho
$\epsilon$	fracción de huecos o porosidad del lecho, m <sup>3</sup> de hueco/m <sup>3</sup> lecho
$\epsilon_B$	porosidad del lecho empacado
$\epsilon_{Le}$	volumen de retención estático del líquido
$\epsilon_{Lo}$	volumen de retención dinámico o de operación del líquido ( $V_L/V_r$ )
$\epsilon_{LT}$	volumen de retención total del líquido
$\eta_L$	factor de efectividad gas-líquido
$\eta_{LS}$	factor de efectividad líquido biopelícula

$\kappa$	constante cinética volumétrica de la biorreacción, 1/s
$\mu_{CO_2}$	velocidad específica de producción de $CO_2$ , $h^{-1}$
$\mu_G$	viscosidad de la fase gas (Pa·s)
$\mu_L$	viscosidad de la fase líquida (Pa·s)
$\mu_w$	viscosidad del agua (Pa·s)
$\rho_G$	densidad del gas ( $kg/m^3$ )
$\rho_L$	densidad de la fase líquida ( $kg/m^3$ )
$\rho_w$	densidad del agua ( $kg/m^3$ )
$\sigma_L$	tensión superficial de la fase líquida (N/m)
$\sigma_w$	tensión superficial del agua (N/m)

## REFERENCIAS

1. Acuña M; Pérez F; Auria R. y Revah S; 1999, *Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases*, Biotechnology and Bioengineering, 63: 175-184.
2. Al-Dahhan M. H; Dudukovic M. P; 1994, *Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors*, Chemical Engineering Science, 49: 5681-5698.
3. Al-Dahhan, M.H. Y Dudukovic, M.P; 1995, Chemical Engineering Science, 50: 2377-2389.
4. Allen D; Fulthorpe R. y Farhana L; 2000, *Thermophilic biofiltration of volatile organic compounds*, In: Proceedings of the Annual Meeting and Exhibition of the air and waste management association, Pittsburgh, PA, paper # 946.
5. Alonso C; Suidan M. T; Sorial G. A; Smith F. L; Biswas P; Smith P. J. Brenner R. C; 1997, *Gas treatment in trickle-bed biofilters: biomass, how much is enough?*. Biotechnology and Bioengineering, 54: 583-594.
6. Atkinson B y Ferda M., 1991; *Biochemical Engineering & Biotechnology Handbook*. Stockton Press; pp 120-121.
7. Auria R; Morales M; Villegas E. y Revah S; 1993, *Influence of mold grown on the pressure drop in aerated solid state fermentation*, Biotechnology and Bioengineering, 44: 1007-1013.
8. Bailey E. J. y Ollis F. D; 1986, *Biochemical Engineering Fundamentals*, Second Edition, McGraw-Hill, International Editions, Singapore, pp. 403-405.
9. Bhattacharya S; Baltzis B. C; 2001, *Long Term operational and performance of a biotrickling filter treating ortho-dichlorobenzene and ethanol mixtures*, Abstrac-480 Session No. AE-2a-D, In: Proceedings of the Annual Meeting and Exhibition of the air and waste management association, Orlando Florida.
10. Burghardt A; Bartelmus G; Jaroszynski M; Kolodziej A; 1995, *Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow*, Chemical Engineering journal, 58: 83-99.
11. Cox H. y Deshusses M; 1999, *Biomass control in waste air biotrickling filters by*

- 
- protozoan predation*, Biotechnology and Bioengineering, 62: 216-224.
12. Cox H. y Deshusses M; 1999, *Chemical removal of biomass from waste air biotrickling filters: screening of chemicals of potential interest*, Water. Research; 33: 2383-2391.
  13. Cox H. y Deshusses M; 2001, *Chemical removal of excess biomass in clogged biotrickling filters by hypochlorite treatment*, Abstrac-337 Session No. AE-2a-A, In: Proceedings of the Annual Meeting and Exhibition of the air and waste management association, Orlando Florida.
  14. Cox H; Nguyen T. y Deshusses M; 1998, *Elimination of toluene vapors in biotrickling filters: Performance and carbon balances*, paper 98-WAA.04P. In: Proceedings of the Annual Meeting and Exhibition of the air and waste management association, June 15-17. San Diego CA.
  15. Crine M; Schlitz M; Vandevenne L; 1991, *A partial wetting model for aerobic trickling filters*, Chemical Engineering Journal, 46: B59-B68.
  16. De heyder B; Overmeire A; Van Langenhove H. y Verstraete W; 1994, *Ethene removal from a synthetic waste gas using a dry biobed*, Biotechnology and Bioengineering, 44: 642-648.
  17. Deront M; Samb F; Adler N; Péringer P; 1998, *Biomass growth monitoring using pressure drop in a cocurrent biofilter*, Biotechnology and Bioengineering, 60: 98-105.
  18. Deshusses M; Cox H; 1999, *A cost benefit approach to reactor sizing and nutrient supply for biotrickling filters for air pollution control*, Environmental Progress, 18: 188-196.
  19. Deshusses M; Cox H; 2000, *Biotrickling filters for air pollution control*. Reporte Técnico. Huub H. J. Cox. Department of Chemical and Environmental Engineering. University of California, ([www.engr.ucr.edu/mdeshuss/index/html](http://www.engr.ucr.edu/mdeshuss/index/html))
  20. Deshusses M; Cox H; Miller D; 1988, *The use of CAT scanning to characterize for waste air treatment*, Paper 98-TA20B.04, In: Proceeding of the annual Meeting and Exhibition of the air and waste management association, June 15-17. San Diego CA.
  21. Devinny J.; Deshusses M. y Webster T; 2000, *Biofiltration for air pollution control*,

- Lewis Publishers, USA. Pp: 5-13
22. Diks R. y Ottengraf S; 1991, *Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (Part I)*, Bioprocess Engineering, 6: 93-99.
  23. Diks R. y Ottengraf S; 1991, *Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (Part II)*, Bioprocess Engineering, 6: 131-134.
  24. Fernández-Lahore R; Kleef R; Kula M. y Thömmes J; 1999, *The influence of complex biological feedstock on the fluidization and bed stability in expanded bed adsorption*, Biotechnology and Bioengineering, 64: 484-497.
  25. Gianetto A; Specchia V; 1992, *Trickle bed reactors: State of the art and perspectives*, Chemical Engineering Science, 47: 3197-3213.
  26. Hekmat D; Vortmeyer D; 1994, *Modelling of biodegradation processes in trickle bed bioreactors*, Chemical Engineering Science, 49: 4327-4345.
  27. Herkowitz M. y Mosseri S; 1983, *Global rates of reaction in trickle bed reactors: Effects of gas and liquid flow rates*, Industrial. Chemical. Fundamentals; 22: 4
  28. Hubb H; Cox H; Sexton T; Shareefdeen Z. y Deshusses M; 2001, *Thermophilic biotrickling filtration of ethanol vapors*, Environmental Science Technology, 35: 2612-2619.
  29. Kastanek F; Zahradnik J; Kratochvil J. y Cermak J; 1993, *Chemical reactors for gas-liquid systems*, Ellis Horwood, New York.
  30. Kennes C. y Thalasso F; 1998, Review: *Waste gas biotreatment technology*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 72: 303-319.
  31. Kinner K. A; Loehr R.C; Corsi R. L; 1999, *Vapor-phase bioreactors: avoiding problems through better design and operation*, Environmental Progress, 18: 222-230.
  32. Krailas S; Pham Q. T; Amal R; Jiang J; Heitz M; 2000, *Effect of inlet mass loading, water and total bacteria count on methanol elimination using upward flow downward flow biofilters*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75: 299-305.
  33. Lakota A. y Levec J. 1990, *Solid-liquid mass transfer in packed beds with*

