

OK

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA



Casa abierta al tiempo

C.B.S.

Control de vapores de gasolina por biofiltración

TESIS

Que para obtener el grado de

Maestra en Biotecnología

PRESENTA

Adriana Leyla Hernández Flores

Vo. Bo.

Deali Cardenas
Deali Cardenas

Julio 2002

El jurado designado por la
División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Unidad Iztapalapa aprobó la
comunicación de resultados que presentó:

Adriana Leyla Hernández Flores

Comité Tutorial:

Tutor: Dra. Beatriz Cárdenas González

Asesor: Dr. Sergio Revah Moiseev

Asesor: Dra. Marcia Guadalupe Morales Ibarría

Sinodal: Dr. Frederick Thalasso

Sinodal: Dr. Aitor Aizpuru

Dedicado a mi madre y a mi familia

Es por ustedes...

Agradecimientos

A:

Dra. Beatriz Cárdenas González

Dr. Sergio Revah Moiseev

Por el apoyo y paciencia recibidos durante la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Por el apoyo económico otorgado para la realización de la Maestría.

Al jurado

Dra. Marcia Morales, Dr. Frederick Thalasso y Dr. Aitor Aizpuru

Por sus comentarios y recomendaciones

A Miguel Magaña

Por su amor, apoyo y confianza incondicional

A Sergio Hernández

Por sus comentarios

A mis amigos que me convencieron de entrar a la Maestría... y a las personas maravillosas que conocí en el laboratorio... gracias!

Resumen

La importancia del control de compuestos orgánicos volátiles (COVs) no sólo radica en su participación en la formación de ozono fotoquímico sino por la toxicidad o mal olor de algunos de éstos. Existen diversas fuentes fijas de emisión de COVs, entre ellas se encuentran las gasolineras. La gasolina Magna Sin está formada por más de 200 compuestos, entre ellos el metil tert-butil éter (MTBE). Actualmente, México produce e importa MTBE para satisfacer su demanda^(41,67,70-71,74).

En las últimas dos décadas, la biofiltración ha demostrado ser una tecnología efectiva para el control de COVs provenientes de combustibles^(28,83,101). La biodegradación de vapores de gasolina en sistemas de biofiltración ha sido reportada por varios autores. A su vez, la degradación de compuestos específicos presente en la gasolina como los BTEX ha sido publicada. En contraste, hay solo algunos cuantos estudios de la biodegradación de MTBE en presencia de vapores de gasolina y BTEX. En general, su biodegradación ha sido observada por cometabolismo. Sin embargo, hay algunos reportes de su biodegradación como única fuente de carbono y energía⁽³⁹⁾. Globalmente, las capacidades de eliminación (CE) de los vapores de gasolina han sido reportados de $10 \text{ g C/m}^3\text{h}$ ^(28,83).

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos en 586 días de operación de un biofiltro a escala piloto para el control de vapores de gasolina Magna Sin; así como de la degradación de MTBE por cometabolismo con vapores de gasolina en un biofiltro a escala piloto. El biofiltro utilizado⁽⁴⁸⁾ fue empacado con una mezcla de composta de residuos de jardín, cortezas de oyamel (70:30 volumen) y conchas de ostión molidas como amortiguador de pH y se operó con un tiempo de residencia de 1 min. El inóculo utilizado fue un consorcio previamente adaptado y obtenido de diversas fuentes. El sistema fue alimentado con vapores de gasolina Magna Sin de forma continua.

Durante los primeros 210 días, se presentaron variaciones importantes en las cargas al sistema, ésto debido a problemas con el control del flujo de aire y la temperatura ambiente. Después de este período, las cargas se mantuvieron constantes (promedio de 27 gC/m³*h). En general, el sistema presentó CE totales similares a las reportadas^(28,83). Sin embargo, durante el período de estabilidad del sistema, se logró obtener una máxima CE de 16 gC/m³*h. La producción de CO₂ fue mayor a la CE; debido a la respiración endógena del consorcio y a la degradación del material filtrante. La relación estequiométrica entre los g de carbono consumidos y la producción de CO₂ muestran una conversión del 70%. En este estudio, también se analizó el efecto de la adición de nutrientes (500 mg de N/kg sólidos totales) al material filtrante a través de estudios en microcosmos, obteniéndose un aumento del 30% en la CE.

La máxima CE alcanzada en este sistema es 50% mayor a la reportada, sin embargo, por problemas de control de las condiciones de operación (humectación del material filtrante) no fue posible sostener este valor. Aunque los problemas de control en la operación afectaron la CE del sistema, se ha observado también su capacidad de recuperación en períodos relativamente cortos. La utilidad de estudios a nivel microcosmos fue corroborada al observar el efecto positivo de la adición de nutrientes en la CE del sistema a nivel piloto.

Con relación al MTBE, el sistema de biofiltración a escala piloto presentó CE de 3.8 g/m³*h. En general, los alcanos lineales y los aromáticos fueron rápidamente degradados, mientras que los alcanos ramificados presentaron bajas eficiencias de remoción. Las eficiencias de remoción para tolueno fueron las más altas y estables. En estudios en microcosmos, el consorcio fue capaz de degradar al MTBE como única fuente de carbono y energía.

INDICE DE CONTENIDO

1	Introducción.....	1
2	Generalidades.....	4
2.1	Problema de la contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM)	4
2.2	Contaminantes y sus fuentes de origen en la ZMVM	7
2.2.1	Partículas suspendidas	11
2.2.2	Ozono.....	13
2.2.3	Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	14
2.3	Gasolina	16
2.3.1	Gasolinas reformuladas (GRF)	18
2.3.2	Metil ter-butil éter (MTBE)	21
2.3.3	Estaciones de servicio (gasolineras).....	24
2.3.4	Sistema de recuperación de vapores.....	28
2.4	Control de emisiones de fuentes fijas	30
2.5	Biofiltración.....	32
2.5.1	Material filtrante.....	35
2.5.2	Microorganismos.....	37
2.5.3	Biopelícula.....	38
2.5.4	Cambio de la dirección del flujo de alimentación de la corriente gaseosa	39
2.5.5	Nutrientes.....	40
2.5.6	Contenido de agua.....	42
2.5.7	Temperatura.....	43
2.5.8	pH	43
2.6	Procesos involucrados en la degradación de los contaminantes en biofiltración	43
2.6.1	Uso de microcosmos en biofiltración.....	47
3	Antecedentes del tratamiento de vapores de gasolina.....	49

4	Justificación.....	60
5	Objetivos	61
5.1	Objetivo General.....	61
5.2	Objetivos Específicos.....	61
6	Materiales y Métodos	62
6.1	Materiales	66
6.1.1	Primer unidad experimental: Biofiltro a escala piloto.....	66
6.1.1.1	Inóculo y composición del medio mineral utilizado durante el arranque del biofiltro.....	66
6.1.1.2	Material filtrante	66
6.1.1.3	Elección de compuestos representativos de la gasolina	67
6.1.1.4	Sistema de biofiltración a escala piloto.....	69
6.1.1.5	Sistema de monitoreo.....	72
6.1.1.5.1	Analizador de hidrocarburos totales.....	72
6.1.1.5.2	Analizador de rayos infrarrojos para medir CO ₂	72
6.1.1.5.3	Cromatógrafo de gases (biofiltro a escala piloto y microcosmos).....	73
6.1.1.5.4	Termopares y tarjeta de adquisición de datos.....	74
6.1.1.5.5	Composición del medio mineral utilizado para la adición de nutrientes al biofiltro y estudios en microcosmos.....	75
6.1.2	Monitoreo del material filtrante.....	76
6.1.3	Segunda unidad experimental: Estudio a nivel microcosmos	76
6.1.3.1	Adsorción de gasolina en composta	76
6.1.3.2	Experimentos en microcosmos.....	78
6.1.3.4	Contaminante utilizado	79
6.1.3.5	Instrumentos de análisis	79
6.1.3.5.1	Concentración de O ₂ y producción de CO ₂	80
6.2	Métodos.....	81
6.2.1	Términos para caracterizar un biofiltro.....	81
6.2.1.1	Carga (C).....	81

6.2.1.2. Capacidad de eliminación (CE)	81
6.2.1.3 Eficiencia de remoción (ER)	82
6.2.1.4 Producción de dióxido de carbono (CO ₂)	82
6.2.1.5 Tiempo de residencia	82
6.2.2 Condiciones de operación.....	82
6.2.3 Caracterización del material filtrante	83
6.2.3.1 pH del material filtrante.....	83
6.2.3.2 Porcentaje de humedad, sólidos totales, sólidos volátiles y sólidos fijos del material filtrante.....	83
6.2.3.3 Tasa máxima de consumo de oxígeno del material filtrante.....	84
6.2.3.4 Población microbiana del material filtrante	85
6.2.3.5 Nitrógeno total por Kjeldahl	86
6.2.3.6 Extracción de las muestras de material filtrante en agua	87
6.2.3.7 Nitrógeno amoniacal.....	87
6.2.3.8 Sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos y carbonatos	87
6.2.3.9 Microscopía electrónica de barrido.....	88
6.2.4 Experimentos en microcosmos	89
6.2.4.1 Adsorción de gasolina en el material filtrante	91
6.2.4.2 Obtención de las capacidades de eliminación en microcosmos	91
6.2.4.3 Estudio del efecto de la adición de nutrientes en la capacidad de eliminación.....	93
6.2.4.4 Consumo de oxígeno y producción de CO ₂ en microcosmos....	93
6.2.4.5 Efecto del mezclado del material filtrante a nivel microcosmos.	94
6.2.4.6 Efecto del método de separación para la obtención de inóculo a partir de cultivo (lixiviados)	94
6.2.4.7 Estudios de degradación de MTBE a nivel microcosmos	94
6.2.4.8 Coeficiente cometa bólico.....	95
7 Resultados y discusión.....	96
7.1 Efecto del porcentaje de humedad del material filtrante en la capacidad de eliminación del sistema de biofiltración.....	98

7.2 pH del material filtrante.....	101
7.3 Cambio en el sentido del flujo de alimentación del sistema de biofiltración.....	102
7.4 Efecto de los lavados del material filtrante.....	105
7.4.1 Inóculo obtenido de los lixiviados y su mantenimiento.....	107
7.5 Efecto de mezclado del material filtrante.....	110
7.6 Efecto de la adición de nutrientes al sistema de biofiltración escala piloto.....	113
7.6.1 Efecto de la adición de nutrientes a nivel microcosmos.....	117
7.7 Biodegradación de vapores de gasolina.....	119
7.8 Producción de CO ₂ y balance de carbono.....	125
7.9 Población microbiana y observaciones en el microscopio electrónico de barrido.....	129
7.10 Degradación de compuestos representativos en presencia de vapores de gasolina.....	134
8 Conclusiones.....	141
9 Perspectivas del estudio.....	143
Apéndice 1.....	145
Memorias de cálculo.....	145
A.1.1 Cálculo de los términos que se utilizaron para caracterizar el biofiltro.....	145
A.1.1.1 Cálculo de concentración a partir del analizador de hidrocarburos totales.....	145
A.1.1.2 Carga.....	146
A.1.1.3 Capacidad de eliminación.....	147
A.1.1.4 Eficiencia de remoción.....	147
A.1.1.5 Flujo de aire.....	147
A.1.1.6 Tiempo de residencia.....	148
A.1.1.7 Producción de CO ₂	148
A.1.2 Cálculos realizados para caracterizar el material filtrante.....	150

A.1.2.1 Determinación del porcentaje de humedad, porcentaje de sólidos totales, porcentaje de sólidos volátiles y porcentaje de sólidos fijos ...	150
A.1.2.2 Tasa máxima de consumo de oxígeno.....	150
A.1.2.3 Conteo microbiano	151
A.1.2.4 Nitrógeno total por Kjeldahl	151
A.1.2.5 Nitrógeno amoniacal	152
A.1.2.6 Sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos y carbonatos	152
A.1.3 Formulación del medio mineral.....	153
A.1.3.1 Cálculo de la cantidad de nitrógeno adicionada al biofiltro.....	156
A.1.3.2 Conversión de g de compuesto a g de carbono.....	158
Apéndice 2	159
Protocolo para Mantenimiento del sistema de biofiltración.....	159
A.2.1 Verificación general del reactor	159
A.2.2 Fugas.....	160
A.2.3. Limpieza de rotámetros	162
A.2.4 Adición de gasolina nueva al reactor	164
A.2.4.1 Protocolo para adicionar y retirar la gasolina	165
A.2.5 Revisión del compresor	165
A.2.6 Recomendación general del mantenimiento del reactor.....	166
Apéndice 3	167
Mantenimiento de los instrumentos de análisis	167
A.3.1 Presión de gases de muestreo en cada una de las válvulas	167
A.3.2 Cromatógrafo de gases	168
A.3.2.1 Verificación de flujos de gases.....	168
Apéndice 4	169
Protocolos para el manejo de los instrumentos de análisis:	169
A.4.1 Arreglo de válvulas configuradas en el tablero	169
A.4.2 Analizador de Hidrocarburos Totales (AHT)	170
A.4.2.1 Protocolo de uso del analizador de hidrocarburos totales.....	170
A.4.2.2 Calibración del equipo.....	171

A.4.2.3 Obtención de datos provenientes del biofiltro.....	172
A.4.3 Analizador de dióxido de carbono (CO ₂).....	172
A.4.3.1 Calibración del equipo.....	172
A.4.3.2 Obtención de datos provenientes del biofiltro.....	173
A.4.4 Cromatógrafo de gases para el análisis de MTBE, hexano, isooctano y tolueno).	174
A.4.4.1 Condiciones de análisis:.....	174
A.4.4.2 Tiempos de retención.....	174
A.4.4.3 Curvas de calibración.....	175
A.4.4.4 Identificación de los cuatro compuestos.....	176
A.4.4.5 Preparación de los estándares:.....	177
A.4.4.6 Manejo del software de integración CHEMSTATION.....	180
A.4.4.6.1 Cambio de las temperaturas.....	181
A.4.4.6.2 Cómo establecer una calibración:.....	181
Apéndice 5	183
Diferencias en el mantenimiento del inóculo.....	183
A.5.1 Obtención y preparación del primer inóculo microbiano	183
A.5.1.2 Composición del medio mineral	184
A.5.2 Segundo inóculo microbiano obtenido a partir de los lixiviados.....	185
A.5.2.2 Composición del medio mineral	185
Apéndice 6	186
Resultados obtenidos de los análisis realizados.....	186
A.6.1 Seguimiento de los resultados obtenidos para MTBE, hexano, isooctano y tolueno.	188
10 Bibliografía	190

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 2

Tabla 2. 1 Contribución de contaminantes por fuentes móviles en la ZMVM	9
Tabla 2. 2 Inventario de emisiones de la ZMVM.....	10
Tabla 2. 3 Clasificación de bioreactores para la purificación de gases contaminados	32

Capítulo 3

Tabla 3. 1 Resumen de referencias (degradación de vapores de gasolina).....	56
---	----

Capítulo 6

Tabla 6. 1 Experimentos realizados con el sistema de biofiltración.....	65
Tabla 6. 2 Composición del medio mineral (arranque)	66
Tabla 6. 3 Composición del material filtrante	67
Tabla 6. 4 Propiedades del MTBE, hexano, isooctano y tolueno.....	68
Tabla 6. 5 Composición del medio mineral agregado al biofiltro.....	75
Tabla 6. 6 Equipos utilizados en el monitoreo del material filtrante	77
Tabla 6. 7 Condiciones de operación del biofiltro	83

Capítulo 7

Tabla 7. 1 Eficiencias de remoción medias estimadas	105
Tabla 7. 2 Cuadro comparativo del tratamiento de los inóculos	108
Tabla 7. 3 Modificaciones al volumen de material filtrante empacado como consecuencia del mezclado.....	111
Tabla 7. 4 Efecto del mezclado a nivel microcosmos	113
Tabla 7. 5 Resultados de los análisis de nitrógeno realizados al material filtrante	115
Tabla 7. 6 Fuentes de nitrógeno probadas en microcosmos	118
Tabla 7. 7 Efecto de la adición de nutrientes en microcosmos	119

Tabla 7. 8 Resultados del conteo microbiano	131
Tabla 7. 9 Capacidades de eliminación de compuestos representativos en el sistema de biofiltración.....	134
Tabla 7. 10 Adsorción de diferentes contaminantes presentes en los vapores de gasolina en composta estéril.....	136
Tabla 7. 11 Velocidades de degradación de las cinéticas de MTBE.....	137
Tabla 7. 12 Comparación de las capacidades de eliminación entre el biofiltro y microcosmos.....	138
Tabla 7. 13 Coeficiente cometabólico del MTBE a nivel microcosmos.....	139

Apéndices

Tabla A. 1 Cálculo de las concentraciones de sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos y carbonatos.....	152
Tabla A. 2 Composición de la biomasa.....	153
Tabla A. 3 Revisión bibliográfica de medios minerales utilizados en biofiltración	153
Tabla A. 4 Composición del medio mineral.....	156
Tabla A. 5 Especificaciones de los gases para monitoreo.....	167
Tabla A. 6 Presión en cada una de las válvulas	167
Tabla A. 7 Relación de la presión con el flujo de helio.....	168
Tabla A. 8 Condiciones de las válvulas internas del AHT.....	171
Tabla A. 9 Composición de la solución Stock.....	177
Tabla A. 10 g de compuesto por mL de solución Stock.....	178
Tabla A. 11 Concentración de cada compuesto	178
Tabla A. 12 Concentraciones máximas	179
Tabla A. 13 Datos para realizar la curva estándar.....	180
Tabla A. 14 Composición del medio mineral pH 6.8.....	184
Tabla A. 15 Composición del medio mineral pH 7.4.....	185
Tabla A. 16 Fases en la que se subdividió los primeros días de operación del biofiltro	186

