Estudio de biofiltración:
Eliminación de tolueno utilizando un sistema modelo

Tesis que presenta el

I.B.I. Joel Pineda Rodríguez

para obtener el grado de Maestro
en Ingeniería Química
Septiembre de 1996

Universidad Autonoma Metropolitana
División de Ciencias Basicas e Ingeniería

ESTUDIO DE BIOFILTRACION: ELIMINACIÓN DE TOLUENO UTILIZANDO UN SISTEMA *MODELO*

Presenta para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química

I.B.I. Joel Pineda Rodríguez

Asesores:

Dr. Sergio Revah M.
Dr. Richard Auria
Dr. Fermín Pérez Guevara

agosto de 1996

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

Agradecimientos:

Tengo que agradecer al Dr. Sergio Revah M. su dirección acertada, su asesoramiento preciso y su paciencia siempre inagotable, sin lo cual este trabajo seguramente no existiría.

Agradezco de igual manera, todos los consejos y ayuda del Dr. Richard Auria, para que este trabajo fuera satisfactoriamente realizado.

Las siguientes personas cuentan también con mis mejores agradecimientos, ya que su ayuda en el momento preciso hizo más fácil este trabajo: Dr. Fermín Pérez, Ing. Guillaume Durand, M. en I.Q. Marcia Morales, M. en C. María Elena Acuña.

Por su apoyo financiero y de infraestructura, esperando haber cumplido satisfactoriamente con sus objetivos, agradezco a las siguientes instituciones:

Universidad Autónoma Metropolitana (UAM)
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)
Institut Francais De Recherche Scientifique Pour Le Developpement En Cooperation (ORSTOM)

Finalmente agradezco el apoyo moral e incondicional de las siguientes personas: Tere, Joel, Paty, Paty de nuevo, Sergio, Javier, Eliseo, Guillaume, Gus, Gaëlle, Pierre, Enelio, Rufino, Jorge, Neri, *CBI*, y todos mis pecados de omisión.

RESUMEN

El tratamiento de gases de desecho por medio de su filtración a través de un lecho biológicamente activo (biofiltración) ha sido utilizado desde los años 20's . Hoy en día se muestra como una tecnología ventajosa económicamente para de eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) en un amplio intervalo de flujos y concentraciones, teniendo además leves impactos ambientales secundarios.

En este trabajo se realizó una investigación con un sistema "modelo" de biofiltración utilizando una población microbiana con cinética de crecimiento-degradación caracterizada por medio de un quimiostato, de cultivos en lote y de técnicas respirométricas. Se utilizo tambien un soporte de caracteristicas estructurales (tamaño y geometría) homogéneas, y de composición conocida. El biofiltro mostró una tasa de eliminación máxima de 20 g de tolueno/m^3 de reactor * hora., para cada uno de los 3 tiempos de residencia trabajados (150, 50 y 30 segundos). La carga a la cual se alcanzaba la eliminación máxima fue cercana a 150 mg/hora.

Las caracteristicas del soporte facilitaron la estimación del valor de parámetros importantes, como el área de transferencia (As) de 675 m^2/m^3, el espesor de biopelicula (δ) de 140 micras, una constante de reacción (M) de 47 mg de tolueno/g biomasa*h, y la concentración de material orgánico (Xvt) de 75 000. g/m^3 de biopelícula, de éste último solo el 8 % correspondió a biomasa activa (Xv).

La integración completa de la información obtenida se utilizó para la elaboración de un modelo matemático predictivo del sistema de biofiltración. El modelo tiene su base teórica en la propuesta de biopelicula de Ottengraf, a las cual se le suman las suposiciones propias de este trabajo, entre las que se encuentra un orden cero de reacción ocasionado por limitación de nutrientes y una difusividad efectiva en función de la concentración de material orgánico total. La congruencia existente entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales fue satisfactoria. Considerando que esta investigación minimiza los grados de libertad del sistema, se logró afirmar que las consideraciones aportadas al modelo sobre los fenómenos que rigen el proceso y la manera en que se interelacionan son verosímiles.

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica se presenta principalmente como el producto indeseado de los procesos de concentración urbana, y es un problema que ocupa la atención mundial tanto por sus efectos directos en la salud humana como por sus intervenciones en el equilibrio ecológico.

Entre las primeras documentaciones (Restrepo, 1992) de los efectos drásticos de la contaminación del aire en la salud humana tenemos los sucesos ocurridos en Londres, en diciembre de 1952, donde murieron 4 mil personas; en esté caso la causa fue el carbón quemado en casas y fábricas. Sucesos similares aunque con menor número de pérdidas humanas, ocurrieron en el Valle de Mosa, Bélgica, en 1930; en Donora, Pennsylvania, 1948, y en 1963, en Nueva York. En México, las primeras señales de este problema datan de 1950 y se encuentran pobremente documentadas. Se sabe que en ese año en la ciudad de Poza Rica murieron 20 personas (Restrepo, 1992).

Actualmente en México, los lugares que más inquietan con respecto a los problemas de contaminación del aire, son tanto las áreas metropolitanas del Distrito Federal, Monterrey y Guadalajara, así como el corredor urbano industrial que integran Coatzacoalcos, Minatitlan y Cosoleacaque, sin dejar a un lado las ciudades de Puebla y León.

Las fuentes de contaminantes pueden ser divididas en dos grupos; las fuentes fijas que se componen básicamente de las industrias de producción y servicios, y las fuentes móviles, constituidas principalmente por los vehículos automotores. La participación de cada una de ellas (según estudios realizados para el Programa para mejorar la calidad del aire 1995-2000) en el valle de México es la siguiente: transporte 75%, servicios 10%, industria 3%, vegetación y suelos 12%.

En las normas internacionales, los contaminantes más importantes son: el bióxido de azufre, monóxido de carbono, las partículas sólidas suspendidas, los oxidantes fotoquímicos (ozono), óxidos de nitrógeno, y los hidrocarburos no metano que junto con los óxidos de nitrógeno son precursores de los oxidantes. Varios de los hidrocarburos no metano caen en la clasificación de compuestos orgánicos volátiles, algunos de ellos son peligrosos no sólo por su acción fotoquímica , también porque causan alteraciones específicas en la salud humana.

En la ciudad de México se emitían en 1994, 4 millones, 756 mil toneladas de desechos gaseosos industriales anualmente por la industria de la transformación (Morales, 1994), aproximadamente el 68 % de ellos son CO , el 13 % de hidrocarburos, 10 % partículas, el 4 % de NO_x y un 3 % SO_2.

En Estados Unidos es la EPA (U.S. Environmental Protection Agency) quien promulga los estándares ambientales nacionales y de cierta manera , la base para los estándares en varias partes del mundo. Desde 1955 la CAA (Clean Air Act) ha sido el organismo que regula la emisión de contaminantes al aire en los Estados Unidos, con la finalidad de proteger la salud pública y el medio ambiente. Dicha regulación ha tenido modificaciones al paso de los años, la más reciente de 1990 conocida como CAAA (Clean Air Act Amendments) cuyo cambio más importante son las normas más estrictas en cuanto a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV's). En México contamos con reglamentos que no son aún suficientemente específicos, estos son vigilados por la SEDESOL (Secretaría de Desarrollo Social) y otras autoridades de los estados y municipios. Para el valle de México las autoridades federales y citadinas crean en 1995 el "Programa para Mejorar la Calidad del Aire 1995-2000", el cual en uno de sus puntos propone una nueva normatividad para la emisión de óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (COV's) para la industria y los servicios (incluyendo distribución y uso de gas LP y recuperación de vapores en gasolineras). El objetivo del programa es disminuir los contaminantes por día y las contingencias ambientales por año.

Los COV's son definidos por la EPA como aquellos compuestos que contienen carbono, excluyendo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carbonatos y carbonato de amonio, los cuales participan en las reacciones fotoquímicas atmosféricas; y que tienen a condiciones estándar una presión de vapor superior a 0.1 mm Hg.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son contaminantes muy comúnmente emitidos a la atmósfera por la industria química (resinas, pegamentos, pinturas, polímeros) , por lo tanto, y como consecuencia directa de una mayor conciencia ecológica y las cada vez más fuertes restricciones ambientales sobre la emisión de COV's, ha cobrado gran importancia tanto el diseño de procesos de producción más eficientes, como el desarrollo de nuevos y más específicos procesos de eliminación de COV's.

Entre los procesos para eliminación de COV's, se encuentran los físico-químicos, tanto clásicos como algunos de desarrollo reciente, y los biológicos que han cobrado gran importancia en las ultimas décadas. La descripción de los procesos de eliminación se encuentra en la sección de generalidades de este estudio, ahora solo agregaremos que los reactores biologicos utilizados en la remoción de COV's, pueden ser de 3 tipos, variando con respecto al proceso de la transferencia de masa y si los microrganismos se encuentran fijos o libremente dispersos 1. biofiltros, 2 bioreactores de escurrimiento (trickling filters), 3. biolavadores (bioscrubbers)

La biofiltración como proceso biológico de remoción de COV's, ya se aplica a gran escala en algunas partes del mundo (Leson and Winer, 1991), y consiste en hacer pasar la corriente contaminada por un lecho en donde se encuentran fijos los microorganismos que convertirán al contaminante (COV) en CO_2 y H_2O en el mejor de los casos. Los biofiltros presentan ventajas sobre los métodos clásicos de eliminación de COV's en cuanto a sus impactos ambientales secundarios, además, a ciertos intervalos de flujo, concentración y tipo de contaminante, presentan ventajas de tipo económico (Dyer y Mulholland , 1994).

La necesidad de diseñar y escalar biofiltros para su utilización industrial, obliga a estudiar el proceso y plantear hipótesis aplicadas a los fenómenos involucrados, a fin de proponer modelos matemáticos que pronostiquen el comportamiento de estos sistemas. El proceso de biofiltración ha sido esquematizado y modelado matemáticamente desde 1983 (Ottengraf y col., 1983) por métodos analíticos, posteriormente hubo modelos más sofisticados cuyas suposiciones sobre el orden de la reacción obligaban a utilizar métodos numéricos (Baltzis y col., 1993) ; sin embargo, aunque esto ha sido estudiado intensamente en los últimos 13 años y la mayoria de los investigadores coinciden en un mismo esquema del proceso (biopelícula), no han quedado totalmente esclarecidos los fenomenos que intervienen, ni la interacción de los parámetros involucrados.

Los modelos propuestos para la biofiltración se han enfrentado a problemas de validación Los dispositivos experimentales utilizados para la verificación de los modelos presentan cierta dificultad para el acceso al valor de parámetros importantes y otorgan al sistema muchos grados de libertad. La alta heterogeneidad de los soportes clásicamente utilizados (turba, composta) y los complejos comportamientos de las poblaciones microbianas (poblaciones mixtas cuya velocidad de degradación del COV's puede ser función de concentración, humedad, temperatura y cambios ecológicos) son en buena parte responsables del problema.

SECCIÓN I

GENERALIDADES

1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS COV's

Definición

En los Estados Unidos es La EPA (Environmental Protection Agency) el organismo que regula la emisión de COV's., y los define de la siguiente manera:

"Compuestos de carbón, excluyendo monóxido de carbono, bióxido de carbono, ácido carbónico, carbonatos o carbonos metálicos y carbonato de amonio , que participan en las reacciones fotoquímicas atmosféricas y tienen una presión de vapor superior a 0.1 mm Hg en condiciones estándar (20°C y 760 mm Hg)".

En el año de 1986, la EPA desarrolló una base de datos con los nombres de los principales compuestos orgánicos volátiles, incluyendo aquellos de reactividad despreciable (tabla 2-1), el tolueno es encontrado en la tabla 2-2 con el No. 130 y CAS No. 108-88-3 (Mukhopadhyay y Moretti , 1993).

La legislación de los Estados Unidos puede ser importante para la reestructuración inminente de la legislación mexicana sobre la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Impacto ambiental

Los COVs se encuentran involucrados en la formación del *smog* fotoquímico, alterando la vida de plantas y animales y causando daños en la salud humana, también pueden contribuir al desarrollo de cáncer en casos específicos.

El mecanismo que contribuye a la formación de *smog* es el siguiente: La luz solar disocia el NO_2 en NO y O. El oxígeno atómico se combina con el oxígeno molecular en abundancia en la atmósfera para formar ozono, el cual es capaz de oxidar rápidamente NO a NO_2. Sin embargo, las moléculas de NO también pueden reaccionar con los radicales orgánicos que son formados por la reacción de oxígeno atómico y ozono con los compuestos orgánicos. Estos radicales orgánicos son

muy reactivos y su reacción con NO incrementa los contaminantes organonitrogenados que ocasionan problemas en la salud.

$$NO_2(g) \xrightarrow{\text{Luz solar}} NO(g) + O(g)$$

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g)$$

$$O_3(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

$$RO_x + NO \longrightarrow NO_2 + RO_y$$

donde :

M = N_2, O_2, o H_2O

M* = Moléculas de energía en exceso

R = Radicales orgánicos

x = 1, 2, o 3

y = x-1

1.2 DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS UTILIZADAS EN LA ELIMINACIÓN DE COV's

En esta sección se dará una breve descripción de las tecnologías utilizadas clásicamente para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, así como una descripción de tecnologías de desarrollo reciente (Mukhopadhyay y Moretti , 1993).

1.2.1 TECNOLOGÍAS FISICO-QUIMICAS

1.2.1.1 Oxidación térmica

La oxidación térmica (también conocida como incineración térmica) es un proceso en el cual el gas que contiene al COV es capturado por un sistema industrial de ventilación, precalentado, mezclado y quemado a altas temperaturas para dar CO_2 y H_2O.

Frecuentemente los sistemas de oxidación térmica requieren del uso de combustibles suplementarios, sobre todo en corrientes de baja concentración de COV's; por otro lado, altas concentraciones de COV's (por arriba del 25% del limite de explosividad) pueden requerir sistemas de dilución, para evitar explosiones en el sistema.

Existen diferentes sistemas de oxidación térmica, diferenciándose principalmente en la recuperación y reutilización del calor de combustión. Un esquema típico de estos sistemas es la figura 1-1.

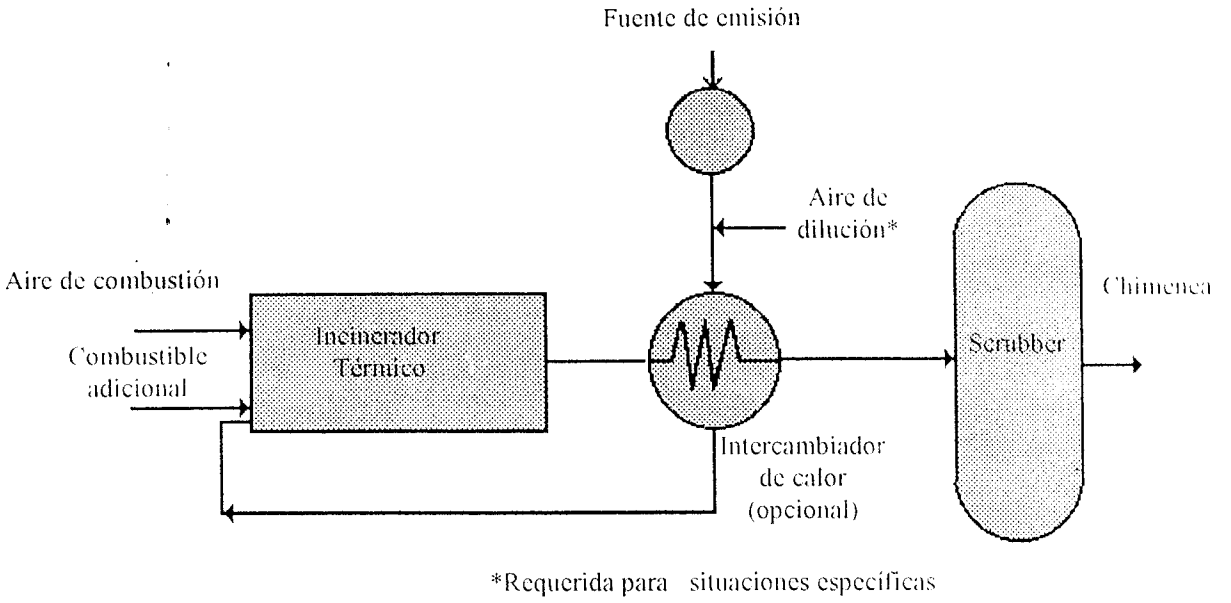


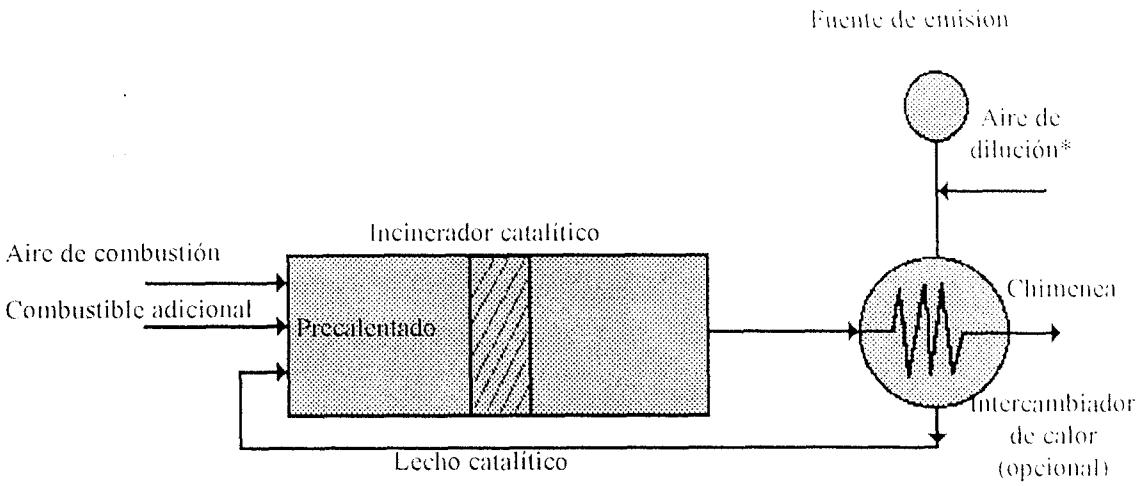
Figura 1-1 Dispositivo de oxidación térmica

1.2.1.2 Oxidación Catalítica

La oxidación catalítica (conocida también como incineración catalítica) es muy similar a la oxidación térmica; sin embargo, un catalizador dentro del sistema disminuye la energía de activación para la combustión, por lo que ésta ocurre a temperaturas menores.

Los costos de combustible en estos sistemas son más bajos que en la combustión térmica, sin embargo, el catalizador (platino, paladio, óxido de cobre) tiene un precio y una vida útil que debe ser considerada (2-5 años). Corrientes que contienen desactivadores catalíticos como lo son el arsénico, fósforo, bismuto, antimonio, mercurio y otros, no pueden ser tratados por estos sistemas.

La Figura 1-2 representa una unidad tipica de incineracion catalitica.



*Requerido para situaciones especificas

Figura 1-2 Dispositivo para oxidación catalítica

1.2.1.3. Quemadores piloto (flares)

Estos dispositivos de combustión contienen una flama abierta y una entrada de aire que auxilia en la destrucción del contaminante. La utilización es principalmente para emergencias de proceso, pero ocasionalmente se utilizan como tecnología de eliminación de COV's en refinerias y petroleras. Estos sistemas requieren que previamente se elimine agua y particulas orgánicas del sistema para que no apaguen la flama piloto. No son recomendables para una eliminación completa de los COVs. La Figura 1-3 representa un "flare".

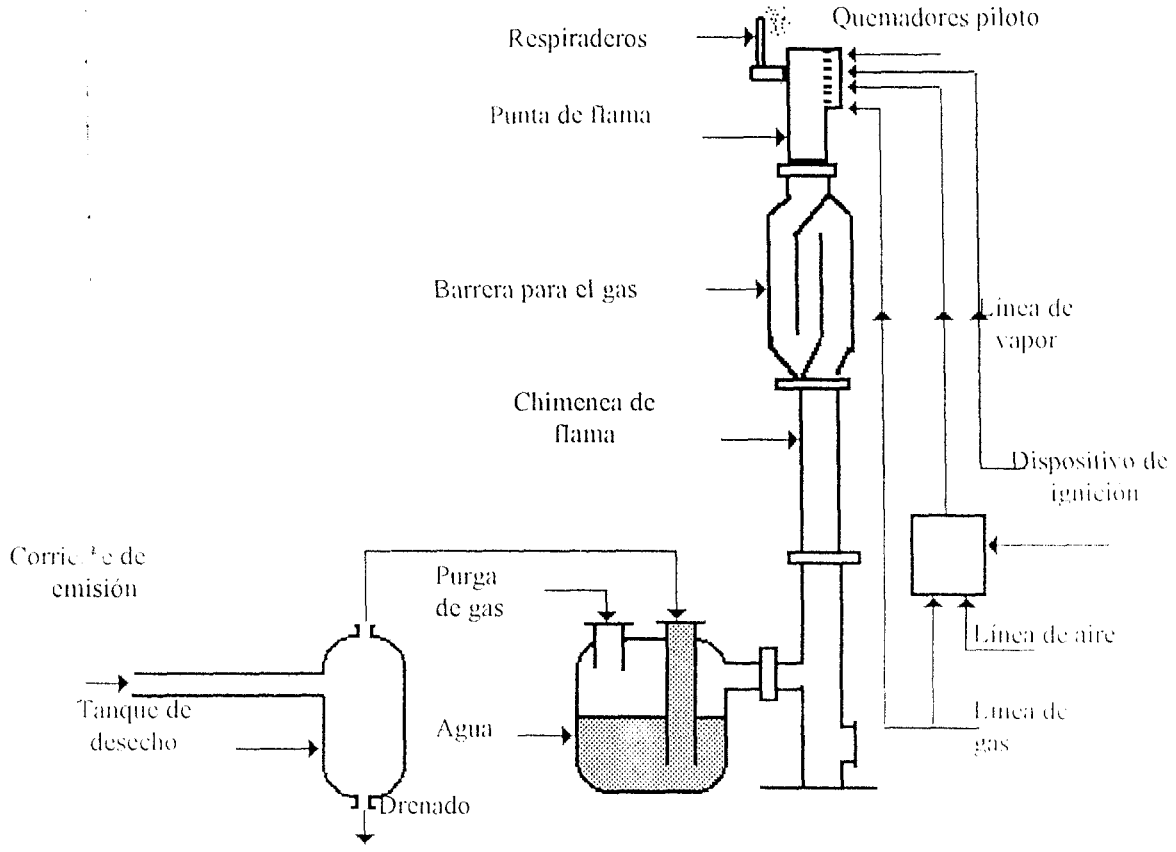


Figura 1-3 Dispositivo de quemador piloto o *flare*

1.2.1.4 Calderas

Aun cuando los boilers y calentadores de proceso no son usados exclusivamente como instrumentos de control de COV's , éstos pueden ser usados para destruirlos. Corrientes muy concentradas de COV's sirven como fuente de combustible primario o secundario para dichos dispositivos. Corrientes diluidas pueden ser tratadas si se combinan con otras más concentradas. Los boilers y calentadores de procesos industriales, operan por la energía calorífica transferida desde gases calientes de combustión hasta tuberías con agua y vapor, por medio de tubos intercambiadores. Los gases calientes de combustión son típicamente emisiones de proceso, pero otras corrientes cargadas con COV's pueden ser alimentadas al boiler. El gas natural es usado típicamente para su combustión en boilers industriales, mientras que gas natural o combustoleo son típicamente usados en procesos de calentamiento.

1.2.1.5 Sistemas de absorción

Los procesos de absorción son procesos de transferencia de masa desde la corriente que contiene la carga de COVs hasta un líquido absorbente, impulsados por un gradiente de concentración. Absorbentes comunes incluyen agua, sosa cáustica, aminas y algunos hidrocarburos. El absorbente dependerá de las características de solubilidad del COV.

Todos los sistemas de absorción buscan mejorar la transferencia de masa por medio de forzar el contacto de la fase líquida con la fase gas, ya sea en paralelo o en contracorriente. Un buen ejemplo de estos sistemas son las torres empacadas, donde gas y liquido se encuentran en contracorriente y el empaque tiene la función de aumentar el área de transferencia y mejorar las velocidades intersticiales.

La Figura 1-4 representa una torre empacada con flujo a contracorriente.

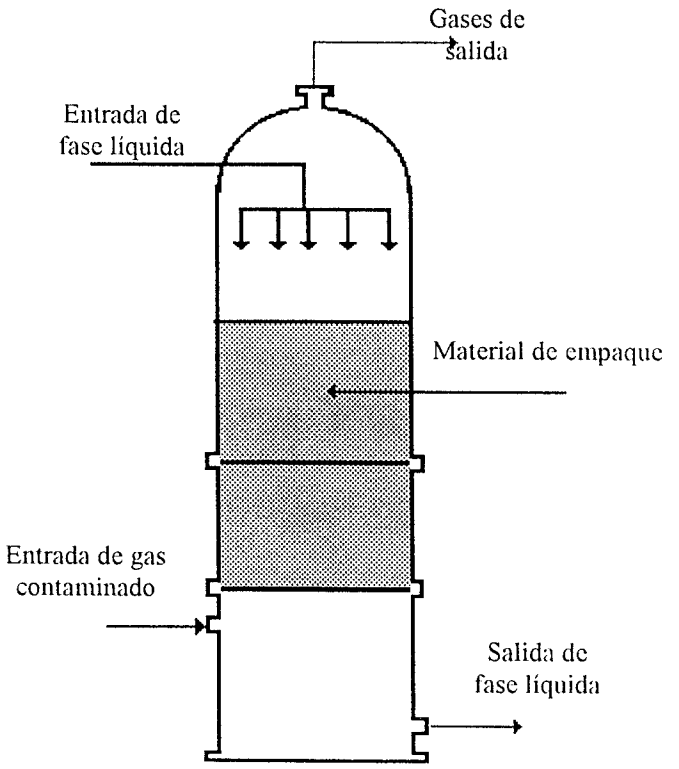


Figura 1-4 Torre de absorción con flujo a contracorriente

1.2.1.6 Sistemas de adsorción

La adsorción se refiere a procesos donde las moléculas de COV's se ponen en contacto con una superficie sólida, quedando unidas a ella por fuerzas intermoleculares. Para aumentar el tiempo de vida del adsorbente, los COV's son removidos para usar éste nuevamente.

El carbón es el adsorbente más usado hoy en día para COVs, existen 3 tipos comunes: granular activado, polvo activado y fibra de carbono. También la sílica gel, zeolita y alúmina son utilizados como adsorbentes.

Uno de los equipos característicos de adsorción son los lechos fijos de carbono regenerativos, donde operaciones en continuo son posibles a través de adsorción en un lecho y desorción por medio de vapor en otro. Un esquema de este equipo se muestra en la Figura 1-5.