- concurrent downward two-phase flow*, Advances. Ind. Chemical. Engineering; 36: 1444.
34. Laurenzis A; Heits H; Wübker S.-M. y Friedrich C; 1998, *Continuous biological waste gas treatment in stirred trickle-bed reactor with discontinuous removal of biomass*, Biotechnology and Bioengineering, 57: 497-503.
35. Leson G. y Winer A; 1991, *Biofiltration: An innovative air pollution control technology for VOC emissions*. J. Air & Waste Manage. As-soc.41: 1045-1054.
36. Llano J; Rosal R; Sastre H. y Díaz D; 1997, *Determination of wetting efficiency in trickle-bed reactors by a reaction method*, Ind. Engng Chem. Res; 36: 2616
37. Lobo R; 1999, Tesis de Doctorado en Ciencias. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México
38. Lobo R; Revah S. Y Viveros T; 1999, *An analysis of a trickle-bed bioreactor: Carbon disulfide removal*, Biotechnology and Bioengineering, 63: 98-109.
39. Malcolm Pirnie, 1999; Inc. Technical memorandum: Evaluation of the fate and transport of methanol in the environment. California. Pp.5.
40. Metcalf & Eddy, 1991, Wastewater Engineering. Treatment, disposal and reuse, McGraw-Hill. Pp. 404-426.
41. Michelena G; Domenech F; Revah S. y Christen P., (1997), *Bioconversión de etanol en corrientes gaseosas: influencia de la concentración de entrada y el flujo de aireación*. BP002 VII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. Mazatlán.
42. Mill P. y Dudukovic M; 1981, *Oxidation of sulfur dioxide in trickle bed reactor*, Chemical. Engineering. Journal; 28: 526.
43. Mohseni M. y Allen D; 2000, *Biofiltration of mixures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds*, Chemical Engineering Science, 55: 1545-1558.
44. Moller L. B; Halken C; Hansen J; Battholdy J; 1996, *Liquid and gas distribution in trickle-bed reactors*, Ind. Eng. Chemical. Research; 35:926-930.
45. Monroy O. y Viniegra G. 1981, Biotecnología para el aprovechamiento de los desperdicios orgánicos. AGT EDITOR. México, Pp.43-44
46. Morales M; Revah S; y Auria R; 1998, *Star-up and the effect of gaseous ammonia*

- additions on a biofilter for the elimination of toluene vapors*, Biotechnology and Bioengineering, 60: 483-491.
47. Morgan J. M; Revah S. y Noyola A; 1999. *Artículo técnico: Malos olores en plantas de tratamiento de aguas residuales. Su control a través de procesos biotecnológicos. Ingeniería y Ciencias Ambientales.* 41: 22-29.
48. Morita S. y Smith J; 1978, *Mass transfer and contacting efficiency in a trickle-bed reactor*, Ind. Engineering. Chemical. Fundamentals; 17: 113.
49. Mpanias C. J; Baltzis B. C; 1998, *An experimental and modeling study on the removal of mono-chlorobenzene vapor in biotrickling filters*, Biotechnology and Bioengineering, 59: 328-343.
50. Nicoletta C; Felice R; Rovatti M; 1996, *An experimental model of biofilm detachment in liquid fluidized bed biological reactors*, Biotechnology and Bioengineering, 51:713-719.
51. Okkerse W; Ottengraf S; Osinga-Kuipers B. y Okkerse M; 1999, *Biomass accumulation and clogging in biotrickling filters for waste gas treatment. Evaluation of a dynamic model using dichloromethane as a model pollutant.* Biotechnology and Bioengineering, 63: 418-430.
52. Ottengraf S. P. P; y Diks R. M. M; 1992, *Review paper: process technology of biotechniques. In Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies*, Eds. A.J. Dragt & J. van Ham. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1992, pp. 17—32 (citado en Kennes, 1998)
53. Perry R; Green D; 1999, *Perry's Chemical Engineering' Handbook*, McGraw-Hill Version CD.
54. Pironti F; Mizrahi D; Acosta A. y González M. D; 1999, *Liquid-solid wetting factor in trickle-bed reactors: its determination by a physical method*, Chemical Engineering Science, 54: 3793-3800.
55. Quintero R. R. 1981. *Ingeniería Bioquímica*. Ed. Alambra. México. Pp. 32-37.
56. Rafson H. J; 1998, *Odor and VOC control Handbook*. Section 8.8.1 Biological systems: Biofilters. Mc Graw-Hill. U.S.A. Pp. 8.150-8.192
57. Shah Yatish. 1979. *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*. Mc Graw-Hill. U.S.A.
58. Shareefdeen Z; Baltzis B; Oh Y. y Bartha R; 1993, *Biofiltration of Methanol Vapor*,

- Biotechnology and Bioengineering, 41: 512-524.
59. Sicardi S; Baldi G; y Gianetto A; 1980, *Catalyst area wetted by flowing and semi-stagnant liquid in trickle bed reactors*, Chemical Engineering Science; 35: 67.
60. Skoog D. Y West D. 1989, *Química Analítica*, Cuarta Edición, McGraw-Hill, México, Pp. 205-214.
61. Smith F. L; Sorial G.A; Suidan M. T; Breen A. W; Biswas P. y Brenner R. C; 1996, *Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings*, Environmental Science Technology, 30: 174.
62. Song J. y Kinney K; 2000, *Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity: linking biofilm properties to bioreactor performance*, Biotechnology and Bioengineering, 68: 508-516.
63. Stanier R.; Adelberg E. y Ingraham J., 1985, *Microbiología*, Reverte, México. Pp.269-270,291-297.
64. Trejo G. y Lobo R; 2000, *Efecto del mojado parcial de la biopelícula en la altura de un biorreactor de lecho escurrido*, XX1 Encuentro Nacional de la AMIDIQ.Gto. Gto.
65. Trinidad R; 1996, *Tesis de maestría en Ingeniería Química*. Universidad Autónoma Metropolitana.
66. Urrutia G; 1996, *On Dynamic liquid holdup determination by the drainage method*, Chemical Engineering Science, 51: 3721-3716.
67. Webster T; Cox H. y Deshusses M; 1999, *Resolving Operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-state biotrickling filter reactor*, Environmental Progress, 18: 162-172.
68. Wübker S; Laurenzis A. Werner U. y Friedrich C; 1997, *Controlled biomass formation and kinetics of toluene degradation in a bioscrubber and in a reactor with a periodically moved trickle-bed*, Biotechnology and Bioengineering, 55: 686-692.
69. Zuber L; 1995, *Trickling filter and three-phase airlift bioreactor for the removal of dichloromethane from air*, Ph. D. thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Switzerland (citado en Cox y Deshusses 1999).

## APÉNDICE A

### **Efecto de la eficiencia de mojado de la biopelícula sobre la altura de un biorreactor de lecho escurrido**

A continuación se muestra el desarrollo teórico de un modelo que describe el efecto del mojado parcial de la biopelícula sobre la altura del BLE requerida para obtener una determinada remoción del contaminante de interés.

Este modelo esta basado en el modelo desarrollado por Lobo y col. (1999) y en las siguientes suposiciones:

1. Sólo la fracción mojada de la biopelícula es activa.
2. No hay limitación por oxígeno.
3. La remoción del sustrato ocurre por una reacción de primer orden.
4. No hay reacción en la interfase gas-biopelícula.
5. No hay resistencia a la transferencia de masa en la interfase gas-biopelícula.
6. La dispersión axial es despreciable.
7. Operación en estado estacionario.