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2. 1 Sistema de recuperación de vapores	29
Figura 2. 2 Tecnologías de control de emisiones	30
Figura 2. 3 Sistema de biofiltración.....	34
Figura 2. 4 Mecanismo de degradación en biofiltración.....	44

Capítulo 6

Figura 6. 1 Diagrama de flujo general de la metodología	63
Figura 6. 2 Unidad experimental a nivel piloto: Sistema de biofiltración.	69
Figura 6. 3 Evaporador de gasolina.....	70
Figura 6. 4 Sistema de humidificación	71
Figura 6. 5 Esquema del sistema de biofiltración	73
Figura 6. 6 Rampa de temperatura.....	74
Figura 6. 7 Segunda unidad experimental: estudio a nivel microcosmos	79
Figura 6. 8 Estudio a nivel microcosmos	90

Capítulo 7

Figura 7. 1 Ejemplo de cromatogramas obtenidos a la entrada y salida del biofiltro	125
Figura 7. 2 Micrografía SEM de muestra del biofiltro. Exopolímeros.	132
Figura 7. 3 Microfotografía SEM de muestras del biofiltro. Biopelícula.....	132
Figura 7. 4 Microfotografía SEM de muestra del biofiltro. Conglomerados de bacterias.	133
Figura 7. 5 Micrografía SEM de muestra del biofiltro (MTBE).....	140

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Capítulo 2

Gráfica 2. 1 Distribución energética por tipo de combustible	7
Gráfica 2. 2 Composición de la gasolina Magna Sin.....	17

Capítulo 6

Gráfica 6. 1 Determinación de la velocidad de degradación máxima en microcosmos.....	91
--	----

Capítulo 7

Gráfica 7. 1 Carga y capacidad de eliminación total en el biofiltro.....	97
Gráfica 7. 2 Efecto del porcentaje de humedad en la capacidad de eliminación del biofiltro	99
Gráfica 7. 3 Cambio en el sentido del flujo de alimentación	103
Gráfica 7. 4 Aumento del tiempo de residencia durante el experimento de cambio de dirección en el sentido del flujo de alimentación.....	104
Gráfica 7. 5 Lavados del material filtrante.....	106
Gráfica 7. 6 Efecto del método de separación a nivel microcosmos.....	110
Gráfica 7. 7 Efecto del mezclado del material filtrante a nivel microcosmos.....	112
Gráfica 7. 8 Adición de nutrientes y respuesta obtenida del biofiltro.....	114
Gráfica 7. 9 Influencia de la concentración de nitrógeno soluble sobre la capacidad de eliminación.....	117
Gráfica 7. 10 Carga vs temperatura ambiente	120
Gráfica 7. 11 Capacidad de eliminación y producción de dióxido de carbono vs temperatura ambiente.....	121
Gráfica 7. 12 Carga y capacidad de eliminación totales	122
Gráfica 7. 13 Diferencial de temperatura vs capacidad de eliminación.....	123
Gráfica 7. 14 Capacidad de eliminación vs carga.....	124

Gráfica 7. 15 Capacidad de eliminación y producción de dióxido de carbono...	126
Gráfica 7. 16 Balance de carbono acumulativo	126
Gráfica 7. 17 Correlación de la producción de CO ₂ obtenida en el biofiltro y la calculada de la TMCO	127
Gráfica 7. 18 Porcentaje de degradación de vapores de gasolina.....	128
Gráfica 7. 19 Relación entre la capacidad de eliminación y la población microbiana.....	130

Apéndices

Gráfica A. 1 Efecto de la presión de la bomba sobre el área bajo la curva.....	176
--	-----



1 Introducción

La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más serios tanto para la salud de los habitantes de las áreas urbanas como para el medio ambiente. Además de los impactos locales de las emisiones atmosféricas, también se conocen los efectos globales como son la destrucción de la capa de ozono que protege la atmósfera o la emisión de gases de efecto invernadero que producen cambios climáticos globales, los anteriores son ejemplos de lo que las actividades humanas pueden realizar sobre la atmósfera.

La contaminación del aire es ocasionada por la presencia de material indeseable en cantidades bastante grandes como para producir efectos nocivos en la salud humana, la vegetación, los bienes humanos o el medio ambiente global, así como expresarse en forma de aire de color café o brumoso, o bien, olores desagradables⁽²³⁾.

En la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), se observa que los factores que influyen en la contaminación del aire son su ubicación y características geográficas, la centralización de la industria y el crecimiento y concentración de la población. Un problema importante en la ZMVM es la formación de ozono producto de una reacción fotoquímica entre los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y los óxidos de nitrógeno^(19-13,23). Las principales fuentes de COVs se clasifican en: móviles y fijas, de las cuales el 75% de la contaminación proviene de fuentes móviles, mientras que el resto es producido por las fijas. La cantidad de hidrocarburos emitidos a la atmósfera proveniente de las gasolineras es alrededor de 1,262 toneladas por año^(41,70-71).

En nuestro país, a partir de los años 80's se inicia el proceso de reducción del plomo en las gasolinas y se incorpora a su formulación compuestos oxigenados (como el metil ter-butyl éter, MTBE). A pesar de que las gasolinas reformuladas

(GRF), en un principio se introdujeron con el fin de mejorar la calidad del aire, se observa que los niveles de ozono en la atmósfera han aumentado, obteniéndose en la ZMVM un promedio anual desde 1990 de 1700 lecturas por encima del Estándar de Calidad del Aire para la ZMVM ("0.1 ppm no excedidas 1 h al día, 1 día durante 1 año")^(10-13,103).

En los Estados Unidos, en las ciudades donde se ha implantado el uso de GRF, su uso ha creado controversia debido a posibles trastornos a la salud causado por uno de los aditivos oxigenantes conocido como MTBE^(69,74,111). La preocupación más importante ha sido su presencia en fuentes subterráneas de agua potable contaminadas por derrames en tanques de almacenamiento de gasolina^(68,98,111). A partir de este problema, a nivel mundial y ahora en México, se comienzan a determinar las concentraciones de este oxigenado en las estaciones de servicio como resultado de la manipulación de las gasolinas. Sin embargo, en México no existen planes inmediatos de cambiar este oxigenante^(67,74).

Existen diversas tecnologías para el control de emisiones gaseosas de COVs provenientes de fuentes fijas. Estas tecnologías pueden dividirse en dos grandes tipos, las fisicoquímicas y las biológicas. En el caso de las tecnologías biológicas existen diferentes configuraciones de reactores como los biofiltros, los biofiltros de lecho escurrido y los biolavadores. Sin embargo, la conformación más sencilla son los biofiltros, donde los microorganismos se encuentran fijos y la fase acuosa es estacionaria. Los tratamientos biológicos han sido usados en el control de olores generados del tratamiento de aguas residuales, COVs y otros contaminantes del aire. Son efectivos para tratar bajas concentraciones de contaminantes en grandes cantidades de aire⁽⁹⁹⁾.

La literatura muestra a la biofiltración como una tecnología competitiva para el control de COVs provenientes de vapores de gasolina de suelos contaminados con estos gases^(6,18,26,27,29,59,66,76,77,101,109,114).

Sin embargo, se encuentran limitados reportes de la biodegradación de vapores provenientes de tanques de almacenamiento de gasolina^(28,34,64,112) y de éstos, sólo algunos reportan la degradación de MTBE en presencia de una mezcla tan compleja a escala piloto^(36,44,83). Sin embargo, en biofiltros a escala laboratorio, existen reportes sobre la biodegradación de MTBE como única fuente de carbono⁽³⁹⁾. La mayoría de los estudios se han enfocado a los BTEX (benceno, tolueno, etil-benceno y xilenos); ejemplo de ello son los trabajos presentados por diversos autores^(6,18,28,44,66,90,114); por lo que se hace notorio que para el tratamiento de vapores de gasolina se necesitan mayores estudios, principalmente en lo concerniente a sus rutas de biodegradación, cinéticas, rendimientos, requerimientos de nutrientes para cultivos mixtos y puros así como estudios sobre el funcionamiento de reactores a escala piloto y la relación de biodegradación de MTBE en presencia de otros compuestos presentes en los vapores de gasolina⁽³⁹⁾.

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos a lo largo de 586 días de operación de un biofiltro a escala piloto para el control de vapores de gasolina que utilizó como material filtrante una mezcla de composta proveniente de desechos de jardín y cortezas de oyamel. Este trabajo pretende por un lado la caracterización global del biofiltro a escala piloto para la eliminación de vapores de gasolina así como de compuestos en específico y el estudio de algunos otros factores que influyen en su buen funcionamiento realizando para ello estudios a nivel microcosmos.

2 Generalidades

2.1 Problema de la contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM)

A nivel internacional, es bien conocido el impacto ambiental que provocan, en la calidad del aire, las regiones densamente pobladas y debido en parte al elevado consumo de combustibles automotrices (gasolina y diesel). En el caso de la ZMVM, se estima que los factores que promueven la contaminación del aire, son:

- Ubicación y características geográficas:

La ZMVM ocupa aproximadamente 9,560 km² con una elevación nominal de 2,240 m sobre el nivel del mar y se considera como una cuenca. Esta superficie incluye a parte del Estado de México, el sur del Estado de Hidalgo, el sureste de Tlaxcala y casi la totalidad del Distrito Federal. La ZMVM está rodeada al este y oeste por montañas que ascienden a 1, 000 m por encima del suelo del valle, con montañas bajas al norte y sur. La ZMVM se localiza a 19 grados de latitud norte, por lo que su clima es templado la mayor parte del año. Sin embargo, la ZMVM es afectada por masas de aire de tipo polar durante la etapa invernal y de tipo tropical en el verano. Por lo cual, se identifican dos épocas climáticas: la época de lluvias de junio a octubre y la época de secas con humedad relativa baja. La época de secas se subdivide a su vez en seca-caliente (marzo a mayo) y la época seca-fría (noviembre a febrero) en donde la dispersión de contaminantes es pobre debido a la falta de vientos y lluvia^(20,32,57).

Debido a la elevación de la cuenca, los procesos de combustión son menos eficientes y por lo tanto más contaminantes, además de recibir una radiación solar intensa que favorece la formación de contaminantes fotoquímicos. Cabe mencionar que dicha radiación solar incidente se ve modificada por los

contaminantes contenidos dentro de la cuenca atmosférica propia del Valle, compensando de esta manera, la mayor radiación que podría recibirse debido a la elevación^(10-13,32,57).

- Crecimiento y concentración de la población.

La Zona Metropolitana del Valle de México es una de las más grandes del mundo, tanto que la evolución del incremento poblacional indica que de 1980 a 1990 aumentó a razón de 0.7% anual y de 1990 a 1995 en 1.8% anual. Con estos incrementos la población en 1998 era de 16.7 millones de habitantes que representan poco más del 20% de la población del país. Para el año 2000, la población en la ZMVM llegó a 17.3 millones de habitantes con una tasa de crecimiento del 0.4%. Del total de la población de la ZMVM el 53% está localizada en el Distrito Federal y el 47% en el Estado de México. La ZMVM está integrada por las 16 Delegaciones Políticas del Distrito Federal y 17 municipios conurbanos del Estado de México. Más de 5.3 millones de vehículos (autobuses, minibuses, taxis, camiones y automóviles particulares) la transitan diariamente^(17,32,70).

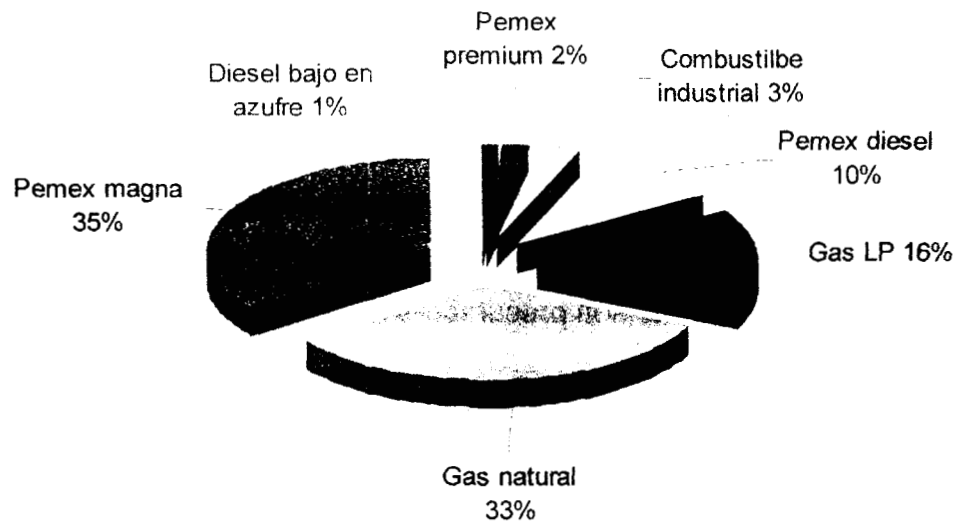
Las proyecciones del crecimiento de la población en la Zona Metropolitana del Valle de México por entidad indican que en el Estado de México la población aumentará a un ritmo más acelerado que en el Distrito Federal (a razón de 0.7% anual), lo cual indica que en el futuro los municipios conurbanos del Estado de México serán los más poblados de la ZMVM, debido a que en el Distrito Federal solo se prevé un ligero aumento poblacional. Lo anterior implica que las emisiones contaminantes generadas en los municipios conurbanos del Estado de México aumentarán, debido a que esta entidad demandará un mayor consumo energético^(17,32,70).

- Centralización de la industria

Se calcula que más del 30% de las industrias del país se encuentran en la ZMVM y los alrededores^(32,57). Entre estas industrias se establecen los giros de competencia federal (Química, del Petróleo y Petroquímica, Pinturas y Tintas, Metalúrgica, Automotriz, Celulosa y Papel, Cementera y Calera, Asbesto, Vidrio, Generación de Energía Eléctrica y Tratamiento de Residuos Peligrosos), considerándose industrias locales a las que no fueron mencionadas anteriormente. El número de industrias que se tenían registradas hasta el año 2000 eran 6,280; de estas 3,725 se encuentran ubicadas en el Distrito Federal y 2,555 en los municipios conurbanos en el Estado de México^(20,57).

La magnitud de la actividad comercial, industrial y agrícola de la ZMVM puede expresarse entre otras formas, a través de la manera en que se distribuye la demanda de energía. Al respecto, existen diversos estudios que consignan una correlación significativa entre el producto interno y la demanda de energía. La forma en que esta demanda impacta la calidad del aire depende en gran medida del balance energético, del tipo y calidad de los combustibles, así como del nivel tecnológico de la planta industrial y del parque vehicular⁽⁵⁷⁾.

La ZMVM en 1998 consumió 301 mil barriles diarios de gasolina (44 millones de litros de gasolina), es decir el 14% del consumo nacional. De esta cantidad, los principales aportadores fueron las gasolinas con el 37%, el gas natural con el 33%, el gas LP 16% y el diesel vehicular con el 10%. La gráfica 2.1 muestra la distribución energética por tipo de combustible⁽⁵⁷⁾.

Gráfica 2. 1 Distribución energética por tipo de combustible

Dado que la gasolina Magna representa la mayor demanda energética (35%), se espera un aumento de las emisiones en la cuenca atmosférica debido a un probable incremento en el consumo de este combustible. Este incremento puede explicarse con base en algunos factores como: los kilómetros recorridos en vehículos privados, el mantenimiento, antigüedad y número de vehículos en circulación, el congestionamiento vehicular en las principales arterias viales de la ZMVM, la superficie del área urbana ocupada por vialidades y la eficiencia energética de los vehículos, el tipo y calidad de combustibles que se utilizan, así como de las tecnologías de control de emisiones^(63.107).

2.2 Contaminantes y sus fuentes de origen en la ZMVM

El nivel de actividad económica de la ZMVM puede expresarse, entre otras formas, a través de la demanda de energía. La forma en que esta demanda impacta la calidad del aire depende en buena medida del ahorro y uso energético y del nivel tecnológico de la planta industrial y del parque vehicular. De acuerdo

con SEMARNAT, las fuentes de emisión de contaminantes por tipo de actividad se dividen en^(57,63,107).

Fuentes biogénicas. Son aquellas que generan hidrocarburos como resultado de la actividad metabólica de la vegetación, así como los óxidos de nitrógeno resultantes de los procesos bioquímicos en el suelo; ejemplo de estos compuestos con el isopreno, monoterpeno, monóxido de carbono, COVs y óxidos de nitrógeno (NOx) dado que son precursores de ozono.

Fuentes puntuales (Industria). Entre estas fuentes se encuentran: Generación de energía eléctrica, industria de consumo alimenticio, industria del vestido, industria química, madera y derivados, mineral metálica, mineral no metálica, productos de consumo varios, productos de impresión, productos de vida larga, productos de vida media, productos metálicos y productos vegetales y animales, ejemplo de contaminantes son las partículas suspendidas (PM₁₀), bióxido de azufre, monóxido de carbono, NOx e hidrocarburos.

Fuentes móviles. Las emisiones más significativas son las originadas por los vehículos automotores, las cuales generan cerca del 75 % de los contaminantes. Además, los hidrocarburos y óxidos de nitrógeno de origen vehicular adquieren relevancia particular pues son considerados precursores del ozono, debido a que se presentan en altas concentraciones en la atmósfera de la ZMVM. Dentro de los contaminantes (tabla 2.1), se incluyen hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO), NOx, bióxido de azufre (SO₂) y partículas menores a 10 micrómetros (PM₁₀), originados por los vehículos en circulación, entre los que se encuentran: autos particulares, taxis, combis, microbuses, Pick up, camiones de carga a gasolina, vehículos a diesel < 3 ton, tractocamiones a diesel, autobuses a diesel, vehículos a diesel > 3 ton, camiones de carga a gas LP y motocicletas.