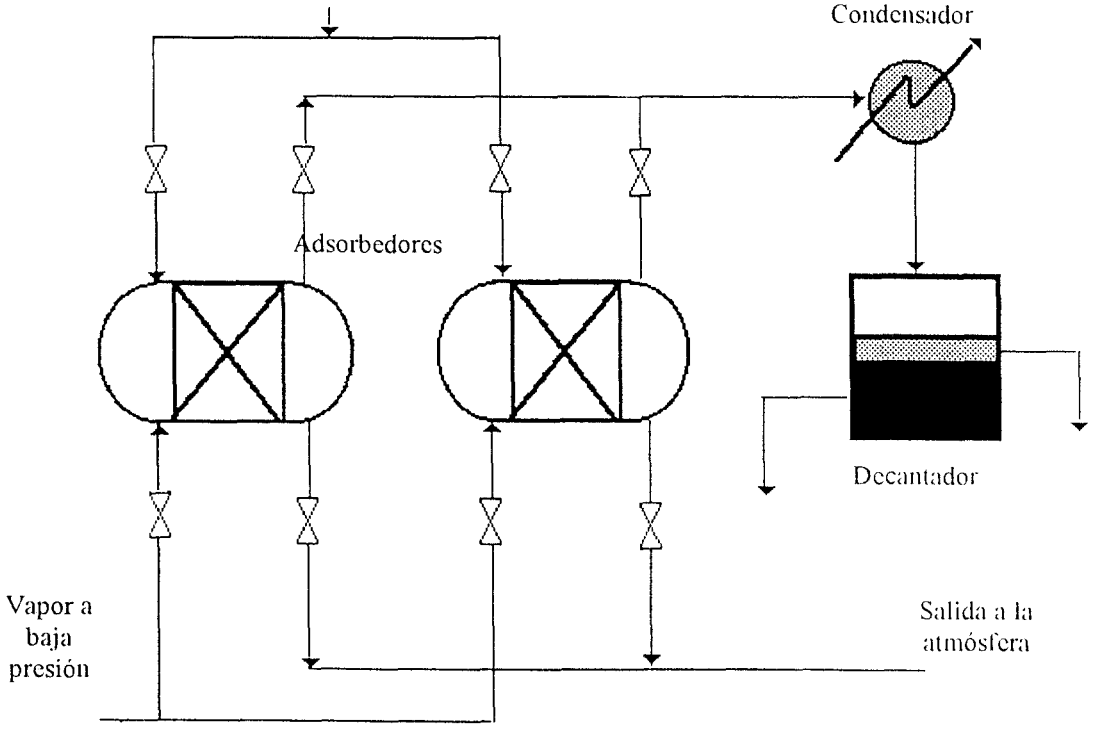


Figura 1-5 Esquema típico de un dispositivo para adsorción en continuo

1.2.1.7 Condensadores

La condensación es un proceso que se puede utilizar para remover COV's desde una corriente gaseosa no condensable. El proceso se puede realizar a partir de la disminucion de la temperatura de la corriente gaseosa a presión constante o del aumento de la presión a temperatura constante (o una combinación de ambos).

Son dos los tipos comunes de condensadores: de superficie o de contacto directo. En la condensación de superficie se utilizan tubos de intercambio donde un fluido de enfriamiento absorberá el calor necesario para condensar los COV's que fluyen externamente. En contacto directo un líquido de enfriamiento en forma de brisa, se pone en contacto con el gas y condensa los COV's. Estos sistemas no son destructivos y permiten recuperar y reutilizar los COV's condensados. La Figura 1-6 muestra un sistema característico de condensación.

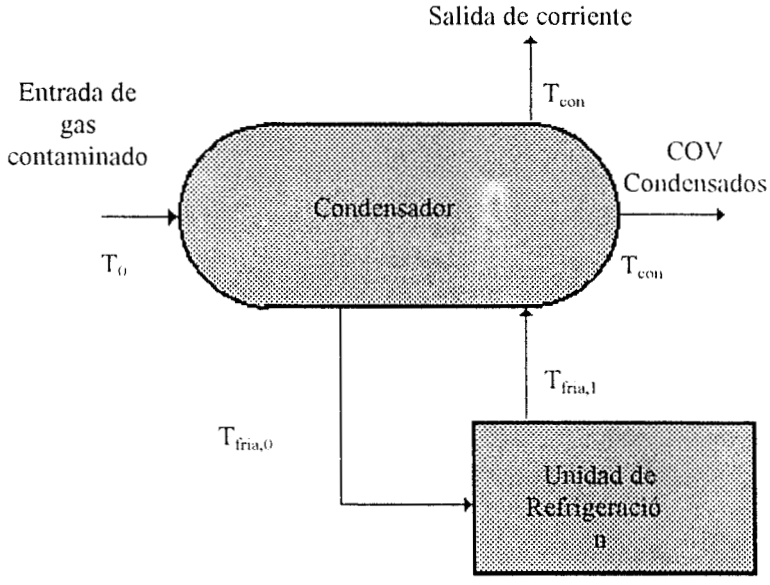


Figura 1-6 Dispositivo de condensación

1.2.1.8 Separadores de membrana

Este tipo de tecnologías se refiere al uso de una membrana selectiva para separar COV's desde gases de desecho. Las membranas ya se han utilizado para procesos de potabilización de agua . Las membranas han demostrado éxito en la recuperación de algunos COV's que tradicionalmente son difíciles de tratar, como lo son los hidrocarburos halogenados.

Las membranas están fabricadas de polímeros sintéticos semipermeables que dejan pasar los COV's y no el aire. Las fuerzas que impulsan el paso de los COV's a través de la membrana son aportadas por una bomba de vacío que genera una caída de presión.

En proceso es común encontrar membranas en serie, así como sistemas de recirculación. La Figura 1-7 corresponde a un sistema representativo de la tecnología de membrana:

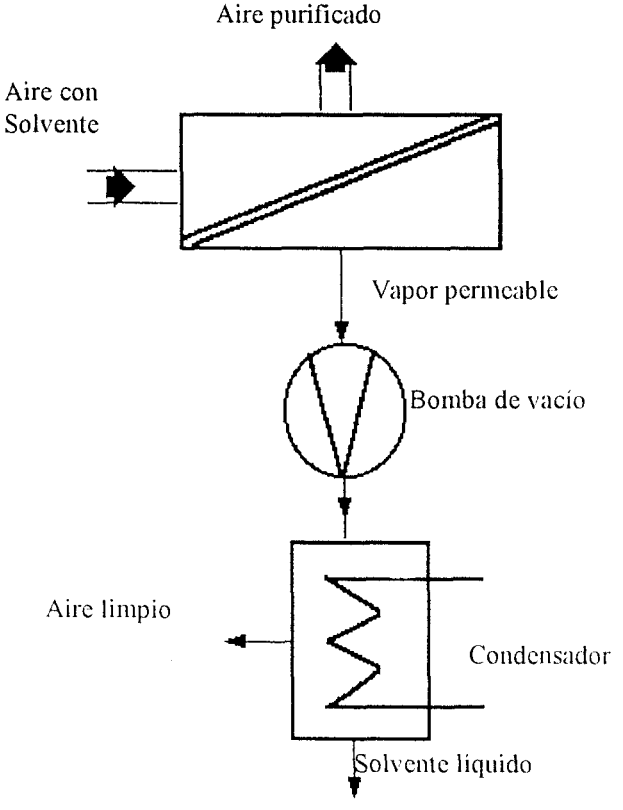


Figura 1-7 Tecnología de menbrana

1.2.1.9 Oxidadores ultravioleta

Hablamos aquí de una tenología nueva en el tratamiento de los COV's, basada en el uso de oxidantes tales como el ozono (O_3), peróxido, OH y radicales O- para convertir los COVs en CO_2 y agua en la presencia de luz ultravioleta. Esta tecnología reproduce la química atmosférica.

Las partículas existentes en la corriente impiden el paso de la luz y tienen que ser filtradas para una reacción eficiente. La frecuencia de la luz se escogerá cuidadosamente para lograr la máxima eliminación del contaminante.

Al final de la sección de generalidades se dará una comparación entre las ventajas de cada tecnología.

1.2.2 TECNOLOGÍAS BIOLÓGICAS PARA EL TRATAMIENTO DE COV's.

Los procesos de tipo biológicos o biotecnológicos para eliminación de contaminantes, son aquellos que utilizan microorganismos para degradar el contaminante a compuestos no peligrosos. En el mejor de los casos los productos de formación son el CO_2 y el agua. Los microorganismos pueden estar fijos en algún soporte o libremente dispersos en la fase líquida. Los contaminantes pueden ser utilizados para la formación de biomasa (anabolismo) y para la obtención de energía para los procesos de mantenimiento microbiano (catabolismo). La figura 1-8 esquematiza el uso del contaminante (S_1) por una población microbiana en estado estacionario, la lisis de los microrganismos produce produce nuevos sustratos (S_2) y fracciones celulares (P) que pueden ser hidrolisadas para su reutilización como fuente de energía y carbono. La biomasa se puede encontrar en 4 estados fisiológicos diferentes (Desuhusses, 1994): activa, inactiva, muerta y en proceso de hidrólisis.

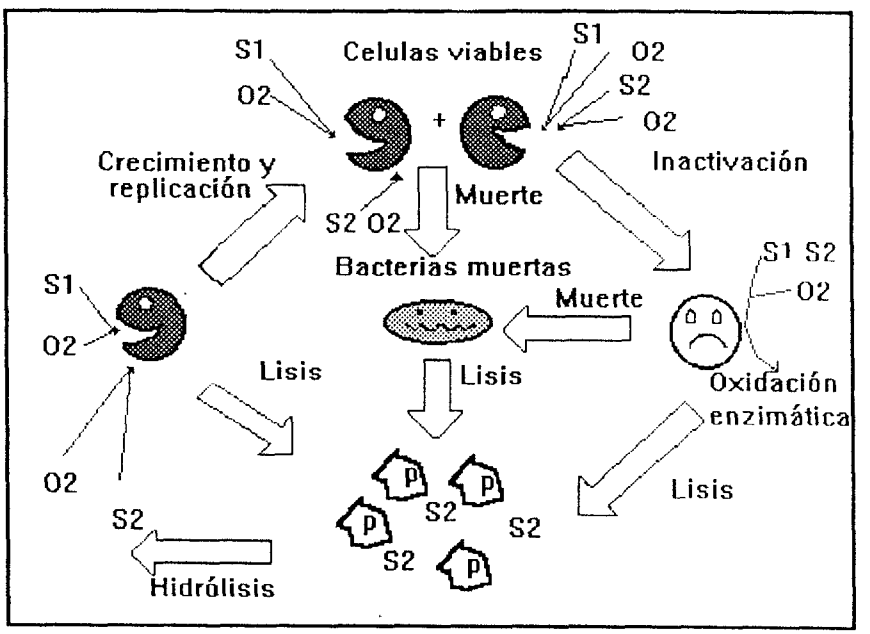


Figura 1-8 Flora microbiana en estado estacionario

Entre los procesos biotecnológicos para la eliminación de COV's, tenemos los biofiltros, los bioreactores de escurrimiento y los biolavadores.

1.2.2.1 Biofiltros

Este tipo de dispositivos son el objeto principal de este estudio. Un biofiltro típico consiste en una columna, empacada con material biológicamente activo, por la cual se hace pasar la corriente de gas que contiene al contaminante. La humedad de dicha corriente se debe encontrar cerca de la saturación , para evitar el secado del lecho. En un proceso de biofiltración el contaminante pasa de la corriente gaseosa a una biopelícula (microorganismos en medio líquido) formada en la superficie del soporte. En esta biopelícula se lleva a cabo tanto la difusión como la reacción (oxidación) del contaminante. La biofiltración no es recomendada cuando los productos no son volátiles (NO_3^-, $SO_4^=$, HCl) ya que pueden acumularse e inhibir el desarrollo de los microorganismos, un ejemplo es de la remoción de compuestos organo-halogenados que pueden terminar por inhibir a los microorganismos por la caída del pH.

La Figura 1-9 representa un biofiltro típico.

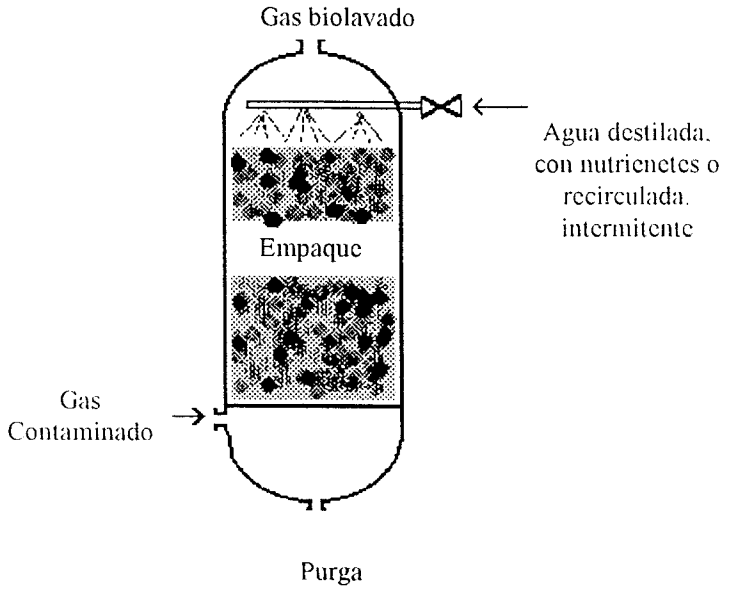


Figura 1-9 Esquema general de un biofiltro

1.2.2.2 Bioreactores de escurrimiento (Tricking filters).

En este tipo de dispositivos el medio líquido se recircula funcionando como absorbente del contaminante. La fase líquida se encuentra entre la fase gaseosa y la biopelícula, dando un proceso de transferencia de masa trifásico. El contaminante pasa de la fase gas a la fase liquída, y de la fase liquída a la biopelícula. La solubilidad del contaminante en agua, será importante en el desempeño del proceso. Una de las ventajas que existen en un reactor de este tipo, es la capacidad para la remover subproductos acumulados, de manera que éstos no impidan el desarrollo de los microorganismos. Este tipo de reactores pueden contar con un controlador de pH para mantenerlo en condiciones idóneas agregando ácido o álcali. La figura **1-10** representa un bioreactor de escurrimiento.

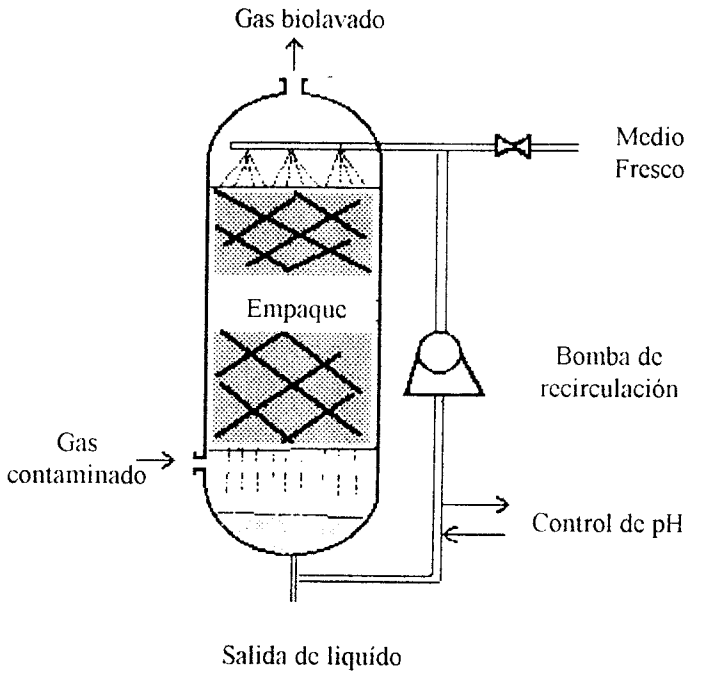


Figura 1-10 Esquema de un bioreactor de escurrimiento

1.2.2.3. Biolavadores (Bioscrubbers).

Este tipo de reactores se componen principalmente de 2 dispositivos. En el primer dispositivo tenemos una torre de absorción que sirve para la transferencia del contaminante de la

fase gas a la fase liquida, ésta última compuesta por medio mineral y células libremente dispersas. En el segundo dispositivo, tenemos el tanque agitado, donde ocurre la mayor parte de la reacción y en el que el contaminante será removido. La reacción en este tipo de reactores es de tipo homogénea, quedando separada del proceso de absorción y difusión. La Figura 1-11 muestra un biolavador.

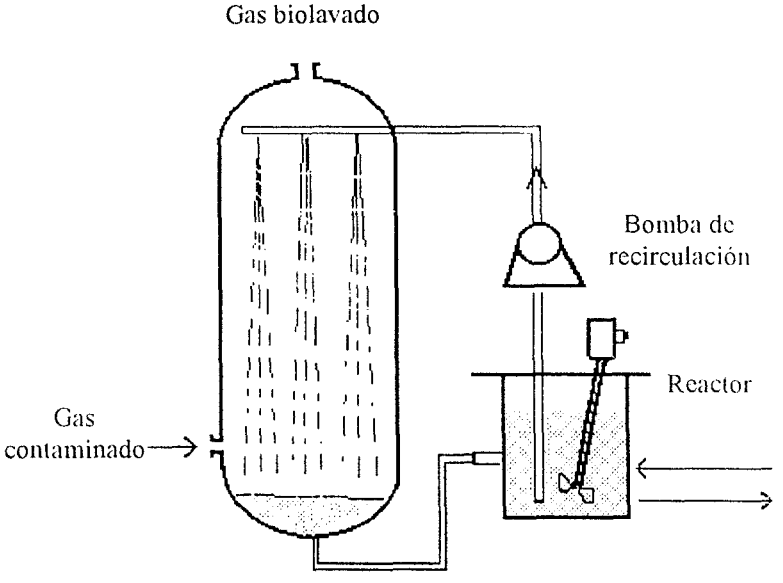


Figura 1-11 Esquema de un biolavador

1.3 COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE COV'S

Las tablas que se presentan enseguida (Tabla 1-1 y 1-2) fueron tomadas de: Mukhopadhyay y Moretti, 1993 y representan los puntos principales de comparación entre los distintos procesos de eliminación de COV's. En la Tabla 1-1 no se presenta el flujo, ya que es criterio de diseño para todas las tecnologías de eliminación de COV's. Uno de los principales puntos a notar en las tablas presentadas, es que la biofiltración requiere un contaminante biodegradable y además la corriente no debe contener compuestos no volátiles a temperatura atmosférica, por otro lado los impactos secundarios de la biofiltración son los más bajos, produciendo en el peor de los casos desechos sólidos que pueden dirigirse al composteo.

Tabla 1-1 CRITERIOS DE DISEÑO PARA LA SELECCIÓN DE TECNOLOGÍA EN LA ELIMINACIÓN DE COV's

Tipo de Tecnología	Criterio de Diseño	Requerimientos	Mantenimiento
Oxidación térmica	Temperatura de combustión Tiempo de residencia Oxígeno en el gas Grado de mezclado Concentración de COV Composición de corriente Combustible requerido	Combustible Electricidad	Bajo
Oxidación catalítica	Temperatura de operación Tiempo de residencia Propiedades del catalizador Concentración de Oxígeno Concentración de COV Combustible requerido Composición de corriente	Combustible Electricidad Catalizador	Bajo
Adsorción	Equilibrio Capacidad de adsorción Composición de corriente Temperatura de entrada	Adsorbente Vapor Agua de enfriamiento Electricidad	Bajo
Absorción	Equilibrio Tipo de empaque Temperatura de entrada	Electricidad Solvente	Bajo
Condensación	Composición de corriente Temperatura de condensación Punto de rocío de mezcla	Electricidad Refrigerante	Bajo
Quemador piloto "flaring"	Composición de corriente Pretratamiento	Combustible Electricidad	Bajo
Biofiltración	Tamaño de biofiltro Material de empaque Pretratamiento a la corriente Composición de corriente Temperatura de corriente Biodegradabilidad de COV.	Electricidad Agua	Bajo a medio
Tecnología de membrana	Temperatura de entrada Composición de corriente	Electricidad Agua de enfriamiento	Medio
Oxidación UV	Carga de COVs. Composición de corriente Temperatura de corriente	Electricidad	Bajo

Tabla 1-2 IMPACTOS AMBIENTALES SECUNDARIOS Y PRETRATAMIENTO DE CORRIENTES CONTAMINADAS SEGÚN LA TECNOLOGÍA ELEGIDA

Tipo de tecnología	Impactos ambientales secundarios	Consideraciones típicas de pretratamiento
Oxidación térmica	Aire	Dilusión y precalentamiento
Oxidación catalítica	Aire y residuos sólidos	Dilusión, remoción de partículas y precalentamiento
Adsorción	Residuos sólidos y líquidos	Enfriamiento, deshumidificación, dilusión y remoción de partículas
Absorción	Residuos sólidos y líquidos	Remoción de partículas
Condensación	Residuos sólidos y líquidos	Deshumidificación
Combustor (flaring)	Aire	-
Biofiltración	Residuos sólidos	Humidificación, enfriamiento y remoción de partículas
Oxidación UV	-	Remoción de partículas
Tecnología de membrana	Residuos sólidos y líquidos	-

1.4 RANGO DE RENTABILIDAD ÓPTIMA PARA LA UTILIZACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE COV's

Para esta sección utilizaremos la información simplificada (gráfica **1-1**), de un complejo análisis de costos desarrollado por una compañía privada de los Estados Unidos. (Dyer and Mulholland, 1994)

Es necesario considerar que este análisis se realizó en el año de 1994 y para los Estados Unidos. El estudio tiene las siguientes consideraciones:

1.- No se consideran compuestos halogenados

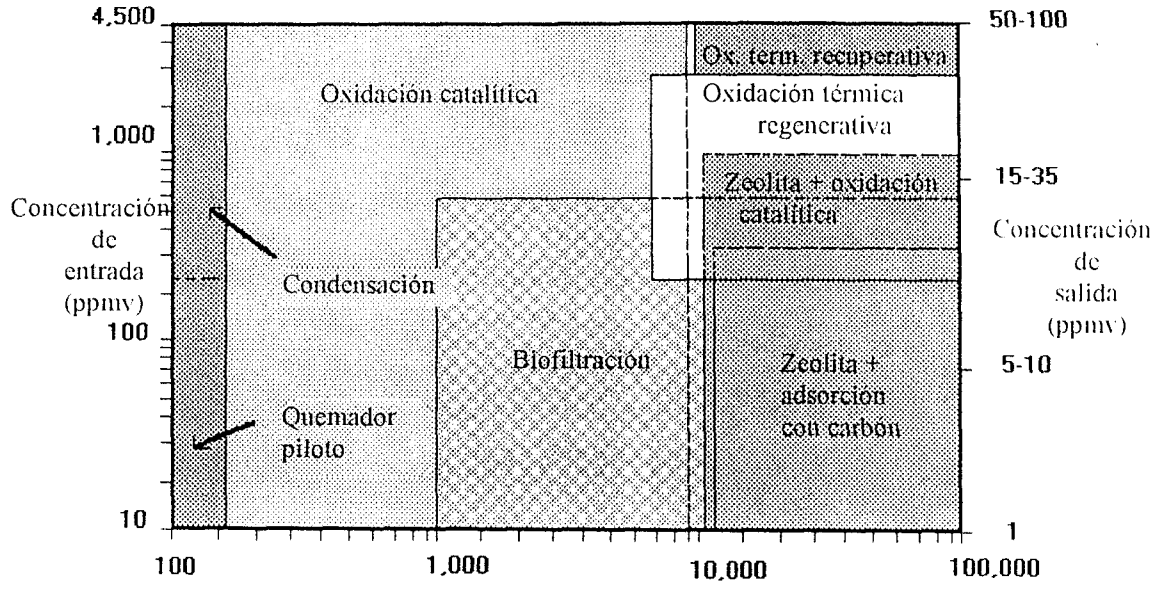
2.- No se consideran venenos catalíticos

3.- No se consideran partículas

4.- Se considera el límite bajo de flamabilidad a 4,500 ppmv

5.- Se asignara un valor de 0.3 dólares a cada libra de COV recuperado

Gráfica 1-1 ÁREA DE RENTABILIDAD OPTIMA



Flujo de gas contaminado en ft^3/min. condiciones estándar

Las áreas ocupadas por las distintas tecnologías representan el rango donde su utilización resulta económicamente óptima. Como podemos observar la biofiltración tiene rentabilidad en concentraciones de 10 a 600 ppmv. En flujos de 10,000 a 100,000 ft^3/min, comparte rentabilidad con la oxidación térmica recuperativa, oxidación catalítica y adsorción con carbón. Sin embargo en flujos de 1000 a 10,000 ft^3/min. la biofiltración y la oxidación catalítica son las opciones más rentables, lo cual no es de extrañarse si se considera a los microorganismos como catalizadores biológicos.

SECCIÓN 2

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

El primero de los dispositivos de biofiltración de que se tiene referencia, fue utilizado alrededor de 1923 (Bach, 1923) para la eliminación de H_2S procedente del tratamiento de aguas residuales. Existen reportes de utilización a gran escala de sistemas de biofiltracion en los años 50's , (Leson y Winer, 1991), instalándose y patentándose un biofiltro en California en 1957 y otro en 1959 en Alemania Occidental. Los primeros biofiltros utilizaban tierra y abono, y presentaban generalmente altas caidas de presión.

Hoy en dia, las investigaciones sobre biofiltración además de buscar optimizar los procesos, tratan de explicar que tipo de fenómenos la rigen, con la finalidad de lograr predicciones aplicables a escalas industriales. También se busca la aplicacion de la biofiltracion en la eliminación de contaminantes de más difícil degradación. Con lo anterior podemos desprender dos lineas principales de investigación:

1. Las investigaciones sobre proceso, las cuales van desde la búsqueda de sistemas mas eficientes en cuanto a soporte, homogeneidad, humidificación ,control, hasta el desarrollo de modelos matemáticos predictivos .

2. las investigaciones sobre los aspectos microbiológicos, que estudian las caracteristicas de las poblaciones que intervienen en el proceso, tales como la cinetica de degradación, las interelaciones entre especies y las condiciones óptimas del sistema. La ingenieria genetica comienza a jugar un papel importante en la degradación de materiales dificilmente biodegradables.

2.1 EXPERIMENTACIÓN

La experimentación en biofiltración cubre dos aspectos principales. El estudio del comportamiento global de eliminación es uno de ellos, el otro es el estudio de los procesos independientes, aquí es de gran importancia la denominada "microcinetica", o bien fenomenos atribuidos a la poblacion microbiana. Anteriormente en biofiltración (y aun ahora) se trabajaba con poblaciones mixtas de microorganismos silvestres, algunas veces sin un conocimiento preciso del comportamiento cinético de éstos; sin embargo, hoy en dia es extraño un estudio de

biofiltración donde no intervengan los métodos microbiológicos clásicos para la determinacion cinética de una población mixta, o bien de cada una de las especies de manera aislada.

Estudios actuales de biofiltración, como los desarrollados por Baltzis (1994), tienen un respaldo microbiológico (Young-Sook y col., 1994). Para un ensayo de biofiltración, aislan, identifican (*Pseudomonas sp.*) y determinan la cinética de cada una de las especies que forman la población mixta utilizada .

Los estudios en cultivo continuo y batch de cepas puras y de poblaciones mixtas en competencia, han sido las técnicas utilizadas para tratar de explicar el comportamiento de los microorganismos en biofiltros (Young-Sook y col., 1994).

La arquitectura y caracteristicas de la biopelícula --en Montana, EEUU existe un instituto dedicado a esta área--, es un área de gran interés para la biofiltración, su estudio permite establecer desde la resistencia de la biopelícula a esfuerzos cortantes, hasta correlaciones para determinar la difusividad efectiva de diferentes compuestos en función de la concentración de biomasa, parámetro cuyo valor es necesario para la solución de todos los modelos sobre biofiltración (y otros sistemas biológicos) publicados hasta el momento (Moreno, 1994)

La ingeniería genética comienza a jugar un papel importante, desde ella podemos mejorar en gran medida la capacidad de eliminación de algunos microorganismos, así como desarrollar cepas capaces de degradar compuestos que antes se consideraban no biodegradables.