Las ecuaciones del balance de masa para ambas fases bajo la condición de estado estacionario, se definen como:

#### **Balance de masa en la fase gas.**

$$\varepsilon_G u_G \frac{dC_G}{dz} - k_L \eta_L \left[ \frac{C_G}{m} - C_L \right] = 0 \quad \text{a-1}$$

El primer término de la ecuación a-1 representa el flux convectivo del sustrato a través del elemento diferencial de volumen de gas ( $dV_G$ ) menos el flux de absorción del sustrato de la fase gas a la fase líquida, a través de la interfase gas-líquido,  $k_L$  es el coeficiente individual de transferencia de masa del líquido y  $\eta_L$  es un factor de efectividad gas-líquido. Este parámetro representa la fracción de resistencia de masa en las fases gas y líquido que corresponde al líquido.

### Balance de masa fase líquida

$$-\varepsilon_L u_L \frac{dC_L}{dz} + k_L \eta_L \left[ \frac{C_G}{m} - C_L \right] + f_w \cdot a_B^v \eta_{LS} \sqrt{\kappa D_e} C_L = 0 \quad \text{a-2}$$

La ecuación a-2 esta definida por el flux convectivo de sustrato a través del elemento diferencial de volumen del líquido ( $dV_L$ ), más el flux de absorción del sustrato que va de la interfase gas-líquido al seno del líquido y menos el flux de salida en la interfase líquido-biopelícula que es igual a la rapidez de remoción dentro de la biopelícula dado por los fenómenos de difusión y biorreacción. En éste último termino  $f_w$  es el factor de eficiencia de mojado,  $a_B^v$  es el área total de biopelícula por volumen de reactor,  $\eta_{LS}$  es el factor de efectividad líquido-biopelícula que agrega los procesos de transferencia de masa líquido-biopelícula y de difusión-biorreacción y finalmente el término  $\sqrt{\kappa D_e}$  que representa al termino de difusión-biorreacción dentro de la biopelícula.

Como siguiente paso se procede a adimensionalizar las ecuaciones a-1 y a-2 en términos de unidades de transferencia de masa del líquido. La altura de una unidad de transferencia se define por:

$$h = \frac{\varepsilon_L u_L}{a_G^v k_L \eta_L} \quad \text{a-3}$$

Las concentraciones adimensionales se definen por:

para el gas

$$g = \frac{C_G}{C_G^i} \quad \text{a-4}$$

para el líquido

$$l = \frac{mC_L}{C_L^i} \quad \text{a-5}$$

Sustituyendo las variables adimensionales a-3, a-4 y a-5 en las ecuaciones a-1 y a2 y expresado  $z/h=N$  se llega a las siguientes expresiones para el gas y el líquido:

$$\frac{dg}{dN} + Q[g - l] = 0 \quad \text{a-6}$$

donde  $Q = \frac{Q_L}{mQ_G}$  y se define como un factor de absorción.

$$\frac{dl}{dN} - g + l \left[ 1 + \frac{f_w \cdot a_B^v \eta_{LS} \sqrt{\kappa D_e}}{k_L \eta_L a_L^v} \right] = 0 \quad \text{a-7}$$

Agrupando términos:

$$R = \left[ 1 + f_w \cdot \alpha \right] \quad \text{a-8}$$

$$y \quad \alpha = \frac{a_B^v \eta_{LS} \sqrt{\kappa D_e}}{k_L \eta_L a_L^v} \quad \text{a-9}$$

el término  $\alpha$  representa la relación entre la rapidez en que ocurren los fenómenos en la biopelícula entre la rapidez del proceso de absorción en la interfase gas-líquido.

Las ecuaciones a-6 y a-7 pueden combinarse para producir una sola ecuación diferencial de segundo orden en términos de la concentración del sustrato en el líquido, que tiene solución analítica:

$$\frac{d^2 l}{dN^2} + (R + Q) \frac{dl}{dN} + Q(R - 1)l = 0 \quad \text{a-10}$$

La ecuación a-10 esta sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{CF1} \quad l_0 = l_{NT} \quad \text{a-11}$$

$$\text{CF2} \quad l'_0 = g_0 - Rl_0 \quad \text{a-12}$$

Para poder evaluar el factor de eficiencia de mojado se utilizó la correlación desarrollada por Al-Dahhan y Dudukovic (1995) para reactores de lecho escurrido:

$$f_w = 1.104 \text{Re}_L^{1/3} \left[ \frac{1 + [(\Delta P / Z) / \rho_L g]}{Ga_L} \right]^{1/9} \quad \text{a-13}$$

como esta correlación a su vez es función de la caída de presión, fue necesario utilizar otra correlación para estimar esta variable.

Hutton y Leung (Shah, 1979) desarrollan una correlación para estimar la caída de presión en reactores de lecho escurrido con dirección de las fases a co-corriente.

$$\left( \frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{LG} = \left[ \frac{8.5 \mu_G a_s^2 \dot{m}_G}{\rho_G} + \frac{a_s \dot{m}_G^2}{\rho_G} \left( \frac{\mu_G a_s}{\dot{m}_G} \right)^{0.1} \right] \frac{1}{(1 - c - \epsilon_{Lt})^3} \quad \text{a-14}$$

Los datos utilizados en este modelo se muestran en la Tabla TA-1 (Lobo, 1999):

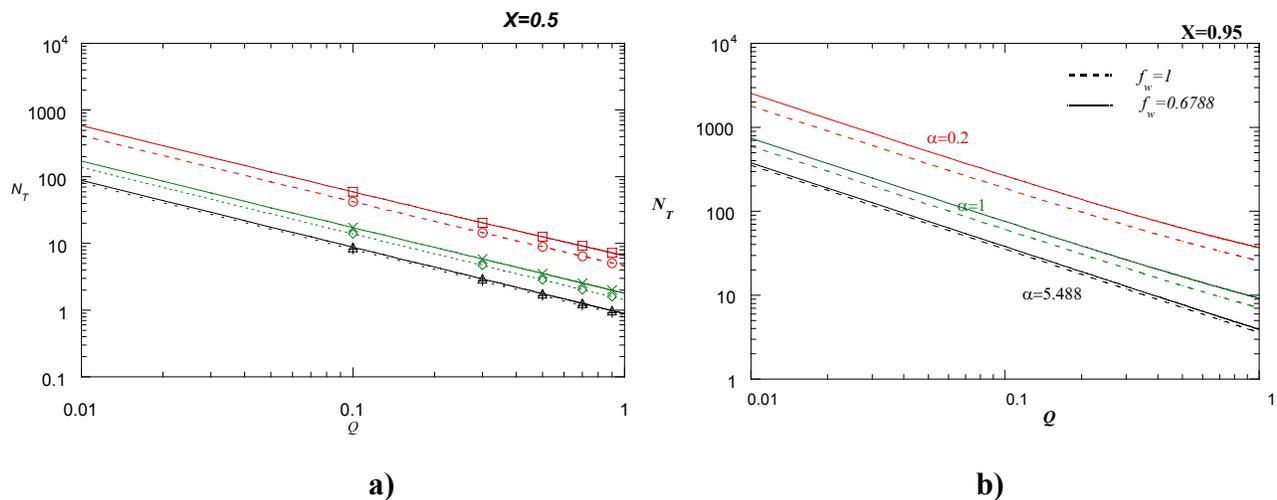
**Tabla TA-1.** Datos utilizados en la solución del modelo.