Tabla 2. 1 Contribución de contaminantes por fuentes móviles en la ZMVM

Contaminantes	%
HC	40
CO	98
NOx	81
SO ₂	21
PM ₁₀	36

Además de la cantidad de vehículos en circulación y del pobre mantenimiento, existen características que influyen las propiedades de combustión de la gasolina en los motores de combustión interna como la baja presión parcial de oxígeno (menor al 23%) y la presencia de los contaminantes mencionados en la tabla 2.1 que a pesar de que se encuentran en niveles muy bajos en el aire, entran en las cámaras y dificultan la combustión⁽⁴¹⁾.

Sin embargo, las emisiones de contaminantes provenientes de un auto en forma individual son relativamente bajas, en comparación, con una fuente puntual como una termoeléctrica. El factor por el cual las fuentes móviles contaminantes representan el más alto porcentaje del total de contaminantes emitidos en la ZMVM, es por la gran cantidad de vehículos que circulan diariamente en esta área (3,260,919 de vehículos)⁽¹⁰⁷⁾.

Fuentes de área. En estas fuentes, las emisiones a la atmósfera provienen de todas aquellas actividades que en pequeña escala no representan emisiones considerables, pero que si se agrupan por zona o por actividad el resultado es importante. Estas fuentes de área pueden ser agrupadas en cinco categorías⁽⁵⁷⁾:

- 1. Pérdidas evaporativas por transporte y almacenamiento de combustibles.** Almacenamiento masivo, distribución y venta de gasolina; almacenamiento, distribución y fugas de gas LP de uso doméstico y recarga de aeronaves.

2. **Evaporación de solventes.** Artes gráficas, consumo de solventes, lavado en seco, limpieza de superficies (desengrase), recubrimiento de superficies industriales, recubrimiento de superficies arquitectónicas, pintura automotriz, pintura de tránsito y esterilización en hospitales.
3. **Fuentes evaporativas de hidrocarburos.** Aplicación de asfalto, panaderías, tratamiento de aguas residuales y rellenos sanitarios.
4. **Fuentes móviles no carreteras.** Locomotoras foráneas, locomotoras de patio y aeropuerto (operaciones de aeronaves).
5. **Fuentes de combustión.** Combustión residencial, combustión comercial institucional, combustión en hospitales, incendios en estructuras y incendios forestales.

A este respecto, en la tabla 2.2 se muestran las contribuciones de emisiones por actividad⁽⁵⁷⁾.

Tabla 2. 2 Inventario de emisiones de la ZMVM

Sector	Emisiones (ton/año)				
	PM ₁₀	SO ₂	CO	NO _x	HC
Fuentes puntuales	3,093	12,442	9,213	26,988	23,980
Vegetación y suelos	7,985	N/A	N/A	3,193	15,669
Fuentes móviles	7,133	4,670	1,733,663	165,838	187,773
Fuentes de área	1,678	5,354	25,960	9,866	247,599
Total	19,889	22,466	1,768,836	205,885	475,021

N/A. No Aplica

La ZMVM, emite a la atmósfera por fuentes de área 290,457 toneladas de contaminantes, producto de la combustión y fugas de combustibles, así como por el uso y aplicación de productos que utilizan diferentes compuestos orgánicos volátiles o por la degradación de residuos y tratamiento de aguas residuales entre otros. A este respecto, la distribución y venta de gasolina produce 16,496 toneladas de hidrocarburos por año: mientras que el almacenamiento masivo de gasolina 5,102 toneladas de hidrocarburos por año⁽⁵⁷⁾.

A pesar de que las emisiones de hidrocarburos son importantes, los problemas de contaminación en la ZMVM están influenciados por las partículas suspendidas y el ozono producido a partir de COVs. Por esta razón, a continuación se presenta una breve revisión de estos contaminantes.

2.2.1 Partículas suspendidas

Las partículas pueden tener un origen natural o bien formarse por reacciones fotoquímicas en la atmósfera. Estas últimas pueden estar constituidas por sulfatos y nitratos (y sus ácidos correspondientes), por metales pesados o por carbón orgánico, entre otros elementos. El origen de los aerosoles y partículas puede deberse a la emisión de polvos, gases y vapores provenientes de vehículos automotores y fábricas; así mismo, se pueden formar en la atmósfera a partir de gases y vapores producidos por alguno de los siguientes procesos: reacciones químicas entre contaminantes gaseosos; reacciones químicas entre contaminantes gaseosos en la superficie de partículas ya existentes; aglomeración de aerosoles; o reacciones fotoquímicas en las que intervienen compuestos orgánicos^(37,63).

Con base en su tamaño, las PM10 normalmente se dividen en tres fracciones: *gruesa*, que incluye a partículas con diámetro entre 2.5-10 micrómetros; *fin*, partículas menores a 2.5 micrómetros; y *ultrafina*, partículas menores a un micrómetro. Las partículas provenientes de suelos erosionados y caminos sin pavimentar son en general menos tóxicas que las generadas por procesos de combustión y se encuentran en su mayoría en la fracción gruesa; estas partículas difícilmente penetran hasta los alvéolos pulmonares pues en su mayoría son retenidas por las mucosas y cilios de la parte superior del aparato respiratorio. En contraste, partículas provenientes de las quemas agrícolas y forestales, así como

las generadas por la combustión de vehículos a gasolina y diesel, son en su mayoría finas y ultra finas, las cuales penetran hasta los alvéolos pulmonares⁽³⁷⁾.

La exposición a las partículas suspendidas puede causar reducción en las funciones pulmonares, lo cual contribuye a aumentar la frecuencia de las enfermedades respiratorias. La exposición a PM10 ha generado una creciente preocupación en los últimos años, pues día a día aparecen estudios que demuestran una asociación significativa entre la concentración ambiental de partículas de la fracción respirable y la mortalidad y morbilidad de las poblaciones. En forma consistente, a través de muchos estudios se ha encontrado un tres por ciento de incremento en la mortalidad normal diaria por cada 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de incremento en PM10 a partir del valor de la norma, siendo la asociación más significativa con cánceres cardiopulmonares y de pulmón. Es de especial preocupación el que no parece existir una concentración mínima en la cual ya no se detecten impactos en la salud⁽³⁷⁾.

Tomando en cuenta las concentraciones de PM10 que se presentan cotidianamente en varias ciudades del país, se puede concluir que un porcentaje mayoritario de las poblaciones que viven en nuestros principales centros urbanos, se ve expuesto con frecuencia a concentraciones superiores a 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (NOM-044-ECOL-1993, NOM-085-ECOL-1994 y NOM-EM-128-ECOL-1998). A pesar de que no existen estudios completos realizados en México, los datos anteriormente mencionados nos sugieren que la contaminación por partículas suspendidas puede contribuir a la incidencia de enfermedades respiratorias, así como a un incremento en la mortalidad por encima de los niveles atribuibles a otros factores^(37,63).

2.2.2 Ozono

Uno de los compuestos que promueven la contaminación del aire es el ozono, el cual no es emitido directamente a la atmósfera a partir de una fuente directa identificable; se forma en el aire, cuando los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y óxidos de nitrógeno (NOx) reaccionan bajo la luz del sol (rayos ultravioleta)^(12,13,71).

La reacción que se lleva a cabo es:



En la ZMVM el número de horas en que se excedió la norma horaria de ozono (0.11 ppm) muestra una tendencia creciente entre 1988 y 1990. Sin embargo, a partir de 1991, las concentraciones máximas anuales (una hora) mostraron tendencia decreciente: en 1991 el primer máximo de una hora osciló entre 285 y 404 ppb, y en 1997 entre 210 y 309 ppb. A pesar de esa disminución, las elevadas concentraciones de ozono constituyen el principal problema de contaminación atmosférica en la ZMVM⁽⁴¹⁾.

De acuerdo con datos proporcionados del Programa de Mejoramiento de la Calidad del Aire de la ZMVM 1995-2000⁽⁵⁶⁾, los niveles pico de concentración de ozono se han reducido, de alcanzar niveles que rebasaban tres veces y media la norma, a menos de dos y media veces. Sin embargo todavía estas concentraciones son muy altas y se registran violaciones a la norma aproximadamente 320 días al año^(33,56). En la ZMVM el ozono aún excede los límites permisibles de concentración con mayor frecuencia que cualquier otro contaminante. Sin embargo, como parte de la tendencia histórica de mejoría y de la presencia de condiciones meteorológicas favorables para la dispersión de contaminantes y para la disminución de la generación de partículas, en 1999 se

presentaron los niveles promedio más bajos de contaminación de la década, aunque aún se tiene una calidad del aire que dista mucho de ser adecuada⁽¹⁰⁷⁾.

En el segundo semestre de este año se publicará el Programa de Mejoramiento de la Calidad del Aire de la ZMVM 2001-2010, el cual propondrá medidas e instrumentos que permiten en el corto, mediano y largo plazo ir controlando y disminuyendo gradualmente las emisiones contaminantes generadas en la ZMVM. Para su elaboración se ha contado con la participación de las autoridades ambientales del Distrito Federal, del Estado de México y de la Federación. Con este programa se busca lograr un mayor número de días en que se cumpla la norma de calidad del aire (100 IMECA), como resultado de un abatimiento de las emisiones de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y de partículas menores a 10 micrómetros, para el año 2010⁽¹⁰⁷⁾.

2.2.3 Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs)⁽²³⁾ son líquidos o sólidos orgánicos que contienen carbono orgánico (carbono enlazado a carbono, hidrógeno, nitrógeno o azufre, pero no como carbonato ni como carburo, como en el CaC_2 , CO o CO_2), cuyas presiones de vapor a temperatura ambiente son mayores a 0.01 psia (0.0007 atm) y cuyos puntos de ebullición en condiciones atmosféricas son de 500°F (260°C); lo cual engloba la mayor parte de los compuestos orgánicos con menos de 12 átomos de carbono. Los materiales con puntos de ebullición más altos se evaporan con bastante lentitud hacia la atmósfera, a menos que se calienten y, por consiguiente, es menos probable que se conviertan en parte de los problemas referentes a los COVs. En las Enmiendas a la Ley del Aire Limpio, EU (Clean Air Act Amendments) de 1990 se listan 189 compuestos que se consideran peligrosos para la salud siendo la mayor parte COVs. Probablemente, los COVs constituyen la segunda clase más extendida y

diversa de emisiones, después de las partículas suspendidas. Aun cuando algunos COVs son emitidos por fuentes grandes, la mayor parte son emitidos por fuentes pequeñas, como los automóviles.

Los términos COVs e hidrocarburos no son idénticos, pero a menudo se usan como si lo fuera. Un hidrocarburo sólo contiene átomos de hidrógeno y de carbono. Pero, por lo general, se dice que la gasolina es un combustible hidrocarburo porque, en su mayor parte, contiene átomos de hidrógeno y de carbono, pero también contiene algunos átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. Los COVs se utilizan ampliamente como combustibles líquidos (propano, gasolina, diesel, turbosina), solventes o productos intermedios en la industria química. Su emisión colabora con el problema de los oxidantes fotoquímicos (smog, ozono). Algunos COVs son absorbedores del infrarrojo y, de este modo, contribuyen directamente en la producción del problema del efecto de invernadero. En algunos casos, también contribuyen a la toxicidad del aire.

Los tanques que contienen COVs líquidos^(23,70,103) pueden emitir vapores durante las actividades de llenado y vaciado, así como por cambios en la temperatura. Estas emisiones se conocen como pérdidas por llenado o desplazamiento, pérdida por vaciado y pérdidas por respiración, o bien, en forma colectiva, pérdidas por trabajo. En un tanque sencillo que se está llenando con líquido que viene por una tubería; conforme el líquido entra al tanque y se eleva su nivel, debe disminuir el volumen del espacio de vapor en la parte superior de ese tanque (por vapor se entiende una sustancia en la forma gaseosa –o por debajo de su temperatura crítica- o, una mezcla de ese gas con aire). Normalmente, ese espacio de vapor (llamado espacio superior) se conecta por medio de un desfogue a la atmósfera, de modo que se pueda expulsar el vapor que, en su mayor parte, es aire. Al extraer líquido del tanque, fluirá aire por el desfogue, para llenar el espacio que se deja libre al caer el nivel de ese líquido. Si el tanque no contara con el desfogue, el cambio del nivel de líquido causaría una sobre

presión durante el llenado o un vacío durante la extracción. El interés máximo en estos tipos de pérdidas se refieren a la gasolina, debido a la gran cantidad que se usa de ella.

2.3 Gasolina

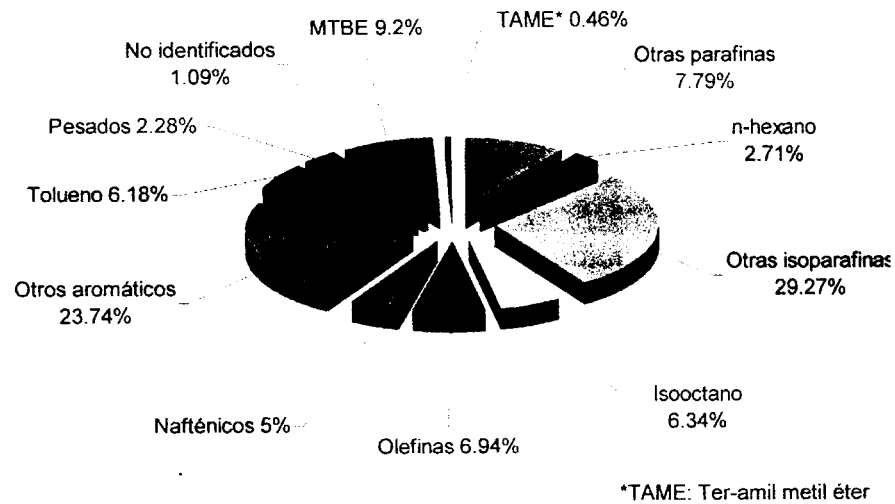
Las grandes áreas urbanas del país son las que presentan los problemas ambientales más críticos, como consecuencia, entre otros factores, del consumo de combustibles. En la ZMVM, diariamente se consumen alrededor de 18 millones de litros de gasolina para unos tres millones de vehículos. En 1989 se implementó en el país el primer plan integral para controlar el problema de contaminación del aire, reducir la concentración de ozono troposférico y establecer nuevos niveles de emisión para contaminantes peligrosos y nuevos requerimientos para automotores y combustibles. Entre las diversas estrategias se contemplaban: modificaciones en la composición y en las propiedades físicas de los combustibles; inspección obligatoria y el uso restringido de los vehículos; la modernización de la flota automotriz y la implantación de sistemas de recuperación de vapores en gasolineras^(33,56,105).

La gasolina se obtiene de la destilación del petróleo crudo⁽²²⁾. La gasolina es una mezcla compleja, normalmente contiene quizá 50 hidrocarburos diferentes en concentraciones mínimas de 0.01%. Las moléculas más pequeñas tienen tres átomos de carbono; las más grandes, 11 o 12. Una gasolina tiene una fórmula promedio más o menos de C_8H_{17} y, por tanto, un peso molecular promedio aproximado de 113⁽²³⁾. Su composición varía con la estación del año y de refinería en refinería. Para cualquier mezcla de COVs, como la gasolina, tanto la presión de vapor como el peso molecular del vapor cambian conforme se vaporiza el líquido.

El concepto de gasolina reformulada fue originalmente generado, desarrollado y promovido por la industria petrolera, y se refiere principalmente a aquellas gasolinas con características similares a las convencionales, pero en las que las corrientes o componentes que contribuyen en mayor proporción a la generación de contaminantes al aire son sometidos a procesos adicionales de refinación, con la finalidad de prevenir su rápida evaporación, mejorar el proceso de combustión y reducir su presencia en las emisiones del vehículo⁽¹⁰⁵⁾.

En la ZMVM, la gasolina reformulada que se vende en mayor proporción es la Magna Sin, cuya composición se observa en la gráfica 2.2⁽⁵⁵⁾.

Gráfica 2. 2 Composición de la gasolina Magna Sin



A continuación se mostrarán algunas generalidades de las gasolinas reformuladas y la razón por la cual su composición de COVs es importante.

2.3.1 Gasolinas reformuladas (GRF)

A mediados de los 70's, como resultado de evaluaciones sobre el impacto del plomo a la salud y de la búsqueda de reducir la contribución de las emisiones vehiculares a la contaminación atmosférica, se inicia en los Estados Unidos el proceso de eliminación del plomo en las gasolinas; así como el cambio en la composición de la gasolina, o bien, reformularla, con la finalidad de reducir en los automóviles las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC), los óxidos de nitrógeno precursores de ozono y el monóxido de carbono, así como disminuir las emisiones de compuestos tóxicos como el benceno, los aldehídos y el butadieno, reconocidos como cancerígenos los dos primeros, y precursor de ozono el tercero⁽¹⁰⁵⁾. Uno de los aditivos que ayudaba a incrementar el octanaje de las mismas era el tetraetilo de Plomo (TEP). Este se utilizaba mundialmente desde los años 50's en las gasolinas que contenían plomo⁽¹⁰⁰⁾.