En el aspecto microbiológico, la pregunta principal sigue siendo qué tanto podemos extrapolar la cinética de un microorganismo en una biopelícula, a la determinada en cultivo continuo o en lote donde existen diferentes condiciones de *estrés* y las sales estan disponibles en forma simple.

2.1.1 EXPERIMENTACIÓN EN MICROBIOLOGÍA DE DEGRADACIÓN DE TOLUENO

El tolueno es uno de los solventes orgánicos más utilizados en los experimentos de biofiltración, principalmente por su representatividad como compuesto orgánico volatil que además de ayudar en la formación del ozono, causa daños especificos en la salud. El tolueno es un compuesto altamente hidrofóbico y por lo tanto su absorción hasta el equilibrio en el lecho

húmedo de un biofiltro es rápida. En seguida se presentan los resultados de algunas investigaciones realizadas sobre la degradación de tolueno en direccion a su uso en un proceso de biofiltración.

Para uno de los primeros modelamientos matemáticos de biofiltracion (Ottengraf y col., 1983), se realizó una determinación de la cinética de degradacion de tolueno por un consorcio microbiano, la velocidad de crecimiento fue ajustada a una constante y tiene un valor de 0.025 h^{-1}.

Con la finalidad de investigar la competencia de diferentes cepas durante el cultivo continuo, se determino la cinética de crecimiento de 4 diferentes especies de bacterias degradadoras de tolueno (Wouter y col., 1994), reportándose los siguientes parámetros:

Cepa	**Y** :rendimiento (g biomasa seca/g tolueno)	μ_{max} :velocidad máxima, 28 °C (h^{-1})
Pseudomona cepacia G4	0.16	0.19
Pseudomona mendocina KR1	0.35	0.45
*Pseudomona putida*F1	0.44	0.38
Pseudomona putida mt-2	0.33	0.4
Ecuación de Monod: $\mu = \frac{S * \mu_{max.}}{S + K_s}$		

La ecuación de Monod muestra que la velocidad de crecimiento de los microorganismos solo es función de la concentración de sustrato (S) a concentraciones bajas, a altas concentraciones la velocidad de crecimiento es una constante (μ_{max}) . La constante de Monod (K_S) representa la afinidad del microorganismo por el sustrato y tiene un significado físico claro ya que cuando $K_S = S$, se tiene la mitad de la velocidad máxima de crecimiento.

En el año de 1994 se reportó una investigación sobre la interacción en la degradacion de benceno, tolueno y xileno (Young -Sook, y col., 1994), para la cual se determino la cinetica de crecimiento de un consorcio microbiano y de una cepa denominada PP01. Para el caso del

tolueno la cinética se ajustó a un modelo de crecimiento con inhibición tipo Andrews y los valores de los parámetros fueron los siguientes:

Parámetro	unidades	Consorcio	PP01
Velocidad de crecimiento (Andrews)μ^*	h^{-1}	1.5	1.56
K	mg/L	11.03	15.07
Velocidad máxima de crecimiento (observable)	h^{-1}	0.80	0.82
K_I	mg/L	78.94	44.43
Velocidad máxima especifica	h^{-1}	0.86	0.72
rendimiento:Y	g/g	0.71	0.64
Ecuación de Andrews $\mu = \frac{\mu^* S}{S + K + \frac{S^2}{K_I}}$			

La complejidad de la ecuación de Andrews impide a sus parámetros tener un significado físico claro, por ejemplo μ^* es un parámetro únicamente teórico y nunca *observable*, sin embargo la ecuación resulta útil para modelar el crecimiento de microorganismos en un sustrato inhibitorio a ciertas concentraciones.

En los antecedentes revisados, hemos encontrado un intervalo de velocidades máximas de crecimiento *observadas* de 0.025 a 0.82 h^{-1}. La variación es de mas de 30 veces.

2.1.2 EXPERIMENTACIÓN CON BIOFILTRACIÓN DE TOLUENO

Los sistemas experimentales de biofiltración han sido desarrollados tanto para la verificación-validación de modelos predictivos como para escalamiento industrial directo. La información obtenida en estos sistemas es de gran ayuda tanto para el estudio del comportamiento global de remoción como para el estudio de algunos de los procesos individuales.

Entre los procesos individuales que se estudian en biofiltración, se encuentra principalmente los estudios de humedad (Auria y col., 1995), ya que muchos de los problemas a los que se enfrentan los biofiltros es mantener la humedad necesaria para los microorganismos; aunque los materiales de empaque utilizados tienen una gran capacidad de retención de agua y la corriente de entrada esta prácticamente saturada, el secado es inminente ya que la corriente gaseosa de entrada no se encuentra al 100% de humedad, y el agua arrastrada, más la evaporación ocasionada por el calor metabólico producido suelen ser mayor que el agua metabólica formada. La recuperación directa de la humedad (agregando agua liquida) puede ocasionar enlodamientos y altas caidas de presión. Otros procesos que son tambien estudiados en los biofiltros experimentales, son la formación de heterogeneidad, el metabolismo anaerobio, las adiciones de nutrientes y el calor metabólico producido.

Entre los antecedentes de los trabajos experimentales realizados en biofiltración de tolueno, se encuentran los siguientes trabajos:

Referencia	**Año**	**Material de empaque**	**Cepa**	**Tiempo de residencia (seg)**	**Velocidad superficial Ug (m/seg)**	**CEmax (g/m^3*h)**
Ottengraf y col., 1983	1983	Composta madura	Consorcio mixto silvestre	25-350	0.01-0.14	20 **Co=3**
Ergas y col., 1993	1993	Composta madura y perlita 1:1	Consorcio mixto silvestre	60-30	0.016-0.032	19 **Co=0.16**
Baltzis y col., 1994	1994	Composta madura y perlita 2:3	*Pseudomonas: putida cepacia mendocina*	162-462	.0015-0.004	--
Benitez y col., 1995	1995	Composta madura	Consorcio mixto silvestre	60	-	25 Co=2.8

Co= Concentración de entrada al reactor (g/m^3)

Donde: **CEmax**= (Cent- Csal)/ tiempo de residencia

Los diferentes ordenes de magnitud en la velocidad superficial, muestran un esfuerzo dirigido a verificar la existencia de problemas de transferencia externa de masa (Figura 2-1); sin embargo, algunos análisis matemáticos como los realizados por Ottengraf (1986), señalan que la cantidad de unidades de moléculas reaccionantes es muy pequeña con respecto a la de unidades de moléculas transportadas (un orden de 100), de manera que los problemas de transferencia externa de masa entre la fase gas y la biopelícula se consideran despreciables.

Para cada experimento de la tabla anterior, se realizaron predicciones con modelos matemáticos diferentes, pero utilizando siempre el esquema de difusión-reacción en la biopelícula (**figura 2-1**). Los autores encuentran buenas predicciones en los experimentos; sin embargo, los modelos tienen grados de libertad ocasionados por los parametros no conocidos y siempre existe al menos un parámetro de ajuste, el área de transferencia.

2.2 MODELADO DE BIOFILTRACIÓN

Dejando a un lado el conocimiento de la microcinética en un proceso de biofiltracion, aún existen problemas para una buena esquematización de éste, la mayoría de los problemas tiene su origen en la alta heterogeneidad del material de soporte que generalmente es de origen orgánico (turba, composta madura) o bien en el complejo comportamiento de la poblacion microbiana en el biofiltro.

Si se dividiera el modelamiento del proceso de biofiltración, consideraríamos por un lado el esquema de la biopelícula, y por otro el modelo de unidad de empaque que engloba la *microcinética* en una caja negra (Devinny y col., 1993) . En ambos casos, los modelos obtenidos requerirán parámetros de muy difícil acceso en los materiales clásicos de biofiltración, el área de biopelícula de transferencia, el espesor de ésta y la porosidad del soporte son los más difíciles de evaluar como consecuencia de la alta heterogeneidad del material.

Desde 1983 (Ottengraf y Van Den Oever, 1983) la mayoría de los modelos de biofiltración se basan en el esquema de una biopelícula formada por microorganismos en medio acuoso que se encuentra soportada por algún material y en el lado opuesto esta en contacto con la fase gas (Figura 2-1). Los contaminantes pasarán de la fase gas a la biopelícula y se moverán a través de ésta por medio de difusión. La fuerza termodinámica de transferencia en la biopelícula es el gradiente de concentración ocasionado por la reacción de consumo del microorganismo, éste convierte al contaminante en agua y CO_2.

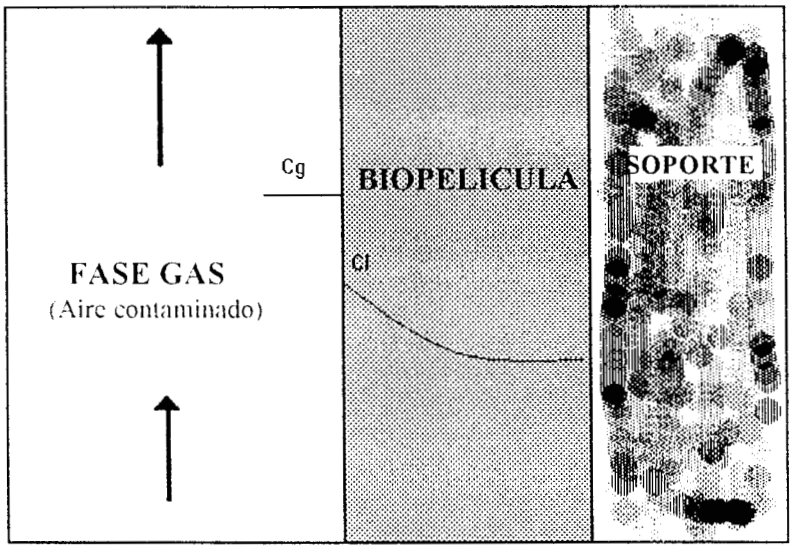


Figura 2-1 Esquema de biopelícula en un biofiltro

Una de las diferencias principales en los modelos publicados con esquema de biopelícula, son las consideraciones hechas con respecto al orden de reacción, utilizando reacciones de orden cero, uno y hasta reacciones de "pseudoorden" (Monod y Andrews). En seguida se presentan algunos modelos, sus autores y la solución final. El desarrollo matemático completo se encuentra en el anexo de modelamiento de este estudio. Las ecuaciones tienen la numeración que les corresponde en el desarrollo matemático completo.

2.2.1 MODELO DE ORDEN CERO DE REACCIÓN CON BIOPELÍCULA DE ESPESOR CONSTANTE (1983)

Ottengraf en 1983 utilizó el modelo de biopelícula con las siguientes consideraciones:

1.- El contaminante se mueve en la biopelícula únicamente por difusión .

2.- Se considera una geometría plana (soporte de mayor tamaño que biopelícula).

3.- El espesor de la biopelícula es constante a lo largo del biofiltro.

4.- El valor de la constante de afinidad (K_S en una cinética de Monod) por el contaminante es muy pequeña, por lo tanto supone cinética de orden 0.

5.- El flujo del gas a través de la columna es de tipo pistón.

6.- No existen problemas de transferencia externa de masa, en la interfase gas-biopelícula, la concentración esta determinada por el equilibrio.

7.- No existe limitación por oxígeno.

tenemos la siguiente ecuación diferencial para la biopelícula:

$$D_{ef}\left(\frac{d^2Cl}{dx^2}\right) = k \qquad \ldots 1$$

donde k se refiere a la reacción.

Dos regimenes de reacción estan presentes, para la limitación por reacción tenemos las condiciones de frontera siguientes:

en $x = 0$ $\qquad Cl = Cg / \mathrm{m}$

en $x = \delta$ $\qquad \dfrac{dCl}{dx} = 0$ $\qquad \ldots 2$

donde x se refiere a la coordenada de difusión, m se refiere al coeficiente de partición liquido-biopelícula, Cg a la concentración del sustrato en la fase gas.

La solución analítica adimensional queda de la siguiente forma:

$$\frac{Cl}{\left(Cg_{m}\right)} = 1 + \frac{\phi^2}{2}\left(\left(\frac{x}{\delta}\right)^2 - 2\left(\frac{x}{\delta}\right)\right)$$

...3

donde:

$$\varphi = \delta\sqrt{\frac{k}{D_{ef}\left(Cg_{m}\right)}} = \delta\sqrt{\frac{k}{D_{ef}\left(Cg^{0}_{m}\right)}}\sqrt{\frac{Cg^{0}}{Cg}} = \phi^{0}\sqrt{\frac{Cg^{0}}{Cg}}$$

...4

donde el símbolo ϕ, corresponde al módulo de Thiele.

Una ecuación análoga puede ser desarrollada para un régimen controlado por difusión, incluyendo una nueva variable que determina la parte de la biopelícula que se encuentra penetrada. Un valor del módulo de Thiele igual a $2^{1/2}$ es la frontera entre ambos casos.

El flux interfacial de balance a lo largo del biofiltro queda:

$$N = -D_{ef}\left.\frac{dCl}{dx}\right|_{x=0} = k \cdot \delta$$

...5

La ecuación de balance a lo largo del biofiltro queda:

$$-U\frac{dCg}{dZ} = A_S \cdot N = A_S \cdot k \cdot \delta$$

...6

donde U es la velosidad del gas en base al flujo entre area transversal de la columna, As es el área efectiva de transferencia de masa, y Z la coordenada axial.

Tenemos las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{en } Z = 0 \qquad Cg \quad Cg^{0} \qquad \ldots 7$$

Finalmente:

$$\frac{Cg}{Cg^{0}} = 1 - \left(\frac{A_S \, k \, \delta}{Cg^{0} \, U} \right) Z = 1 - KZ \qquad \ldots 8$$

Donde podemos suponer que $\frac{A_S \cdot k \cdot \delta}{Cg^{0} \cdot U}$ es constante e igual a K.

El modelo de Ottengraf predice un perfil lineal a lo largo del biofiltro. Aunque la solución es analítica, la suposición de una reacción de orden cero parece ser sumamente limitada, sin embargo, este primer modelo de biofiltración puede ser reutilizado bajo nuevas consideraciones.

El módulo de Thiele es el número que agrupa las variables que intervienen en el modelo, y su valor se ajusta a los resultados experimentales, de manera que los grados de libertad del sistema son el numero de parámetros de valor desconocido (menos uno) involucrados en este modulo. Los grados de libertad suelen justificar el valor otorgado al módulo de Thiele, sin embargo obscurecen el conocimiento real de los fenómenos.

2.2.2 MODELO DE BIOPELÍCULA ACTIVA Y ORDEN CERO DE REACCIÓN (1990)

En este modelo (Van Lith y col., 1990) se hacen las mismas suposiciones que en el propuesto por Ottengraf, la única diferencia o bien la trascendencia, es considerar el espesor de la biopelícula como una función de la concentración en la fase gas, por lo tanto es variable a lo largo del biofiltro.

El espesor activo de la biopelícula estará determinado por la siguiente condición:

en $x = \delta$ $\quad (dC_l/dx) = 0$ ...9

Finalmente obtenemos el siguiente perfil a lo largo del biofiltro (ver anexo de modelamiento para el desarrollo completo)

$$\frac{C_g}{C_g^0} = 1 - 2\sqrt{\frac{k \cdot D \cdot A_S}{2mC_g^0 \cdot U}}Z + \frac{k \cdot D \cdot (A_S)^2}{2mC_g^0 \cdot U^2}Z^2 = 1 - 2KZ + K^2Z^2$$

...10

donde K es la siguiente constante:

$$K = \sqrt{\frac{k \cdot D \cdot A_S}{2mC_g^0 \cdot U}}$$

...11

El modelo predice un perfil parabólico de concentración a lo largo del biofiltro y utiliza la difusividad en agua pura, por lo tanto tendremos un perfil de máxima eficiencia. La variable K involucra los parámetros de reacción y área de transferencia, por lo tanto si ambas son desconocidas, un ajuste de K nos da una línea de soluciones para el sistema.

2.2.3 MODELO DE BIOPELÍCULA CONSTANTE CON ORDEN UNO DE REACCIÓN (1993)

Ergas (Ergas y col., 1993) solucionó el modelo de difusión, sin utilizar el concepto de película activa, pero incorporando una cinética de orden 1 para la reacción, que es congruente con una cinética tipo Monod a bajas concentraciones de sustrato o bien una constante de afinidad muy alta. Las demás consideraciones son las tomadas en cuenta por Ottengraf.

La ecuación diferencial es la siguiente:

$$D_{ef}\frac{d^2C_l}{dx^2} = k_1 \cdot C_l$$

...12

quedando como solución final (ver anexo de modelamiento):

$$\frac{Cg}{Cg^0} = exp\left(\frac{A_S \cdot k_1 \cdot \delta \tanh\phi_1}{U \cdot m \cdot \phi_1} Z\right) = e^{(KZ)}$$

...13

en donde se supone como una constante a $K = \frac{A_S \cdot k_1 \cdot \delta}{m \cdot U} \frac{\tanh\phi_1}{\phi_1}$

Con este modelo las predicciones del perfil axial en el biofiltro resultan de tipo exponencial, en caso de una cinética tipo Monod. los modelos de Ergas y de Ottengraf representan los casos opuestos de orden de reacción, capaces de ser utilizados uno en bajas y otro en altas concentraciones de sustrato. La variable K involucra el área de transferencia, la reacción y el espesor de biopelícula, cuando estos parámetros son desconocidos y un ajuste nos permite conocer K, aún tenemos un plano de soluciones para el modelo.

2.2.4 MODELO DE BIOFILTRO DE UNIDAD DE EMPAQUE REPRESENTATIVO (1991)

Con este modelo (Devinny y col., 1991), se observa un giro en cuanto a las consideraciones para modelar el proceso. El balance de masa se realiza en un elemento de empaque representativo y no en un elemento diferencial de biopelicula.

Se desarrollo un modelo que permite describir el comportamiento dinámico.

El balance a régimen transiente para la fase gas en el medio poroso es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - v \frac{\partial C}{\partial Z} - \left(\frac{1-\Theta}{\Theta}\right)\left(k\left(K_H C - C_{SI}\right)\right)$$

...14

donde $\mathbf{D_{ax}}$ es el coeficiente de dispersión axial en el empaque del biofiltro.

A régimen estacionario y adimensionalizando tenemos (ver anexo de modelamiento):

$$\left(\frac{D_{ax}}{\nu H}\right)\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} - \left(\frac{bH}{\nu}\right)C = 0$$

...15

donde:

$C = C / C^{0}$ y $z = Z / H$

que tiene la solución:

$C \quad C^{0} e^{w(Z/H)}$

...16

donde:

$$= H\left[\frac{\nu - \left(\nu^2 + 4D_{ax} \cdot b \cdot K_m\right)^{1/2}}{2D_{ax}}\right]$$

Para una velocidad intersticial muy alta, W aproximadamente 0 , de manera que $C \quad C^{0}$ para toda *Z*. En este caso extremo, la velocidad es tan alta que no se presenta la disolución o la biodegradación del sustrato, y el biofiltro tendrá una operación ineficiente. En el caso opuesto tendremos la conversión máxima. Para la aplicación de este modelo es necesario conocer la porosidad del soporte, dato de difícil acceso en los soportes tradicionalmente utilizados. Se puede comparar con el área de transferencia en los modelo de biopelícula.

2.2.5 MODELO DE BIOPELÍCULA ACTIVA, REACCIÓN COMPLEJA Y LIMITACIÓN POR OXÍGENO (1993)

La propuesta principal del modelo de Baltzis (Baltzis y col., 1993), es que incorpora una ecuación para el consumo y difusión de oxígeno en la biopelícula, de manera que este juega un papel importante en la limitación de la reacción. Utiliza una película de espesor variable al igual que

Van Lith, además utiliza cinética de reacción de Andrews y Monod. Amplia su modelo para remoción de mezclas multicomponentes. La solución es numérica.

Para la inhibición por oxígeno, Baltzis agrega un termino tipo Monod, quedando la reacción (crecimiento) de la siguiente manera:

$$\mu(S_0, S_1, \ldots, S_{NS}) = \frac{\mu_{max} S_0}{K_0 + S_0} * \prod_{i=1}^{NS} \left\{ \frac{S_i}{K_i + S_i + \frac{S_i^2}{K_{Ii}}} \right\}$$

..17

La propuesta se muestra en la sección de modelamiento en los anexos de este trabajo. Cabe mencionar que el modelo propuesto por Baltzis integra información obtenida de manera externa al proceso, como la correlación para la difusividad efectiva en función de la concentración de biomasa. El área de transferencia (As) es el parámetro de ajuste en este modelo.

Baltzis propuso también un modelo transiente, el desarrollo matemático puede ser observado en los anexos de modelamiento.

Todos los modelos de biofiltración con esquema de biopelícula revisados, tienen como consideración implícita que el crecimiento de un microorganismo en el biofiltro es función de la concentración disponible de sustrato (excepto en orden cero), por lo tanto interpolan los valores obtenidos en experimentos en lote o quimiostato de crecimiento. Las diferentes condiciones existentes en una biopelícula, sobre todo en cuanto a la disponibilidad de las sales en estado estacionario (la concentración de sales puede ser cercana a cero), pone en duda la extrapolación directa realizada para la cinética microbiana.

2.3 ANTECEDENTES DIRECTOS

La línea de trabajo en biofiltración en la UAM tiene ya experiencia en la remoción de solventes como tolueno y etanol (Morales y col., 1994). En la UAM se ha trabajado con un biofiltro cuya capacidad es de 15 litros de empaque, contando con un sistema computarizado para la adquisición de datos como son temperaturas, caída de presión, flujo y pH a cinco niveles axiales.

En los experimentos realizados para la eliminación de tolueno (Morales y col., 1994), se inoculó el biofiltro con bacterias liofilizadas que procedían de lodos activados industriales, se aplicó

una concentración de entrada de 0.7 g/m^3 y se procedió a medir la evolución de la capacidad de eliminación hasta un estado estacionario.

El modelo propuesto para explicar el comportamiento del sistema, utilizó el esquema propuesto por Ottengraf (Ottengraf y Van Den Oever, 1983) para la biopelícula, suponiendo un comportamiento cinético tipo Monod para la reacción. Se resolvió por métodos numéricos. Los parámetros que intervinieron en el proceso con las consideraciones hechas, fueron englobados en un solo número adimensional denominado modulo de Thiele, con plena conciencia del enmascaramiento de los fenómenos reales que intervienen en el proceso.

El modulo de Thiele para las consideraciones hechas fue el siguiente:

$$= \delta \sqrt{\frac{X \cdot \mu_{max.}}{Y \cdot K_s \cdot D_{ef}}}$$

...18

donde:

δ= espesor de biopelícula

X= Concentración de biomasa en la biopelícula

$\mu_{max.}$ = Parámetro de Monod (velocidad máxima)

Y= Rendimiento (g biomasa seca/g. de tolueno)

$D_{effec.}$= Contante de difusividad efectiva del tolueno en la biopelícula

Los resultados experimentales se ajustan al modelo, con un modulo de Thiele que se encuentra entre 50 y 200. El valor de algunos de los parámetros se fija de acuerdo a la bibliografía: K_S (0.05 g/m^3), $D_{efec.}$ (difusividad del tolueno en agua 1.1×10^{-4}) rendimiento (Y=1g$_{biomasa}$/gtol.), dos valores para el espesor de la bipelícula supuesta (40 y 100 micras), finalmente aún se tiene el siguiente universo de valores para los otros parámetros:

$\mu_{max.}$	0.6- 9.9	1/dia
X	45,800-69,500	g $_{biomasa}$/m^3 $_{biopelicula}$
As	18-175	m^2/m^3

Como podemos observar, los parámetros que intervienen pueden ser supuestos hasta con una variación de un orden de magnitud. La falta de información sobre el valor real de los parámetros involucrados, otorga al modelo grados de libertad (en este caso un volumen de soluciones).

El modelado del proceso de biofiltración siempre será capaz de tener buenos resultados en cuanto a sus predicciones, como clara consecuencia de los grados de libertad existentes, lo cual no significa de manera alguna que las suposiciones realizadas corresponden a los fenómenos que realmente ocurren. Durante los estudios realizados en la UAM, los resultados fueron modelados, fijando 4 parámetros, y aun así la solución al sistema es un universo tridimensional formado por 3 parámetros más ($\mu_{max.}$, A_S y X). Otros experimentos como los de Baltzis (Baltzis y col., 1993) han logrado disminuir los grados de libertad basándose en estudios microbiológicos; sin embargo, suponiendo que la extrapolación de la cinética microbiana es correcta, aún tiene que ajustar el parámetro referente al área de transferencia. Para explicar la remoción de dos compuestos diferentes en un mismo biofiltro, Baltzis tiene que ajustar 2 diferentes áreas de transferencia, cuando este parámetro no debe ser función del compuesto a eliminar. Las áreas varían de manera nada justificada en un orden cercano a 2 .

Los trabajos revisados han mostrado también que la consideración de un crecimiento microbiano en estado estacionario, limitado por la disponibilidad de sales en biopelícula, no ha cobrado la importancia debida en el momento de hacer la extrapolación de las cinéticas microbianas.

Los problemas encontrados muestran que el proceso de biofiltración aún no se encuentra cabalmente descrito por los modelos publicados, lo que es el principal impedimento para que los modelos sean más predictivos que explicativos. El desarrollo de modelos de biofiltración debe basarse en experimentos que minimicen los grados de libertad a través de obtención independiente de los parámetros. Las investigaciones sobre biofiltración deben experimentar con sistemas donde los parámetros de ajuste no varíen en gran medida con respecto a algún valor determinado de manera externa al proceso (sistema modelo). Un sistema "modelo" de biofiltración, debe contar por lo menos con 3 elememtos:

1) Un conocimiento completo de la cinética de los microorganismos del sistema, determinada bajo condiciones controladas, asegurando que la población se mantiene sin cambios importantes a lo largo del proceso.

2) Una extrapolación cuidadosa de la cinética de degradación, considerando las condiciones existentes en una biopelícula y en un estado estacionario.

3) El uso de un soporte que permita hacer aproximaciones a un valor de área de transferencia y porosidad, además de permitir una recuperación fácil de la humedad y la determinacion de material biológico acumulado.

SECCIÓN 3

OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Profundizar en los diferentes fenómenos que rigen el proceso de biofiltración y la manera como éstos se interrelacionan.

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1.- Determinar bajo condiciones controladas, los parámetros cinéticos relacionados a la población microbiana utilizada durante el proceso de biofiltración.

2.- Determinar bajo condiciones controladas la capacidad de eliminación de un biofiltro, conociendo las características físico-estructurales del soporte utilizado.

3.- Desarrollar un modelo matemático que integre la información obtenida con los sistemas controlados, para describir el proceso de biofiltración y lograr hacer predicciones del comportamiento de eliminación en el biofiltro.

SECCIÓN 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 SOPORTE

El material seleccionado como soporte para el proceso, esta formado por partículas de vermiculita. La vermiculita es de origen completamente mineral y tiene la siguiente fórmula ideal (Barrer, 1978) :

$$(Ca,Mg)_{0.16}\,(Mg,Fe,Al)_{3}\,((Al,Si)_4O_{10})(OH)_2,3.5\,H_2O$$

Las partículas de vermiculita presentan cierta regularidad geométrica estructural y una composición homogénea.