Descripción	Símbolo	Unidades	Valor
Viscosidad del gas	$\mu_G$	kg/m·s	$1.78 \times 10^{-5}$
Densidad del gas	$\rho_G$	kg/m <sup>3</sup>	1.15
Viscosidad del líquido	$\mu_L$	kg/m·s	$8.86 \times 10^{-5}$
Densidad del líquido	$\rho_L$	kg/m <sup>3</sup>	997.1
Holdup total del líquido	$\epsilon_{Lt}$	-	0.03
Velocidad másica superficial del gas	$\dot{m}_G$	kg/m <sup>2</sup> s	0.058
Fración de volumen ocupada por el sólido	c	-	0.05
Fración porosa del lecho	$\epsilon_B$	-	0.95
Diámetro de partícula	$d_p$	m	0.027
Área específica del empaque por unidad de volumen de lecho	$a_s$	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	223
Flujo de líquido	$Q_L$	m <sup>3</sup> /h	0 a 0.6
Flujo de gas	$Q_G$	m <sup>3</sup> /h	0 a 12
Gravedad específica	g	m/s <sup>2</sup>	9.8
Área transversal de la columna	$a_T$	m <sup>2</sup>	0.066
Diámetro de la columna	$d_C$	m	0.29
Concentración inicial de sustrato	$C_G^i$	g/m <sup>3</sup>	0.48
Conversión	X	-	0.5 y 0.95

En la figura A-1 se observa que el número de unidades de transferencia para un mismo valor de  $\alpha$ , es menor cuando se considera mojado total de la biopelícula (línea discontinua) que cuando se considera mojado parcial.

A valores altos de  $\alpha$  donde el sistema esta controlado por la transferencia de masa gas-líquido, la diferencia en unidades de transferencia entre los dos sistemas (mojado completo y mojado parcial) se hace despreciable pero conforme los fenómenos en la biopelícula controlan el proceso de transporte esta diferencia es más evidente.

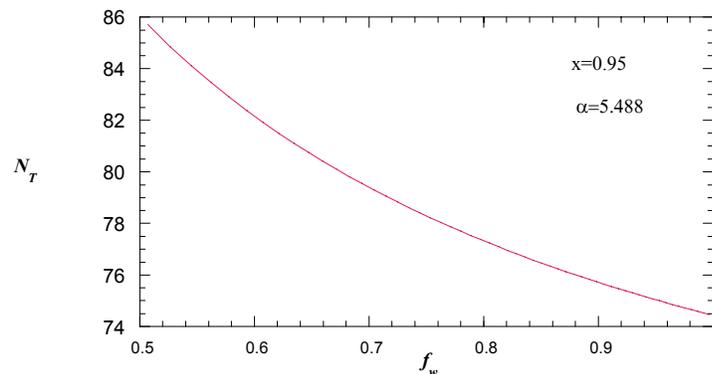
Si comparamos las figuras a) y b) para un mismo grado de mojado, se observa que para alcanzar un porcentaje mayor de remoción del sustrato (contaminante) las unidades de transferencia aumentarán de acuerdo al grado de remoción deseado.



**Figura A-1** Efecto del factor de absorción sobre el número de unidades de transferencia necesarios en un BLE para una determinada remoción de sustrato. a)  $X=0.5$  y b)  $X=0.95$  de conversión.

En la figura A-2 se muestra el efecto de la eficiencia de mojado sobre las unidades de transferencia, se observa que conforme la eficiencia de mojado se aproxima a 1, las unidades de transferencia disminuyen, ya que el incremento del área interfacial líquido-

biopelícula favorece la transferencia de masa y el continuo abastecimiento de sustratos a los microorganismos, así como la remoción simultánea de productos. Bajo estas condiciones se favorece el control y mantenimiento de los microorganismos y se beneficia la eficiencia del reactor expresado en la disminución de unidades de transferencia.



**Figura A-2** Efecto de la eficiencia de mojado sobre las unidades de transferencia de un BLE para una conversión de sustrato deseada.

En resumen, el modelo teórico desarrollado describe el efecto de la eficiencia de mojado de la biopelícula sobre la altura de un biorreactor de lecho escurrido bajo la consideración que sólo en la parte mojada participa en la biorreacción muestra que:

1. El número de unidades de transferencia para un mismo valor de conversión, es menor cuando se considera el mojado completo de la biopelícula, comparado con mojado parcial.
2. A valores altos de  $\alpha$  donde el sistema está controlado por la transferencia de masa gas-líquido, la diferencia en unidades de transferencia entre los dos sistemas: mojado completo y mojado parcial, se hace despreciable.
3. Al aumentar la eficiencia de mojado, las unidades de transferencia disminuyen ya que a mayor área activa de biopelícula, la altura de reactor necesaria para alcanzar un determinado grado de remoción es menor.

**APÉNDICE B**

**Resultados del experimento de microcosmos para diferentes valores de pH**

Se probaron cuatro valores de pH: 4, 5, 6 y 7. Los datos de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> están expresados en área bajo la curva del cromatograma, la conversión a porcentaje en volumen se determinó por medio de las ecuaciones b-1 y b-2 estandarizadas en la calibración del equipo bajo las condiciones de operación descritas en la metodología. Para su análisis estos resultados fueron transformados en gramos de carbono a partir de la ley de los gases ideales (ecuación b-3). En la Tabla BT.1 se muestran los resultados de este experimento.

$$[\%O_2] = \frac{\text{área}O_2}{\text{área}N_2} \times \frac{79.1}{0.9953} \quad \text{b-1}$$

$$[\%CO_2] = \frac{\text{área}CO_2}{\text{área}N_2} \times \frac{\text{área}N_2 + \text{área}O_2}{\text{área}_{\text{muestra}} - \text{área}_{\text{aire}}} \times 70.4735 \quad \text{b-2}$$

$$[gCO_2] = \frac{PV_h}{RT} PM_{CO_2} \quad \text{b-3}$$

donde  $V_h$  es el volumen del espacio vacío en la botella serológica igual a 0.105 L

T= 302 K

R= 0.08205 atm L/mol K

$P = 0.77 \text{ atm}$

PM = peso molecular del  $\text{CO}_2$  (44g/mol)

Tabla BT.1 Datos de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  para cada valor de pH probado.

Tiempo	$\text{CO}_2$ (gC)				$\text{O}_2$ (gOxígeno)			
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
0	0	0	0	0	2.18	2.20	2.17	2.19
3	0	0	0	0	2.12	2.22	2.18	2.16
4	0	0	0	0	2.18	2.18	2.17	2.16
5	0	0	0	0	2.18	2.17	2.17	2.15
7	0	0	0	0	2.18	2.17	2.16	2.12
8.5	0	0	0	0	2.18	2.17	2.16	2.10
9.5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	2.18	2.17	2.16	2.07
11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0011	2.18	2.17	2.16	2.05
22.5	0.0006	0.0010	0.0120	0.0139	2.13	2.12	1.00	0.55
25	0.0008	0.0013	0.0152	0.0162	2.16	2.07	0.72	0.35
28.5	0.0011	0.0022	0.0180	0.0176	2.08	1.96	0.45	0.23
31	0.0016	0.0030	0.0180	0.0193	2.04	1.89	0.45	0.21

Los resultados para cada valor de pH se muestra en la Figura B.1. Los puntos representan los valores experimentales y las líneas continuas los valores ajustados.