En los Estados Unidos el proceso de eliminación del plomo se inicia en 1974, debido a dos razones: los efectos nocivos para la salud, así como a una exigencia de la industria automotriz, que incorporó la primera generación de dispositivos anticontaminantes con el fin de satisfacer los requerimientos de las autoridades ambientales para obtener menos emisiones por distancia recorrida de los vehículos. Fue así como aparecieron en el mercado vehículos equipados con convertidor catalítico del tipo identificado como dos vías (por sólo reducir las emisiones de hidrocarburos no quemados y monóxido de carbono)⁽¹⁰⁰⁾. A partir de 1991, la Agencia de Protección Ambiental de los EUA –después de muchas consultas con la industria petrolera, los fabricantes de automóviles, los grupos ambientales, las organizaciones no gubernamentales y con otras agencias de gobierno- estableció escenarios de reducción de emisiones, así como las normas para la reformulación de las gasolinas. Con base en las tecnologías de control de emisiones disponibles en los automotores, se decidió entonces continuar con especificaciones generales en máximos y mínimos para las principales

propiedades de las gasolinas convencionales y reformuladas, e iniciar un programa de reformulación, con dos escenarios de reducción de contaminantes específicos, utilizando modelos predictivos que permitieran asegurar el cumplimiento de las metas propuestas⁽¹⁰⁵⁾. La primera GRF comercializada en los Estados Unidos, se ofertó en el mercado de California en 1989 por la empresa ARCO y se identificaba como la EC-1 (Emission Control No. 1). Este producto tenía como una de sus características importantes no incorporar en su formulación el antidetonante a base de plomo, e incluía la adición de un compuesto oxigenado: el Metil Terbutil Eter (MTBE), usado para sustituir la reducción de octano provocada por la eliminación del plomo⁽¹⁰⁰⁾.

En México, a partir de los años 80's se inicia el proceso de reducción del plomo en las gasolinas, participando en la primera etapa la ZMVM e incorporándose después el resto del país. En esta época se comercializaban dos tipos de productos la Nova Plus y la Extra Plus⁽¹⁰⁰⁾.

En esa época se incorpora un aditivo del tipo detergente con el fin de prevenir y controlar la formación de depósitos en los sistemas de admisión y escape de los vehículos, flotilla caracterizada por autos carburados. Adicionalmente, se incorporó a la formulación de la gasolina compuestos oxigenados (metil ter-butil éter, MTBE) y se sustituyó el aditivo detergente por uno del tipo detergente dispersante, con el fin de mejorar el proceso de combustión, prevenir y controlar la formación de depósitos para minimizar las emisiones producidas por kilómetro recorrido de los autos. La introducción de la gasolina sin plomo en 1990, permitió a la industria automotriz la incorporación de los convertidores catalíticos en los vehículos 1991 y posteriores para reducir el impacto de las emisiones de los autos⁽¹⁰⁰⁾. El MTBE se encuentra presente en las gasolinas reformuladas, en una concentración de entre 8 y 13.5%⁽⁷⁴⁾. El MTBE es producido en diferentes refinerías de México, tales como Tula, Salamanca, Cadereyta y Salina Cruz. México importa MTBE para satisfacer su demanda. Sin embargo los reportes de

la potencial toxicidad en algunos estados de los Estados Unidos no son suficientes para restringir su uso como un aditivo de la gasolina en México, por lo que existen planes de construcción de plantas de MTBE^(48,69).

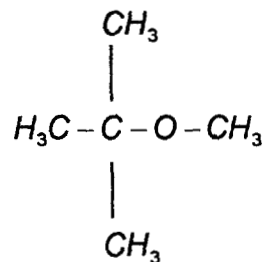
En el caso del Valle de México, a partir de 1992, se establecieron los límites máximos en el contenido de aromáticos, olefinas, benceno y se redujo el valor superior especificado a la presión de vapor, acciones encaminadas a reducir la toxicidad y reactividad de las emisiones vehiculares en esta región del país⁽⁵⁶⁾.

Cabe mencionar, que para reducir los episodios de contingencias ambientales durante la época invernal en la ZMVM, las autoridades ambientales establecieron límites más estrictos, en particular los relacionados con el nivel máximo de aromáticos, olefinas y benceno⁽¹⁰⁷⁾.

En octubre de 1996, se establecen límites máximos más restrictivos de los compuestos fotoreactivos y tóxicos presentes en la gasolina sin plomo Pemex Magna, así como una reducción del contenido de azufre para mejorar el desempeño de los dispositivos anticontaminantes y menores emisiones de compuestos precursores de la formación del ozono y tóxicos a la salud. Sin embargo, a pesar de que la GRF, que en un principio fue introducida con el fin de mejorar la calidad del aire en la ZMVM, se ha observado que los niveles de ozono en la atmósfera han aumentado debido a que aproximadamente el 62% de los vehículos que circulan son modelos anteriores a 1992⁽¹⁰⁾ y que no cuentan con la tecnología necesaria para utilizar las GRF; obteniéndose un promedio anual desde 1990 de 1700 lecturas por encima del máximo definido en el Estándar de Calidad del Aire ("0.1 ppm no excedidas 1·h al día, 1 día durante 1 año")^(10,103,107).

2.3.2 Metil ter-butil éter (MTBE)

El MTBE es un líquido incoloro con un punto de ebullición de 55°C y una densidad de 0.74 g/mL. Es muy soluble en agua y su estructura molecular es la siguiente⁽⁵⁰⁾:



El MTBE se obtiene de la reacción de metanol con isobutileno (2-metil-1-propano) en estado líquido, usando un catalizador ácido a 100°C. El isobutileno se obtiene de butanos derivados del petróleo. La producción de MTBE ha aumentado de 10 a 20% por año durante los últimos años en los Estados Unidos. La razón para este aumento rápido en producción es su uso como aditivo de gasolina para aumentar el índice de octano⁽⁵⁰⁾.

El índice de octano, es la medida de la calidad y capacidad antidetonante de una gasolina y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión, eliminando la presencia de explosiones múltiples dentro del motor de forma tal que se produzca la máxima cantidad de energía útil. Debido a que los índices de octano de los combustibles derivan directamente del petróleo destilado, éste es demasiado bajo, por lo que para incrementar el índice de octano se le agrega el MTBE, que en estado puro tiene un índice de octano 110. El MTBE tiene además la característica de que se mezcla bien con la gasolina⁽⁶⁹⁾.

La gasolina oxigenada incluye aditivos cuyas moléculas contienen átomos de oxígeno. Normalmente los aditivos oxigenados que se utilizan son metanol

(CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), y MTBE. Durante el invierno, cuando el aire está frío, la combustión es lenta, y la gasolina no se quema completamente. La combustión incompleta lleva a la emisión de monóxido del carbono y otros compuestos orgánicos volátiles (COVs) que puede causar problemas de salud y calidad de aire⁽¹⁰⁰⁾ como se explicó anteriormente. Los aditivos introducidos que se oxidan parcialmente promueven la combustión completa de la gasolina, por lo que el motor emite CO₂. En Estados Unidos, se ha reformulado la gasolina (GRF) mediante refinación para eliminar o reducir algunos compuestos volátiles tóxicos y aditivos como el MTBE. El uso de GRF se diseñó para reducir emisiones de COVs y óxidos de nitrógeno (NO_x), y por tanto, reducir concentraciones de ozono y humo. Las regulaciones de la EPA acerca de GRF entraron en efecto en 1995, y aproximadamente el 30% de la gasolina vendida es reformulada⁽⁸⁹⁾.

Desde el principio de las regulaciones de la EPA en 1995, se han observado mejoras significativas en la calidad del aire, a pesar de que aumenta la circulación de automóviles en California. Los contaminantes que provocan el humo, incluso COVs, disminuyeron 17% en el período de 1995 a 1999. Las regulaciones más severas entraron en efecto el 1 de enero de 2000, y se esperan emisiones de COVs menores al 10%, y las emisiones de NO_x menores de 7%. Esto sería el equivalente de eliminar la contaminación de 16 millones de automóviles. Adicionalmente, se estima que el riesgo de cáncer relativo a vapores de gasolina sea 19% más bajo para una GRF que para una gasolina convencional⁽⁵⁰⁾.

En las ciudades donde se ha implantado el uso de GRF, se ha creado controversia debido a trastornos que supuestamente ha causado el MTBE en la salud. En ciudades como Wisconsin, incluso Racine, Kenosha, y en Milwaukee algunos clientes de estaciones de servicio se quejaron de dolores de cabeza y otras enfermedades físicas que ellos atribuyen al MTBE. Algunos clientes también se quejan de que ha disminuido la eficacia del combustible, pero los

estudios de EPA han determinado que la cantidad de energía de GRF es similar a gasolina convencional⁽⁹²⁾.

La preocupación más importante sobre el MTBE ha sido su detección en la superficie de fuentes subterráneas de agua. El MTBE puede llegar a los cuerpos de agua a través de fugas en los tanques subterráneos de almacenamiento de gasolina y líneas, y a través de la disposición inapropiada o descarga de gasolina. El MTBE es mucho más soluble en agua que la mayoría de los otros componentes de gasolina, por lo que su transporte en el agua es más rápido que el de los otros componentes. Incluso a niveles sumamente bajos, el MTBE provee al agua un sabor desagradable y tiene un olor a hidrocarburo. El impacto ambiental del MTBE ha sido detectado tanto en la superficie, en suelos y en agua potable. Gran parte de esta contaminación proviene de los tanques subterráneos de almacenamiento de gasolina. Se ha encontrado que la contaminación en fase gas es de alrededor de 20 partes por billón (ppb) de MTBE en los Estados Unidos^(38,50,51,54,68,69,87,92,96). Sin embargo, investigaciones recientes en algunos países como Taiwán y México sobre el monitoreo del MTBE en las estaciones de servicio muestran concentraciones en fase gas que van desde 314 ppb⁽⁶⁷⁾ a 11.5 ppm⁽⁷⁴⁾.

California ha experimentado varios incidentes en cuanto a la contaminación por MTBE que ha requerido el cierre de varias fuentes. Debido a esto, California empezó a realizar un monitoreo en los pozos de extracción de agua desde 1996. De 3,200 fuentes de agua examinadas, 48 sitios, incluyendo 14 reservas, estaban contaminados. En Maine, se examinaron 800 fuentes de agua pública y 950 privadas en 1998. El 16% estaba contaminada con alrededor de 35 ppb de MTBE. Otros contaminantes, como el benceno, no se encontraron a menudo y no se correlacionó la presencia de MTBE con la proximidad de los tanques de almacenamiento de gasolina. En 1999 el Departamento de Nueva York para la Conservación Ambiental, identificó la contaminación por MTBE en 1,500 de los

24,000 estaciones (similar que California, Maine y Carolina del Norte). En New Jersey, el MTBE ha sido encontrado en cientos de pozos de agua privados. La concentración de MTBE se ha triplicado hasta llegar al límite de 70 ppb. En Wisconsin, el MTBE se ha detectado en el agua a niveles que van de 0.47 a 1.1 ppb. Sin embargo, éstos niveles se encuentran debajo de la norma de la EPA que marca de 20 a 40 ppb, nivel al cual se ha observado cáncer y efectos tóxicos en ratones^(50,51,87,98).

Actualmente, sólo el estado de California requiere de la supervisión de las fuentes de agua potable y ha puesto una norma secundaria de sólo 5 partes por billón (ppb). En junio de 1999, sólo el 3.7% de las muestras tomadas en California tenían niveles perceptibles de MTBE, y muchos de ellos todavía estaban por debajo de los 5 ppb de acuerdo con la norma secundaria. En abril de 1999, el Estado de California adoptó una prohibición en el uso de MTBE en gasolina. En septiembre de 1999, la EPA recomendó al Congreso la sustitución de MTBE como aditivo de gasolina, por consiguiente, es probable que el etanol remplace al MTBE como un aditivo oxigenado^(50,51).

2.3.3 Estaciones de servicio (gasolineras)

La magnitud del problema que enfrenta la ZMVM ante la posibilidad de la contaminación generada por el manejo y consumo de gasolina, se presenta a continuación:

- En el Área Metropolitana existen aproximadamente 261 estaciones de servicio que expenden combustibles para el funcionamiento de vehículos automotores y 143 estaciones de servicio denominadas de autoconsumos que se emplean para el abastecimiento de combustibles a vehículos de diversas líneas de transporte foráneo de pasajeros, de líneas concesionadas de autotransporte público en la capital, las flotillas de distribución de productos de

establecimientos industriales, mercantiles y de los empleados por el sector público para la prestación de diferentes servicios. Adicionalmente el gran volumen de combustible empleado por los sectores industriales y de servicio, es abastecido por 14 distribuidores de combustibles autorizados por Pemex⁽²⁴⁾.

- Las estaciones de servicio y autoconsumos, requieren disponer de tanques de gran capacidad para el almacenamiento de los combustibles, los que en la mayoría de los casos se encuentran instalados en forma subterránea, al igual que las líneas de distribución a los dispensarios y tomas para el despacho del combustible⁽³³⁾. Durante 1996 y 1997 se detectó que un gran porcentaje de las instalaciones de almacenamiento databan de los años 40 y 50, época en la que no existían especificaciones técnicas que garantizaran la hermeticidad de sus sistemas y en la que no se preveía la construcción de fosas para la retención de posibles derrames. Esta situación, aunada a las condiciones sísmicas de la ZMVM y a la falta de mantenimiento preventivo y correctivo de esta infraestructura, propició la contaminación del suelo y subsuelo por hidrocarburos, alcanzando en casos específicos a los mantos freáticos. Actualmente el 90% de los tanques que están operando tienen doble pared para evitar fugas⁽⁵²⁾.
- La principal fuente de contaminación es por fugas evaporativas en tanques de almacenamiento. Hoy prácticamente la totalidad de las estaciones de servicio están incorporadas al programa y con una eficiencia en la recuperación de vapores de aproximadamente 80% para un tanque con capacidad de almacenamiento de 40,000 litros⁽⁴⁰⁾.
- La población de la ZMVM consume grandes volúmenes de combustible para llevar a cabo sus actividades diarias. A pesar de la existencia del transporte eléctrico, se calcula que el 24.7% de 29.2 millones de personas que viajan de un lugar a otro por día, es cubierto aproximadamente por 2.3 millones de autos privados que utilizan gasolina como combustible. El 32% de los vehículos en la ZMVM tienen más de 10 años, por lo que se estima que

contribuyen en un 70% a la contaminación del aire por hidrocarburos. Se calcula que el consumo diario total de gasolina es de 44 millones de litros.⁽⁴¹⁾

- Se estima que 11 toneladas de contaminantes (hidrocarburos no quemados, CO, NOx y partículas sólidas por día) son emitidos por alrededor de 4.2 millones de vehículos (entre los que figuran tanto autos privados como de servicio público). Se calcula que el 75% de la contaminación del aire es provocada por automotores mientras que el restante 25% es debido a industrias y estaciones de servicio^(41,70,71).

Magdaleno y col; en 1998 y en el 2000 estimaron la cantidad de COVs liberados en los tanques de almacenamiento de las gasolineras tomando en cuenta las principales características concernientes a las emisiones, como son el tipo de gasolina almacenada, el diámetro del tanque, el volumen de vapor, las condiciones físicas de la pintura en las paredes, tipo de bombas, la capacidad de operación y la frecuencia de los ciclos de llenado, vaciado y rellenado.

De este estudio, se obtuvo que las emisiones generadas por el almacenamiento de gasolina y su ciclo de distribución, para tanques de almacenamiento en terminales de camiones fue de 1841 toneladas por año; para tanques de camiones 7155 toneladas por año, mientras que para estaciones de servicio fue de 1262 toneladas por año. De lo anterior, se concluye que de las 16 000 toneladas por año de hidrocarburos que son emitidos a la atmósfera de ZMVM, la contribución más alta es la producida por la transferencia de gasolina de los centros de distribución a las estaciones de servicio.

De acuerdo con reportes del año 2000, dentro del programa de Remediación de Sitios Contaminados por Hidrocarburos existen 111 estaciones de servicio que han presentado estudios de caracterización, de las cuales 65 estaban realizando trabajos de restauración. La Secretaría del Medio Ambiente ha evaluado 22 estudios de caracterización, 21 propuestas técnicas de restauración, así como el

análisis y evaluación de 92 reportes de avances de remediación; que cumple con los lineamientos y criterios para la prevención, conservación y restauración de suelos contaminados con gasolina⁽²⁴⁾.

En México, no existe una Norma Oficial Mexicana (NOM) que regule las emisiones de COVs provenientes de gasolineras. Como ya se mencionó, los HCs, monóxido de carbono (CO), y óxidos de nitrógeno (NO_x) son índices del grado de contaminación en la ZMVM y se encuentran regulados como contaminantes. Las NOM referentes a la contaminación atmosférica proveniente de las estaciones de servicio así como las que tienen que ver con COVs y que se citan textualmente son⁽⁵⁶⁾:

- Norma oficial mexicana NOM-086-ECOL-1994, que establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en las fuentes fijas y móviles.
- Norma Oficial Mexicana NOM-092-ECOL-1995, que regula la contaminación atmosférica y establece los requisitos, especificaciones y parámetros para la instalación de sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y de autoconsumo ubicadas en el Valle de México.
- Norma Oficial Mexicana NOM-093-ECOL-1995, que establece el método de prueba para determinar la eficiencia de laboratorio de los sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y de autoconsumo.
- Norma Oficial Mexicana NOM-121-ECOL-1997, que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de COVs provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de

automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones.

- Norma Oficial Mexicana NOM-123-ECOL-1998, que establece el contenido máximo permisible de COVs, en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos

Como se observa, las NOM 092 y 093 están bien definidas para el sistema de recuperación de vapores, sin embargo, no se manejan rangos u otras especificaciones con respecto a los COVs.