4.1.1 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD APARENTE (VERMICULITA SECA) Y POROSIDAD

Para determinar la densidad aparente (ρ_a) se utilizó una probeta de vidrio de 1L llenandola hasta el aforo con partículas de vermiculita seca, posteriormente se peso la muestra en una balanza analítica.

Para la determinación de la porosidad (ε) se lleno una probeta de 1L con vermiculita húmeda hasta la máxima capacidad de retención, posteriormente se aforó con agua. Al espacio vacío se le considero como el volumen de agua agregada.

La definición de los parámetros anteriores es la siguiente:

ρ_a = Masa de vermiculita seca / Volumen total

ε = Volumen de espacio vacío / Volumen total

4.1.2 MÁXIMA RETENCIÓN DE AGUA Y ACTIVIDAD DE AGUA

La capacidad de retención de humedad se midió utilizando 90 g. de vermiculita seca. se colocó en una canastilla mojándola hasta el escurrimiento, posteriormente la canastilla se colocó dentro de un ambiente saturado de humedad, pesándose en intervalos de tiempo. La humedad máxima retenida se consideró en el momento que el peso de la muestra no varió.

La humedad retenida se definió de la siguiente manera:

W= Masa del agua /Masa total

La actividad de agua (Aw) se determinó a varias muestras de vermiculita con humedades relativas de 20 a 80%. El dispositivo utilizado (Aqua Lab CX-2) determina la presión de vapor de la muestra y la divide entre la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura.

4.1.3 DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA

A una cantidad conocida en peso y volumen de vermiculita (1L., 90g), se le fraccionó dividiéndola en 4 intervalos de tamizado, los cuales se determinaron por los siguientes tamaños de malla: 0.52 mm, 0.90 mm, 4.4 mm y 5.4 mm. Longitud característica (Ln) se denomino a la media entre las mallas por las cuales quedo atrapada la muestra. Toda la vermiculita logro pasar a través de la malla más amplia. Cada fracción obtenida fue pesada (Pn).

4.1.4 CALCULO DE ÁREA SUPERFICIAL MÁXIMA

Gracias a observaciones directas y de microscopía a una muestra de soporte, es posible considerar a la vermiculita como un cubo con 4 de sus lados corrugados y capaces de soportar biopelícula, los otros dos lados presentan una superficie no porosa y completamente lisa (fotografía c, sección 6.5), la cual parece incapaz de retener agua (ver figura 4-1) Considerando la medida de cada lado como la longitud característica (Ln) del rango correspondiente de tamizado, planteamos el siguiente calculo de área máxima de transferencia :

	Unidades
$V = (1-\varepsilon) \bullet 1m^3$	m^3
$V_n = V \bullet P_n$	m^3
$V_{pn} = (Ln)^3$	m^3
$A_{pn} = 4 \bullet (Ln)^2$	m^2
$N_{pn} = V_n / V_{pn}$	-
$A_n = N_{pn} \bullet A_{pn}$	m^2

$$As = \sum_{n=1}^{4} An$$

donde:

n = Fracción de distribución de tamaño y es igual a 1,2,3 y 4.

P_n = Proporción en peso de la fracción n

ε = Porosidad

V = Volumen sólido de reactor

V_n = Volumen sólido de la fracción n

V_{pn} = Volumen de la partícula n

A_{pn} = Área útil de la partícula n

N_{pn} = Número de partículas n

A_n = Área aportada por el total de las partículas n

As = Área máxima de transferencia. (m^2/m^3)

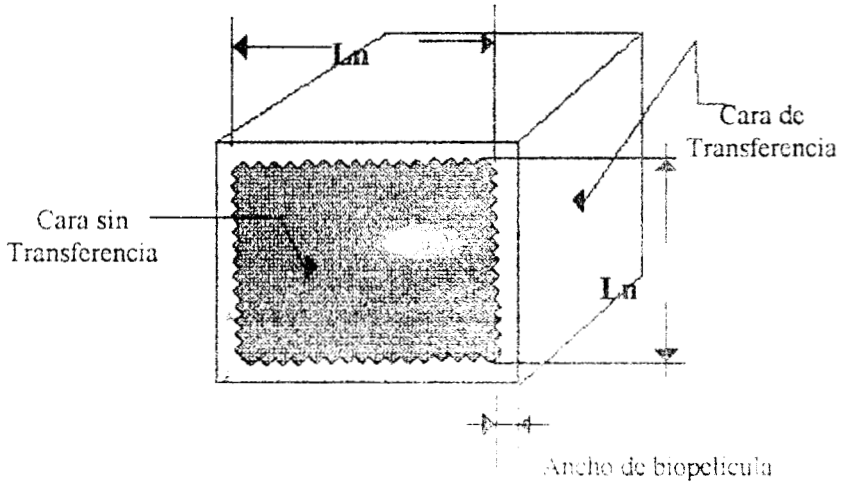


Figura 4-1 Partícula de vermiculita *modelo*

4.1.5 DETERMINACIÓN DE AGUA TOTAL, AGUA SUPERFICIAL Y MATERIA ORGÁNICA TOTAL POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DIFERENCIAL

Para la prueba de agua total y superficial se tomó una muestra de soporte del biofiltro y se llevó directamente al aparato de termogravimetría (Netzsch STA 409EP). El calentamiento se llevó a cabo a una velocidad de 5^0C/min, hasta llegar a 500^0C.

Para la prueba de materia orgánica total se tomaron 5 g de muestra, se homogeneizo con agua destilada (en Ultra-turrax) y se eliminó el agua a 80^0C durante 24 hrs. Se aplicó el mismo análisis de termogravimetría que en determinación de agua, llegando esta vez hasta 800 °C.

Se corrió también una muestra de vermiculita no procesada o "limpia", a manera de control.

4.2 ESTUDIOS MICROBIOLÓGICOS

4.2.1 CULTIVO CONTINUO

Determinación de la cinética microbiana utilizando un reactor completamente mezclado de cultivo continuo

El sistema utilizado para estos experimentos, fue un reactor "Bioflo" fabricado por New Brunswick Scientific, modelo C-30. El reactor es de vidrio con un volumen máximo de 1.3 L y tiene un agitador de 3 propelas de acero inoxidable. Las condiciones de operación fueron de 900 rpm y 30^0C, la aireación fue de 100 ml/min. La alimentación del medio se realizó mediante una bomba peristaltica. La alimentación de tolueno se realizó por medio de una jeringa de velocidad controlada. Para evitar absorcion en mangueras se colocó una conexion de metal hasta el mezclado del tolueno con la alimentación de medio a la entrada del reactor (ver Figura 4-2).

Inóculo

La población microbiana utilizada procede de lodos activados industriales. estudios preliminares mostraron la existencia de bacterias y levaduras.

Medio mineral

La composición del medio de cultivo para el quimiostato, los rendimientos y el inoculo del biofiltro, aparece en la tabla 4-1.

Tabla 4-1 Composición de los medios de cultivo

COMPUESTO	Medio para quimiostato y rendimientos (g/L)	Medio para inóculo del biofiltro. (g/L)
K_2HPO_4	0.4	4.0
KH_2PO_4	0.1	1.0
$CaSO_4 \cdot H_2O$	0.028	0.28
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.25	2.5
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.005	0.05
$(NH_4)_2SO_4$	0.5	5
tween 80	1 gota/2 litros	-

El reactor fue inoculado y se permitió un crecimiento en lote hasta alcanzar una concentración de biomasa constante. posteriormente se trabajo a diferentes tasas de dilución. comenzando con las mas bajas. La tasa de dilución (D) se define como sigue.

D= Flujo de medio/Volumen útil

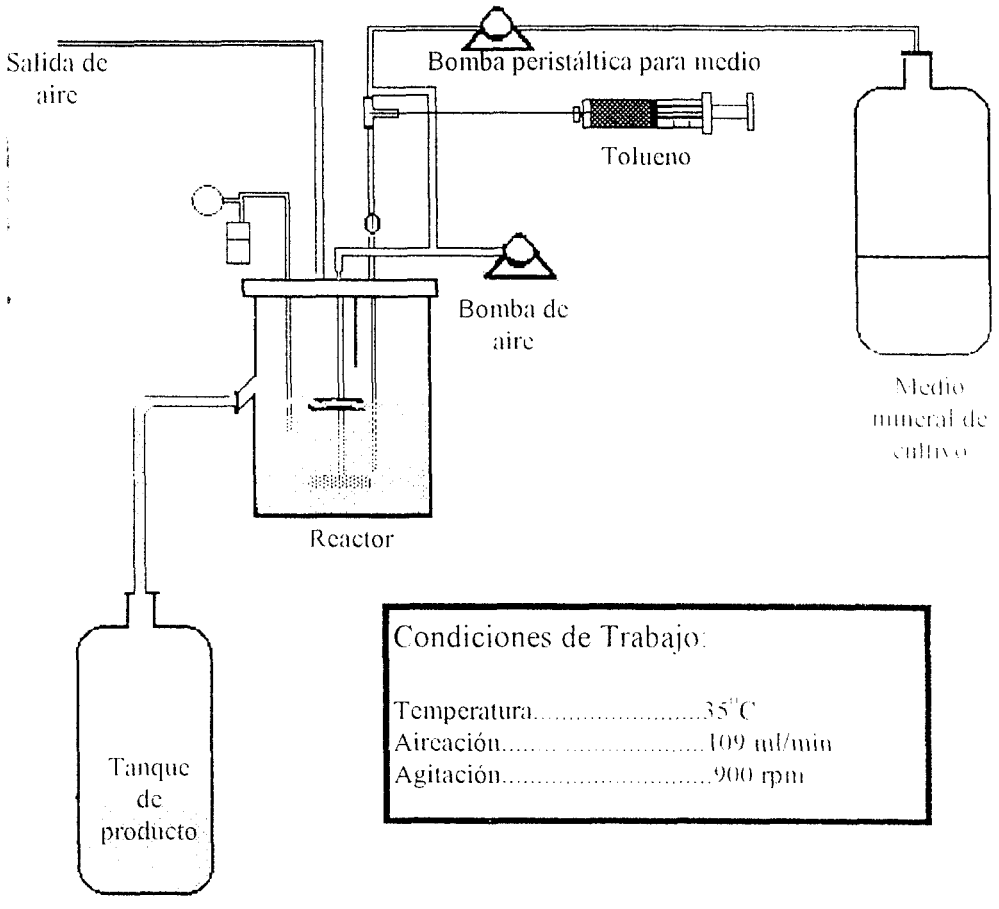


Figura 4-2 Dispositivo para cultivo continuo (quimiostato)

Se utilizó tween 80 para minimizar la adhesión de las células a las propelas y paredes del reactor

Cada estado estacionario fue medido después de 3 volúmenes de residencia.

La concentración de tolueno se determinó en muestras tomadas directamente del reactor y filtrada por medio de una membrana millipore de 25µm. La membrana fue enjuagada a dilución medida para recuperar el tolueno absorbido en ella. Para la medición de tolueno se utilizó un cromatógrafo de gases marca Gow Mac serie 580 con detector de ionización de flama. las condiciones de operación fueron las siguientes: T col= 180 ^{O}C, T det = 200^{O}C, T iny =190^{O}C.

La determinación de la biomasa se realizó de la siguiente manera:

1.- Se tomó la muestra y se aireó por 15 minutos para eliminar los excesos de tolueno.

2.- Se homogeneizó con un aparato Ultra-turrax , IKA WERK por 1 minuto al 50% de la capacidad máxima

3.- Se midió la absorbancia a 540 nm por medio de un espectrofotómetro de marca *Spectronic 20D*.

4.- Se interpoló el resultado con una curva de absorbancia-peso seco, se realizó con membranas millipore de 0.25 μm.

La curva de absorbancia-peso seco se verificó en un punto a cada cambio de tasa de dilución.

4.2.2 DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA MICROBIANA POR RESPIROMETRÍA

Los microorganismos que resistieron en el cultivo continuo hasta altas tasas de dilución (2 bacterias y 1 levadura según observaciones de placas en microscopía), se utilizaron para las pruebas de respirometría y para inocular el biofiltro.

Una cantidad de inóculo (30 ml) fue colocada en un frasco con medio mineral y llenado hasta 300 ml, el medio fue previamente aireado, la temperatura se mantenía a 30° C., posteriormente se colocaba una sonda de medición de oxígeno disuelto que cerraba herméticamente el frasco. El equipo de medición era de marca YSI modelo 54A. Después de medir la respiración endógena (sin fuente de carbono), se agregaron distintas cantidades de tolueno. Las corridas terminaron cuando el oxígeno disuelto llegó a 1 mg/L. Al final se midió el peso seco de la muestra.

La prueba anterior se realizó a la población mixta y a las 3 especies de manera aislada, obteniéndose la pendiente : mg ox. consumido/mg biomasa seca•hr.

El crecimiento fue modelado por medio de una ecuación de inhibición tipo Andrews, proponiendo una variación en el término exponencial (al cubo) y un valor de la constante de inhibición (K_I) igual al cuadrado de la concentración de sustrato a la cual se tiene la velocidad máxima de crecimiento (S_{crm}). Sección 6.1.2

4.4.3 DETERMINACIÓN DE BIOMASA ACTIVA EN EL BIOFILTRO, POR MEDIO DE RESPIROMETRÍA

Se tomó una muestra de cada modulo del biofiltro en funcionamiento, se colocó una cantidad conocida de muestra (aproximada 4 g) en 50 ml de medio mineral, se homogeneizo durante 1 minuto a 50% de capacidad del Ultra-turrax, se agregó medio de cultivo y se aireó durante 30 minutos, esto último con la finalidad de eliminar el tolueno existente y saturar el medio con oxígeno. Se midió el consumo de oxígeno por unidad de tiempo (ver 4.2.2), e interpolando con la cinética ya conocida se determinó la cantidad de biomasa seca por gramo de empaque humedo. Se verificó la cantidad de biomasa repitiendo el experimento con una concentración de 25 μl de tolueno en el medio mineral.

4.2.4 DETERMINACIÓN DE RENDIMIENTOS $Y_{X/O2}$, $Y_{X/Tol.}$ y FACTORES CORREGIDOS

10 ml de inóculo de concentración conocida se colocaron en frascos de 120 ml. se agregaron 50 µl de tolueno. Se cerró el frasco con sellos de teflón y aluminio y se mantuvieron en agitación durante 3 días a 30° C. La concentración final de oxígeno en el aire fue medida con un cromatógrafo de gases marca Gow Mac serie 550, con detector de conductividad térmica. La biomasa final fue medida por peso seco y los experimentos se corrieron por duplicado. Al final se verificó que existiera tolueno para asegurar que no hubiera respiración endógena. Los rendimientos biomasa-tolueno fueron calculados de manera teórica con estos resultados, tomandose la siguiente composición elemental de la biomasa (comunicación personal, Acuña, 1996):

$$C\ H_{1.54}\ O_{0.258}\ N_{0.19}$$

El experimento se realizó tanto a la población mixta, como a cada especie aislada.

Los cálculos utilizados para los rendimientos y los factores corregidos son los siguientes:

$$Y_{X\,O2} = \Delta X \,/\, \text{ox consumido}$$

$$Y_{X\,Tol.} = \Delta X \,/\, \text{tol consumido}$$

tol consumido = tolueno estructural + tolueno a CO_2

tol estructural = ($\Delta X \bullet Xc$) / Tc

tol a CO_2 = {[ox cons-$\Delta X(Xox)$] / CO ox} $\bullet Y_{tol\ CO2}$

donde:

ΔX = Biomasa producida en el microcosmos (*lote*)

ox cons = Oxigeno consumido en el microcosmos (*lote*)

Xc = Fracción de carbono en la biomasa

Xox = Fracción de oxigeno en la biomasa

Tc = Fracción de carbono en el tolueno

CO ox = Fracción de oxígeno en el CO_2

$Y_{tol\ CO2}$ = Rendimiento de la combustión completa de tolueno

Para construir los factores corregidos tenemos los siguientes cálculos:

$$F_{X\,O2} = \Delta X \,/\, (\text{ox consumido} - \Delta X(Xox))$$

$$F_{X\,Tol.} = \Delta X \,/\, \text{tol a } CO_2$$

4.3 PROCESO DE BIOFILTRACIÓN

Sistema de biofiltración y modo de operación.

El biofiltro consistió en una columna de vidrio con tapa de sello esmerilado y base cónica para recuperación del drenado. El diámetro interior fue de 89 mm y la altura de 500 mm El biofiltro se dividió en 3 módulos por medio de malla fabricada en acero inoxidable y nylon, cada modulo tenía un volumen empacado de aprox. de 550 ml (ver figura 4-3).

La composición del medio mineral utilizado para el inóculo se reporta en la tabla 4-2. El contenido de agua inicial fue del 75 %.

Para el control del flujo húmedo y del flujo acarreador de tolueno, se utilizaron 2 rotámetros, uno con capacidad de hasta 100 ml/min y otro de hasta 4800 ml/min, con esto se controlo tanto la concentración de entrada como el tiempo de residencia.

El biofiltro se instaló dentro de una caja aislada que amortiguó los cambios de temperatura. La temperatura se mantuvo a 30^0C ($\pm$ 1).

El recipiente de tolueno se mantuvo a 30^0C por medio de un baño de agua.

A partir de la entrada de tolueno al sistema , todas las tuberías fueron de vidrio, únicamente las conexiones entre ellas eran de viton.

Para las mediciones de la concentración de tolueno a la entrada y salida de cada modulo, se tomaron muestras con una jeringa de gas de 100 µl y se inyectó en el mismo cromatógrafo reportado en 4.2.1

La determinación de CO_2 se realizó por medio de un detector infrarrojo de la marca Milton Roy, modelo ZFP-9, cuyo rango de detección fue de 0-10,000 ppmv.

Se comenzó a medir la capacidad de eliminación ($CE= (Cg_{ent} - Cg_{sal})F/Vreactor$) a partir de 2 semanas de arranque. Después de determinar diferentes estados estacionarios, se construyeron las curvas de CE. contra concentración, realizándose primero la de tiempo de residencia de 150 seg después la de 30 seg y finalmente la de 50 seg.

Los últimos experimentos realizados en el biofiltro fueron los transientes, para ello se cortó primero la alimentación de tolueno y se dejó desorber totalmente el biofiltro; posteriormente se alimentó tolueno a una concentración diferente hasta alcanzar una eliminación constante. Simultáneamente se midió el CO_2.

SECCIÓN 5

MODELO PROPUESTO

5.1 BASE TEÓRICA DIRECTA

Para hacer predicciones sobre las capacidades de eliminación del sistema experimental, presentaremos el modelo basado en el esquema de la biopelícula publicado en 1983 (Ottengraf S.P.P. y col., 1983) que tiene las siguientes consideraciones de origen:

a) La biopelícula es significativamente delgada con respecto al tamaño del soporte, por lo tanto podemos considerar una geometría plana.

b) El tolueno se transporta de la fase gaseosa a la fase líquida sin resistencia externa a la transferencia.

c) En la interface entre el fase gas y el líquido, existe un equililibrio. La relación de concentraciones puede ser determinada por la Ley de Henry.

d) El tolueno se moverá en la biopelícula unicamente por difusión, la fuerza impulsora es el gradiente ocacionado por el consumo de tolueno por los microorganismos.

e) El ancho de la biopelícula es constante a lo largo del biofiltro.

f) Flujo piston.

De manera que tenemos la siguiente ecuación diferencial para el estado estacionario:

$$D_{ef}\left(\frac{d^2Cl}{dx^2}\right) = reacción$$

M-1

Con las siguientes condiciones de frontera:

en $x = 0$ $\quad Cl_f = Cl_f / m_{tol}$

en $x = \delta$ $\quad dCl_f/dx = 0$

M-2

5.2 CONSIDERACIONES . 1.- Un porcentaje del agua total se encontrará formando la biopelícula, le denominamos agua superficial y la consideramos como el agua que se evapora primero en un análisis termogravimétrico diferencial.

2.- Todo el material orgánico estará concentrado en el agua superficial o biopelicula. Esto incluye polimeros orgánicos--si existieran-- biomasa activa y biomasa muerta o en proceso de lisis.

3.- Consideraremos dos tipos de biomasa, aquella que se encuentra viva (Xv) y la suma de ésta con la que se encuentra en proceso de lisis y los polimeros orgánicos, que denominamos materia organica total (Xvt). Las técnicas de termogravimetria y respirometria, auxiliadas por las características del soporte, informaran el valor de ambos parámetros.

4.- La difusividad efectiva del tolueno y oxigeno en la biopelicula se calcula por medio de la correlación de Fan (Fan y col., 1990), utilizando como concentración de biomasa, la concentración de materia organica total (Xvt), que es el material (no agua) que se quema en las pruebas de TGA. La correlación de Fan se diseño para determinar la difusividad efectiva en función de concentración de biomasa; sin embargo, en este estudio consideraremos que la biomasa en lisis y los polimeros orgánicos, causan el mismo efecto en la difusividad que la biomasa activa.

$$f(\mathrm{Xvt}) = 1 - \left\{ \frac{0.43 \cdot (\mathrm{Xvt})^{0.921}}{11.19 + 0.27 \cdot (\mathrm{Xvt})^{0.99}} \right\}$$

M-3

de manera que

$$D_{ef(tol)} = D_{tol\,H2O} \cdot f(\mathrm{Xvt})$$

$$D_{ef(O2)} = D_{O2\,H2O} \cdot f(\mathrm{Xvt})$$

M-4

5.- En lo referente a la reacción, consideraremos que el crecimiento de los microorganismos en estado estacionario en el biofiltro, esta limitado por la lenta lisis celular (las sales nutrientes se encuentran incorporadas a la biomasa) y no por la concentración de sustrato (tol). Suponemos un consumo de tolueno constante por los microorganismos (reacción de orden cero), cuyo valor es la respiración endógena de la biomasa *activa*, multiplicada por los factores de rendimiento. A este último valor le denominamos mantenimiento (M). La suposición implicita es que el consumo de reservas celulares cuando no existe sustrato (respiración endogena), es igual al consumo de tolueno para mentenimiento y viabilidad celular, en ausencia de crecimiento o cuando este es muy lento. El desarrollo queda de la siguiente manera.

$$reaccion = \frac{Xv}{Y_{T/X}}\ \mu\,(tol,Sales) + M(tol)\cdot Xv$$

M-5

Considerando que en estado estacionario las sales son liberadas muy lentamente por la lisis celular y su concentración en el medio es cercana a cero, por lo tanto el crecimiento es muy pequeño en relación con el mantenimiento. Tenemos la siguiente reacción de orden cero:

$$\text{reacción} = M^{*}\ Xv = \text{constante}$$

M-6

6.- El oxígeno siempre se encuentra presente en la biopelícula, suposición que es verificable en el modelo, utilizando el valor de los parámetros involucrados.

7.- El área de transferencia se determina por el tamizado del soporte, podemos esperar áreas reales menores como consecuencia de contactos superficiales.

5.3 SOLUCIÓN

La solución a este sistema es dada por Ottengraf y el desarrollo se encuentra documentado en la sección de antecedentes. Dos regimenes de comportamiento son encontrados:

1.- Control por reacción a concentraciones mayores a la crítica. La biopelícula se encuentra totalmente penetrada y la eficiencia de eliminación se da por la siguiente ecuación :

$$Conversión = 1 - \frac{Cg(sal)}{Cg(ent)} = \frac{A_S \cdot M \cdot Xv \cdot \delta \cdot H}{Cg(ent)\ \cdot U}$$

M-7

2.- Control por difusión en concentraciones menores a la crítica. La pelicula se encuentra parcialmente penetrada a un valor de λ quedando las siguientes ecuaciones como solución :

$$\lambda = \sqrt{2\frac{D_{ef}\cdot Cg}{M\cdot Xv\cdot m_{tol}}}$$

M-8

$$Conversión = 1 - \frac{Cg(sal)}{Cg(ent)} = 1 - \left(1 - \frac{A_S \cdot H}{U}\sqrt{\frac{M\cdot Xv\cdot D_{ef}}{2\cdot Cg_{(ent)}\cdot m_{tol}}}\right)^2$$

M-9

La concentración crítica esta dada por la siguiente ecuación:

$$Cg_{critica} = \frac{\delta^2 \cdot M \cdot Xv \cdot m_{tol}}{2 \cdot D_{ef}}$$

M-10

La concentración crítica se aplica también al oxígeno para determinar su máxima penetración.

La tabla siguiente presenta el sumario de los parámetros necesarios para encontrar la solución del modelo y algunas observaciones sobre ellos.

Tabla 5.1 Parámetros involucrados en la solución del modelo propuesto para bifiltración

Parámetro	Simbolo	Observaciones
Difusividad en agua de tolueno y de oxígeno	$D_{tol/H2O}$ $D_{O2/H2O}$	Existencia bien documentada.
Coeficiente de partición agua-aire para tolueno y oxigeno.	m_{tol} m_{O2}	Existencia bien documentada.
Área superficial de transferencia.	A_S	Basada en el calculo de área máxima por prueba realizadas a soporte "modelo".
Ancho de biopelícula	δ	Calculada de la división del volumen de agu superficial entre el área máxima de transferencia.
Concentración de biomasa viva.	Xv	Es la biomasa que presentara consumo de oxígen en la prueba de respirometría.
Concentración de mat. org. total	Xvt	Es la materia que puede ser combustionada en u rango de 200-800°C.dividida en el agu superficial.
Factor de corrección a la difusividad	f(Xvt)	Calculado por la correlación de Fan
Respiración endógena o mantenimiento.	E	Es el consumo de oxígeno por biomasa activa qu no esta creciendo (respiración endogena).
Coeficiente de rendimiento	$Y_{X/Ox.}$	Son los gramos de biomasa producidos por gram de oxígeno y determinado en cultivo batch.
Coeficiente de rendimiento	$Y_{X/Tol}$	Son los gramos de biomasa producidos por gram de tolueno y se calcularán de manera teórica.
Factores de rendimiento corregido	$F_{x/Tol}$ $F_{X/O2}$	Factores corregidos de rendimiento, extrapolable al proceso estacionario del biofiltro.
Mantenimiento	M	Es la siguiente relación $(E*F_{X/O2} / F_{X/Tol})$

SECCIÓN 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS MICROBIOLÓGICOS

6.1.1 DETERMINACIÓN DE RENDIMIENTOS $Y_{X/tol}$ y $Y_{X/O2}$ UTILIZANDO SISTEMAS EN LOTE

Los resultados de los experimentos realizados en lote para el rendimiento biomasa/oxígeno y el rendimiento biomasa/tolueno (este último calculado de manera teórica, suponiendo que el oxígeno consumido no convertido en biomasa, utiliza carbono del tolueno para convertirse en CO_2) se presentan en la Tabla 6.1-1. Los valores son corregidos (seccion 4.2.4) para simular un proceso estacionario en un biofiltro, donde es de esperarse que el carbón y el oxígeno estructurales en la biomasa serán proporcionados de la misma biomasa en lisis y no del tolueno y del oxígeno en la fase gas, de manera que a cada rendimiento le restaremos respectivamente el oxigeno y el carbono que terminó como parte estructural de la biomasa formada de manera transiente (la especificación de los cálculos mencionados se presenta en la sección 4.2.4 de este trabajo) El término de rendimiento ya no resulta totalmente apropiado y ahora se denominarán factor x/t ($F_{X\,tol}$) y factor x/o_2 ($F_{X\,O2}$). Los factores obtenidos serán utilizados durante el modelado del proceso. El producto de ambos factores con la respiracion endógena (E) determinará el valor de la reacción, denominado mantenimiento (M)

Tabla 6.1-1 Rendimientos y factores corregidos

Población	$Y_{X/O2}$ (mg. biomasa seca/mg O2consumido) Experimental	$Y_{X/tol}$ (mg. biomasa seca / mg. tolueno) Teórico	$F_{X/O2}$	$F_{X/tol}$
Población mixt	0.263	0.58	0.277	0.93
Bacteria 1	0.254	0.56	0.267	0.90
Bacteria 2	0.200	0.47	0.210	0.75
Levadura	0.035	0.10	0.036	0.16

Los rendimientos $Y_{X/tol}$ y el factor $F_{X/tol}$ se encuentran en el intervalo de valores esperado, los antecedentes mostraron valores para especies de *pseudomonas* que van de 0.16 a 0.44 (Wouter y col., 1994) , un valor de 0.71 (Young Sook y col., 1994) y hasta el valor de 1 (Arcangeli y Arvin, 1991).