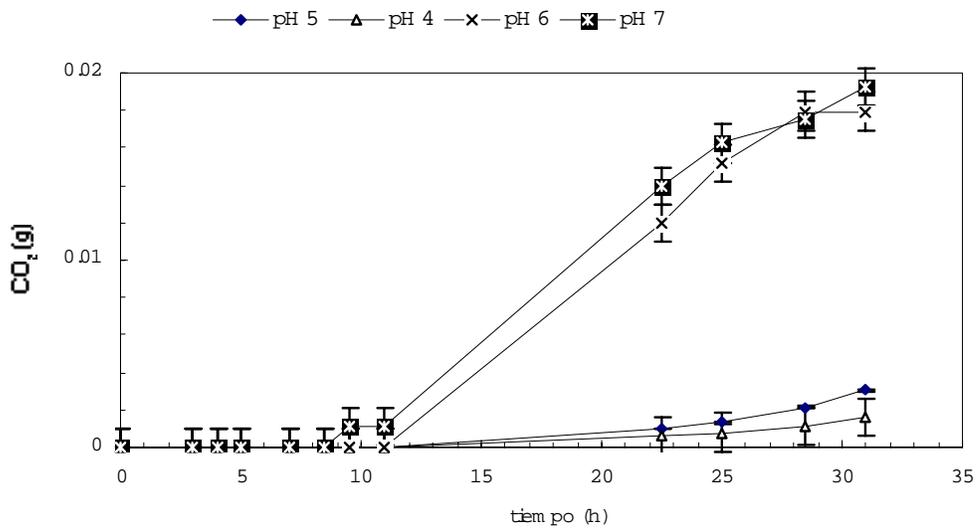


Figura B.1 Perfiles de producción de  $\text{CO}_2$  en el tiempo a diferentes valores de pH.

## APÉNDICE C

### Resultados del experimento de microcosmos para diferentes concentraciones de metanol en líquido

Este experimento se llevó a cabo con cinco concentraciones de metanol en medio líquido que fueron: 2, 4, 6, 8 y 10 g de metanol/L. Las variables medibles fueron CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> y su interpretación fue similar a la descrita en el Apéndice B para la variación de pH. En la Tabla CT.1 se muestran los resultados de este experimento.

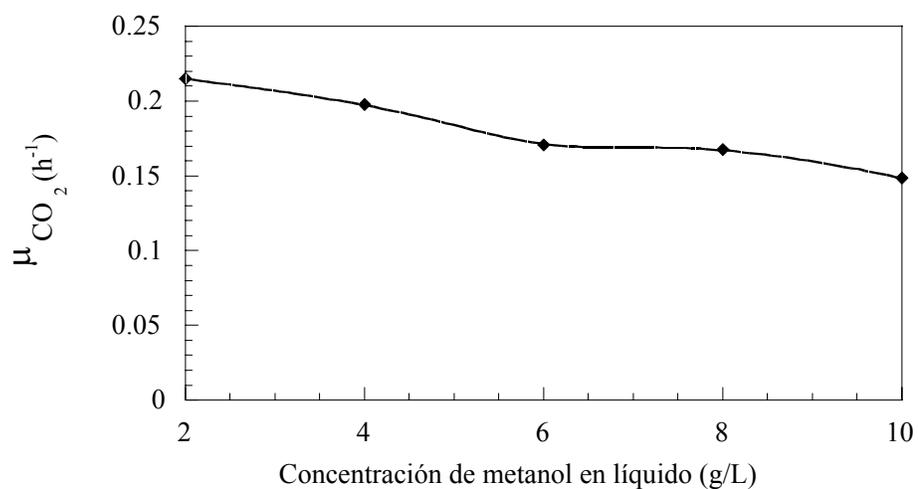
**Tabla CT.1** Datos de CO<sub>2</sub> para diferentes concentraciones de metanol en líquido.

Tiempo	CO <sub>2</sub> (gC)				
	2 g/L	4 g/L	6 g/L	8 g/L	10 g/L
0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0
12	0.0016	0.0015	0.0015	0.0014	0.0018
14	0.0028	0.0024	0.0022	0.0019	0.0017
17	0.0076	0.0065	0.0057	0.0052	0.0047
18	0.0091	0.0086	0.0071	0.0069	0.0061
19	0.0106	0.0095	0.0081	0.0072	0.0069
21	0.0125	0.0115	0.0105	0.0104	0.0100
24	0.0149	0.0144	0.0130	0.0133	0.0129
25	0.0153	0.0148	0.0133	0.0135	0.0133
27	0.0173	0.0169	0.0156	0.0156	0.0153
28	0.0177	0.0167	0.0161	0.0162	0.0153
40	0.0178	0.0174	0.0175	0.0175	0.0172

La velocidad específica de producción de CO<sub>2</sub> ( $\mu_{CO_2}$ ) para cada concentración de metanol se muestra en la Tabla CT.2 y se grafican en la Figura C.1

**Tabla CT.2** Velocidad específica de producción de CO<sub>2</sub> a diferente concentración de metanol.

Metanol (g/L)	$\mu$ (h <sup>-1</sup> )
2	0.215
4	0.198
6	0.171
8	0.168
10	0.149



**Figura C.1** Determinación de la velocidad específica de producción de CO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones de metanol en líquido.

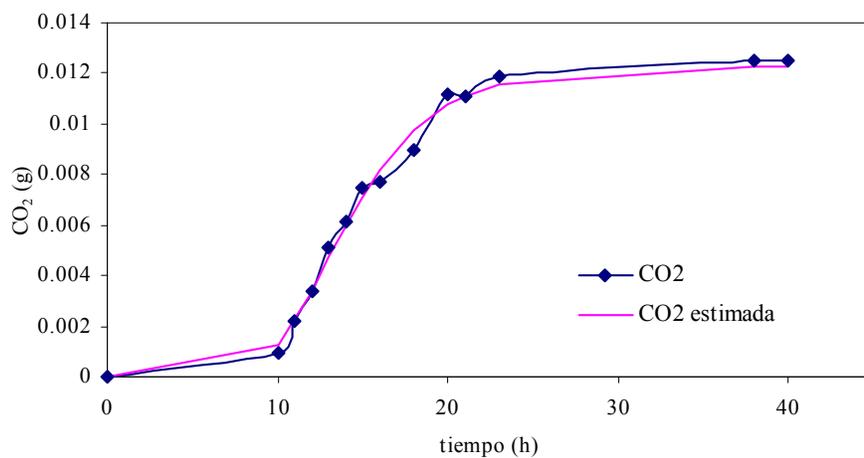
**APÉNDICE D****Resultados del experimento de microcosmos durante la etapa de taponamiento**

La concentraciones de metanol en medio líquido para este experimento que fueron de 4 g/L. Las variables medibles fueron CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> y su interpretación fue similar a la descrita en el Apéndice C. La Tabla DT.1 muestra los resultados de este experimento.

**Tabla DT.1** Datos de la cinética de CO<sub>2</sub> durante la etapa de taponamiento.

<b>Tiempo</b>	<b>CO<sub>2</sub> (g)</b>	<b>O<sub>2</sub>(g)</b>
0	2.190	0
10	2.054	0.0009
11	1.779	0.0022
12	1.473	0.0034
13	1.191	0.0051
14	0.022	0.0061
15	0.021	0.0075
16	0.018	0.0077
18	0.015	0.0090
20	0.012	0.0111
21	0.010	0.0111
23	0.008	0.0119
38	0.007	0.0125
40	0.006	0.0125

Los valores de CO<sub>2</sub> se analizaron con el modelo de Gompertz siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apéndice C. Los resultados del ajuste se muestran en la Figura D.1 Los puntos representan los valores experimentales y las líneas continuas los valores ajustados.