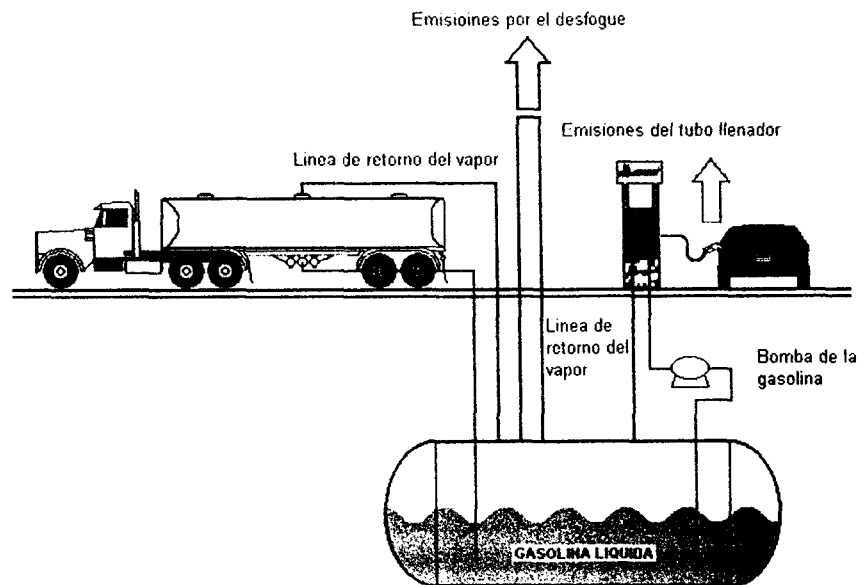
2.3.4 Sistema de recuperación de vapores

El sistema de recuperación de vapores implementado en las instalaciones y autotanques de Petróleos Mexicanos está diseñado para tratar los vapores provenientes del almacenamiento de los combustibles o derivados del petróleo en estado líquido. Este sistema se compone de dos fases: Fase I en donde se conectan dos mangueras, una para llenar y otra para recuperar los vapores que salen del tanque subterráneo; mientras que la Fase II se refiere a los equipos instalados que se requieren para recuperar los vapores que salen de los tanques de los automóviles y enviarlos al tanque subterráneo para que a su vez se recuperen en los autotanques⁽¹⁰⁴⁾ (Figura 2.1).

En este sistema, el vapor desplazado del tanque que se está llenando se regresa al tanque que se está vaciando. La extracción del líquido del camión tanque crea un vacío que succiona los vapores del tanque subterráneo llevándolos al camión. De este modo, los vapores del tanque subterráneo de almacenamiento regresan a la terminal de gasolina a granel, en donde se tratan en varias maneras.

Normalmente, las líneas de desfogue de todos los tanques subterráneos se ubican en el costado o en la parte trasera del edificio de la gasolinera.

Figura 2. 1 Sistema de recuperación de vapores



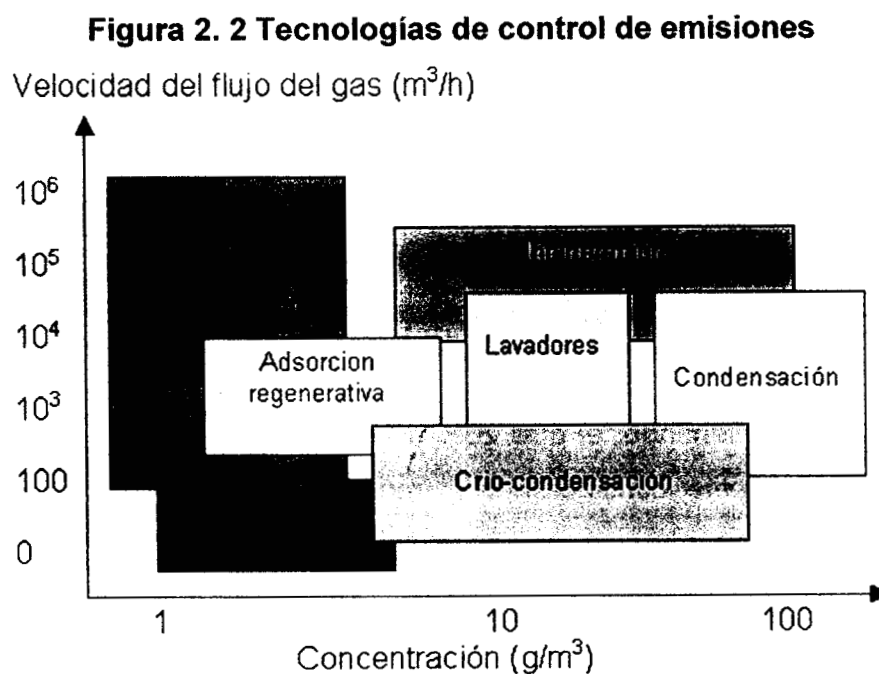
La línea de desfogue que se muestran en la figura 2.1 permanece abierta durante el llenado del tanque, para impedir la presencia de una presión o un vacío excesivos en el sistema. Con este sistema se recupera el 80% del vapor del tanque que se está llenando, el otro 20% se escapa por el desfogue del tanque subterráneo al ambiente; considerando el impacto que estos COVs pueden tener en la formación de ozono, su tratamiento debería ser considerado. El desfogue permanece abierto durante los llenados del tanque de modo que, al extraer la gasolina y verterla en los vehículos de los clientes, pueda fluir aire hacia adentro para remplazarla.

Este mismo método se aplica para la transferencia de gasolina del tanque subterráneo al vehículo del cliente. El vapor que sale del tanque del cliente se

fuerza de regreso hacia el tanque de alimentación por la presión positiva cauda al bombear el líquido hacia ese tanque del cliente.

2.4 Control de emisiones de fuentes fijas

Existen diferentes tecnologías para el control de gases contaminados, en donde la selección de un tratamiento depende de la efectividad así como del costo del mismo método. La efectividad de una tecnología puede a menudo está definida por las velocidades de flujo y las concentraciones que pueden ser tratadas. Como un ejemplo de ello, se presenta la figura 2.2, en donde se observan varias tecnologías de control de emisiones⁽²⁸⁾.



Como se observa, existen tecnologías disponibles para controlar la contaminación por COVs en fase gaseosa: entre ellas se encuentran las técnicas fisicoquímicas, tales como la adsorción, la absorción, la oxidación total

(incineradores) y sistemas de membranas⁽²⁸⁾, que sirven para tratar altas concentraciones de COVs.

Los sistemas utilizados para los tratamientos biológicos son efectivos y económicos para bajas concentraciones de contaminantes en grandes flujos de aire. Los contaminantes son absorbidos de la fase gaseosa a una fase acuosa donde ocurre la degradación microbiana. A través de la oxidación y ocasionalmente de reacciones de reducción, los contaminantes son convertidos a compuestos más simples (CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2O , H_2S , S^0 , $^{-2}\text{SO}_4$, NO_3), y biomasa. Cuando se lleva a cabo la completa bioconversión de un componente determinado a dióxido de carbono, agua y posiblemente a sales inorgánicas, se le conoce como mineralización.

En general, en las poblaciones microbianas utilizadas para la degradación de los COVs, algunas especies predominan o bien interactúan entre ellas en forma sinérgica para degradarlos⁽²⁸⁾.

Los tratamientos biológicos han sido usados ampliamente en el control de olores generados del tratamiento de aguas residuales. También se han utilizado para tratar COVs, contaminantes del aire peligrosos (HAPs, por sus siglas en inglés), varios hidrocarburos de petróleo y otros compuestos orgánicos e inorgánicos^(28,65).

En estos sistemas se utilizan diferentes configuraciones de reactores como se muestra en la tabla 2.3. Los mecanismos de remoción básicos son similares, sin embargo, existen diferencias en cuanto a la forma en que se encuentran los microorganismos, que pueden estar suspendidos o fijos, y el estado del líquido, que puede encontrarse libre (en movimiento) o estacionario⁽²⁸⁾.

Tabla 2. 3 Clasificación de bioreactores para la purificación de gases contaminados

Tipo de reactor	Microorganismos	Fase acuosa
Biofiltro	Fijos	Estacionario
Biofiltro de lecho escurrido	Fijos	En movimiento
Biolavador	Suspendidos	En movimiento

Adaptado de Devigny y col. 1999⁽²⁸⁾.

Sin embargo, la conformación más sencilla son los biofiltros, donde los microorganismos se encuentran fijos y la fase acuosa es estacionaria. A continuación se presenta una descripción más detallada de este sistema.

2.5 Biofiltración

La biofiltración es el sistema más frecuentemente usado para el control de contaminantes del aire, dentro de los métodos biológicos. A finales de los años 40's surgieron los primeros intentos por utilizar los microorganismos para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas, los biofiltros consistían de lechos de suelo con sistemas de distribución de aire.

A mediados de los 60's se propuso que estos lechos de suelo fueran utilizados para la remoción de contaminantes gaseosos provenientes de plantas de tratamiento de aguas. En los 70's, se realizaron aplicaciones industriales seguidas por mejoras en el diseño del proceso y materiales de empaque. Los investigadores holandeses son los pioneros en el tratamiento biológico de gases residuales. El desarrollo tanto de plantas de biofiltración y métodos de diseño en Universidades Holandesas encabezadas por Ottengraf dirigieron a la creación de la compañía Clair-Tech, primera en este campo, actualmente diferentes compañías venden esta tecnología⁽⁶⁵⁾.

Inicialmente los biofiltros fueron usados para remover malos olores y sustancias inorgánicas (H_2S) del aire así como reducir o eliminar emisiones de COVs^(65,91). En Europa, los biofiltros han sido ampliamente usados, y existen en operación 500 biofiltros tratando corrientes gaseosas de diferentes fuentes^(28,65). Reportes de 1996, mostraban que de los biofiltros instalados, el 78% se usaba para el control de malos olores; el 14% para remoción de COVs y el 8% restante para otras aplicaciones. Asociada con el surgimiento de regulaciones estrictas para las emisiones de contaminantes a la atmósfera, la biofiltración ha sido utilizada en otros países como Estados Unidos, Italia, Australia⁽²⁸⁾ y en México^(83-86,90,99).

En términos generales, el proceso de biofiltración consiste en la acción de microorganismos para metabolizar contaminantes gaseosos, ya sean orgánicos y/o inorgánicos, haciéndolos pasar por un lecho fijo de material que se utiliza como empaque y que sirve de soporte para los microorganismos⁽²⁸⁾.

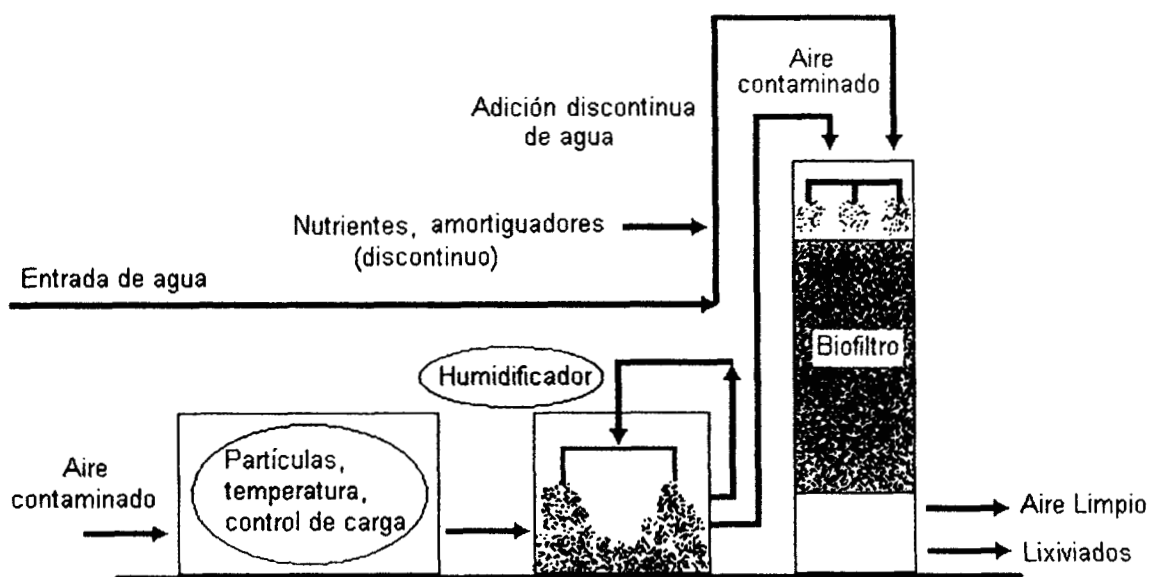
La biofiltración es una tecnología económica y efectiva para controlar olores y compuestos orgánicos volátiles en industrias químicas y de procesos, principalmente para gases emitidos que contienen contaminantes fácilmente biodegradables con cantidades menores de $1,500 \text{ mg/m}^3$ ^(28,65).

Un sistema de biofiltración representativo se observa en la Figura 2.3. Este sistema funciona de la siguiente forma:

A la corriente gaseosa se le realiza un pretratamiento, donde se realiza la remoción de polvo, grasas o aerosoles por filtración o lavado para prevenir el taponamiento del filtro. También es en donde la corriente gaseosa se ajusta a un contenido de humedad relativa cercana al 100%, ésto con el fin de que el lecho húmedo no se seque. Si la temperatura de la corriente gaseosa es mayor de 40°C se debe considerar un intercambiador de calor para ajustarla.

Posteriormente, el aire contaminado pasa a través el material filtrante (sección 2.5.1) en donde los contaminantes y nutrientes son transferidos a los microorganismos, donde el metabolismo celular degrada o transforma los compuestos contaminantes a componentes más sencillos. El metabolismo biológico proporciona a los microorganismos carbono y energía adicional para su crecimiento y reproducción.

Figura 2. 3 Sistema de biofiltración



Adaptado de Devanny y col. 1999⁽²⁶⁾.

Las clases de compuestos que se pueden tratar por medio de la biofiltración incluyen a [\(1,6,8,14,28,34,35,39,42,44,65,82,83-86,90,91,99,114\)](#).

- Hidrocarburos alifáticos como hexano, pentano y pentano.
- Hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y estireno.
- Compuestos que contienen oxígeno como alcoholes (metanol, etanol y propanol), aldehídos (formaldehído y acetaldehído), cetonas (acetona, metil

- etil cetona y metil isobutil cetona), ácidos carbónicos (ácido butírico), ésteres de ácidos carbónicos (etilaldehído y metil metacrilato) y fenoles.
- Compuestos que contienen azufre como sulfitos (sulfuro de hidrógeno, dimetil sulfito), tiocianatos, mercaptanos (metil mercaptano) y disulfido de carbono
 - Compuestos que contienen nitrógeno tales como amidas, aminas (trimetilamina), nitrógenos heterocíclicos (piridina), nitrilos (acetonitrilo y acrilonitrilo) y amoniaco.
 - Compuestos clorados y halogenados

Los biofiltros operan típicamente en las siguientes condiciones⁽⁶⁵⁾:

- Son más efectivos con concentraciones totales de carbono menores a 1500 ppmv de contaminantes.
- Los tiempos de contacto de vapor típicos están en un rango de 10 a 40 s para bajas concentraciones
- En altas concentraciones de COVs, los tiempos de contacto van de 20 a 90 s.

A continuación se ampliará la información sobre las principales factores que afectan en la biofiltración⁽²⁸⁾.

2.5.1 Material filtrante

El material filtrante es un lecho poroso de material orgánico y/o inerte, y se aconseja una profundidad de 1 metro ya que tamaños superiores de lecho pueden presentar una alta resistencia al flujo y estos sistemas operan a bajas caídas de presión. Por otro lado, alturas menores están sujetas a acanalamiento, causando salida de la corriente sin ser tratada.

Se utilizan una gran variedad de materiales filtrantes, éstos pueden ser orgánicos (tales como una mezcla de turba, suelos, composta), o bien inorgánicos o inertes

(plásticos, cerámica), agentes abultantes, nutrientes inorgánicos, componentes amortiguadores de pH. Las poblaciones microbianas ya sean nativas o inoculadas que degradan los contaminantes son inmovilizados en el medio.

Las características que debe reunir el material filtrante son:

- Poseer una capacidad de retención de agua entre el 40 y 60%.
- No presentar inhibidores para el crecimiento microbiano.
- El pH entre 7 y 8.
- La estructura de los poros así como la distribución del tamaño de partículas debe proveer una gran superficie de contacto.
- Estabilidad de estructura: la compactación del material debe ser mínima (para evitar caídas de presión altas).

Por los reportes bibliográficos, se encuentran muy diversos materiales de empaque ya sea de origen orgánico y/o inorgánico, como es el caso de composta^(14,15,28,36,46,48,82,99), suelos^(28,58,59,66,109,114), cortezas de árbol^(18,54,90,99), y turba^(1,8,28,83-86). En el caso de materiales inorgánicos se encuentra el carbón activado^(6,28,29,76-79), perlita^(90,91,94), o bien, vermiculita⁽⁹⁰⁾, anillos de vidrio^(6,28,29,34,39,44,99). Sin embargo en estos últimos, para que puedan mantenerse las poblaciones microbianas, es necesario adicionar nutrientes periódicamente.

El material de empaque provee el área superficial en la cual los microorganismos activos crecen y sirve como una reserva de agua, contaminantes y nutrientes. Los cuales pueden ser acumulados ya sea por adsorción en el empaque o por disolución en el agua retenida.