Como se puede observar, el rendimiento de una de las especies (Bacteria 1) podría representar el comportamiento de toda la población, lo que habla claramente de su dominio en el sistema. Dicha afirmación es nuevamente verificada en el comportamiento cinético aplicado a las especies aisladas.

6.1.2 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS POR MEDIO DE RESPIROMETRÍA

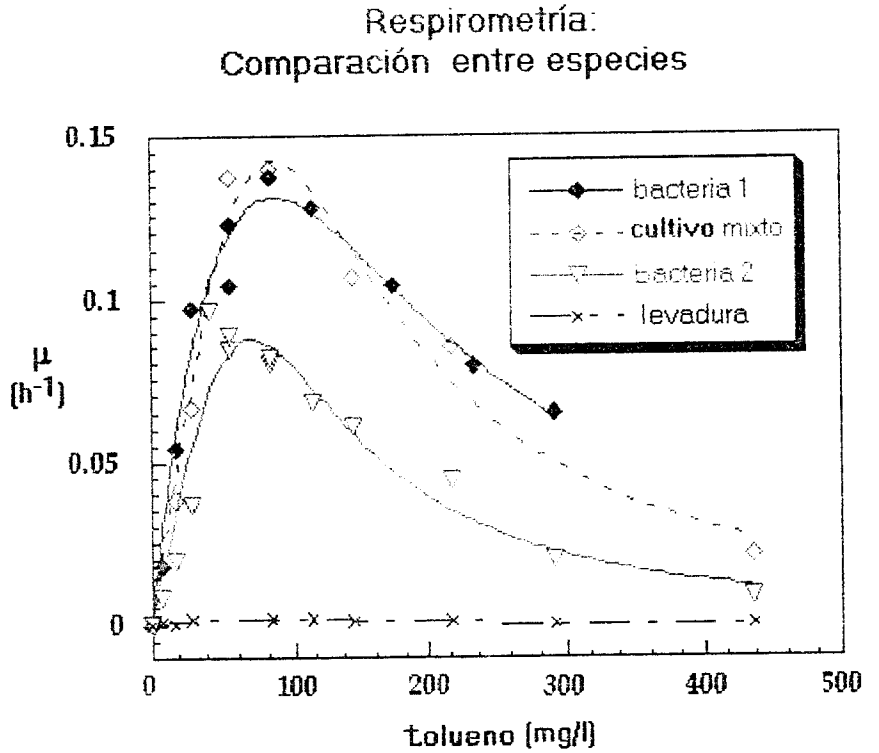
Teniendo antecedentes de que en la degradación de tolueno existe inhibición por sustrato a altas concentraciones, se optó por obtener un estudio cinético que abarcara todo el intervalo de concentración de tolueno en líquido (respirometría), inclusive concentraciones por arriba de una concentración crítica de inhibición, en donde los estados estacionarios del cultivo continuo resultan muy inestables (Pirt, 1975). Para convertir las unidades de crecimiento obtenidas por respirometría en unidades de tiempo (1/h), y lograr que a una concentración de cero el crecimiento es cero, fue necesario restarle a cada dato la respiración endógena (E), y multiplicarlas por el rendimiento($Y_{X/O2}$). El valor de la respiración endógena determinado para la población mixta que procedía del final del cultivo continuo fue el siguiente:

E= 0.161 mg ox/mg biomasa•h

el valor de este parámetro es extrapolable para determinar la cantidad de biomasa activa en el soporte del biofiltro.

La gráfica 6.1 muestra la cinética de crecimiento para las especies aisladas y para la población mixta, utilizando la técnica de respirometría. Se observa que la bacteria 1 (la mas eficiente) domina el consorcio, el cual muestra una cinética cercanamente mejor.

Gráfica 6.1



Los resultados de respirometría pueden ser ajustados por una ecuación de inhibición de Andrews modificada . Los parámetros obtenidos de los ajustes se muestran en la tabla 6.1-2 y la ecuación es la siguiente:

$$\mu = \frac{\mu_{max.} S}{S + K_s + \frac{S^2}{K_i}}$$

Tabla 6.1-1 Parámetros cinéticos para la ecuación de Andrews modificada

Población microbiana	$\mu_{max.}$ h^{-1}	K_s mg/l	S_{crit} mg/l	$K_i = (S_{crit})^2$ mg/l	r
Mixta (final de cultivo continuo)	0.633	216	86	7415	0.985
Bacteria 1	0.674	242	86	7415	0.97
Bacteria 2	0.367	165	74	5447	0.96
Levadura	0.38	97	87	7569	0.975

El ecuación propuesta para modelar el crecimiento dió un ajuste aceptable (r mínimo 0.96). La concentración a la cual se presentarón los fenómenos inhibitorios en todas las especies fue entre 74 y 87 mg/l. La semejanza de los parámetros encontrados para la bacteria 1 y el cultivo mixto muestran nuevamente el dominio de una de las especies sobre las otras (como ya lo indicaban la gráfica y los rendimientos).

6.1.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS POR MEDIO DE CULTIVO CONTINUO

Utilizando la teoría del quimiostato y encontrando estados estacionarios en lo que respecta a concentración de biomasa y de tolueno en el reactor, se determinó la cinética de crecimiento de la población microbiana a concentraciones bajas de tolueno, cabe mencionar que concentraciones mayores difícilmente se encontrarán en sistemas de biofiltración. (de 0 a 87 mg/l) en fase líquida, equivalen a 24 g/m^3 en la fase gas). La gráfica 6.2 (tolueno y biomasa vs. dilución) muestra el comportamiento en los distintos estados estacionarios, del cual se puede hacer un modelo de crecimiento tipo Monod (gráfica 6.3).

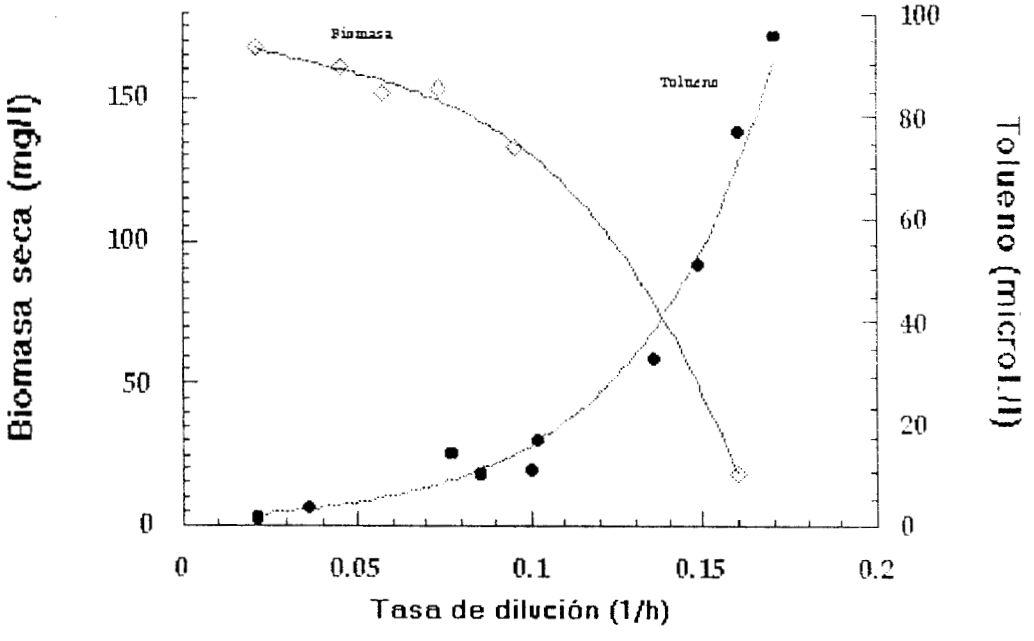
Los diferentes estados estacionarios en el reactor no se deben considerar de una manera estricta, ya que en cada estado tendríamos la tendencia a un nuevo equilibrio ecológico. El proceso tiene capacidad selectiva como consecuencia del lavado de las células cuya velocidad máxima de crecimiento es menor que la tasa de dilución (washing-out). Lo anterior no debe ser olvidado cuando se intente extrapolar la cinética determinada en quimiostato de una población mixta, a un sistema de biofiltración donde no existe lavado de células. La presencia de especies de crecimiento lento (bacteria 2 y levadura) al final del cultivo continuo, se puede explicar por el hecho de que en respirometría se realizó un estudio para las especies aisladas, pero en cultivo continuo las velocidades de crecimiento pudieron aumentarse por procesos simbióticos.

La inoculación del biofiltro y los experimentos de respirometría se llevaron a cabo con las especies existentes al final del cultivo continuo, con esto corremos el riesgo de haber perdido especies que colaboraron en la determinación cinética a tasas de dilución bajas.

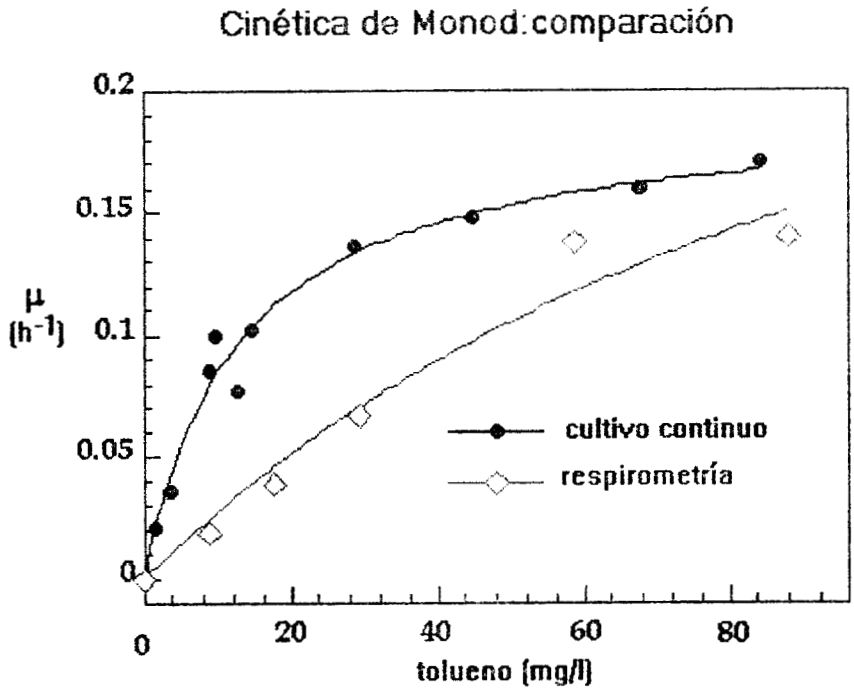
El comportamiento de la biomasa a altas tasas de dilución no parece tener un comportamiento tipo Monod, y tal como se espera en sistemas con inhibición se presentaron estados estacionarios inestables (lavados instantáneos), un claro indicativo de sistemas no autoregulables. La gráfica 6.3 muestra la comparación entre las cinéticas determinadas a la población mixta por cultivo continuo y por respirometría en un intervalo de concentración menor a la inhibición. Los parámetros de un ajuste tipo Monod se muestran en la tabla 6.1-3

Gráfica 6.2

Fermentación en cultivo continuo.



Gráfica 6.3



Ecuación de Monod

$$\mu = \frac{\mu_{max.} S}{K_S + S}$$

Tabla 6.1-3 Parámetros cinéticos de la ecuación de Monod

Parámetro	Cultivo Continuo	Respirometría	Unidades
$\mu_{máx.}$	0.19	0.349	h^{-1}
K_S	12.5	113	mg/l
velocidad máxima observada	0.18	0.14	h
Coeficiente de correlación	0.984	0.983	-

Los parámetros ajustados de manera estricta para una ecuación de Monod se parecen muy poco en ambos casos, sin embargo; en la velocidad máxima observada la diferencia es pequeña. Lo que resulta claramente observable en la gráfica 6.3, es que en todo el intervalo de concentracion de trabajo, la curva obtenida por respirometria se situa por abajo de la otra curva. comportamiento que se acentua en concentraciones menores a 60 mg/l

Haciendo una comparación entre la cinética determinada por cultivo continuo y por respirometria (gráfica 6.3) en este intervalo de concentración , la diferencia encontrada en la gráfica y reflejada en los parámetros de ajuste Monod puede ser explicada por dos razones:

a) La respirometria mide el consumo de oxigeno instantáneo, sin dar posibilidad a los microorganismos de contar con un periodo de adaptación a la concentración que fueron sometidos. En cultivo continuo los microorganismos pueden encontrarse en una concentracion constante el tiempo sufuciente como para adaptarse de mejor manera.

b) El cultivo continuo es un proceso selectivo y la población estudiada por respirometria es la que resistió a altas tasas de dilución durante el cultivo continuo. Es posible que los microorganismos que funcionaron mejor a bajas concentraciones (menor K_S) ya no se encontraron en el estudio respirométrico, afectando sobre todo la medición en concentraciones bajas (0-60 mg/l), donde la diferencia entre los resultados de las dos técnicas es mas marcada

Como conclusiones parciales de la sección 6.2, se puede establecer lo siguiente

-Los parámetros cinéticos de la población microbiana fueron obtenidos y ajustados para modelos de Monod y de Andrews modificado.

-Los resultados obtenidos de experimentos en quimiostato mostraron buenas correlaciones de una cinética de Monod para la población mixta en intervalos de concentracion menores a 87 mg/l

-La poblacion mixta y cada especie por separado mostraron (utilizando la técnica de respirometria) un comportamiento claramente inhibitorio en una concentración mayor a 87 mg/l

-Las diferencias encontradas entre las dos técnicas para el comportamiento cinetico a concentraciones bajas, puede ser explicada por vía de la adaptación y de los cambios ecológicos

-Una de las especies (Bacteria 1) mostró comportamientos cinéticos muy parecidos a la población mixta, lo que demuestra que predomina fuertemente en el sistema y funciona mejor que de manera aislada.

La determinación de una cinética de crecimiento completa (respirometría) o parcial (quimiostato), es necesaria para la verificación de algunos de los modelos publicados sobre biofiltración. En este trabajo no es necesaria una cinética completa, como lo muestra el modelo propuesto para procesos estacionarios, sin embargo en trabajos futuros sobre arranque de biofiltros con estas poblaciones microbianas, la cinética completa puede ser de gran utilidad, ya que en el arranque del proceso las sales se encuentran totalmente disponibles y la velocidad de crecimiento (eliminación) se vuelve una función de la concentración de sustrato.

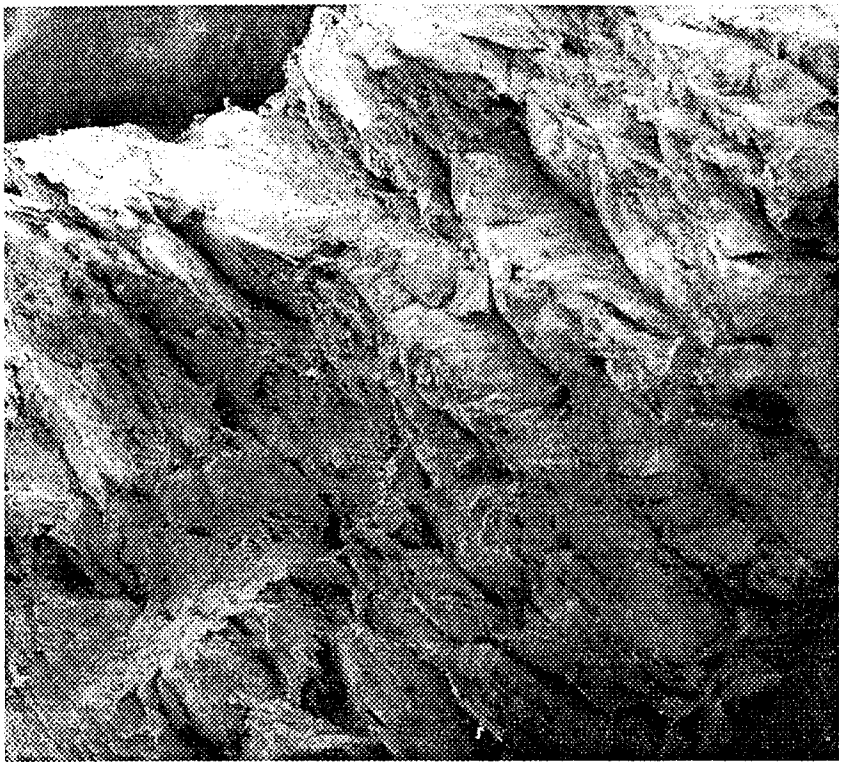
Tanto el quimiostato como los sistemas en lote y la técnica de respirometría demostraron su utilidad y complementaridad como sistemas controlados, para el conocimiento de los parámetros cinéticos necesarios en la caracterización del sistema microbiano en vías de su extrapolación a un biofiltro.

6.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS AL SOPORTE

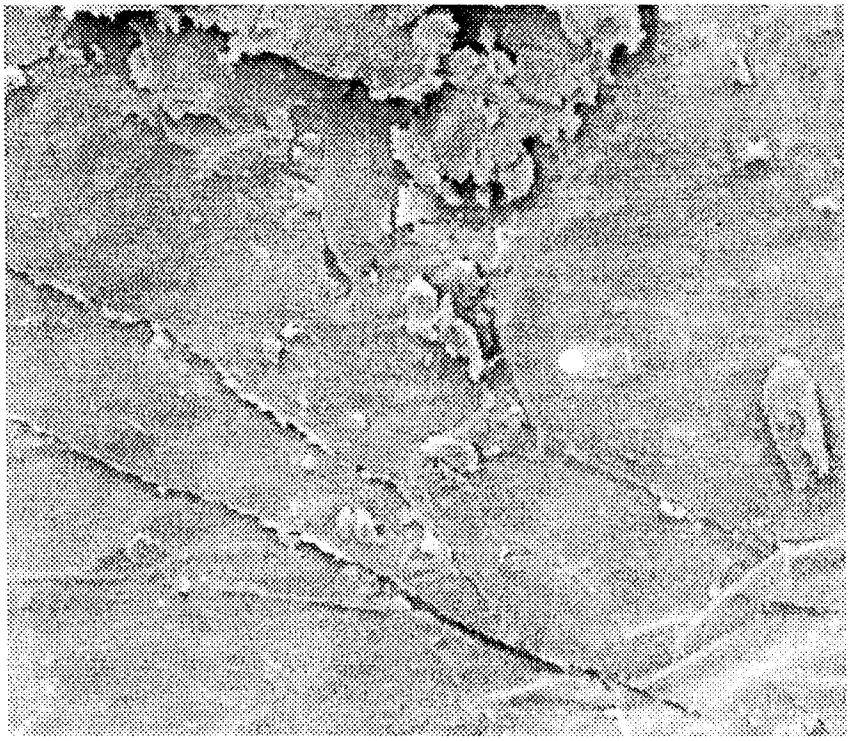
El soporte "modelo" utilizado, esta constituido por particulas de un mineral denominado vermiculita, y cuya fórmula ideal aproximada es la siguiente (Barrer, 1978)

$(Ca, Mg)_{0.16}(Mg, Fe, Al)_3((Al, Si)_4 O_{10})(OH)_2 , 3.5H_2O$

Las particulas de este mineral presentaron cierta regularidad en cuanto al tamaño y forma. Las fotografías 6.2-1 y 6.2-2 muestran una particula de vermiculita (totalmente seca) vista en las dos caras principales por medio de microscopía electrónica de barrido. La fotografía 6.2-2 muestra una cara de la particula de apariencia no corrugada ni porosa. El modelo propuesto para la particula, supone que las caras no corrugadas de ésta, son incapaces de sostener biopelicula como consecuencia de la poca tensión superficial



Fotografía 6.2 -1 Vermiculita limpia (Cuadro de 2 mm)



Fotográfía 6.2-2 Vermiculita en posición laminar (Cuadro de 45 micras)

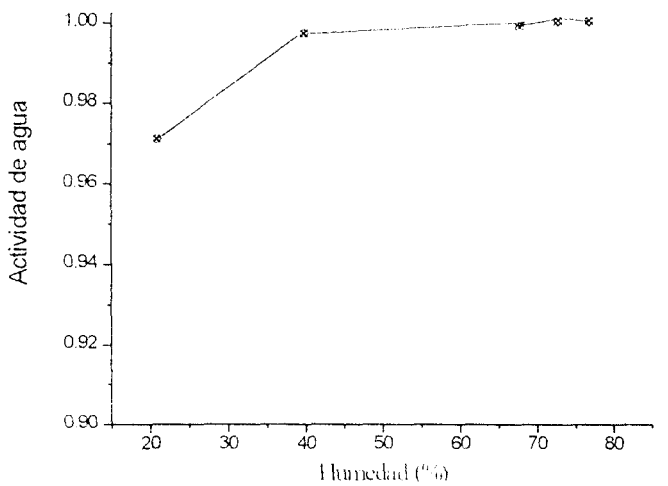
6.2.1 DENSIDAD APARENTE Y POROSIDAD

La prueba de densidad aparente mostró que tenemos 90 g de soporte seco en 1l de volumen, y aunque la prueba se realizó con vermiculita seca, despreciaremos la expansión que se tiene al agregar agua. En lo que respecta a la porosidad se encontró un valor de **0.708.**

6.2.2 ACTIVIDAD DE AGUA Y HUMEDAD MÁXIMA RETENIDA

La actividad de agua encontrada se mantuvo en un intrevalo adecuado para el desarrollo de bacterias y hongos (0.995) a partir de una humedad relativa del 40 % (Grafica 6.2-1). Considerando que la humedad máxima retenida por el soporte resulto ser del 75% , no se esperan problemas atribuibles a poca disponibilidad del agua para los microorganismos.

Gráfica 6.2-1 Actividad del agua



6.2.3 DISTRIBUCIÓN, TAMAÑO DE PARTÍCULA Y ÁREA MÁXIMA DE TRANSFERENCIA

La siguiente tabla presenta los valores encontrados por tamizado para la distribucion de particulas, su tamaño y el area superficial que presentan bajo el modelo de cubo con 4 caras de transferencia (ver sección 4.1.4)

Tabla 7.2.3-1 Área máxima de transferencia

Longitud media (Ln) (mm)	Fracción másica (Pn) -	Área aportada (m^2/m^3)	Área máxima de transferencia. (m^2/m^3)
0.26	0.017	76.4	
0.77	0.19	293.9	675
2.62	0.5	222.9	
4.0	0.28	81.8	

El valor del área máxima se encuentra dentro del intervalo reportado en la bibliografía (Leson y Winer, 1991) para sistemas de biofiltración, que es entre 300 y 1000 m^2/m^3. Muchas de las publicaciones sobre biofiltración han ajustado sus sistemas a áreas menores a este intervalo (Baltzis y Shareefdeen, 1994) pero no existía un método de verificación .

Es de esperarse que el área real de transferencia sea menor al área calculada como consecuencia de los contactos interfaciales, los cuales pueden amplificarse en partículas con la geometría de la vermiculita.

6.3 RESULTADOS DE PROCESO DE BIOFILTRACIÓN

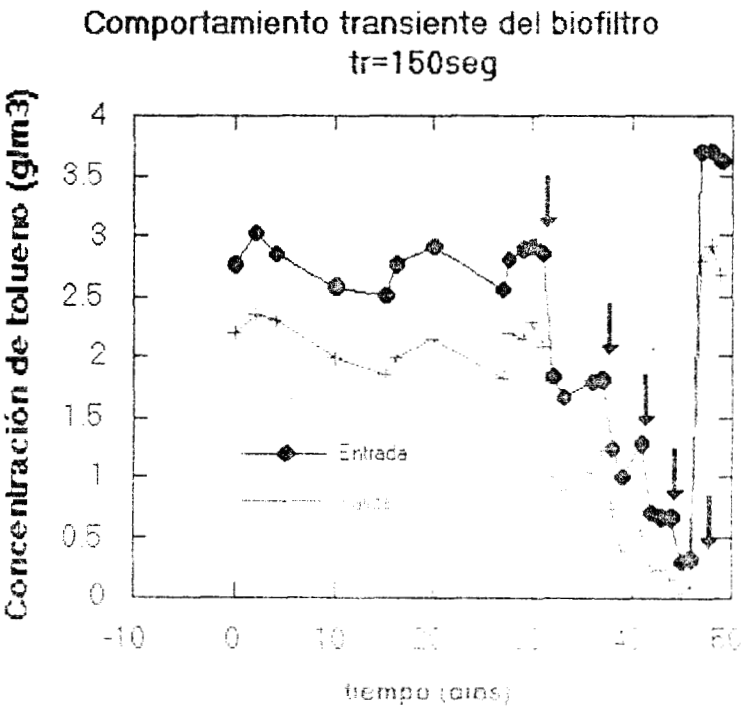
6.3.1 COMPORTAMIENTO GLOBAL Y OPERACIÓN

Después de inocular el reactor, se dió un periodo de arranque de 10 días para comenzar a hacer las primeras mediciones. Se arrancó el sistema con una concentración de entrada de 2.8 g/m^3 (tr=150 seg.), la medición de esta concentración presentó una variación significativa (gráfica 6-4) como consecuencia del sistema manual de inyección de muestra, lo que obligó a trabajar casi un mes con las mismas condiciones hasta asegurar el estado estacionario. La CE_{max} lograda fue de 18 g/m^3 h. Después de 40 días de funcionamiento del biofiltro se comenzaron a mover las concentraciones de entrada para lograr nuevos estados estacionarios, pudiéndose alcanzar estos de un día a otro. Posteriores experimentos dinámicos mostraron que los procesos de absorción y adsorción del tolueno en el biofiltro se equilibran en algunos minutos (Sección 6.3.3), lo cual es de esperarse de un solvente tan hidrofóbico y de un soporte de origen totalmente mineral.

Para mantener la humedad se recirculó el liquido que escurrió (aproximadamente 50 ml cada 4 dias). El agua de escurrimiento no influyó de manera observable en la eliminación por lo que su origen se atribuyó a una condensación y producción metabólica que no disminuyó la humedad máxima retenida (76%). Las propiedades del soporte permitieron recircular líquidos sin problemas de "enlodamiento", las recirculaciones también pudieron auxiliar para mantener una homogeneidad en el sistema. Lo anterior mostró la funcionalidad de la vermiculita como soporte en biofiltración, donde muchos de los problemas son atribuibles a la perdida de humedad (Auria, 1995) y a la heterogeneidad del lecho (Gobbee, 1996).