**Figura D.1** Perfil de CO<sub>2</sub> versus tiempo durante experimento en microcosmos en la etapa de taponamiento.

La velocidad específica de producción de CO<sub>2</sub> ( $\mu_{CO_2}$ ) obtenida mediante el ajuste fue 0.285 h<sup>-1</sup>.

días	carga (g/m <sup>3</sup> /h)	Flujo saturador(L/min)	m <sub>L</sub> (kg/m <sup>2</sup> s)	m <sub>G</sub> (kg/m <sup>2</sup> s)	CE (g/m <sup>3</sup> /h)	% E (g/m <sup>3</sup> /h)	CH <sub>4</sub> (gC/min)	CO <sub>2</sub> (gC/min)	Y BIOMASA/CH <sub>3</sub> OH	Y CH <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> OH	Y CO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH	(L0)	(L50)	(L100)	ΔP (mmH <sub>2</sub> O/m)	VRL (V <sub>L</sub> /V <sub>r</sub> )
1	8	0.300	2.1	0.043	1	18	0	-1.6E-04				0.0000	0.1091	0.1115	16	0.053
2	35	0.300	2.1	0.043	29	82	0	1.2E-03				0.0000	0.0071	0.0015		
3	7	0.300	2.1	0.043	5	72	0	4.2E-05								
6	39	0.300	2.1	0.035	30	78	0	1.3E-03				0.0000	0.1104	1.2694	20	0.051
7	29	0.300	2.1	0.035	24	82	0	9.8E-04				0.0000	0.0000	0.0610		
8	23	0.213	2.1	0.035	23	100	0	9.7E-04				0.0000	0.0000	0.0021		
9	22	0.200	2.1	0.035	22	100	0	9.0E-04							17	0.053
10	41	0.280	2.1	0.035	36	88	0	1.6E-03				0.0000	0.0000	0.1149		
13	35	0.160	2.1	0.035	35	100	0	1.6E-03				0.0274	0.0055	0.0022		
14	28	0.190	2.1	0.035	28	100	0	1.2E-03				0.0530	0.0044	0.0028		
15	30	0.180	2.1	0.035	30	100	0	1.3E-03								
16	36	0.250		0.039	36	100	0	1.6E-03								
17	44	0.320	2.1	0.039	44	100	0	2.1E-03								
21	23	0.278		0.035	16	70	0	6.0E-04								
22	32	0.365		0.035	25	78	0	1.1E-03								
23	25	0.270		0.043	19	75	0	7.3E-04								
27	15	0.120		0.043	15	100	0	5.2E-04								
28	24	0.235		0.043	18	72	0	6.8E-04								
29	30	0.235		0.043	21	70	0	8.3E-04								
31	21	0.315		0.050	10	46	0	2.6E-04								
34	15	0.203		0.043	15	100	0	5.6E-04								
35	23	0.300		0.035	23	100	0	9.7E-04								
36	38	0.347		0.035	32	86	0	1.4E-03								
37	56	0.378		0.035	49	87	0	2.3E-03								
38	56	0.365		0.045	47	85	0	2.2E-03								2.309026
39	48	0.330		0.046	39	82	0	1.8E-03								1.781243
41	44	0.312		0.049	31	72	0	1.4E-03								0.692698
42	31	0.210		0.049	24	77	0	1.0E-03								0.311689
43	31	0.205		0.049	31	100	0	1.2E-03				0.0533				0.049412

44	35	0.242		0.049	25	71	0	8.7E-04				0.49866 8	0.46216 9	20	0.056	
45	30	0.210		0.049	21	68	0	6.7E-04				1.16955 6	1.11452 3			
46	36	0.21		0.049	26	72	0	9.3E-04				1.76498 3	1.64731 3			
50	18	0.2		0.043	6	37	0	-7.4E-05				0.77078 5	0.76934 2			
62	23	0.182		0.043	15	67	0	3.8E-04				0.56504 7	0.57435 6			
63	18	0.2		0.043	10	54	0	9.1E-05								
64	12	0.2		0.043	12	100	0	2.2E-04				0.15835 8	0.14855 9			
66	15	0.2		0.043	15	100	0	3.7E-04				1.30250 5	1.35602 8			
72	111	0.205		0.051	95	85	0	4.5E-03					0.29589			
73	66	0.2		0.051	65	99	0	3.0E-03				0.03019 7	0.0252	1.68350 7		
77	130	0.21		0.048	122	94	0	5.9E-03				1.01479 8	1.1149	1.07227 5		
78	125	0.21		0.048	114	91	0	5.5E-03				1.37840 7	1.24286	1.3977		
79	113	0.21		0.048	104	92	0	5.0E-03				0.87128 4	0.92755	0.53333		
80	108	0.214		0.048	100	93	0	4.8E-03				0.20829	0.20181	0.20547 2		
84	221	0.503		0.052	181	82	0	8.9E-03				4.07703 6	3.34102	3.45802 4		
85	149	0.214		0.048	131	88	0	6.4E-03						4.29589 8		
86	175	0.214		0.048	132	76	0	6.4E-03						3.03645 3		
87	162	0.205		0.044	140	87	0	6.9E-03				3.50247 6	3.63468	3.82066 2		
90	139	0.205		0.044	131	94	0	6.4E-03				2.84029 7	2.7865	2.89243		
91	155	0.205		0.044	107	69	0	5.1E-03								
92	167	0.205		0.044	128	76	0	6.2E-03				3.49174 5		3.49174 5		
93	144	0.205		0.044	107	74	0	5.1E-03				4.02143 1		4.02143 1		
94	162	0.228		0.044	155	95	0	7.6E-03				2.43847 1	2.31146	2.43847 1		
97	150	0.228		0.044	143	95	0	7.0E-03				3.16313 3	3.11707	3.16313 3		
98	125	0.226		0.044	117	94	0	5.6E-03				2.90810 4	2.56597	2.90810 4		
100	153	0.214		0.040	144	94	0	7.1E-03								
104	43	0.037		0.044	43	100	0	2.1E-03				0.01661 4	0.01749	0.01661 4		
105.5	69.349	0.118	4.5	0.037	69	100	0.00E+00	3.4E-03				0.01196 7	0.02157	0.01196 7	37	0.091