2.5.2 Microorganismos

Los biofiltros dependen de la acción metabólica de cultivos mixtos microbianos, o consorcios, para llevar a cabo la destrucción de los contaminantes. Los biofiltros contienen biomasa inmovilizada y pueden ser comparados a los fermentadores en estado sólido. En materiales como la composta se ha observado la presencia de poblaciones mixtas que incluyen bacterias, levaduras, hongos y organismos superiores en los biofiltros. En el caso de la biofiltración se puede mezclar este material con microorganismos especializados provenientes de lodos activados de plantas de tratamientos de agua, de material de otros biofiltros o cultivos puros o altamente especializados⁽²⁸⁾. Algunos compuestos con bajas tasas de degradación son procesados por enzimas pertenecientes a otras rutas que son inducidas por otras sustancias. La adición de estos co-sustratos puede resultar en una mayor producción de biomasa causando cometabolismo de xenobióticos⁽³⁰⁾. Sin la adición del co-sustrato no se desarrolla biomasa activa y los xenobióticos no son removidos. Microorganismos comúnmente identificados en los biofiltros pertenecen a géneros de bacterias *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Hyphomicrobium*, *Mycobacterium*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Thiobacillus*, etc⁽²⁵⁾, hongos mucorales como *Mortierella*, *Rhizopus* y deuteromicetos como *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Botrytis*⁽²⁸⁾. Sin embargo, poco se conoce sobre la forma en que evoluciona la población microbiana ante diferentes condiciones de operación o su ambiente, los requerimientos nutricionales, la colonización, el crecimiento, la conformación de la biomasa y la cinética de consumo de contaminantes. Durante mucho tiempo, los biofiltros fueron considerados como cajas negras, siendo el indicativo de la actividad microbiana, la medición de la concentración de los contaminantes en la fase gaseosa. Actualmente existen algunos reportes sobre la caracterización de la población microbiana y su evolución a lo largo de la operación de un biofiltro, algunos de ellos son los presentados por Castro y col⁽¹⁶⁾, Acuña y col⁽¹⁾ y Khammar y col⁽⁶⁰⁾. La problemática de la evolución de las

poblaciones microbianas se debe a la complejidad de las relaciones que se pueden dar entre los microorganismos presentes durante la inoculación o bien en la corriente gaseosa (que no es estéril) o también de la población nativa del material de empaque⁽²⁸⁾. Las técnicas utilizadas por estos investigadores se refieren principalmente a la cuantificación y caracterización de organismos cultivables en agar, sin embargo éstos representan solo una parte de la microflora en los biofiltros. También se han empleado técnicas de genética molecular siguiendo el contenido de proteína como ácido desoxirribonucleico⁽⁶⁰⁾. En el caso de Castro y col⁽¹⁶⁾, se utilizaron marcadores de lípidos específicos para caracterizar *in situ* cambios en las comunidades bacterianas; en donde se utiliza un análisis llamado FAME (Fatty Acid Methyl Ester) que identifica a los microorganismos por los ácidos grasos de la membrana y células ya que son específicos de las especies bacterianas; por lo que se pueden utilizar para la identificación de las mismas.

2.5.3 Biopelícula

La biomasa en el material filtrante se encuentra como una fase separada llamada biopelícula (mezcla de microorganismos y agua). En la biopelícula ocurre simultáneamente la difusión y biodegradación de los contaminantes, que es el resultado de la actividad de los microorganismos. En la mayoría de los casos, por simplicidad conceptual, la biopelícula se considera uniforme y homogénea en el biofiltro⁽²⁹⁾. Sin embargo, las observaciones en microscopía electrónica realizadas por Acuña y col⁽¹⁾, en un biofiltro muestran una distribución altamente heterogénea de la población microbiana sobre turba, en donde existen zonas sin crecimiento microbiano y crecimiento colonial y zonas con bacterias donde se puede observar material polimérico asociado a la formación de biopelículas pero sólo en determinadas zonas.

La acumulación de biomasa así como su actividad es un parámetro clave para la óptima operación y control de los biofiltros^(61,110). En los casos donde hay taponamiento por exceso de biomasa, por ejemplo los biofiltros de lecho escurrido, se hace necesario el control de la misma por diferentes métodos, entre los que se incluyen el control por nutrientes y la remoción mecánica de la biomasa.

El control por nutrientes se refiere a la adición de una cantidad adecuada de nutrientes esenciales para prevenir el exceso de crecimiento de la biomasa y mantener la capacidad de biodegradación⁽²⁸⁾. Entre los nutrientes que se han considerado como limitantes se encuentran el nitrógeno y el potasio. En el caso de limitación por nitrógeno, al ser uno de los principales constituyentes de la célula puede ser un método efectivo para el control de la acumulación de la biomasa. En el caso de limitación por potasio, éste se encuentra como una solución efectiva. Sin embargo, la limitación por nutrientes puede tener como consecuencia una disminución en la capacidad de eliminación del contaminante; por lo que se ha sugerido que el control de la biomasa también puede hacerse utilizando el cambio de la dirección del flujo de alimentación, que se mostrará en la siguiente sección:

2.5.4 Cambio de la dirección del flujo de alimentación de la corriente gaseosa

Tradicionalmente, los biofiltros han sido diseñados como sistemas unidireccionales donde el contaminante es introducido por la parte superior o inferior de la columna. Este arreglo promueve la estratificación en el material filtrante; teniendo una población microbiana activa cerca de la entrada y una población relativamente inactiva cerca de la salida. En los biofiltros de lecho escurrido que tratan altas concentraciones de COVs, la alimentación unidireccional provoca un rápido taponamiento del material empacado y una

caída de presión elevada a través de la columna. Varios métodos han sido propuestos para controlar el crecimiento excesivo de biomasa, incluyendo el lavado del material (el cual genera una gran cantidad de líquido residual de desecho) y la limitación de nutrientes disponibles en la biopelícula (que puede reducir las eficiencias de remoción)^(61,110).

Un método que ha sido utilizado para evitar el taponamiento de los biofiltros y elevadas caídas de presión cuando se trabaja con un sistema por largo tiempo; es operar al bioreactor con cambios en la dirección de la alimentación; en donde la entrada de la corriente gaseosa contaminada es periódicamente cambiada entre la parte superior e inferior del reactor. Con esta estrategia, se mejora la distribución y actividad de la biomasa a lo largo de la columna; disminuyendo el taponamiento y la caída de presión de la misma. Los estudios realizados por Kinney, K y col⁽⁶¹⁾ mostraron que utilizando esta técnica, se mantuvieron altas eficiencias de remoción de tolueno.

2.5.5 Nutrientes

Los microorganismos presentes en los biofiltros, requieren de nutrientes para su crecimiento microbiano y su metabolismo, dentro los principales se encuentran: nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio, magnesio, sodio, hierro y elementos trazas. Así mismo, los microorganismos pueden obtener nutrientes por reciclaje de materiales celulares provenientes de células muertas o también mediante la acción de organismos superiores (como protozoarios) presentes en los biofiltros. Por lo general, los nutrientes se suministran al inicio de la operación de los biofiltros cuando se inoculan los microorganismos⁽²⁸⁾. Sin embargo, en algunos casos es necesaria la adición de nutrientes durante la operación del biofiltro, sobre todo si ésta es por largos períodos. Sin embargo, un suministro continuo de nutrientes no es deseable, debido al rápido taponamiento del lecho del biofiltro ocasionado por un crecimiento excesivo de biomasa. Un suministro intermitente

es útil para reponer o recuperar biofiltros agotados o para incrementar temporalmente el funcionamiento de los biofiltros⁽⁴⁶⁾. Los estudios de Ramírez y col.⁽⁹⁶⁾, han demostrado la efectividad de la adición de nutrientes aumentando la capacidad de remoción de los biofiltros. Otros estudios muestran la efectividad de la adición de una fuente de nitrógeno como el presentado por Morgenroth y col.⁽⁸²⁾, donde la eliminación de hexano se incrementa de 10 a 21 g/m³*h por un período de dos meses. En el estudio realizado por Acuña y col.⁽³⁾, sobre la degradación de tolueno en turba, observaron que la concentración del contenido de nitrógeno era un factor que influenciaba la capacidad de eliminación.

El nitrógeno constituye aproximadamente el 15% del peso de las células microbianas secas y es uno de los principales componentes de las proteínas de los microorganismos y de los ácidos nucleicos, puede llegar a ser un nutriente limitante si las cantidades adecuadas no están disponibles en el biofiltro. En el estudio presentado por Gribbins y col.⁽⁴⁶⁾, se realiza un análisis del ciclo del nitrógeno así como una evaluación del nitrógeno proporcionado (en forma de amonio y nitrato) durante la operación de biofiltro. En este caso, se observó que existió una limitación cuando la carga de tolueno fue de 30 g/m³*h. En este estudio, también se establecieron: las fuentes de nitrógeno soluble en el biofiltro (el nitrógeno soluble del medio inicial, el nitrógeno soluble adicionado al medio, el amonio formado por la mineralización del nitrógeno orgánico en el medio, la mineralización de la biomasa que crece en los COVs y la mineralización de la biomasa que crece en el medio) y la pérdida de nitrógeno soluble (por consumo de nitrógeno soluble para formar nueva biomasa cuando los COVs son degradados, por consumo de nitrógeno soluble para formar nueva biomasa cuando el medio es degradado, por transferencia de NH₃ del agua a la fase gaseosa, por desnitrificación - conversión de nitrato a N₂ gaseoso- y por lixiviados que contienen nitrógeno soluble).

Los contaminantes disueltos y nutrientes son asimilados por la biomasa. La fuente de carbono proviene de estos contaminantes y es necesaria la presencia de oxígeno para que el proceso de oxidación pueda realizarse. Este oxígeno proviene del aire y al solubilizarse está disponible para la degradación de los compuestos contaminantes. En algunos casos, puede llegar a ser un factor limitante en caso de que el compuesto contaminante sea muy soluble y su concentración en la fase gaseosa sea alta⁽²⁹⁾.

Otros factores que también son importantes en el sistema de biofiltración son el contenido de agua, la temperatura y el pH⁽⁶⁵⁾.

2.5.6 Contenido de agua

La cantidad de agua del material filtrante es uno de los parámetros más importantes que se debe cuidar en la operación de un biofiltro. La falta de agua a menudo disminuye su eficiencia; ya que afecta directamente a los microorganismos; los fenómenos de transferencia del contaminante y las propiedades físicas del material^(8,14,28,84,90). Por otra parte, un contenido de agua mayor a la capacidad de campo del material filtrante debe evitarse, con el fin de no disminuir el área superficial causando problemas de transferencia de masa en el biofiltro, aumentar caídas de presión y en determinados casos, la obtención de lixiviados. Estos lixiviados pueden contener células, subproductos provenientes de la degradación del contaminante, en el caso de compostas; materiales húmicos, nutrientes, ácidos y sales⁽²⁸⁾.

Para mantener el contenido de humedad del material es necesario controlar la humedad de la corriente de aire que se introduce al sistema (por medio de sistemas prehumidificadores) así como la adición periódica de agua. En el caso donde el biofiltro utiliza composta como material filtrante; la capacidad de campo de este material es mayor al 40% base húmeda⁽⁶⁵⁾. En los biofiltros con bajo

contenido de humedad, se espera que los hongos dominen a la población bacteriana⁽²⁹⁾.

2.5.7 Temperatura

La operación de los biofiltros se realiza entre 20 y 40°C, ya que dentro de este rango se encuentran activos los microorganismos mesófilos. Sin embargo también existen reportes de biofiltros que operan con microorganismos termófilos (altas temperaturas) o psicrófilos (bajas temperaturas)⁽²⁹⁾.

2.5.8 pH

La mayoría de los microorganismos tienen su máxima actividad cuando el pH de la fase acuosa se encuentra entre 6 y 8⁽⁶⁵⁾. La biodegradación de los contaminantes ocurre dentro de la biopelícula, y es posible la formación de metabolitos secundarios o productos finales. Los metabolitos ácidos producidos pueden ser neutralizados con piedra caliza u otro agente amortiguador del pH que puede ser adicionado al empaque del biofiltro. El dióxido de carbono que resulta de la oxidación de los metabolitos primarios y secundarios se difunde a través de la biopelícula y se libera. También parte del dióxido de carbono puede acumularse dentro del medio como carbonato o llevar a cabo un lavado periódico y un drenado del material filtrante para controlar el pH⁽²⁹⁾.

2.6 Procesos involucrados en la degradación de los contaminantes en biofiltración

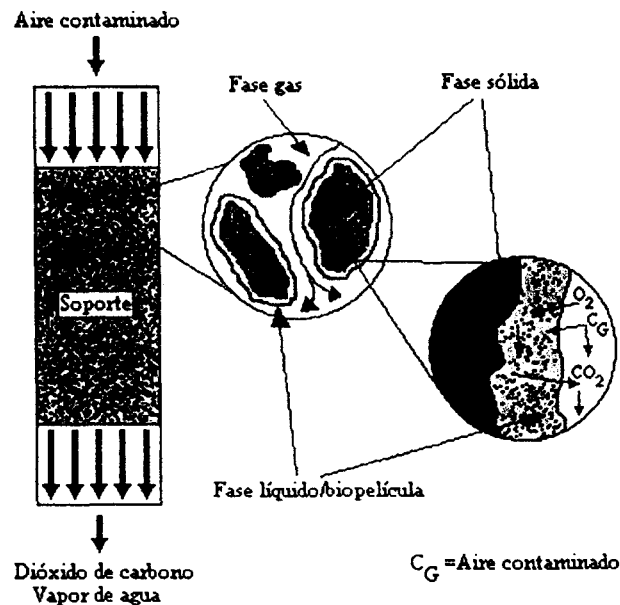
La eliminación de un contaminante gaseoso en un biofiltro es el resultado de una compleja combinación de diferentes fenómenos físicos, químicos y biológicos.

La biofiltración consiste de una fase gaseosa que fluye a través de un soporte insoluble en agua que contiene una fase acuosa estática (biopelícula) donde se encuentran los sustratos solubles (contaminantes, nutrientes y oxígeno) y están presentes los microorganismos. En la figura 2.4 se observa una breve descripción del mecanismo de degradación de biofiltración.

Inicialmente los contaminantes en la fase vapor y cualquier nutriente necesario para el crecimiento microbiano (oxígeno, nitrógeno y fósforo por ejemplo) deben encontrarse disueltos en la biopelícula.

El proceso de eliminación de los contaminantes se lleva a cabo a través de fenómenos complejos y características del sistema, entre los que se encuentran⁽²⁹⁾:

Figura 2. 4 Mecanismo de degradación en biofiltración



- 1) Transferencia del contaminante desde la fase gaseosa a la fase sólida y líquida (difusión del contaminante hacia la biopelícula). Los contaminantes

presentes en la corriente gaseosa se disuelven en la capa húmeda que rodea al material de empaque. Ottengraf y col⁽⁹¹⁾, utilizaron una relación semi-empírica, en donde relacionaban la altura de la unidad de transferencia en un lecho del biofiltro del mismo orden de magnitud que el tamaño de la partícula. Por tanto, un biofiltro de un metro contiene varias unidades de transferencia. Por lo anterior, en este trabajo se concluye que la concentración en la fase gaseosa y la concentración interfacial están continuamente en equilibrio. Este equilibrio interfacial entre el gas y el líquido ha sido asumido en los trabajos de modelo en biofiltración a partir del modelo desarrollado por Ottengraf. Este equilibrio se describe como el coeficiente de partición (m); el cual puede relacionarse con la constante de la Ley de Henry debido a las bajas concentraciones involucradas.

- 2) Sorción del contaminante en la fase sólida. La información acerca de la sorción es esencialmente empírica. La sorción del contaminantes es importante en el proceso de biofiltración, ya que tanto la cantidad de contaminante sorbido, como la cinética de sorción tienen una marcada influencia no sólo sobre el comportamiento en estado estacionario sino en el comportamiento dinámico del biofiltro. Una alta capacidad de sorción y alta afinidad aumentan las tasas de biodegradación y previenen el avance del contaminante durante condiciones fluctuantes de concentración y/o flujo.

La sorción depende principalmente de:

- a) la naturaleza del contaminante
- b) las características fisicoquímicas del soporte
- c) el contenido de agua del material de empaque
- d) la temperatura.

- 3) Sorción del agua. La actividad biológica depende de la actividad de agua en el sistema (A_w). La A_w es una medida de la fuerza de enlace del agua en un material. La A_w está relacionada con la humedad relativa (HR), por lo que a 100% de HR, la A_w es de 1. El crecimiento y actividad microbiana ocurre a actividades de agua entre 0.85 y 0.99⁽²⁸⁾; aunque para los hongos la A_w puede ser más baja. La mayoría de los microorganismos alcanzan su máxima actividad a partir de 0.98. El contenido de agua también afecta a algunos aspectos físicos del sistema. Bajos contenidos de humedad disminuyen la absorción del contaminante gaseoso, reduciendo su disponibilidad hacia los microorganismos y una desactivación de los mismos. Sin embargo, las adiciones frecuentes de agua en exceso pueden inducir a una compactación del medio y crecientes caídas de presión con aumento en los costos de energía necesaria para suministrar la fase gaseosa. Esto disminuye la transferencia de los contaminantes y oxígeno a la biopelícula, reduciendo el espacio de poros disponibles. Por otro lado, el secado afecta el funcionamiento de los biofiltros. Las principales fuentes del secado son una incompleta saturación de la corriente gaseosa y el calor producido en la reacción de oxidación biológica del contaminante, por lo cual, una alta capacidad de eliminación produce alto calor metabólico y los consiguientes problemas de secado y desactivación del biofiltro⁽⁸⁴⁾.
- 4) Generación de calor. La oxidación de los compuestos orgánicos genera calor. Para algunos contaminantes, la cantidad de calor es significativa. Debido a que la temperatura se puede medir fácilmente y con exactitud, es posible usar la temperatura como un indicador de la degradación de los contaminantes por los microorganismos. Una parte de la energía liberada por la reacción de oxidación contribuye a la elevación de la temperatura en el biofiltro. Si la temperatura del aire aumenta, la humedad relativa del aire baja, aumentando la capacidad del aire para extraer agua, la cual es obtenida del material de empaque ocasionando problemas de secado en el biofiltro. Si bien a la salida

del biofiltro, la corriente gaseosa puede estar saturada, globalmente existe la remoción de agua en el biofiltro ya que la temperatura es más alta y el contenido de agua en la fase gaseosa es mayor que el de la corriente de entrada⁽²⁸⁾. En el caso de materiales orgánicos como la composta, cuando ésta es madura, la temperatura que se encuentra alrededor de 25°C.