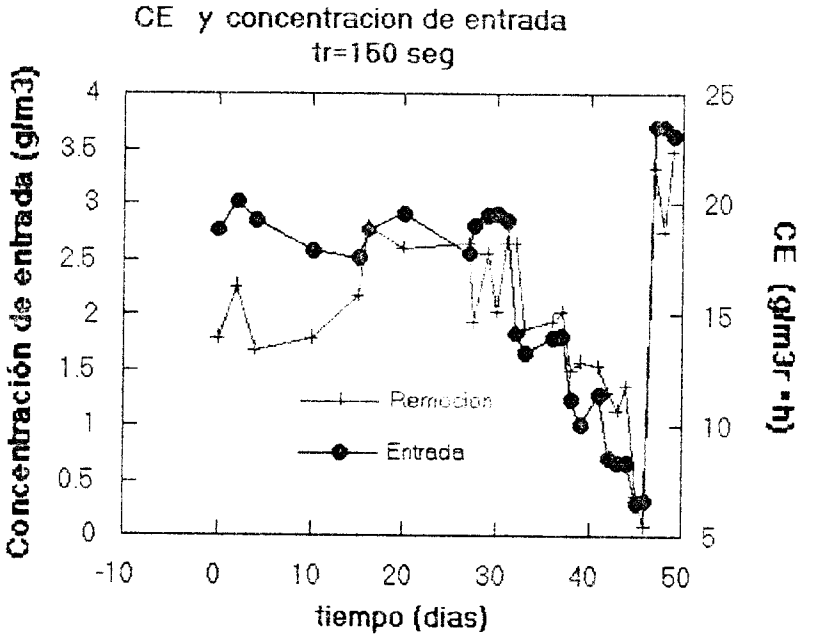
El comportamiento global de los primeros 2 meses de funcionamiento del biofiltro se muestra en la gráfica 6.4 y 6.5 , los siguientes dos meses de trabajo se encontraron estados estacionarios para varias concentraciones, primero a un tiempo de residencia de 30 seg y luego de 50 seg.

Gráfica 6.4



Las flechas significan cambios en la concentración de entrada

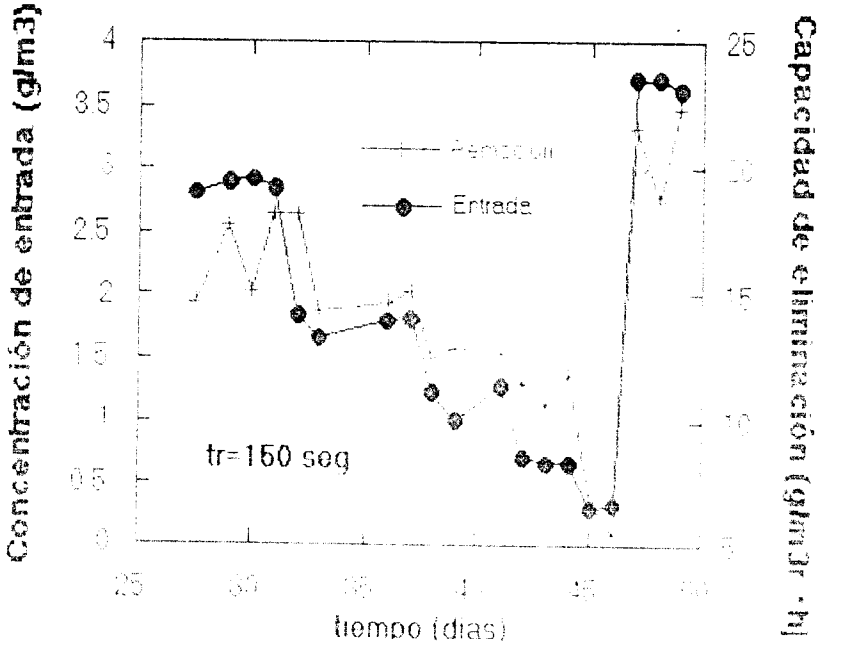
Gráfica 6.5



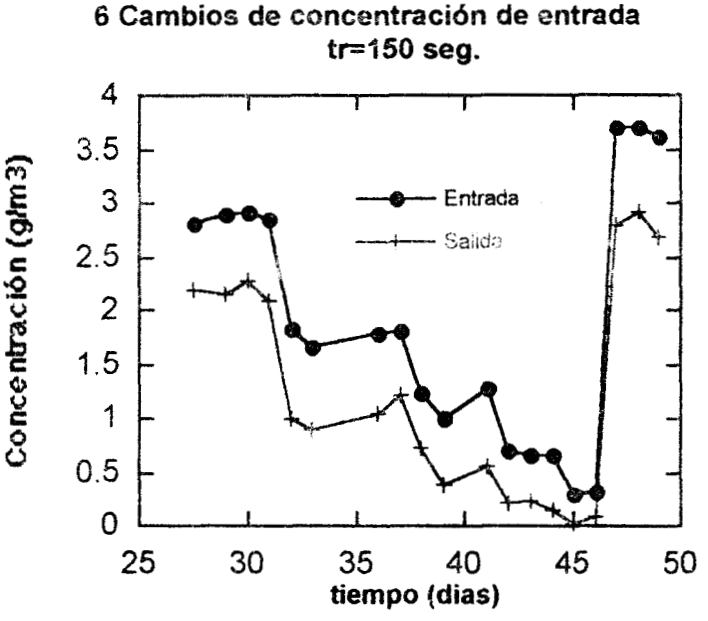
6.3.2 ESTADOS ESTACIONARIOS

Las gráficas 6.6 y 6.7 muestran los 6 diferentes estados estacionarios , encontrados del día 1 al 50 . Se varió la concentración de entrada y se mantuvo por lo menos 3 días. Con estos puntos se construyó la curva de CE contra concentración para el tiempo de residencia de 150 seg.

Gráfica 6.6 Capacidad de eliminación contra concentración



Gráfica 6. 7



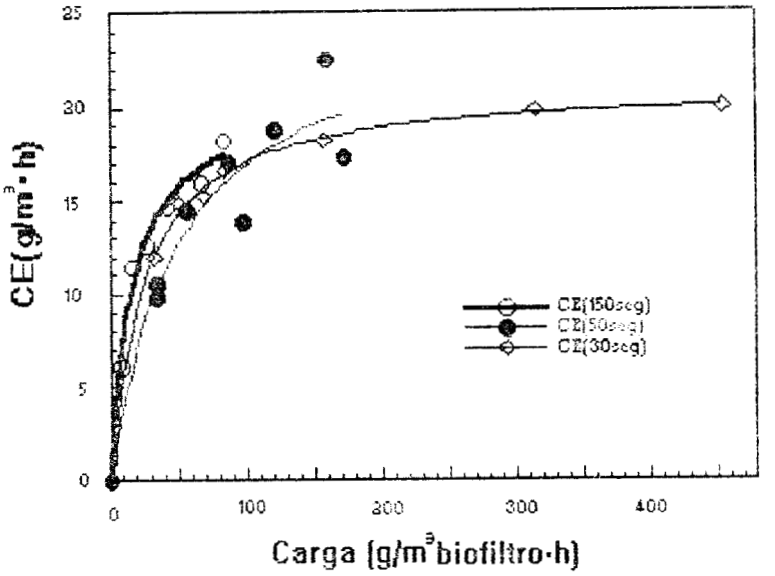
Después de construir la curva correspondiente a un tiempo de residencia (tr) de 150 seg se procedió a hacer lo mismo en tr= 30 seg y finalmente con tr= 50 seg. Cada estado estacionario se estableció de un día a otro. Los resultados de la capacidad de eliminación en función de la carga en estado estacionario para los 3 tiempos de residencia se muestran en la gráfica 6.8, la línea continua representa un ajuste a dos parámetros realizado por medio de una ecuación tipo Monod (Sección 6.1). En el ajuste la velocidad máxima representa una biopelícula completamente penetrada y una reacción de orden cero, y la constante de afinidad (Ks) representa la diferencia entre los regimenes que se pueden encontrar a lo largo del reactor en cada tiempo de residencia. A un tiempo de residencia ma[illegible] se resalta el comportamiento integral del biofiltro y es mas probable encontrar distintos regimenes de comportamiento a través del mismo.

El parametro referido a la CEmax es muy semejante en dos de las curvas (como se espera en el modelo propuesto), siendo significativamente diferente para tr= 50 seg (20.8 para tr= 150 seg , 25.26 para tr=50 seg y 21.15 para tr=30 seg), efecto que se presenta nuevamente en el parametro referido a la constante de afinidad (27 para tr=150, 81 para tr= 50 y 39.6 para tr=30). La discrepancia en el comportamiento de la curva de tr=50 seg con respecto a lo esperado, es explicada unicamente por error de tipo experimental, hipotesis reforzada por la dispersion de puntos en esa

curva (la correlación para el ajuste en tr=50 seg es 0.95, mientras que es 0.99 para las otras dos curvas).

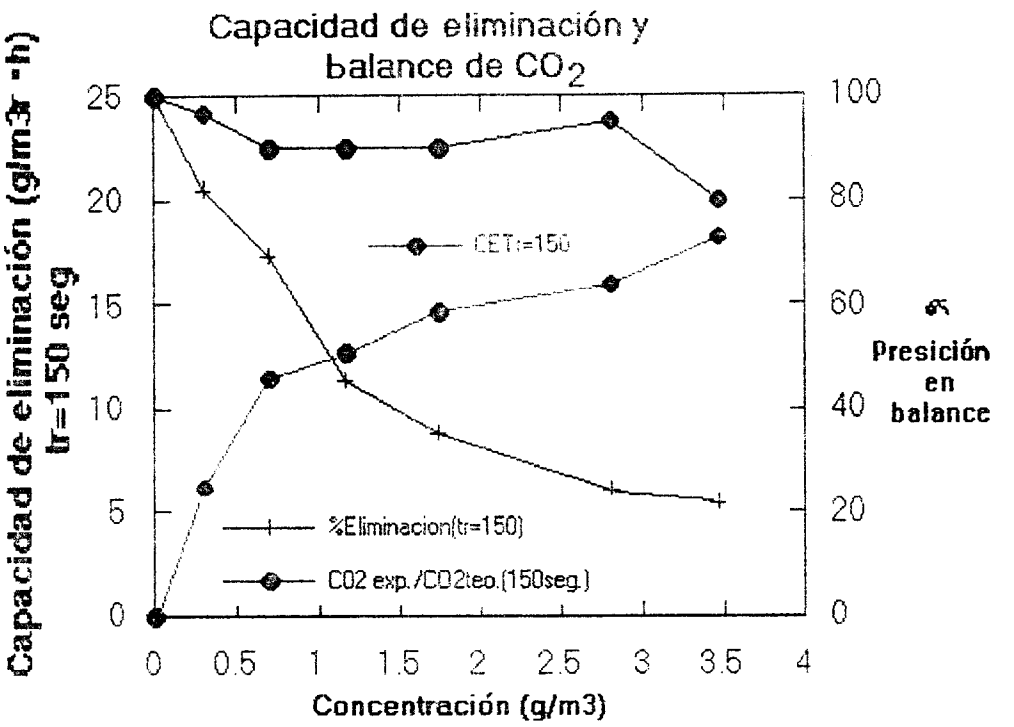
Gráfica 6.8

Capacidad de eliminación del biofiltro contra carga



El balance de CO_2 durante el proceso (gráfica 6.9) tiene un 80% de precisión en promedio para todos los ensayos, teniendo un 90 % para tr= 150 seg. Lo anterior puede indicar que cierta cantidad de carbono es absorbida por el sistema en forma de polímeros no nitrogenados, de manera que también se justificaría la gran cantidad de materia orgánica encontrada por TGA al final del proceso. Un balance *aproximado* del carbono, considerando 4 meses de trabajo, una capacidad de eliminación promedio de 10 g/m^{3}reactor*h y la formación de un polisacárido con el peso molecular de la sacarosa, fue del mismo orden de magnitud que el carbono acumulado como materia orgánica no nitrogenada en el soporte (faltaron 8.7 g de carbono en el CO_2, se encontraron 9.4 g de carbono en el soporte que estaría en forma de sacarosa). La formación de un polímero con menos oxígeno que la sacarosa, aumentaría los gramos de carbon determinado en el soporte.

Gráfica 6.9

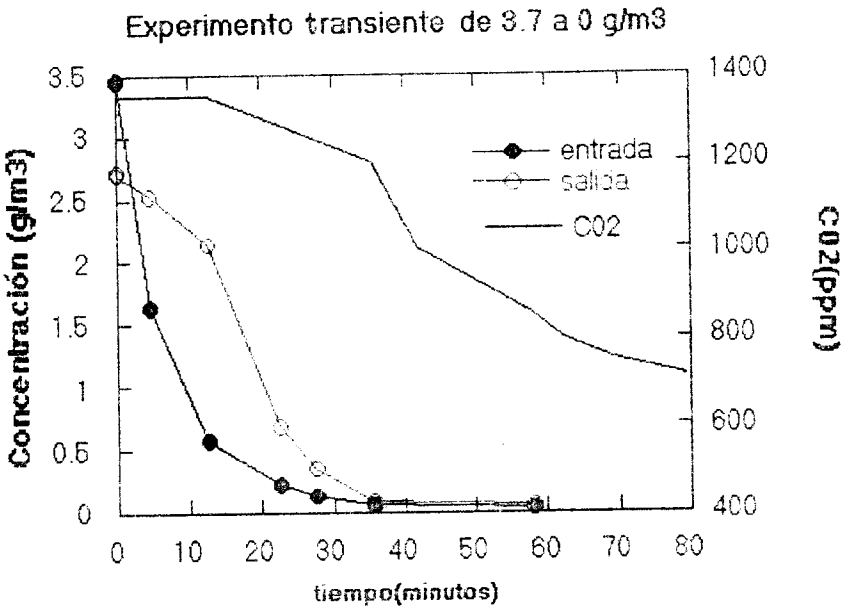


6.3.3 ESTADOS TRANSIENTES

El experimento transiente tuvo una duración de 350 minutos, se inició con la interrupción de la alimentación de tolueno (3.4g/m^3), iniciando la alimentación nuevamente en el minuto 250, pero a una concentración más baja (2 g/m^3). El experimento finalizo cuando la eliminación fue constante e igual al valor obtenido con anterioridad.

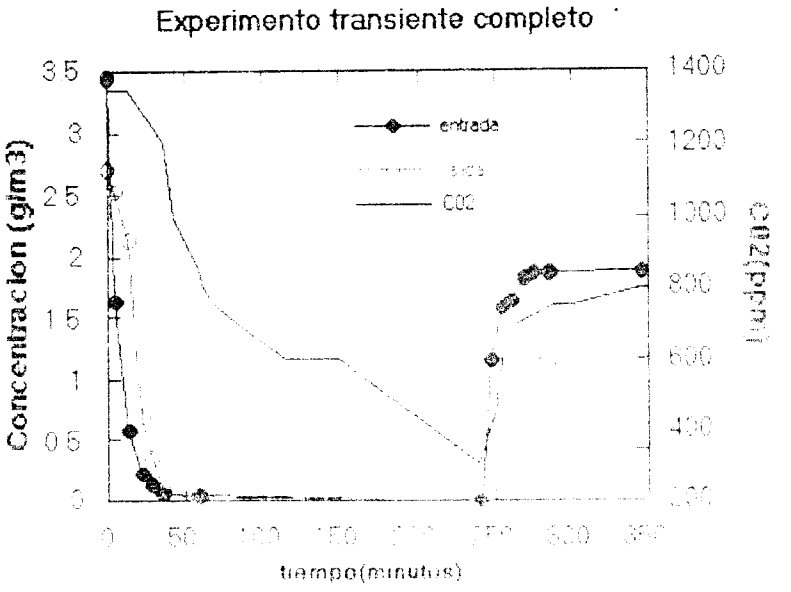
Los experimentos en transiente indicaron claramente que los procesos fisico-químicos en el biofiltro se equilibran en unos cuantos minutos, sin embargo el equilibrio biologico es más tardado. Por ejemplo, la gráfica 6.10 muestra que todo el tolueno es capaz de desorberse en 30 minutos para un tr=150 seg. sin embargo, en ese tiempo la producción de CO_2 apenas baja en un 10%. El CO_2 producido puede provenir del consumo del material polimerico existente, aunque es difícil pensar que los microorganismos prefieren consumir tolueno que este polimero en condiciones normales; el CO_2 también puede venir del consumo de reservas e intermediarios dentro de los microorganismo, lo que nos llevaría al concepto de mantenimiento y respiración endogena.

Gráfica 6.10



La lenta caída y lenta recuperación de los niveles de producción de CO_2 con respecto a los procesos de absorción-adsorción (gráfica 6.11), puede hablarnos de la velocidad de consumo y acumulación de intermediarios en la degradación del tolueno por el microorganismo, siempre y cuando consideremos que sí existe una matriz polimérica, ésta es más difícil de ser consumida (por lo menos al principio) que las reservas del microorganismo.

Gráfica 6.11



Entre los puntos más importantes obtenidos de la sección 6. 3 tenemos:

-Durante el proceso de biofiltración se obtuvo una CEmax cercana a 20 g tol/m^3 reactor h para los 3 tiempos de residencia (ver sección 2.1.2), la cual se alcanzó a distintas concentraciones de entrada para cada tiempo de residencia, sin embargo, se alcanzó a una carga cercana en todos los casos (140 mg/h).

-El balance de carbono c durante el proceso tuvo una precisión del 80% en promedio. El balance de carbono puede cerrarse de una mejor manera si se considera el aumento de materia orgánica no justificable como materia nitrogenada (biomasa) y por lo tanto fijada en forma de polisacáridos en el soporte durante el proceso.

-La acumulación de la materia orgánica a lo largo del proceso, puede poner en duda la validez de un " estado estacionario estricto".

-En un proceso de biofiltración de un solvente hidrofobico como lo es el tolueno, y utilizando un soporte de origen mineral, los procesos físico-químicos se estabilizaran más rapido que los procesos biológicos.

6.4 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ACTIVIDAD BIOLÓGICA REALIZADAS AL SOPORTE DEL PROCESO

6.4.1 DETERMINACIÓN DEL AGUA SUPERFICIAL POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO DIFERENCIAL

Por medio de este estudio se cuantificó la parte de agua en el soporte denominada agua superficial, la cual suponemos que estructura a la biopelicula. El agua superficial es la primera en evaporarse cuando el soporte se somete a calentamiento. En análisis termogravimétrico diferencial podemos distinguir diferentes tipos de agua según el proceso por el cual interactuan con el soporte (Torres y col., 1996). Como podemos observar de las gráficas 6.4-1 a la 6.4-3, el agua del soporte es evaporada totalmente antes de 200°C y se logra dividir en dos tipos. La primera agua en evaporarse (40-100°C) la consideramos agua libre, superficial o no ligada y suponemos que esta agua estructura a la biopelicula. No es finalidad de este estudio determinar los mecanismos de unión del agua en el soporte. El agua superficial de la vermiculita natural al 76% de humedad

resultó ser el 28.6%, y en vermiculita procedente del biofiltro fue del 22%, para el uso de este dato en el modelo, vamos a considerar que el agua superficial que forma la biopelícula es el promedio de las dos. Es importante mencionar en este punto que el secado de un lecho biologico comenzara con el agua superficial y por lo tanto una disminución en la humedad global puede significar un decenso importante en la humedad de la biopelícula. Las gráficas de los estudios de termogravimetría se encuentran en los apéndices de este trabajo.

Resultado del análisis termogravimétrico diferencial:

Agua total= 3.16 g de agua/g de vermiculita seca

Agua superficial = 1g de agua superficial/g de vermiculita seca

La mayor parte de la humedad restante corresponde al agua absorbida en los microporos (1 micra), y el agua adsorbida o ligada, es despreciable. Suponiendo que el agua libre forma la biopelícula y considerando a la biopelícula distribuida en un área de transferencia máxima de $645 m^2/m^3$ (ver sección 6.2.3), se puede estimar el espesor de la biopelícula en δ = **140 micras.**

El valor del espesor de la biopelícula fue ligeramente mayor que los valores utilizados por algunos investigadores para ajustar sus modelos, los cuales utilizan un intervalo de 40-100 micras (Morales y col., 1994), o algunos indican que para solventes hidrofóbicos la biopelícula activa no es mayor a 100 micras ni siquiera en concentraciones altas, como consecuencia de una limitación por oxígeno (Baltzis y col., 1993).

6.4.2 RESULTADO DEL CALCULO DE CONCENTRACIÓN DE BIOMASA MÁXIMA, BAJO LIMITACIÓN POR NITRÓGENO

Conociendo la cantidad neta de nitrógeno en el biofiltro (150 g de soporte seco al 76% de humedad con medio mineral), suponiendo que el crecimiento final de la biomasa se encuentra limitado por este (o bien cercanamente limitado considerando un medio mineral balanceado) y utilizando la formula de la biomasa reportada en la sección de materiales y metodos, podemos determinar la cantidad máxima de biomasa que podemos tener por gramo de soporte seco, dando **19 mg de biomasa seca/ g soporte seco.** El error que puede atribuirse a una composicion diferente del microorganismo o a una limitación por otro tipo de componente, no puede alejar mucho del valor obtenido.

6.4.3 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA BIOMASA ACTIVA EN EL BIOFILTRO POR MEDIO DE REPIROMETRÍA

La tabla 6.4-1 que se presenta enseguida, resume los resultados de la cantidad de biomasa "activa", encontrada por respirometría en cada nivel axial del biofiltro al final de los experimentos de remoción. Los resultados son comparados con la cantidad de biomasa que podría formarse en una limitación determinada por el nitrógeno total agregado.

Tabla 6.4-1 Concentración de biomasa activa

Modulo	Biomasa activa (mg.biomasa seca/g.soporte seco)	Biomasa máxima (mg.biomasa seca/g.soporte seco)
1	6.00	19.00
2	6.30	
3	5.59	
Promedio	5.94	

La biomasa activa encontrada en cada nivel del biofiltro no muestra un perfil axial significativo, podemos considerar que existe homogeneidad axial por lo menos en lo que respecta a los microorganismos. El logro de esta homogeneidad pudo deberse las rehumidificaciones con el agua de escurrimiento, o bien darse de manera natural.

Como podemos observar, la cantidad de biomasa activa representa apenas el 31% de la biomasa que es capaz de existir en el sistema, si se asume que en el arranque del biofiltro se formo toda la biomasa posible, entonces se puede suponer que la viabilidad de los microorganismos dependerá de la autolisis de la misma biomasa para la reutilización de los componentes liberados. La viabilidad de los microorganismos disminuirá hasta alcanzar un equilibrio con aquellos que se mantienen vivos gracias a la autolisis. Aunque el biofiltro no fue medido en su arranque, si una situación como la anterior se presentara, se observaría una eliminación alta los primeros días y conforme las células murieran dejando un nitrógeno lentamente disponible se llegaría a un equilibrio de eliminación. Mediciones del arranque de un biofiltro con turba mostraron este comportamiento (Revah y col., 1996).

6.4.4 DETERMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA TOTAL POR TERMOGRAVIMETRÍA

Para encontrar la cantidad de materia orgánica total que encontramos por combustión (Termogravimetría) en la vermiculita, analizamos las gráficas 6.4-4 y 6.4-5 (ver anexo) las cuales se obtienen de vermiculita del biofiltro previamente seca. La primera pérdida de peso (antes de 200°C) se atribuye a la humedad recuperada del ambiente o no eliminada en presecado, pero las dos siguientes pérdidas representan la materia orgánica combustionable en el soporte (una corrida patrón de vermiculita limpia no mostró pérdida de peso en el intervalo de trabajo--grafica 6.4-1--), promediando los valores y utilizando el resultado de agua superficial, obtenemos lo siguiente:

Materia orgánica total = 75 mg /g de vermiculita seca

= 75,000 g. materia orgánica/m^3 de biopelícula

La concentración de materia orgánica determinada en la biopelícula, se acerca a la concentración de biomasa reportada por Baltzis quien utiliza 100,000 g/m3 (Baltzis y col., 1993)

La siguiente tabla muestra las concentraciones en la biopelícula de los 3 tipos de materiales que suponemos existen (se considera que todo el material se concentra en el agua superficial o biopelícula, el agua faltante para completar la humedad, se filtrara hacia los microporos de las particulas como agua absorbida o se ligará por diferentes procesos en el soporte).

Concentración de 3 tipos de biomasa

Concentración en biopelícula		
Biomasa activa obtenido por respirometría	**Biomasa máxima** obtenido teoricamente	**Materia orgánica** obtenido por termogravimetría
5940	**19000**	**75000**
g/m^3 de biopelícula	g/m^3 de biopelícula	g/m^3 de biopelícula

La cantidad tan alta de materia orgánica encontrada, mayor aún que la biomasa maxima posible, hace pensar en una producción lenta de polímeros no nitrogenados por los microorganismos (De Beer and Stoodley, 1995), de esta manera también se podria explicar la discrepancia que existe para cerrar el balance de carbono, este tiene una precision en promedio de todas las mediciones de un 80%.

La difusividad del tolueno en la biopelícula será una función de la materia orgánica total (biomasa activa, biomasa en lisis y polímeros orgánicos), sin embargo la reacción solo le puede ser atribuida a la biomasa activa.

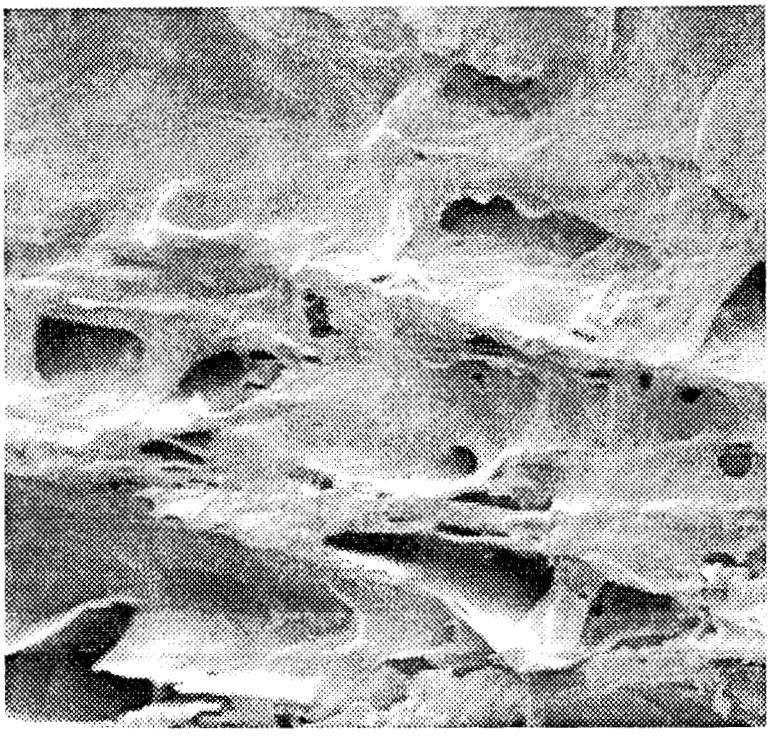
Con respecto a las pruebas realizadas al soporte, podemos hacer las siguientes conclusiones parciales:

-Integrando los resultados de difusividad efectiva, concentración de biomasa activa y reacción (M), se asume que el oxígeno se agota en una penetración de 240 micras (λ = 240 micras, ver modelo propuesto), por lo tanto la consideración de que el oxígeno esta presente siempre en la biopelícula, es correcta para una biopelícula de 140 micras de espesor.