105.5	75.5867	0.122	4.5	0.037	59	78	0.00E+00	2.9E-03								
105.6	80.7595	0.122	4.5	0.037	57	71	0.00E+00	2.8E-03								
105.8	77.5524	0.122	4.5	0.037	39	50	0.00E+00	1.8E-03								
106.33	89.2815	0.124	4.5	0.037	49	55	0.00E+00	2.4E-03								
106.54	81.0152	0.102	4.5	0.037	77	95	2.45E-06	6.3E-03	0.413	0.000	0.587					
106.6	63.4953	0.103	4.5	0.044	61	95	1.03E-04	5.7E-03	0.305	0.012	0.683					
106.7	59.9745	0.102	4.5	0.051	58	97	1.67E-04	6.3E-03	0.192	0.021	0.787					
106.8	69.129	0.103	4.5	0.051	67	97	1.75E-04	7.6E-03	0.164	0.019	0.817					
107.5	101.542	0.204	4.5	0.044	89	88	2.14E-04	6.3E-03	0.480	0.017	0.503				40	0.096
107.542	129.379	0.204	4.5	0.051	105	81	3.47E-04	7.3E-03	0.480	0.024	0.496					
107.625	115.303	0.204	4.5	0.044	91	79	8.92E-04	6.4E-03	0.433	0.070	0.497					
107.792	102.109	0.204	4.5	0.044	92	90	4.04E-04	7.4E-03	0.398	0.031	0.570					
108.458	122.616	0.206	4.5	0.044	104	85	4.79E-04	7.8E-03	0.439	0.033	0.528					
108.542	124.569	0.206	4.5	0.044	106	85	5.11E-04	7.5E-03	0.462	0.034	0.504					
108.625	113.304	0.2	4.5	0.044	98	87	5.45E-04	5.4E-03	0.571	0.039	0.389					
109.542	139.612	0.204	4.5	0.051	86	61	8.25E-04	5.5E-03	0.477	0.069	0.454					
109.625	124.42	0.2	4.5	0.051	82	66	8.17E-04	5.5E-03	0.452	0.071	0.476					
110.542	96.0909	0.227	4.5	0.051	63	66	6.65E-04	5.1E-03	0.339	0.076	0.585					
111.5	119.657	0.206	4.5	0.051	101	84	3.67E-04	7.0E-03	0.479	0.026	0.495					
111.708	140.012	0.226	4.5	0.051	130	93	8.81E-04	5.5E-03	0.651	0.048	0.301					
112.5	115.47	0.226	4.5	0.051	97	84	1.50E-03	6.1E-03	0.440	0.111	0.450					
112.708	145.401	0.226	4.5	0.051	130	90	1.21E-03	6.6E-03	0.576	0.066	0.358					
113.5	123.907	0.226	4.5	0.051	110	89	1.09E-03	8.1E-03	0.411	0.070	0.519					
116.542	137.195	0.216	4.5	0.037	114	83	6.82E-04	8.6E-03	0.420	0.042	0.537				2.06295 3	
117.542	134.962	0.218	4.5	0.037	111	82	3.22E-04	5.9E-03	0.601	0.021	0.379				2.26960 5	
117.625	116.143	0.218	4.5	0.037	97	84	4.12E-04	8.7E-03	0.334	0.030	0.636					
118.5	127.1	0.218	4.5	0.037	112	89	2.90E-04	8.8E-03	0.425	0.018	0.556				2.21698 2	
118.708	130.588	0.218	4.5	0.037	107	82	2.74E-04	8.0E-03	0.449	0.018	0.533				2.56380 6	
119.5	134.945	0.218	4.5	0.037	118	88	4.35E-04	8.9E-03	0.441	0.026	0.533				2.22280 5	
119.708	131.902	0.218	4.5	0.051	98	74	5.37E-04	1.2E-02	0.112	0.039	0.849				44	0.094
120.5	113.655	0.196	4.5	0.051	88	78	3.91E-04	9.8E-03	0.179	0.032	0.789				2.21153	
120.708	119.136	0.218	4.5	0.051	83	70	5.22E-04	7.2E-03	0.334	0.045	0.621					

121.5	99.8236	0.218	4.5	0.051	71	71	3.98E-04	8.9E-03	0.053	0.040	0.907						
121.708	105.237	0.218	4.5	0.051	73	70	4.35E-04	7.5E-03	0.222	0.043	0.735			1.73572			
122.5	112.201	0.218	4.5	0.051	80	71	7.98E-04	8.6E-03	0.155	0.072	0.773			2.36085			
122.7	142.938	0.218	4.5	0.051	96	67	8.01E-04	9.8E-03	0.213	0.059	0.728						
123.5	116.687	0.218	4.5	0.051	73	62	5.69E-04	9.4E-03	0.016	0.056	0.928						
125.5	76.1891	0.1	4.5	0.037	70	92	8.72E-04	4.8E-03	0.419	0.090	0.491						
125.708	82.1867	0.1	4.5	0.037	78	95	1.03E-03	6.4E-03	0.315	0.094	0.591						
126.5	74.5523	0.1	4.5	0.037	69	93	7.19E-04	8.2E-03	0.072	0.074	0.854			0.59151			
126.708	72.8496	0.1	4.5	0.037	69	95	1.09E-03	6.6E-03	0.206	0.113	0.681						
127.5	70.8332	0.1	4.5	0.037	64	91	1.45E-03	6.9E-03	0.071	0.162	0.767				47	0.096	
127.708	67.2986	0.1	4.5	0.037	61	91	1.46E-03	6.0E-03	0.118	0.172	0.710			0.72292			
128.5	86.6543	0.1	4.5	0.051	79	91	6.37E-04	9.0E-03	0.128	0.058	0.814			0.09306			
129.5	72.1517	0.1	4.5	0.051	72	100	6.10E-04	9.0E-03	0.044	0.061	0.896						
129.708	65.7107	0.1	4.5	0.051	64	98	1.04E-03	5.5E-03	0.269	0.116	0.615						
133.5	104.532	0.213	2.0	0.037	95	91	0.002	6.3E-03	0.362	0.162	0.476	0.34322	0.355	0.343	31	0.095	
133.7	138.316	0.213	2.0	0.037	119	86	0.001	6.6E-03	0.535	0.074	0.391	0.43862	0.440	0.439	35	0.096	
133.8	119.362	0.213	2.0	0.037	109	91	0.003	8.6E-03	0.242	0.193	0.565	0.47907	0.469	0.479	33	0.098	
134.5	98.4444	0.213	2.0	0.037	92	93	0.003	8.7E-03	0.101	0.228	0.671	0.45363	0.445	0.454	60	0.094	
134.6	124.132	0.213	2.0	0.037	119	96	0.004	8.4E-03	0.276	0.223	0.501	0.52987	0.540	0.530	47	0.080	
134.8	123.282	0.213	2.0	0.037	115	93	0.003	8.9E-03	0.260	0.192	0.549	0.57675	0.603	0.577	47	0.078	
135.5	115.101	0.213	4.7	0.037	111	96	0.003	7.2E-03	0.352	0.186	0.461	0.35183	0.329	0.352	93	0.102	
135.6	141.089	0.213	4.7	0.037	135	95	0.006	1.2E-02	0.080	0.301	0.619	0.42893	0.434	0.429	107	0.104	
136.5	116.365	0.213	10.3	0.037	111	96	0.003	9.0E-03	0.230	0.199	0.571	0.33242	0.338	0.332	75	0.124	
136.9	114.658	0.213	10.3	0.037	106	93	0.003	9.0E-03	0.210	0.190	0.599	0.54842	0.546	0.548	37	0.122	
141.625	287.834	0.350	4.5	0.037	274	95	0.006	5.0E-03	0.728	0.144	0.128				32	0.062	
141.771	276.639	0.350	4.5	0.037	250	90	0.004	4.5E-03	0.761	0.112	0.127						
142.771	180.373	0.200	4.5	0.037	170	94	0.003	4.1E-03	0.696	0.134	0.170						
143.771	272.193	0.200	4.5	0.037	261	96	0.006	1.1E-02	0.545	0.159	0.297						
143.813	147.587	0.200	4.5	0.037	113	77	0.006	4.5E-03	0.347	0.368	0.284						
147.771	145.487	0.200	4.5	0.037	141	97	0.004	2.7E-03	0.685	0.181	0.135						