2.6.1 Uso de microcosmos en biofiltración

Los procesos involucrados en la biofiltración son diversos y complejos de estudiar. Una opción para estudiarlos es mediante el análisis de algunos de los fenómenos involucrados utilizando microcosmos, ya que permite simular los procesos que generalmente se presentan en los biofiltros, pero con la diferencia de que los microcosmos son más fáciles de manipular, económicos y pueden requerir menos tiempo de operación.

Los sistemas en microcosmos han sido utilizados principalmente para estudiar la biodegradación de contaminantes en suelos contaminados con hidrocarburos. Estos sistemas permiten un mayor y mejor control en el estudio de diversos factores como son la temperatura, humedad, pH, adición de nutrientes, empleo de microorganismos especializados y concentración de uno o varios sustratos y su efecto sobre la biodegradación de los contaminantes.

Los microcosmos son sistemas de estudio bien mezclados que son frecuentemente realizados en un contenedor, de modo estático o en agitación para una buena cuantificación de reactivos y productos, para llevar a cabo un riguroso balance de masa del contaminante, observar la actividad de los microorganismos y estudiar la biodegradación de diversos compuestos.

Los microcosmos han sido empleados recientemente en estudios de degradación de gases contaminados, tal es el caso de los trabajos presentados por Acuña y

col^(1,2), en donde las actividades metabólicas de los microorganismos y sus interacciones físicas, químicas y biológicas se relacionan con el análisis de los reactantes en fase gas (tolueno, hidrocarburos, O₂) y sus productos finales (como el CO₂).

La técnica de microcosmos consiste en la determinación de tasas específicas de consumo (por ejemplo, g de contaminante consumido/g de turba seca*h) a muestras homogéneas y representativas de los biofiltros. Estas tasas se pueden convertir en tasas volumétricas y pueden representar adecuadamente el comportamiento del biofiltro mediante el uso de algunas características de los biofiltro como la densidad del empaque, etc.

Debido a la heterogeneidad de la biopelícula y a que en los microcosmos se pueden estudiar algunos fenómenos que se presentan en los biofiltros, en este trabajo se sugirió la técnica de microcosmos (sección 2.6.1), para establecer una relación entre el comportamiento del biofiltro y la actividad específica del material filtrante.

3 Antecedentes del tratamiento de vapores de gasolina

Como se ha mencionado en las generalidades de este trabajo (sección 2.5), la biofiltración ha probado ser efectiva para el tratamiento de COVs en efluentes gaseosos. A continuación, se presentará la revisión de la literatura sobre biofiltración de vapores de gasolina así como de la degradación de MTBE a nivel piloto como a nivel microcosmos.

Los primeros trabajos relacionados con la degradación de vapores de gasolina fueron reportados por el grupo de trabajo de Devanny⁽²⁸⁾, en donde en un principio, se enfocaron a la contaminación proveniente del combustible de aviones y vapores de combustible de diesel. Posteriormente, empezaron a estudiar la degradación de vapores de gasolina Devanny y col., 1991⁽²⁶⁾, 1992⁽²⁷⁾ y las publicaciones presentadas en su equipo de trabajo, en donde figuran Douglas y col, en 1991⁽²⁹⁾ y Medina y col. en 1992⁽⁷⁶⁾, 1994⁽⁷⁸⁾, 1995⁽⁷⁹⁾. Otros investigadores que han contribuido al estudio son Apel y col, en 1992⁽⁶⁾, Chang y Yoon, en 1995⁽¹⁸⁾, Li y col, en 1995⁽⁶⁶⁾, Wright y col, también en 1995⁽¹¹⁴⁾, Leson y col, en 1995⁽⁶⁴⁾, Evans y col, en 1995⁽³⁴⁾, Jutras, en 1997⁽⁵⁹⁾ y Morales y col, en 1996⁽⁸³⁾.

De los compuestos presentes en la gasolina, resultan de particular interés los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) presentes en los vapores de gasolina. Los investigadores que destacan por sus contribuciones en el estudio de degradación de estos compuestos son Li y col, en 1995⁽⁶⁶⁾, Wright y col, en 1995⁽¹¹⁴⁾, Evans y col, en 1995⁽³⁴⁾ y Jutras, en 1997⁽⁵⁹⁾.

Debido a la importancia en toxicidad de los BTEX, se han realizado algunos estudios de biofiltración considerando diferentes formulaciones de gasolinas sintéticas con estos compuestos. Los investigadores que han aportado conocimientos en la degradación de este tipo de compuestos utilizando gasolinas

sintéticas son: Ortiz y col, en 1998⁽⁹⁰⁾, Morales y col, en 1996⁽⁸³⁾ y Marran y col, en el 2000⁽⁷⁵⁾,

En los vapores de gasolina, existen compuestos oxigenados, como el MTBE (sección 2.3.2) que ha sido de particular interés para estudiar su degradación en biofiltración. Existen pocos investigadores que han estudiado la degradación de MTBE, tal es el caso de los estudios realizados por Morales y col, en 1996⁽⁸³⁾ y Eweis y col, en 1998⁽³⁶⁾. También se encuentra reportado la degradación de MTBE presente en una formulación de gasolina sintética, tal es el caso del estudio realizado por González y col, en 1999⁽⁴⁴⁾, en donde además de estudiar este oxigenado, se considera al hexano, 2,2,4 trimetilpentano y tolueno. Sin embargo, existen pocos estudios de la degradación del oxigenado MTBE como única fuente de carbono en biofiltros a escala piloto⁽³⁶⁾. A este respecto, se encontró que se han utilizado filtros de lecho escurrido para el tratamiento de MTBE⁽³⁹⁾ a escala laboratorio. En este caso, se obtuvo una capacidad de eliminación de 50 g de MTBE/m³*h con una actividad específica de degradación por cantidad de biomasa de 5-10 mg de MTBE/gramo de células secas*hora.

Debido a la complejidad en la composición de la gasolina así como a las diferentes condiciones utilizadas, los investigadores han observado diferentes capacidades de eliminación (CE). Durante los primeros trabajos de degradación de vapores de gasolina⁽²⁹⁾, se encontraron CE que iban de 3.18 a 4.68 g/m³*h. Apel y col, en 1992⁽⁶⁾, obtuvieron CE máxima de 1.22 g gasolina/m³*h). Morales y col, en 1996⁽⁸³⁾ obtuvieron una CE máxima de 10 g C/m³*h. Con relación a eficiencias de remoción (ER) para vapores de gasolina medidos como hidrocarburos totales se tienen los siguientes reportes: Li y col, en 1995⁽⁶⁶⁾ con 84%; Wright y col, en 1995⁽¹¹⁴⁾ con 89%; Eweis y col, en 1998⁽³⁶⁾, con 95% y Marran y col, en el 2000⁽⁷⁵⁾, con 98%. Con relación a la degradación de BTEX; Li y col, en 1995⁽⁶⁶⁾ obtuvieron ER del 91% mientras que Wright y col, también en 1995⁽¹¹⁴⁾ eliminaron el 97%. En México, Ortiz y col, en 1998⁽⁹⁰⁾ tuvieron ER de

más del 95% cuando utilizaron vermiculita como material filtrante. Otro de los parámetros de operación que influyen en la degradación es el tiempo de residencia, el cual se encuentra en valores de 1 min para BTEX⁽⁹⁰⁾ y de 2⁽⁸³⁾ a 2.6⁽⁷⁵⁾ minutos para vapores de gasolina; obteniéndose en la mayoría de los casos, mejores eficiencias de remoción cuando hay mayor tiempo de contacto entre la biopelícula y el contaminante.

Durante los primeros estudios de la degradación de vapores de gasolina, se observó que la gasolina con plomo inhibía severamente a la actividad de los microorganismos; mientras que las gasolinas ligeras fueron más rápidamente degradadas que las gasolinas pesadas⁽²⁶⁾. Posteriores estudios mostraron que los componentes con alto peso molecular son fácilmente degradados; particularmente los aromáticos como el tolueno^(18,27,44,64). Sin embargo, los alifáticos y compuestos más ligeros requirieron de tiempos de residencia mayores para alcanzar una ER del 70%. Solano y col, en 1999⁽¹⁰⁹⁾, estudiaron la degradación de gasolina por una microflora de agua urbana contaminada; en donde se estudiaron algunos parámetros cinéticos a nivel microcosmos. En este caso, la cinética de degradación se estudió en cultivos líquidos a 30°C por determinación del consumo de O₂ y producción de CO₂ por análisis cromatográfico de 83 compuestos identificables. En la primera fase de biodegradación, se consumió el 74% de gasolina que involucra a hidrocarburos aromáticos. Un 20% de otros hidrocarburos se consumieron en la segunda fase mientras que los componentes no degradados (6% de gasolina) fueron algunos alcanos con carbonos cuaternarios o cadenas alquilo; mientras que los cicloalcanos, alquenos y bencenos alquilados con C10 y C11 fueron degradados en la fase líquida. El carbono degradado de la gasolina fue principalmente (61.7%) mineralizado a CO₂ y el resto del carbono fue convertido a biomasa.

Con relación a los materiales filtrantes, se destaca una continua búsqueda de materiales que puedan ser utilizados en condiciones de biofiltración que ha

llevado al estudio de diferentes materiales disponibles y baratos. De los primeros soportes que fueron utilizados se destaca la tierra obtenida de lugares contaminados con gasolina^(26,29). Además de la tierra, también se utilizan materiales como la turba y la fibra de vidrio⁽²⁹⁾. Otros materiales que han sido probados son el carbón activado granular (GAC, por sus siglas en inglés), composta, gromulch (es una mezcla de abono de fibras de madera y cortezas de abeto que es fortificado con humus y micronutrientes), antracita calcinado y una mezcla de GAC con gromulch⁽²⁷⁾. En particular, los medios que utilizaron gromulch como parte de la mezcla de material filtrante, presentaron una mayor efectividad en la degradación de vapores de gasolina, encontrando una CE de 10 g de gasolina/m³*h. La antracita calcinada no fue efectiva mientras que los otros soportes presentaron una CE de 3 y 6 g de gasolina/m³*h respectivamente. Li y col, en 1995⁽⁶⁶⁾, propusieron la utilización del suelo como biofiltro para realizar un tratamiento de vapores de gasolina in situ. Esto debido a que se considera que los suelos cercanos a las fuentes de contaminación poseen una población microbiana capaz de adaptarse y degradar los compuestos contaminantes. En este caso, para activar el proceso de degradación fue necesario inyectar aire (O₂) con un flujo de aire bajo para evitar el arrastre de los compuestos hacia la atmósfera. Ortiz y col, en 1998⁽⁹⁰⁾, evaluaron soportes orgánicos e inorgánicos para remover COVs de vapores de gasolina. En este caso se evaluaron una mezcla de vermiculita y GAC, turba y corteza y anillos de cerámica. La turba fue el mejor material filtrante para crecimiento microbiano sin manipulación.

Por otro lado, las eficiencias de remoción encontradas en diversos materiales filtrantes muestran, en el caso de la remoción de tolueno y benceno, a la tierra, turba y fibra de vidrio con ER de 69 a 99%; mientras que para la remoción de gasolina, esta eficiencia se encontró entre 21 y 61%⁽²⁹⁾. En experimentos realizados con GAC⁽⁷⁶⁾, se encontró que inicialmente había altos porcentajes de remoción (>90%) debido principalmente a la capacidad de adsorción del GAC y una vez que ésta fue agotada después de un mes de operación. El porcentaje de

remoción fue de sólo 20%. Después de un período de cuatro meses de operación, la eficiencia de remoción aumentó entre 80 y 90%, así como el aumento de biomasa y la actividad biológica. En este soporte en particular, se determinó que el tamaño del grano de GAC no fue un factor importante en la remoción del contaminante. En otro tipo de materiales filtrantes, como la composta, se ha reportado la absorción de grandes cantidades de vapores de gasolina durante la exposición inicial^(6,75), utilizaron una combinación de suelo, composta, trozos de madera y otros desechos orgánicos como material filtrante.

El porcentaje de humedad es uno de los parámetros de operación más importantes en los sistemas de biofiltración. La falta o exceso de agua afecta directamente la actividad biológica y por tanto las CE que se pueden llegar a obtener. En el caso del uso de GAC como material filtrante, la pérdida del contenido de humedad fue contrarrestada con sistemas de prehumidificación^(76,78) y con la adición de agua directa al material. En los experimentos realizados por Ortiz y col, en 1998⁽⁹⁰⁾, se tuvieron problemas de secado de los lechos empacados; por lo que homogeneizaron el contenido de humedad por medio de un mezclado mecánico después de varios días de operación. Esto permitió recuperar la CE de los sistemas analizados.

Por otro lado, debido a la importancia del contenido de humedad; Morales y col, en 1998⁽⁸⁴⁾ realizaron un modelo que describe los perfiles axiales de la concentración de contaminante (tolueno), temperatura y contenido de agua de la turba. Este modelo predice la evaporación de agua del material filtrante como consecuencia de la generación de calor metabólico y/o las variaciones en la humedad relativa de la corriente de aire entrante. En este caso, la velocidad de evaporación del agua del material es una función de la velocidad del aire, temperatura, contenido de agua del medio y humedad relativa del aire.

Otros parámetros de operación importantes en los biofiltros son el pH del material filtrante (se ha reportado una disminución de 8 a 4.3⁽⁷⁶⁾); y la temperatura, en donde la remoción biológica ocurre entre los 22 y 40°C con una inhibición completa a los 54°C⁽⁶⁾. Las variaciones de sistema de biofiltración a escala piloto que han estado expuestos a las condiciones ambientales, presentaron variaciones entre 12 y 40°C^(78,101).

Con el fin de disminuir el tiempo de arranque de los biofiltros, éstos se inoculan con consorcios previamente adaptados^(36,44,83,90) obtenidos de diversas fuentes. En otros casos, a los consorcios se les somete a un período de aclimatación (entre tres semanas y cinco meses antes de tratar las emisiones) cuando ya fueron inoculados en el biofiltro^(15,36). En algunos casos⁽⁶⁾, la inoculación no favoreció en gran medida la degradación de los compuestos; ya que las poblaciones microbianas se van adaptando a degradar componentes específicos⁽⁵⁹⁾. A este respecto, los análisis realizados en cuanto al número de bacterias y hongos viables, muestran un aumento conforme transcurre el tiempo de operación del biofiltro⁽⁷⁶⁾, principalmente de bacterias. En casos como la composta⁽⁶⁾, los microorganismos presentes fueron suficientes para degradar los vapores de gasolina.

Al inicio de los estudios de degradación de vapores de gasolina, algunos investigadores adicionaron nutrientes, en forma de medio mineral⁽⁶⁾; o bien, utilizando fertilizantes comerciales⁽¹⁸⁾. Eweis y col, en 1998⁽³⁶⁾, observaron que la eficiencia de remoción bajó gradualmente a 70% en un período de 8 días debido a la limitación de nitrógeno en el biofiltro.

Los biofiltros que se han construido para estudiar la degradación de vapores de gasolina han sido de diversos tamaños; desde los que se instalaron a nivel laboratorio^(44,90), pasando por sistemas piloto^(6,18,34,36,59,76,114) hasta sistemas de carácter comercial⁽⁶⁾ e industrial⁽¹¹²⁾. En el caso del biofiltro industrial, éste

pertenece a Bio-Reaction Industries, Inc (BRI, por sus siglas en inglés); el cual fue desarrollado y mejorado por 8 años. Fue fabricado con acero inoxidable (1 m de diámetro) y utiliza como material filtrante composta. El sistema utiliza múltiples lechos empacados en serie. La concentración de entrada al biofiltro fue de 3407 ppmv obteniendo una concentración de salida de 23 ppmv con una eficiencia de remoción del 99.3%. En este caso en particular, se observa que el ecosistema predominante en el biofiltro fueron hongos y a éstos se les atribuye las altas eficiencias de remoción.

Con relación a experimentos en microcosmos para estudiar la degradación de vapores de gasolina se tienen reportados los estudios realizados por Zhou y col, en 1995⁽¹¹⁵⁾. González y col, en 1999⁽⁴⁴⁾ realizaron experimentos a nivel microcosmos para la degradación de gasolina sintética, en donde observó la degradación conjunta de MTBE y tolueno.

Como podrá observarse en la revisión bibliográfica, existen pocos reportes de la biodegradación de vapores de gasolina en México. Estos reportes se han elaborado utilizando sistemas de biofiltración a escala laboratorio obteniéndose resultados satisfactorios. Por esta razón, es interesante el obtener experiencia en el manejo de sistemas piloto para la degradación de este tipo de compuestos en nuestro país.

A continuación se presenta un cuadro resumen sobre la literatura encontrada referente a la biofiltración de vapores de gasolina.