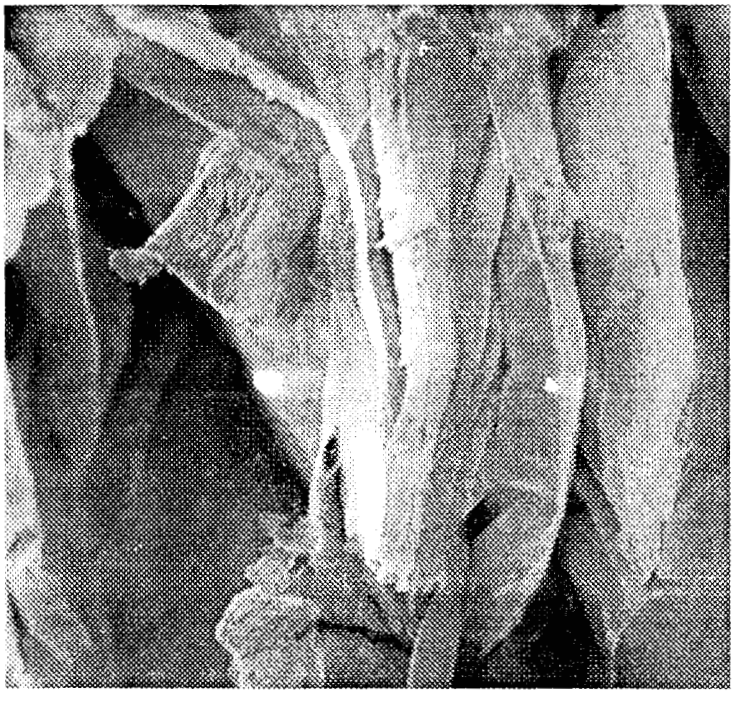
Gracias a su composición completamente mineral, la vermiculita permite utilizar las técnicas de respirometría y de Termogravimetría para distinguir en el sistema la cantidad de biomasa activa, la cantidad de agua no ligada y la cantidad neta de material orgánico (no considerado con anterioridad en biofiltración), información que determina y justifica algunas de las consideraciones tomadas para modelar el sistema.

6.5 RESULTADOS DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

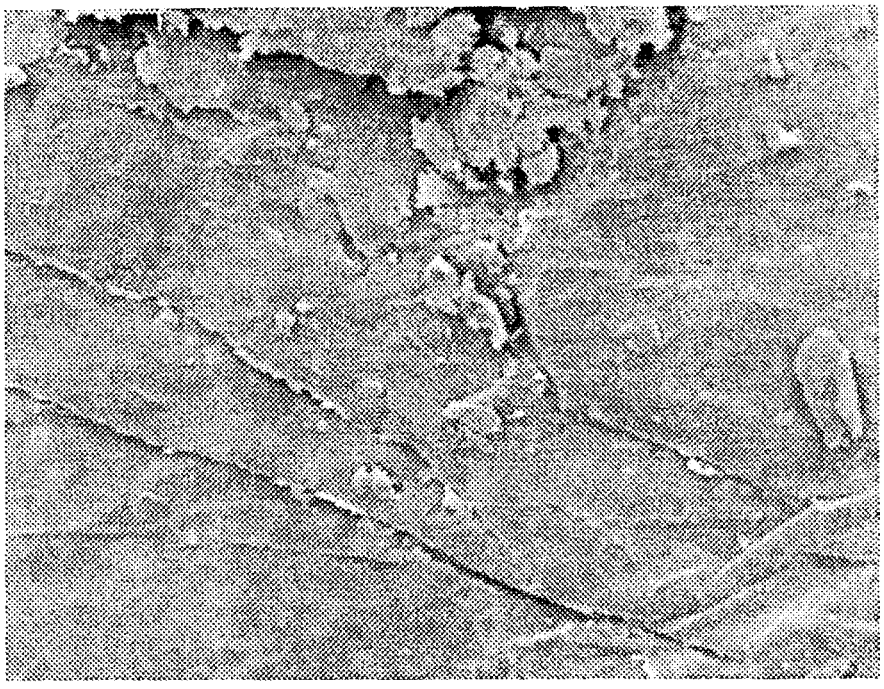
Las fotografías que se muestran en seguida son de muestras de vermiculita del sistema de biofiltración (6.5-1) y de vermiculita limpia (6.5-2). Las muestras no tuvieron mas tratamiento que el secado, y aunque la destrucción de la biomasa fue inminente al no aplicarse ningun tipo de proceso de fijado, se logra apreciar la diferencia (es posible que sean polimeros y biomasa destruida) entre el sistema inerte y aquel que proviene del proceso. Esta observación es meramente cualitativa. La fotografía (6.5-3) muestra la cara laminar de la vermiculita y parece cumplir con el pronóstico de que no es capaz de retener biopelícula. En la particula cúbica modelo, dos de sus 6 lados tienen esta caracteristica.



Fotografía 6.5-1 vermiculita del biofiltro en posición interlaminar. Cuadro de 45 micras, 2kV, 2000x



Fotografía 6.5-2miculita limpia en posición interlaminar. Cuadro de 45 micras, 2kV, 2000x

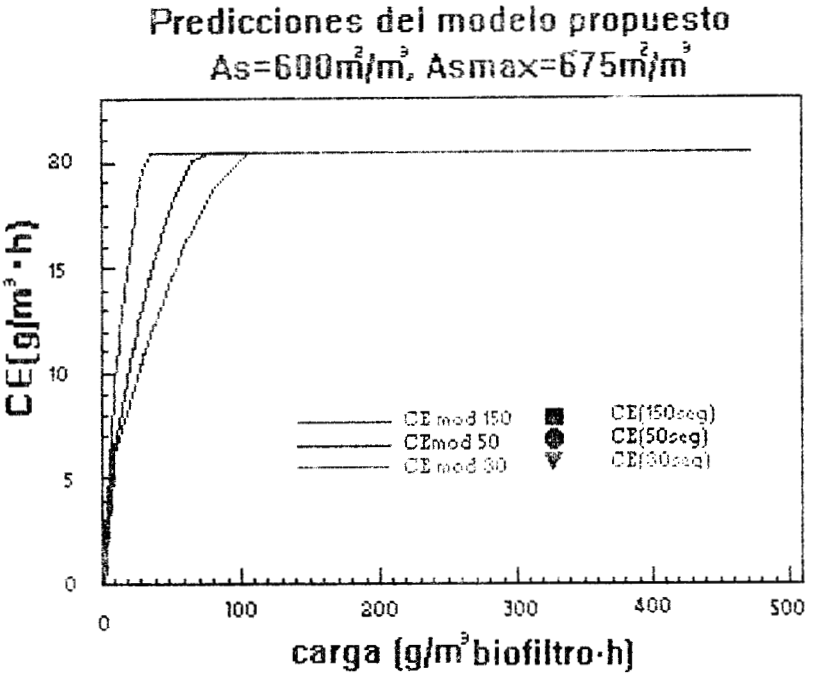


Fotografía 6.5-3 vermiculita limpia en posición laminar. Cuadro de 45 micras 2kV, 2000x.

6.6 RESULTADOS DE MODELO, AJUSTE Y COMPARACIÓN CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

La grafica 6.12 muestra las predicciones de CE del modelo propuesto. El área fue ajustada para lograr una CEmax igual a la CEmax experimental promedio de los 3 tiempos de residencia (la variación entre la menor y la mayor fue del 20%). El ajuste fue llevar un area nominal obtenida por medición de vermiculita (674 m^2/m^3) a una área ajustada de 600 m^2/m^3 , dando un ajuste del un 20%.

Gráfica 6.12



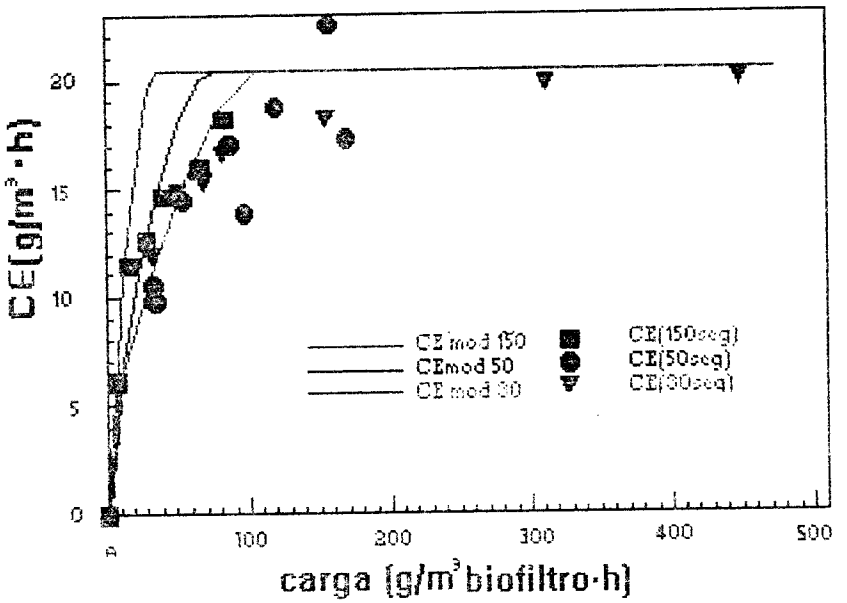
El ajuste realizado puede ser aceptable, si se considera una reducción del área efectiva de transferencia como consecuencia de los contactos interfaciales. El modelo ofrece pronósticos muy buenos para la CE a un tr = 30 seg, buenos para un tr= 150 seg y regulares para un tr = 50 seg (en la gráfica 6.13, se observa un error de predicción máximo de 10%, 25% y 40%, respectivamente). La diferencia entre los valores experimentales y los pronosticados puede ser atribuida en parte a la desviación del valor de los parámetros en proceso, los cuales fueron calculados experimental e independientemente. La principal desviacion en todos los pronosticos parece presentarse en la zo de control por difusion, de manera que podemos pensar que la difusion efectiva en el proceso es m pequeña que la encontrada por la correlación con la materia organica total existente. Tambien se puede pensar que el espesor de biopelicula es mayor que el determinado, aún manteniendo la relacion δ As = constante. Aunque no es objetivo de este trabajo, cabe la posibilidad de utilizar en el modelo una variación en el valor de los parametros tal, P_{max} con base en un estudio de sensibilidad paramétrica y encontrar así un mejor ajuste de los puntos experimentales. La congruencia de los comportamientos y ordenes de magnitud [illegible]

satisfactoria, aun cuando el modelo utiliza solo parámetros obtenidos experimentalmente (cero grados de libertad), lo que hace muy posible que el valor de estos parámetros durante el proceso no tenga una variación que cambie la concepción básica del modelo.

Gráfica 6.13

Comparación entre puntos experimentales y modelo

(As=600m²/m³)



La congruencia que existe entre las predicciones de modelo propuesto sin grados de libertad y los resultados experimentales, permite pensar que las consideraciones tomadas sobre los fenómenos que rigen la biofiltración y la forma como se interrelacionan, son aceptables. Se puede concluir parcialmente lo siguiente:

- Un modelo de biopelicula puede explicar y pronosticar la capacidad de eliminacion de biofiltro, siempre y cuando se cuente con los valores reales de los parámetros involucrados.

-La difusividad efectiva de sustrato y oxigeno en un sistema de biofiltracion se debe aproximar por correlaciones que consideren una cantidad total de materia organica en el biopelicula y cuanta de esta es biomasa, sin embargo, la reaccion debe considerar solo la concentracion de biomasa activa.

-Los rendimientos microbianos en un sistema en lote se pueden extrapolar a un sistema estacionario, considerando que el carbono es aportado por la biomasa en lisis y no por el sustrato. de esta menera se pueden hacer las correcciones adecuadas.

- En un sistema de biofiltración en estado estacionario (o pseudoestacionario si consideramos la producción y acumulación continua de polímeros orgánicos), el crecimiento microbiano dependerá no tanto de la concentración de sustrato como de la disponibilidad del nitrógeno (u otro limitante) liberado por la lisis celular; considerando que esta puede ser muy lenta, la velocidad de consumo de sustrato puede acercarse a las necesidades de mantenimiento de la biomasa activa, esta última es una contante.

SECCIÓN 7

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La investigación desarrollada para esta tesis, ha mostrado que un esquema de biopelícula como el propuesto por Ottengraf en 1983, es capaz de predecir el comportamiento de eliminación de un biofiltro cuando se cuenta con un estimado de los parámetros involucrados. En este trabajo se ha visto que el uso de los sistemas *modelo* en la biofiltración experimental, permite la implementación de diversas técnicas experimentales y de suposiciones teóricas, con las cuales se logra dar un estimado de los parámetros que intervienen en el proceso y la manera en que se interrelacionan.

Los experimentos de respirometría, quimiostato y cultivo en lote, son complementarios como herramientas para la determinación de los parámetros cinéticos de una población microbiana con vías a estudios de biofiltración. La vermiculita utilizada como soporte permite el acceso a información que no es posible conocer con los soportes clásicos utilizados, lograndose en este trabajo (bajo el esquema de la biopelícula) estimar un valor para el espesor de la biopelícula, el área de transferencia con la fase gas, la reacción microbiológica de consumo, la concentración de material orgánico y el porcentaje de éste que representa la biomasa activa. Los valores de los parámetros encontrados cayeron dentro de un intervalo aportado por publicaciónes anteriores. Lograr un estimado de los parámetros involucrados en el proceso, ha disminuido los grados de libertad del mismo y constituye por lo tanto un avance en el esclarecimiento de los fenómenos que rigen la biofiltración y la manera en que se interrelacionan.

La integración completa de la información que se puede obtener durante la experimentación con sistemas modelo, se puede utilizar para validar las consideraciones e hipótesis del modelo matemático predictivo. La congruencia existente entre las predicciones del modelo propuesto en este trabajo y los resultados experimentales encontrados es satisfactoria, mostrando que las hipótesis y consideraciones propuesta para los fenómenos que rigen el proceso de biofiltración (en vermiculita), son verosímiles y pueden ser

consideradas para escalamientos de sistemas similares, o bien para hacer consideraciones sobre procesos de biofiltración que no sean *modelo*.

El uso en biofiltración de sistemas controlados o *modelo*, no es un esfuerzo por acercar el proceso a modelos explicativos preestablecidos, es más bien una manera de verificar si se pueden dar las condiciones para que el proceso se comporte de la manera supuesta.

En trabajos futuros será de gran ayuda el uso de soportes modelo como la vermiculita o bien cerámica de estructura conocida con más precisión. Los anillos rashing de vidrio poroso pueden dar datos de áreas de transferencia muy precisos al mismo tiempo que no contiene material nutriente, dejando ese control al experimentador . Los trabajos de microscopia electrónica sobre arquitectura de biopelícula deben ser abordados, así como la búsqueda de correlaciones para difusividad efectiva en biopelícula en función de concentraciones de polímeros orgánicos y biomasa.

La medición durante el arranque de biofiltros debe ser estudiada, así como los rearranques bajo adición de reactivos limitantes. También se debe estudiar cinéticas microbianas intrínsecas en sistemas líquidos agitados y con sustratos limitantes. Las hipótesis propuestas sobre un crecimiento de biomasa limitado por la liberación del nitrógeno orgánico, pueden ser estudiadas en estos contextos. La automatización de los sistemas debe ser una búsqueda primordial en los experimentos, minimizando los errores humanos y haciendo los resultados más fácilmente analizables.

La biofiltración ha demostrado su eficacia en varias partes del mundo y a varias escalas, es importante la rápida asimilación de las investigaciones sobre ella, para su pronta viabilidad y disponibilidad de uso en México.

SECCIÓN 8

BIBLIOGRAFIA

1. Acuña M., Auria R., Pineda J., Pérez F., Morales M., Revah S., 1996. **Studies on the Microbio'ogy and Kinetics of a Biofilter used to Control Toluene Emissions.** Presentado en 88th Annual Meeting & Exhibition., Nashville, Teeneesee, June.

2. Arcangeli J.P., Arvin E., 1991. **Toluene degradation in aquatic environment.** Biodegradation Vol.2 pp 43-51

3. Arcangeli J.P., Arvin E., 1992. **Toluene biodegradation and biofilm growth in an aerobic fixed-film reactor.** Appl Microbiol Biotechnol Vol. 37 Pp.510-517.

4. Auria R., Aycaguer A. C., Devinny J., 1995. **Influence of water content on degradation rates for ethanol in biofiltratio.** Presentado para su revición en Journal of the Air & Waste Management Association.

5. Bach H., 1923; **Schwefel im Abwasser.** Gesundheits-Ingenieur 46:370

6. Baltzis B.C., Shareefdeen Z., Androutsopoulou H., 1994. **Air Purification in Vapor Phase. Biological Reactors.** Presentado en Congress "Restoration and protection of the environment" Patras, Grecia. Aug.

7. Baltzis B.C., Shareefdeen Z., 1994. **Biological Removal of hydrophobic Solvent Vapour from Air stream,** presentado en: "First Symposium on Bioprocess Engineering" Cuernavaca, México.

8. Barrer R.M., 1978. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves.** Editorial FRS

9. Benitez J., Russo J., Zapata A., 1995. **Kinetics of the Degradation of Toluene and Ethylbenzene in a Compost-Based Biofilter.** Presentado en 88th Annual Meeting & Exhibition AWMA, San Antonio, Texas, June 18-23

10. Bohn Hinrich, 1992. **Consider Biofiltration for Decontaminating Gases.** Chemical Engineering Progress, April. Pp. 34-40

11. Craik, S. A.,Gray, M.R., Hrudey, S.E., Fedorak, P.M., 1991. **Thermogravimetric Determination of Biomass on Activated Carbon.** Environmental Technology, Vol.22, pp.489-496

12. De Beer D. and Stoodley P., 1995. **Relation Between the Structre of an Aerobic Biofilm and Transport Phenomena.** Wat Sci. Tech. Vol. **32,** No. 8, pp.11-18

13.Deshusses,M.A.,1994. **Biodegradation Of Mixtures Of Ketone Vapours In Biofilters For The Treatment Of Waste Air.** para la obtencion del grado de Doctor en Ciencias Tecnicas, Swiss Federal Institute Of Technology Zurich.

14.Devinny, J.S., Medina, V.F. Hodge,D.S.,1991. **Bench Testing of Fuel Vapor Treatment by Biofiltration.** Presentado en National Research and Development Conference on the Control of Hazardous Materials, Hazardous Materials Institute. Anaheim, California, February 20-22

15.Devinny, J.S., Medina, V.F. Hodge,D.S.,1993. **Biofiltration for treatment of gasoline vapors.** Publicado en Proceedings of: In-Situ Bioreclamation, The Second International Symposium, Battelle. April 5-8 . San Diego, California.

16.Diks R.M.M., Ottengraf S.P.P.,1991. **Process Engineering Aspects of Biological Waste Gas Purification.** Presentado en International Symposium Environmental Biotechnology. European Federation of Biotechnology

17.Dyer A.J., Mulholland K.,1994. **Toxic Air Emission: What is the full cost to your business?,** Chemical Engineering, february

18.Ergas J.S., Schroeder E.D., Chang Daniel P.Y., 1993. **Control of Air Emissions of Dichloromethane, Trichloroethane, and toluene by Biofiltration.**, Presentado en 86th Annual Meeting & Exhibition., Denver, Colorado. June 13-18.

19.Fan L. S., Leyva-Ramos, Wisecarver K.D., Zehner B.J., 1990. **Difussion of phenol through a Biofilm Grow on Actived Carbon Particles in a Draft-Tube Three-Phase Fluidized-Bed Bioreactor.** Biotechnol. Bioeng.**35**, pp.279-286.

20.Gobbee T.M.C., 1996. **Biofiltración de vapores de etanol: interacción con oxígeno.** Tesis para obtener el grado de I.Q. UAM. México D.F.

21.Harte J., Holden C., Schneider R., Shirley C.,1991. **Toxic A to Z, Everyday Pollution Hazards.** University of California Press

22.Kirchner K.,Schlachter U., Rehm H.J.,1989. **Biological purification of exhaust air using fixed bacterial monocultures.** Appl Microbiol Biotechnol., **31**,pp.629-632.

23.Leson G., Winer A.M.,1991. **Biofiltration: An Inovative Air Pollution Control Technology for VOC Emissions,** J. Air Waste Management Assoc.,41,8,pp.1045-1054

24.Llopiz Y. J.C., 1986. **Análisis Térmico.** Editorial Pueblo y Educación. Cuba.

25.Loser C., Ray P., 1994. **Investigations into the Growth Behaviour of a Toluene-Degradation *Pseudomonas Strain*, Taking the High Vapour Pressure of Toluene into Consideration.** Acta Biotechnol. **14**, 2, 153-161

26.Loser C., Ray P., 1994. **Modelling the Aerobic Degratation of Toluene in a Closed Chemostat with and without a Head Space Outlet.** Acta Biotechnol. **14**, 4, 355-366.

27.Morales M., Perez F., Auria R., Revah S.,1994. **Toluene Removal from Air Stream by Biofiltration.** Presentado en 1st Int. Symp. on Bioprocess Eng., Cuernavaca México

28.Morales M.,1994. **Implementación y Caracterización de un Biofiltro para el Tratamiento de un Efluente Gaseooso Contaminado con Tolueno.** Tesis de Maestria en Ingenieria Química, UAM Iztapalapa, México D.F.

29.Moreno M., 1994. **Biofiltración : Fundamentos, Modelado y Experimentación.** Tesis de ingeniero químico, FES Zaragoza, UNAM México D.F.

30.Mukhopadhyay N., Moretti E.C.,1993. **Current and Potential Future Industrial Practices for Reducing and Controling Volatile Organic Compounds.** Center for Waste Reduction Technologies, American Institute of Chemical Engineers

31.Ottengraf S.P.P., Diks R.M.M.,1991. **Verification Studies of a Simplified Model for the Removal of Dichloromethane from Waste Gases Using a Biological Trickling Filter.** Bioprocess Engineering **6** pp. 93-99

32.Ottengraf S.P.P., Meesters J.J.P., van den Oever A.,1983. **Kinetics of Organic Compound Removal of Waste Gases with a Biological Filter.** Biotechnol. Bioeng. **25**:3089-3102

33.Ottengraf S.P.P., Meesters J.J.P., Van den Oever A.H.C., Rozema H.R., 1986. **Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters.** Bioprocess Engineering , **61**, pp.61-69

34.Ottengraf S.P.P., 1986. **Exhaust gas purification.** In: Rehm H.J. and Reed G.(Eds) Biotechnology Vol. **8** (pp 425-452) VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

35.Pirt S.J., 1975. **Principles of Microbe and Cell Cultivation.** Blakwell Scientific Publication, New York.

36.Ray P., Loser C., 1994. **Aerobic Degradation of Toluene in a Closed Chemostat with and without a Head Space Outlet.** Acta Biotechnol. **14**, 3, 243-250

37.Restrepo, Iván.1992. **La contaminación atmosférica en México,sus causas y efectos en la salud.** Comisión Nacional de Derechos Humanos, México D.F.

38.Shreve S. G., Vogel T.M.,1993. **Comparison of Substrete Utilization and Grow Kinetics Between Immobilized and Suspended *Pseudomonas* Cells.** Biotechnology and Bioengineering, Vol.**41**, Pp. 370-379

39.Torres E., Gómez S., Fuentes G., 1996. **Estudio de los Procesos Térmicos de las Arcillas Pilareadas con Aluminio.** Presentado en AMIDIQ 1996, Pto. Vallarta, México.

40.Van Lith, C.P.M., David, S.L., Marsh, R., 1990. **Desing Criteria for Biofilters.** I.Chem. E. Symposium Series No. 116. pp. 127-138

41.Van Lith, C.P.M., Ottengraf, S.P.P., Dicks, R.M.M., 1994. **The Control of Biotrickling Filter.** Presentado en Biologische Abgasreinigung, Tagung Heidelberg, 9. bis 11 Marz, 1994, VDI BERICHTE NR.1104, 125-133

42.Wouter A. Duetz, Caroline de Jong, Peter A. Williams, Johan G. Van Andel, 1994. **Competition in Chemostat Culture between *Pseudomonas* Strains that Use Different Pathways for the Degradation of Toluene.** Applied and Environmental Microbiology, Aug., p.2858-2863

43.Young-Sook Oh, Shareefdeen Z, Baltzis B. C., Bartha Richard, 1994. **Interactions Between Benzene, Toluene, and p-Xylene (BTX) During Their Biodegradation.** Biotechnology and Bioengineering, Vol.**44**, Pp.533-538.

44. Zilli M., Fabiano B., Ferraiolo A. and Converti A., 1996. **Macro-Kinetic Investigation on Phenol Uptake from Air by Biofiltration: Influence of Superficial Gas Flow Rate and Pollutant Concentration.** Biotechnology and Bioengineering, Vol.**49**, Pp.391-398

ANEXO 1

MODELADO DE SISTEMAS DE BIOFILTRACIÓN

MODELO DE BIOPELÍCULA ACTIVA Y ORDEN CERO DE REACCIÓN (1990)

En este modelo (van Lith y col., 1990) se hacen las mismas suposiciones que en el propuesto por Ottengraf, la única diferencia o bien la trascendencia, es considerar el espesor de la biopelícula como una función de la concentración en la fase gas, por lo tanto es variable a lo largo del biofiltro. El espesor activo de la biopelícula estará determinado por la siguiente condición:

$$\text{en } x \quad \delta \qquad Cl \quad 0 \qquad \text{...A1}$$

Recordando el planteamiento realizado por Ottengraf , tenemos:

$$\delta \sqrt{\frac{k}{D\left(\frac{Cg}{\mathrm{m}}\right)}} = \phi \qquad \text{...A2}$$

Si el modulo de Thiele elevado al cuadrado es mayor que 2, entonces tenemos un proceso global controlado por difusión, el valor de la película activa puede ser despejado de aquí ,de manera que la ecuación del flux queda de la siguiente manera:

$$\mathrm{N} = -D\left.\frac{dCl}{dx}\right|_{x=0} = k\,\delta = \frac{k\sqrt{2}}{\sqrt{\frac{k}{D\left(\frac{Cg}{\mathrm{m}}\right)}}} = \sqrt{2kD\left(\frac{Cg}{\mathrm{m}}\right)} \qquad \text{...A3}$$

La ecuación de balance a lo largo del biofiltro queda como:

$$-\mathrm{U}\left(\frac{dCg}{dZ}\right) = \mathrm{As}\cdot\mathrm{N} = \mathrm{As}\sqrt{2k\cdot D\left(\frac{Cg}{m}\right)} \qquad \text{...A4}$$

que se soluciona con la siguiente condición de frontera:

en $Z = 0$ $Cg = Cg^0$

...A5

obtenemos el siguiente perfil:

$$\frac{Cg}{Cg^0} = 1 - 2\sqrt{\frac{kD}{2mCg^0 \cdot}} \cdot \frac{As}{U} \cdot Z + \frac{k \cdot D \cdot (As)^2}{2mCg^0 \cdot U^2} Z^2 = 1 - 2KZ + K^2 Z^2$$

...A6

donde K es la siguiente constante:

$$K = \sqrt{\frac{k \cdot D \cdot As}{2m \cdot Cg^0 \cdot U}}$$

...A7

El modelo utiliza la difusividad en agua pura por lo tanto tendremos un perfil de máxima eficiencia.

MODELO DE BIOPELÍCULA CONSTANTE CON ORDEN UNO DE REACCIÓN (1993)

Ergas (Ergas y col., 1993) soluciona el modelo de difusión, sin utilizar el concepto de película activa, pero incorporando una cinética de orden uno para la reacción, esto supone en una cinética tipo Monod, o bajas concentraciones de sustrato o bien una constante de afinidad muy alta. Las demás consideraciones son las tomadas en cuenta por Ottengraf.