148	146.472	0.200	4.5	0.037	145	99	0.004	2.8E-03	0.679	0.183	0.138					
149	123.48	0.200	4.5	0.037	122	99	0.010	2.8E-03	0.270	0.566	0.164					
152	139.363	0.200	4.5	0.037	136	98	0.003	8.1E-03	0.404	0.176	0.420				67	0.090
155	147.503	0.200	4.5	0.037	145	98	0.007	7.8E-03	0.285	0.336	0.379				80	
155.042	164.854	0.200	4.5	0.037	163	99	0.005	6.5E-03	0.508	0.211	0.281				160	
159	127.496	0.200	4.5	0.037	126	99	0.006	6.8E-03	0.302	0.316	0.382				140	
161	124.585	0.200	4.5	0.037	121	97	0.007	6.6E-03	0.206	0.407	0.387					
163	122.839	0.200	4.5	0.037	123	100	0.012	2.1E-03	0.877		0.123					
164	130.413	0.205	4.5	0.037	130	100	0.012	2.6E-03	0.858		0.142					
165	125.734	0.183	2.3	0.037	126	100	0.014	2.5E-03	0.857		0.143	0.495	0.462	0.469	123	
166	108.888	0.195	2.3	0.037	107	98	0.007	3.3E-03	0.314	0.464	0.222	0.636	0.561	0.536	147	
167	100.148	0.186	2.3	0.037	98	98	0.006	3.2E-03	0.292	0.473	0.235	0.736	0.730	0.764	207	
168	118.019	0.205	2.3	0.037	112	95	0.009	2.9E-03	0.258	0.557	0.185					
169	101.348	0.205	4.9	0.037	99	98	0.005	3.2E-03	0.416	0.339	0.245					
169.125	116.207	0.205	4.9	0.037	114	98	0.005	3.3E-03	0.501	0.287	0.212	0.456	0.442	0.419		
170.125	132.708	0.205	4.9	0.037	130	98	0.004	2.8E-03	0.607	0.240	0.152	0.509	0.492	0.524	220	
171.125	114.859	0.205	4.9	0.037	111	96	0.008	3.5E-03	0.258	0.524	0.218	1.032	1.029	0.942	207	0.071
173.125	184.541	0.216	4.9	0.037	176	95	0.008	7.7E-03	0.358	0.336	0.306	1.164	1.194	1.294	243	
174.125	143.426	0.216	4.9	0.037	142	99	0.007	4.5E-03	0.410	0.371	0.218	1.366	1.193	1.235	131	
175.125	120.541	0.216	4.9	0.037	114	94	0.007	6.4E-03	0.170	0.435	0.395	1.183	1.222	1.197		
176.125	154.611	0.225	4.9	0.037	146	94	0.008	8.6E-03	0.182	0.403	0.415	2.000	2.028	2.029		
177.125	113.449	0.197	4.9	0.037	109	96	0.004	4.4E-03	0.405	0.295	0.300	1.893	1.803	1.793		
179.125	97.3903	0.197	4.9	0.037	91	94	0.005	4.6E-03	0.280	0.357	0.363	0.000	0.000	2.324	299	0.066
180.125	93.9333	0.197	4.9	0.037	88	94	0.003	3.3E-03	0.434	0.276	0.290			2.422	374	0.047
182.125	117.232	0.197	4.9	0.037	110	94	0.004	4.3E-03	0.458	0.254	0.289			3.116	224	0.067
184.125			4.9	-			-	-						2.670		
185.125			4.9	-			-	-						3.280		
186.125			4.9	-			-	-						1.715		
187.125			4.9	-			-	-						2.377		
189.125	72.8652	0.138	4.9	0.037	67	92	0.002	2.6E-03	0.573	0.226	0.202			1.916		

## APÉNDICE F

Tabla F.1 Propiedades de metanol

Propiedades físicas y químicas	Metanol
Peso molecular [g/mol]	32.04
Composición elemental en peso % Oxígeno % Carbono % Hidrógeno	50% 37.5% 12.5%
Gravedad específica	0.7915 @ 60°F
Punto de ebullición [°C]	64.7
Solubilidad en agua [mg/L]	miscible
Presión de vapor [mm Hg] (@ 25°C) [psi] (@ 100°F) <sup>(d)</sup>	126 4.63
Calor de combustión [kJ/kg] <sup>(b)</sup>	19,930
Constante de la Ley de Henry [atm m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> mole <sup>-1</sup> ]	4.55 x 10 <sup>-6</sup> 4.42 x 10 <sup>-6</sup> <sup>(c)</sup>
Constante de la Ley de Henry [-] @ 25°C	1.087 x 10 <sup>-4</sup>
Coefficiente de dispersión en líquido @ [m <sup>2</sup> /s] 25°C	1.65 x 10 <sup>-9</sup>
Log K <sub>oc</sub>	0.921 0.44 <sup>(c)</sup>
Log K <sub>ow</sub>	-0.77 -0.75 <sup>(c)</sup>
Límites de flamabilidad (b):  Inferior (LFL) Porcentaje volumen Temperatura (°C)  Superior (UFL) Porcentaje volumen Temperatura (°C)	  6.0 7  36.5 43
Punto de inflamación (°C)	12°C (54°F) <sup>(a)</sup>
Densidad de vapor @ 1 atm; 10°C <sup>(b)</sup>	1.4

(a) Merck Index, 1989; (b) Machiele, 1989; (c) Zogorski et al., 1997; (d) USDOE, 1991

## APÉNDICE G

### Cálculo de la concentración de saturación de metanol

La concentración de saturación de metanol se calculó a partir de la Ley de los gases ideales dada por:

$$C_{me} (\text{mol} / L) = \frac{n}{V} = \frac{P_v}{RT} \quad \text{g-1}$$

donde

$$R = 0.0815 \text{ atm Lmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

T = Temperatura de operación (K)

$P_v$  = Presión de vapor (atm)

La presión de vapor se corrigió por efecto de la temperatura a partir de la siguiente correlación:

$$P_v (\text{Pa}) = \exp \left[ C_1 + (C_2 / T) + C_3 \times \ln(T) + C_4 \times T^{C_5} \right]^1 \quad \text{g2}$$

para metanol las constantes de la ecuación g-2 son<sup>1</sup>:

$$C_1 = 81.768$$

$$C_2 = -6876$$

$$C_3 = -8.7078$$

$$C_4 = 7.19 \times 10^{-6}$$

$$C_5 = 2$$

---

<sup>1</sup> Perry R., 1999.

## APENDICE H

### **Cálculo biomasa a partir del balance de carbono total, empleando la ecuación 4.1 y 4.2.**

Nota: Los cálculos siguientes corresponden a los días 105 a 182

La biomasa total en éste período fue de 693.823 gramos de carbono como biomasa, que multiplicada por el peso molecular determinado por Shareefdeen y col. (1993):

donde

PM  $\text{CH}_{1.8}\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.2}$ , : 24.6 g/mol

Finalmente

$g_{\text{biomasa}}=1422\text{g}$

Restándole un 15% correspondiente a carbonatos da la cantidad de **1208 g de biomasa**.

### **Cálculo de biomasa a partir del balance de nitrógeno total adicionado (suponiendo que todo fue asimilado como biomasa).**

Si consideramos que del día 105 al día 164 se alimento medio mineral fresco en proporción 1:1 y que el recambio por nuevo medio mineral fresco se realizó cada cinco días (que corresponden a 11.8 veces de recambio)y además la concentración de nitrógeno en el medio mineral fue de 0.63 g N/L y el volumen de medio mineral reemplazado de 8.5 L.

El cálculo de nitrógeno total adicionado de esta manera fue de **63.189 g N**

Del día 165 a 182 el recambio de medio mineral fresco fue de 4L/día (en este caso la composición del medio mineral fue 1:4). La cantidad de nitrógeno adicionada en ésta etapa de alimentación continua de medio mineral correspondió a **11.34 g N/L**.

El rendimiento de nitrógeno asimilado como biomasa en lodos activados reportado en la literatura (Atkinson y Ferda, 1991) varía entre 0.11 y 2 moles de nitrógeno por mol de biomasa.

Utilizando un rendimiento promedio de 0.155 y la fórmula química de biomasa propuesta por Shareefdeen y col. (1993), la cantidad de biomasa generada a partir de nitrógeno fue de **845 g de biomasa**.