La ecuación diferencial es la siguiente:

$$D_{ef} \frac{d^2Cl}{dx^2} = k_1 \cdot Cl$$

...A8

con las siguientes condiciones a la frontera:

cuando $x = 0$ $Cl = Cg/m$

cuando $x = \delta$ $(dCl/dx) = 0$

...A9

La solución en forma adimensional es :

$$\frac{Cl}{\left(\frac{Cg}{m}\right)} = (\cosh \Phi_1)\left\{ senh\left[\Phi_1\left(\frac{x}{\delta}\right) + \Phi_1\right]\right\}$$

...A10

donde Φ_1 es el modulo de Thiele para una cinética de primer orden:

$$\Phi_1 = \delta \sqrt{\frac{k}{D_{effec}}}$$

...A11

El flux interfacial queda de la siguiente manera:

$$N = -D_{effec}\left.\frac{dCl}{dx}\right|_{x=0} = k_1\,\delta\,\frac{tanh\Phi_1}{\Phi_1}\left(\frac{Cg}{m}\right.$$

...A12

El balance en la fase gas a lo largo del biofiltro es de la manera siguiente:

$$-U\frac{dCg}{dZ} = As k_1 \delta \frac{tanh\Phi_1}{\Phi_1}\left(\frac{Cg}{m}\right.$$

...A13

con $Cg = Cg^{*0}$ cuando $Z=0$ ...A14

quedando finalmente:

$$\frac{C}{C^0} = exp\left(\frac{\text{As}\, k \cdot \delta\, tanh\Phi_1}{\text{m} \cdot \text{U} \cdot \Phi_1} Z\right) = e^{(KZ)}$$

...A15

en donde se supone como una constante a $K = \frac{\text{As} \cdot k \cdot \delta}{\text{m} \cdot \text{U}} \frac{tanh\Phi_1}{\Phi_1}$

Con este modelo las predicciones del perfil axial en el biofiltro resultan de tipo exponencial

MODELO DE BIOFILTRO DE UNIDAD DE EMPAQUE REPRESENTATIVO (1991)

Con este trabajo (Devinny y col., 1991) tenemos un giro en cuanto a las consideraciones para modelar el proceso. El balance de masa será realizado en un elemento de empaque representativo y no en un elemento diferencial de biopelícula.

Se desarrollo un modelo para describir el comportamiento dinámico.

El balance a régimen transiente para la fase gas en el medio poroso es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \nu \frac{\partial C}{\partial Z} - \left(\frac{1-\Theta}{\Theta}\right)\left(k\left(K_H\, C - C_{SI}\right)\right)$$

...A16

donde $\mathbf{D_{ax}}$ es el coeficiente de dispersión axial en el empaque del biofiltro.

Para la pseudoface sólido-líquido, despreciando la dispersión:

$$\frac{\partial C_{SI}}{\partial t} = k\left(K_H C - C_{SI}\right) - bC_{SI}$$

...A17

Despejando el término k ($K_H C - C_{SI}$) , tenemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \nu \frac{\partial C}{\partial Z} - \left(\frac{1-\Theta}{\Theta}\right)\left(\frac{\partial C_{SI}}{\partial t} + bC_{SI}\right.$$

...A18

en equilibrio $C_{SI} = K_H C$

si suponemos que el equilibrio se alcanza rápidamente, entonces:

$$\frac{\partial C_{SI}}{\partial t} = K_H \frac{\partial C}{\partial t}$$

...A19

De manera que podemos rearreglar de la siguiente forma:

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax}\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - v\frac{\partial C}{\partial Z} - bC_{SI}$$

...A20

donde

$$R = 1 + \left(\frac{1-\Theta}{\Theta}\right)K_H$$

R es denominado como el factor de retardo. Este tratamiento contempla el efecto de la porosidad del medio sobre el comportamiento dinámico del biofiltro.

A régimen estacionario tenemos:

$$D_{ax}\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - v\frac{\partial C}{\partial Z} - bC_{SI} = 0$$

...A21

adimensionalizando:

$$\left(\frac{D_{ax}}{vH}\right)\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} - \left(\frac{bH}{v}\right)C = 0$$

...A22

donde

$C = C / C^0$ y $z = Z / H$

que tiene la solución:

$C = C^0 e^{w(Z/H)}$

....A23

donde:

$$W = H\left[\frac{v - \left(v^2 + 4D_{ax}\cdot b\cdot K_m\right)^{1/2}}{2D_{ax}}\right]$$

Para una velocidad intersticial muy alta, W aprox. 0 , de manera que $C=C^0$ para toda Z. En este caso extremo, la velocidad es tan alta que no se presenta la disolución o la biodegradación del sustrato, y el biofiltro tendrá una operación ineficiente.

MODELO DE BIOPELÍCULA ACTIVA, REACCIÓN COMPLEJA Y LIMITACIÓN POR OXÍGENO (1993)

La propuesta principal del modelo de Baltzis (Baltzis y col., 1993), es que incorpora una ecuación para el consumo y difusión de oxígeno en la biopelícula, de manera que este jugara un papel importante en la limitación de la reacción. Utiliza una película de espesor variable al igual que Van Lith, y en el caso de tolueno, utiliza una cinética de reacción de Andrews y Monod. Amplia su modelo para remoción de mezclas multicomponentes.

Para la inhibición por oxígeno agregara un termino tipo Monod, quedando la reacción de la siguiente manera:

$$\mu\,(S_0,S_1,\ldots,S_{NS}) = \frac{\mu_{max}\,S_0}{K_0+S_0} * \prod_{i=1}^{ns}\left\{\frac{S_i}{K_i+S_i+\frac{S_i^2}{K_{Ii}}}\right\}$$

...A24

Para los balances en la biopelícula de un solo componente, tenemos:

$$f(Xv)D_j\,\frac{\partial^2 S_j}{\partial x^2} = \frac{Xv}{Yj}\,\mu_j(S_0,S_1,\ldots,S_{ns})$$

y para el oxígeno

$$f(Xv)D_o\,\frac{\partial^2 S_O}{\partial x^2} = \sum_{j=1}^{ns}\frac{Xv}{Y_{O/j}}\,\mu_j(S_0,S_1,\ldots,S_{ns})$$

...A25

con las siguientes condiciones frontera:

en $x = 0$ $\quad S = C^0/m \quad$ y $\quad S_O = Co^0/m_O$

en $x = \delta^*$ $\quad (dS/dx) = 0 \quad$ y $\quad (dSo/dx) = 0$

...A26

donde δ^* significa el espesor activo de la biopelícula.

Para el balance a lo largo del biofiltro, tenemos:

$$\frac{dC_g}{dh} = \frac{A_S \cdot f(Xv) \cdot D_j \cdot \tau \cdot At \left[\frac{dS_j}{dx}\right]_{X=0}}{V_P}$$

$$\frac{dC_{gO}}{dh} = \frac{A_S \cdot f(Xv) \cdot D_O \cdot \tau \cdot At \left[\frac{dS_O}{dx}\right]_{X=0}}{V_P}$$

...A27

con las siguiente condiciones de frontera:

en $h = 0$ $\qquad Co = Cgo^0 \quad y \quad Cj = Cj^0$

...A28

La solución se encuentra por métodos numéricos.

(RÉGIMEN DINÁMICO) 1994

El modelo siguiente fue propuesto por Baltzis y sus colaboradores para explicar la biofiltración en estado transiente.

Balances en la fase gas:

Contaminantes (j= 1, ns):

$$\varepsilon \frac{\partial C_{g_j}}{\partial t} = -U \frac{\partial C_{g_j}}{\partial Z} + D_j a_{l-g} \left(\frac{\partial S_j}{\partial x}\right)_{x=0} - k_a (1-\alpha) a_{s-g} \left(C_{g_j} - C_{g_j}^*\right)$$

....A29

Oxígeno:

$$\varepsilon \frac{\delta C_{g\,0}}{\delta t} = -U \frac{\delta C_{g\,0}}{\delta Z} + D_o a_{l-g} \left(\frac{\delta S_o}{\delta x}\right)_{x=0}$$

...A30

se utilizan las siguientes condiciones iniciales:

en t = *0* y *Z = 0* $Cg_j = Cg_j^0$ y $Cg_0 = Cg_0^0$

en t = *0* y *0 < Z <=H* $Cg_j = Cg_j(Z)$ y $Cg_0 = Cg_0(Z)$

y las condiciones de frontera:

en *t = 0* y *Z = 0*

$Cg_j = Cg_j(t)$ y $Cg_0(t)$

Los balances en la biopelícula para el sustrato y el oxígeno:

$$\frac{\partial S_j}{\partial t} = f(Xv) D_j \frac{\partial^2 S_j}{\partial x^2} - \frac{Xv}{Y_j} \mu(S_0, S_1, \ldots, S_{ns})$$

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = f(Xv) D_0 \frac{\partial^2 S_0}{\partial x^2} - \sum_{j=1}^{ns} \frac{Xv}{Y_{0j}} \mu(S_0, S_1, \ldots, S_{NS})$$

...A31

Con las siguientes condiciones de frontera:

en *x = 0* en cualquier t $S_j = Cg_j / m_j$

en *x = δ* en cualquier t $\frac{\partial S_j}{\partial x} = 0$

las condiciones iniciales:

en x = 0 ; t = 0; Z = 0 $S_j^0 = Cg_j^0 / m_j$

en x = 0;t = 0 ; 0<Z<=H $S_i = Cg_i(Z) / m_i$

en 0 < x <= δ; t = 0; Z> = 0 $S_i = Cg_i(x) / m_i$

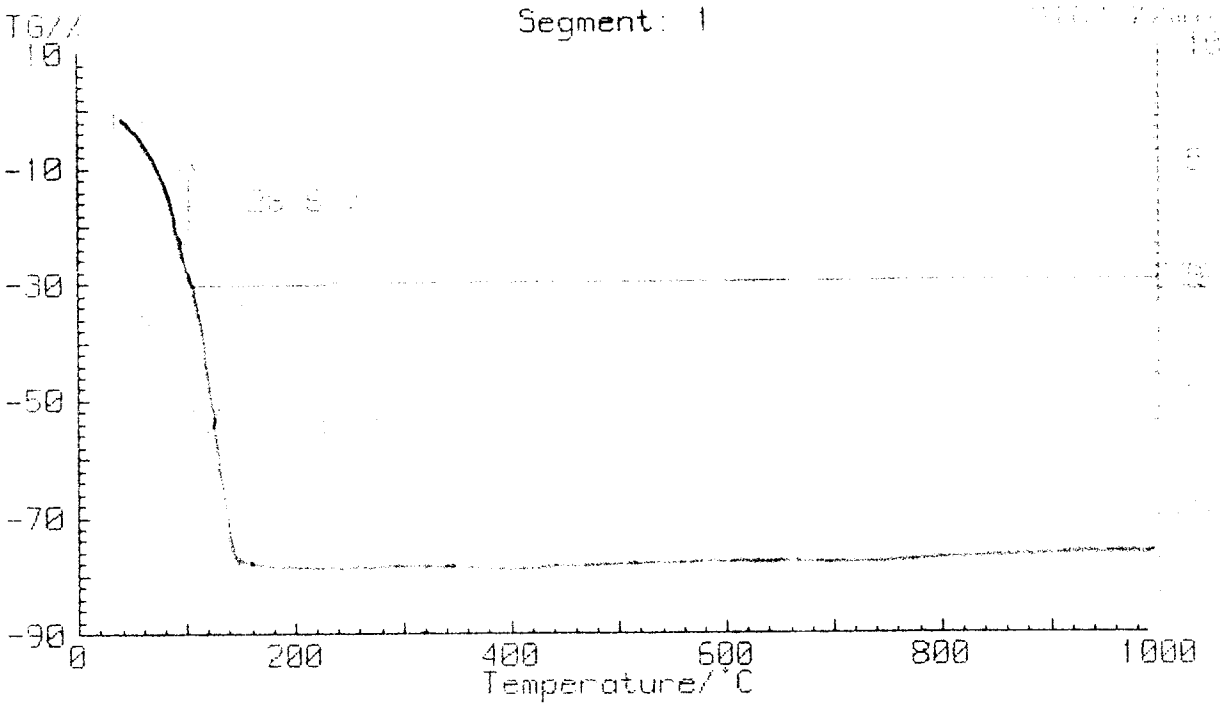
ANEXO 2

Nomenclatura

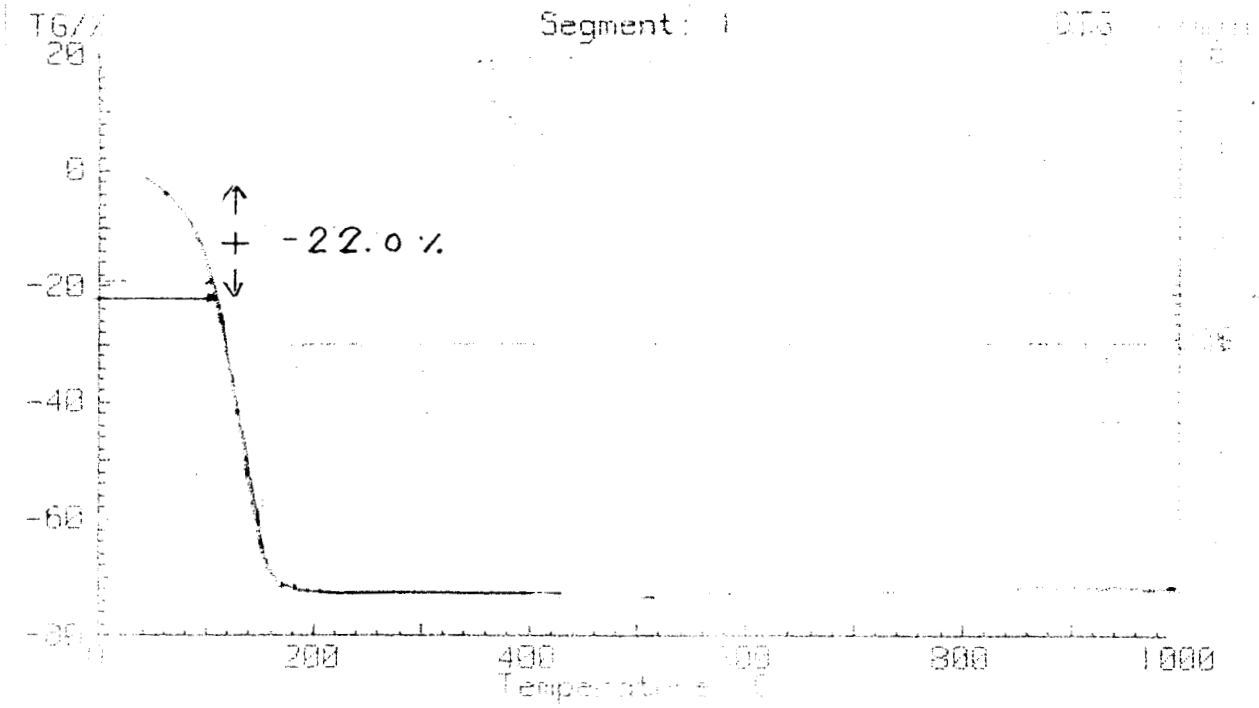
Aparece en	Símbolo	Nombre o descripción.	unidades
6	As	Área de biopelícula en contacto con la fase gas.	1/m
A27, A35	At	Área transversal del biofilrto.	m^2
2, A2	Cg	Concentración de sustrato en la fase gas.	g/m^3
4,12	Cg^0	Concentración de sustrato en gas en Z=0	g/m^3
1,9, A24	Cl ó S	Concentración de sustrato en la biopelícula.	g/m^3
15, A2	D	Difusividad en agua pura.	m^2/seg
A16	D_{ax}	Dispersión axial	m^2/seg
1, M1, M4, A8	D_{ef}	Difusividad efectiva en la biopelícula.	$m^2/seg.$
A25	D_j	Difusividad del compuesto j en agua pura.	$m^2/seg.$
3, 9, A1	δ	Espesor de la biopelícula	m
A26	δ^*	Espesor de biopelicula activa.	m
A29	ε	Porosidad	-
A3, A12	F	Flux interfacial	
M3	f(Xvt)	Corrección a la difusividad por material orgánico	-
3,A2	ϕ	Modulo de Thiele para reacción de orden cero.	-
A10	ϕ_1	Modulo de Thiele para reacción de orden uno.	-
15, A22	H	Altura máxima del biofiltro.	m
17, A24	K_0	Constante de afinidad para el oxígeno (Monod).	g/m^3
1, 24	k	Constante de velocidad de reacción (orden cero).	$g/m^3seg.$
A8	k_1	Constante de velocidad de reacción para orden 1	1/seg.
17, A24	K_I	Constante de inhibición para sustrato (Andrews).	g/m^3 o $(g/m^3)^2$
17, A24	Kj	Constante de afinidad por el sustrato (Monod)	g/m^3
16, A23	K_m	Coeficiente de transferencia de masa.	m/seg.
M5, M6	M	Mantenimiento	gtol./h*gbiomasa
2, A2, A9	m	Coeficiente de partición líquido-gas al equilibrio.	-
17, A24	μmax.	Velocidad máxima de crecimiento (Monod. Andrews).	1/seg.
14, A16	Θ	Porosidad.	-
17, A24	S_0	Concentración de oxígeno en la biopelícula.	g/m^3
A27	τ	Tiempo de residencia (V/F)	seg.
6, A4, A13, A29	U	Velocidad transversal de gas	m/seg.
14, A21	v	Velocidad intersticial.	m/seg.
1, A1, 9	x	coordenada longitudinal de biopelícula	m
A25	Xv	Concentración de biomasa seca en la biopelícula.	g/m^3
M3	Xvt	Concentración de mat. orgánica total en biopelícula	g/m^3
A25, A33	Y_j	Rendimiento biomasa/contaminante j.	-
A25, A33	Y_{0j}	Rendimieto oxígeno/contaminante j	-
6, 12, A5, A13	Z	Coordenada axial de biofiltro	m
Subíndices y superíndices.			
	g	fase gas	
	j	Compuesto contaminante	
	l	fase líquida	
	O	oxigeno	
	ns	Numero de sustratos contenidos en el gas	
	tol	Tolueno	

ANEXO 3

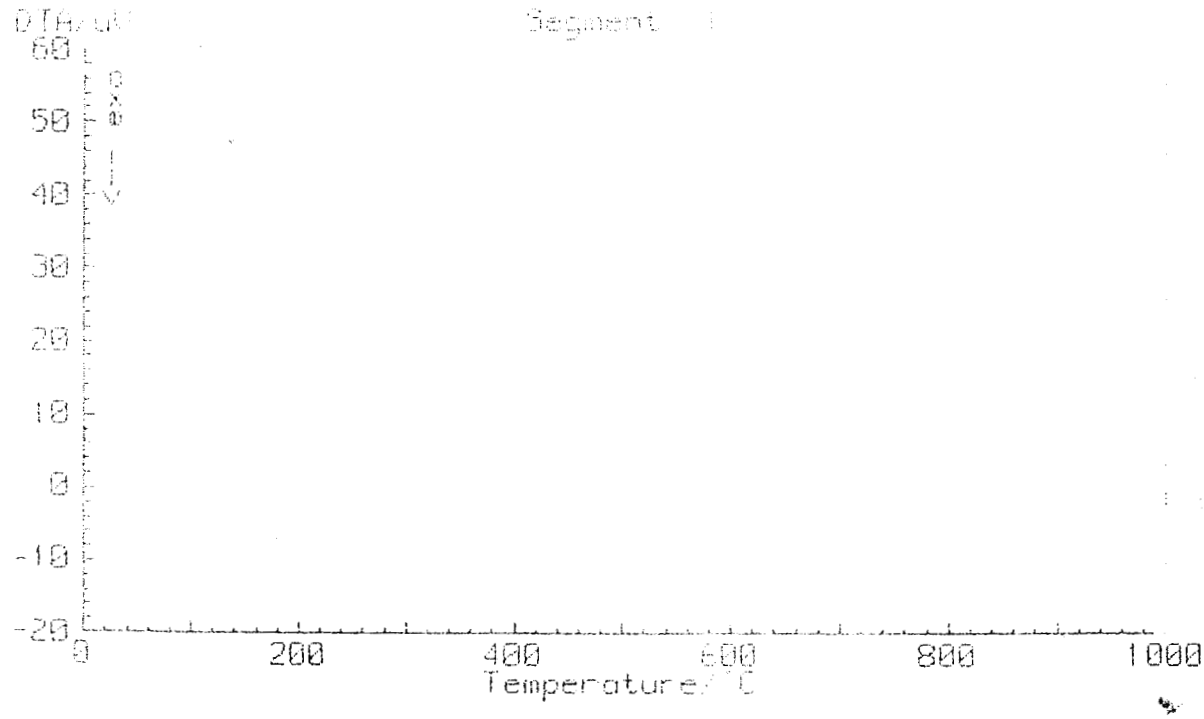
GRÁFICAS DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DIFERENCIAL



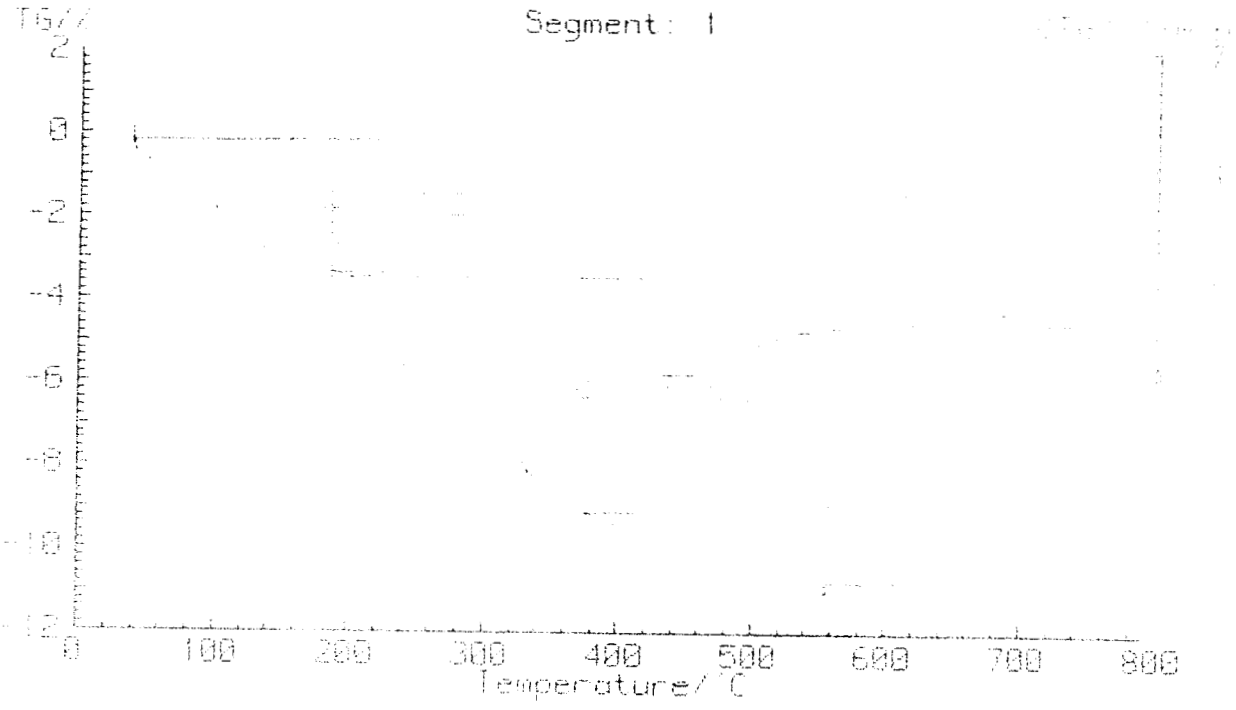
Gráfica 6.4-1 Muestra de vermiculita limpia con una humedad del 76%. Nótese los dos diferentes tipos de agua evaporados antes de 200°C, y la ausencia de material combustionable por arriba de esta temperatura.



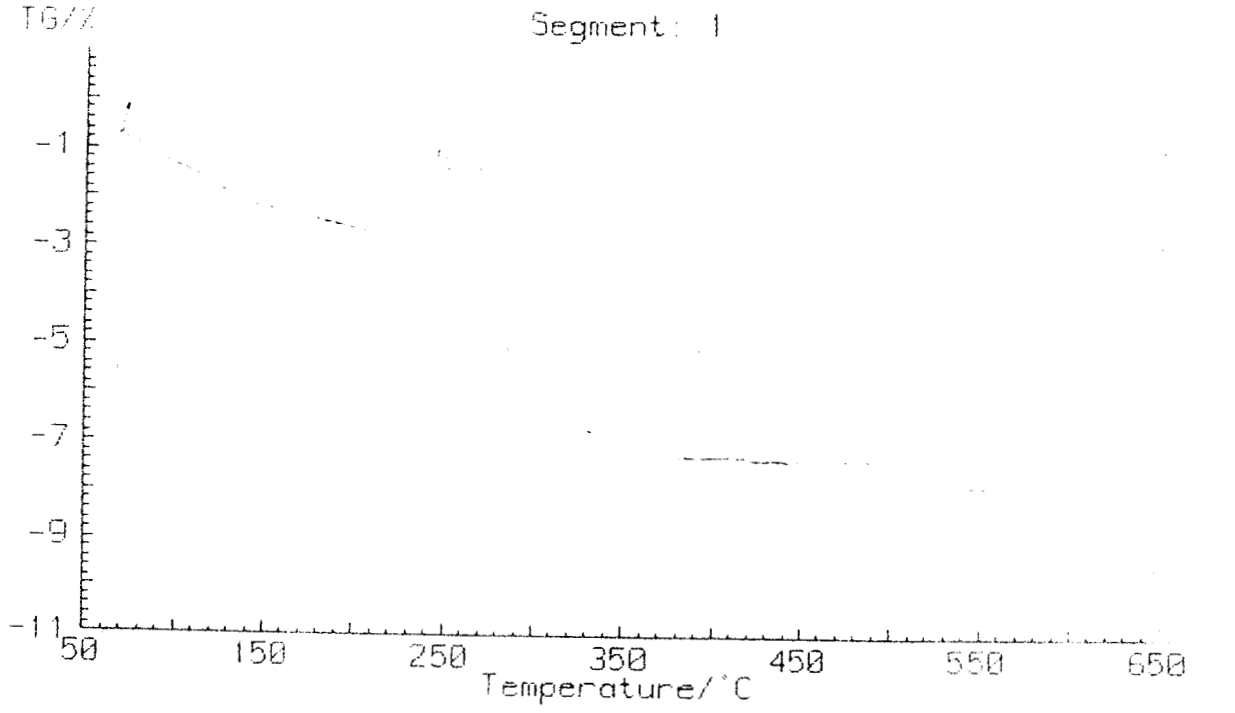
Gráfica 6.4-2 Muestra de vermiculita del biofiltro. Notese los diferentes tipos de agua.



Gráfica 6.4-3 Gráfica de respaldo para la gráfica 6.4-2.



Gráfica 6.4-4 Muestra de vermiculita del biofiltro presecada. Nótese el material combustionable por arriba de 200°C.



Gráfica 6.4-5 Muestra de vermiculita del biofiltro presecada (duplicado). Nótese el material combustionable por arriba de 200°C.