Tabla 3. 1 Resumen de referencias (degradación de vapores de gasolina)

Referencia	Compuesto	Material filtrante	Concentración o carga	Capacidad de eliminación	Eficiencia de remoción	Observaciones
Douglas y col. (1991)	Tolueno, benceno y vapores de gasolina	Tierra, turba y fibra de vidrio	No proporcionado	CE=53-78 mg/min-m ³	Tolueno benceno 69-99% Vapores gasolina 21-61%	Uso de sistema de extracción de vapores del suelo
Devinny y col. (1991)	Vapores de gasolina	Tierra	No proporcionado	CE=132 g/m ³ *h	No proporcionado	Pruebas de efectividad para degradar gasolina, combustible de aviones y vapores de diesel.
Devinny y col. (1992)	Vapores de gasolina	5 tipos: Carbón activado granular (GAC) Composta Gromulch Antracita GAC - gromulch	No proporcionado	Gromulch: 10 g gas/m ³ *h Composta, GAC y GAC/gromulch, 3-6 g gas/m ³ *h	No proporcionado	La gasolina con plomo inhibe a los microorganismos. Componentes con alto peso molecular se removieron más eficientemente
Medina (1992)	Vapores de gasolina	GAC	No proporcionado	No proporcionado	ER=80%	Optimización del proceso a escala piloto Problemas por pérdida de humedad Columnas con sistemas de pre-humidificación
Apel y col. (1992)	Vapores de gasolina BTEX Benceno Otros compuestos pertenecientes a BTEX	Composta	No proporcionado	Máx:1.22 g/m ³ *h	BTEX:50-55% Benceno:10-15% Otros BTEX:80%	Biofiltro comercial. La adsorción máxima de vapores de gasolina ocurre durante la exposición inicial del material filtrante. Ni la adición de nutrientes ni la inoculación aumentaron la CE
Medina y col. (1994)	Vapores de gasolina	Tierra	No proporcionado	No proporcionado	No proporcionado	Efecto del secado en el material filtrante.

Continuación tabla 3.1 Resumen de referencias

Referencia	Compuesto	Material filtrante	Concentración o carga	Capacidad de eliminación	Eficiencia de remoción	Observaciones
Chang y Yoon (1995)	Vapores de gasolina	Composta de residuos de jardín	No proporcionado	No proporcionado	ER = 65%	Adición de nutrientes al material filtrante.
Wright y col. (1995)	COVs BTEX HT	Tierra	140-490 ppmv de hidrocarburos totales (HT)	No proporcionado	ER BTEX = 97% ER HT = 89%	Sistema de biofiltración escala piloto para remover y degradar COVs.
Li (1995)	Vapores de gasolina in situ BTEX HT	Suelo	No proporcionado	No proporcionado	ER BTEX = 91% ER HT = 84%	Se uso la población microbiana del lugar, solo se inyectó aire (O ₂).
Evans (1995)	Vapores de gasolina: BTEX HT	70% composta 20% perlita 10% GAC	No proporcionado	No proporcionado	ER BTEX = 90% ER HT = 70%	Instalación de biofiltro escala piloto (1 m ³) en gasolinera.
Leson y Smith (1995)	Vapores de gasolina extraídos del suelo y aguas residuales de refinerías	Suelo	No proporcionado	No proporcionado	ER = 90% ER alifáticos y compuestos ligeros = 70%	Compuestos de alto peso molecular (aromáticos) tuvieron un ER de 90%, para TR < 1 min. Los alifáticos y compuestos ligeros requirieron TR mayores para alcanzar ER de 70%
Medina y col. (1996)	Vapores de gasolina	GAC	No proporcionado	CE = 188 g/m ³ h con un máximo de 646 g/m ³ h; TR de 0.4-3 min.	No proporcionado	Adsorción inicial: altos porcentajes de remoción. Saturación: la ER disminuye. El principal obstáculo en la ER fue el bajo crecimiento de biomasa. Las CE fue proporcional a la carga de contaminante. TR de 0.4-3 min.
Jutras (1997)	Vapores de gasolina	Suelo	No proporcionado	No proporcionado	ER HT = 90% ER BTEX = 90%	

Continuación tabla 3.1 Resumen de referencias

Referencia	Compuesto	Material filtrante	Concentración o carga	Capacidad de eliminación	Eficiencia de remoción	Observaciones
Morales y col. (1998)	Vapores de gasolina BTX, pentano y MTBE	Vermiculita	No proporcionado	CE para vapores de gasolina=10 gC/m ³ *h	No proporcionado	Microorganismos: Adaptados: BTX; P. aeruginosa: pentano y MTBE; Consortio: vapores de gasolina Tiempo de retención (TR)=2 min
Solano y Marchal (1999)	Gasolina	Suelo	No proporcionado	No proporcionado	1ra fase: aromáticos:74 % 2da fase: 20%	Uso microflora de agua contaminada urbana: hidrocarburos individuales.
Ortiz y col. (1998)	BTX	3 medios de soporte: Vermiculita y GAC Turba Anillos	No proporcionado	200 g C/m ³ *h	ER vermiculita = 95% ER turba = 85% ER anillos = 65%	Evaluación de soportes TR=60 s Problemas de secado. Turba mejor material para crecimiento microbiano
Morales y col. (1998)	Tolueno	Turba	No proporcionado	615 g/m ³ *h	No proporcionado	Modelo unidireccional: secado y su efecto en el biofiltro Microcosmos: relación de actividad microbiana con diversos factores. Velocidad de evaporación del agua del soporte = f(velocidad del aire, temperatura, contenido de agua del medio y HR del aire)
Eweis y col. (1998)	MTBE y tolueno	Celite R-635 y tierra diatomacea	No proporcionado	No proporcionado	ER = 70%	MTBE en una concentración inicial de 8 ppmv, después se agregó tolueno de 8 y 25 ppmv. Se observa que baja la ER

Continuación tabla 3.1 Resumen de referencias

Referencia	Compuesto	Material filtrante	Concentración o carga	Capacidad de eliminación	Eficiencia de remoción	Observaciones
González y col. (1999)	Gasolina sintética: 50% hexano, 10% de isooctano 10% MTBE y 30% tolueno.	Anillos	No proporcionado	Tolueno: 290 g/m ³ *h Hexano: 150 g/m ³ *h	No proporcionado	Trabajo por módulos: 2do. módulo, tasa de degradación de hexano es más alta en contraste con tolueno y MTBE. En microcosmos: degradación conjunta de MTBE y tolueno.
Fortín y col. (1999)	Vapores de MTBE	Anillos	No proporcionado	50 g MTBE/m ³ *h	No proporcionado	Tratamiento de vapores de MTBE: Caracterizaron de la conversión completa de MTBE a CO ₂ y la ausencia de subproductos de degradación en la fase líquida o gaseosa.
Cárdenas y col. (2000)	Thiner sintético: Isopropanol Etil acetato Tolueno 2.9:3.7:1	Composta de desechos de jardín, cortezas de pino y conchas de ostión	No proporcionado	25-80 g/m ³ *h	No proporcionado	Reporte de experiencias obtenidas en diseño, construcción y operación de biofiltros escala piloto
Stewart y col, (2000)	Vapores de gasolina	Composta	3407 ppm _v	No proporcionado	99.3%	Sistema capaz de tratar altas cargas de COVs, desarrollado y mejorado por 8 años por Bio-Reaction Industries, Inc. Diseño basado en hongos
Marran y col, (2000)	BTEX	Mezcla de suelos, composta y trozos de madera	No proporcionado	No proporcionado	98%	Tiempo de residencia de 2.6 minutos

4 Justificación

Actualmente, el problema de contaminación del aire en la ZMVM es grave. La adecuación de técnicas para el tratamiento de gases contaminantes, tales como la biofiltración; es una de las diversas opciones para el control de compuestos orgánicos volátiles (COVs) ya que esta tecnología ambiental ha demostrado ser viable para este tipo de compuestos que se encuentran presentes en el aire.

En este proyecto se propuso contribuir al estudio de la degradación de COVs provenientes de tanques de almacenamiento de gasolina debido a que algunos de estos compuestos han mostrado ser carcinógenos (BTEX) o bien, serlo en potencia, como es el caso del metil t-butil éter (MTBE). En la literatura se encuentran reportes y experiencias en cuanto al uso de los biofiltros para el control de algunos compuestos presentes en la gasolina como los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos). Sin embargo, los reportes sobre la degradación de una mezcla compleja como los vapores de gasolina son limitados.

Para estudiar la degradación de vapores de gasolina y algunos compuestos en específico (entre ellos el MTBE); se propuso utilizar un sistema de biofiltración a escala piloto para estudiar y caracterizar la remoción de los mismos y su acoplamiento (o posible uso) en los tanques de almacenamiento en las estaciones de servicio.

Este estudio se realizó utilizando dos unidades experimentales: un sistema de biofiltración a escala piloto y estudios a nivel microcosmos. Ambas unidades utilizaron composta como material filtrante ya que este material es una de las opciones para promover la utilización de desechos sólidos orgánicos (residuos de jardinería) y a su vez, promover el desarrollo de este tipo de tecnología de tratamiento de aire en México.

5 Objetivos

5.1 Objetivo General

- Caracterizar un sistema de biofiltración a escala piloto para el control de compuestos orgánicos volátiles de la gasolina.

5.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar el sistema de biofiltración con base en sus capacidades máximas de eliminación total* y específicas** en función de:
 - Cambio de dirección del flujo de alimentación
 - Tiempos de residencia
 - Temperatura
 - Características del material filtrante
- Caracterizar el medio del material filtrante con base en:
 - pH
 - Porcentaje de humedad
 - Tasa máxima de consumo de oxígeno
 - Población microbiana
 - Nutrientes (nitrógeno total, nitrógeno amoniacal y nitratos)
 - Microscopía electrónica

*Total: Mediante la determinación de hidrocarburos totales

**Específicas: MTBE, hexano, isooctano y tolueno.

6 Materiales y Métodos

En este proyecto se consideraron las siguientes unidades experimentales:

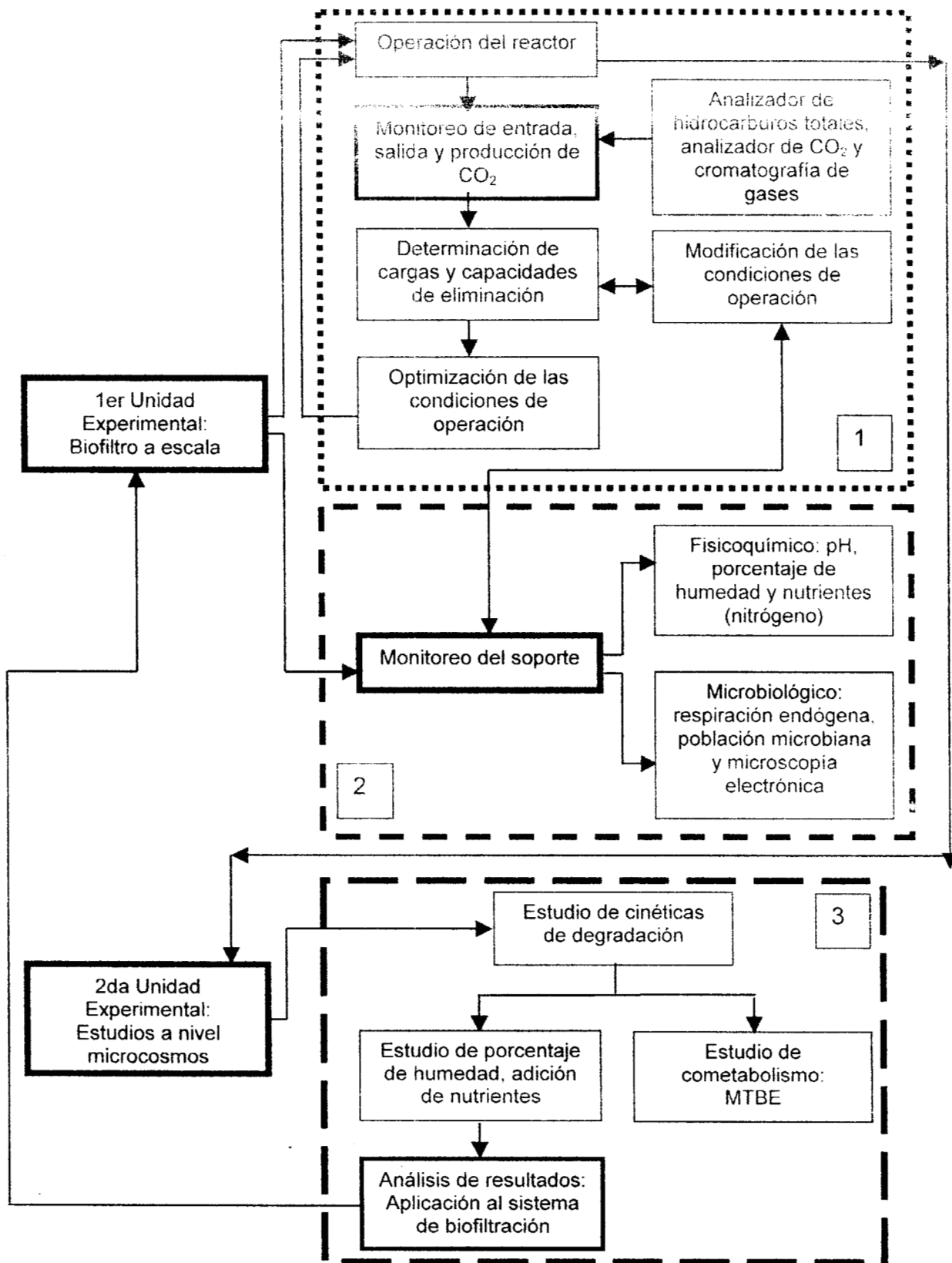
1. Biofiltro a escala piloto
2. Estudio a nivel microcosmos

En la figura 6.1 se observa un diagrama de flujo de la metodología general seguida para alcanzar los objetivos antes mencionados, en donde se destacan las dos unidades experimentales antes mencionadas y su relación en cuanto a la experimentación. En el caso del biofiltro a escala piloto, la optimización de las condiciones de operación fue realizada con base a los resultados que se fueron obteniendo durante la operación del mismo y que permitieron obtener en algunos casos altas capacidades de eliminación.

Existen dos puntos importantes que destacan en la operación del sistema de biofiltración: el monitoreo y el mantenimiento del biofiltro. Con relación al monitoreo, se realizó una revisión exhaustiva y completa de todos los aparatos que conformaban al sistema de biofiltración; encontrando puntos clave para su manejo y por tanto, elaborándose una serie de protocolos que se presentan en el apéndice 2, 3 y 4.

A través del tiempo de operación del sistema de biofiltración, la importancia en el mantenimiento de los diversos aparatos que lo conforman mostró ser un punto clave y delicado, ya que de éste depende el funcionamiento óptimo del mismo. La falta de mantenimiento de la electroválvula localizada en el humidificador (sección 6.1.1.4), ocasionó problemas severos al sistema, es decir, el lavado del material filtrante en dos ocasiones y que se tratarán con mayor amplitud en resultados y discusiones.

Figura 6. 1 Diagrama de flujo general de la metodología



Durante el tiempo de operación del biofiltro (586 días), se realizaron diversos experimentos, los cuales se presentan en la tabla 6.1. Entre estos experimentos se encuentran el arranque del sistema, respiración endógena, cambio de dirección en el flujo de alimentación, estabilización del sistema y la adición de nutrientes. En particular, la adición de nutrientes se llevó a cabo utilizando tres diferentes composiciones de medio mineral que fueron probadas en el biofiltro en tres experimentos (ver en la tabla 6.1 los siguientes días de operación: 372 al 385, 438 al 459 y 549 al 474) y cuya composición se fue modificando de acuerdo a la optimización que se fue realizando. La composición optimizada de medio mineral se presentará en la sección 6.1.1.5.5.

Debido a problemas en el control de operación del sistema de humidificación, se tuvieron lavados del material filtrante. Como consecuencia, se realizó el mezclado del material filtrante y un segundo arranque del sistema, en donde se inoculó y se adicionó nutrientes en forma de medio mineral.

A su vez, también se observó el efecto del porcentaje de humedad del material filtrante y el efecto de la temperatura sobre el sistema de biofiltración; la producción de CO₂, la población microbiana y la degradación de los compuestos específicos que se mencionaron en los objetivos.

A continuación se presentan los materiales utilizados en el proyecto, para continuar con la metodología a partir de la sección 6.2.

Tabla 6. 1 Experimentos realizados con el sistema de biofiltración

Día operación	Experimento realizado	Observaciones	Tiempo residencia	Flujo alimentación
0 al 4	Arranque	Primer operador	1 min	Descendente
12 al 19	Estabilización			
21 al 36	Revisión sistema biofiltración			
37 al 48	Baja carga			
53 al 59	Respiración endógena			
59 al 63	Estabilización			
64 al 109	Flujo ascendente	64 al 72	1 min	Ascendente
		76 al 105	2 min	
		106 al 109	1 min	
110 al 155	Flujo descendente	Inicio monitoreo constante porcentaje humedad, tasa máxima consumo de oxígeno, pH, conteo en placa	1 min	Descendente
156 al 209	Flujo ascendente	162, inicio monitoreo temperatura		Ascendente
211 al 266	Flujo descendente	Inicio monitoreo nutrientes		Descendente
266 al 276	Respiración endógena	No se suministra contaminante al sistema		
276 al 311	Estabilización	Experimentos en microcosmos (nutrientes)		
372 al 385	(1) Adición de nutrientes	372, adición nutrientes		
385	Lavado del biofiltro (lixiviación – accidente)	Tiempo de producción de lixiviados: 1 h Recuperación lixiviados	NA	Descendente
386 al 406	Estabilización	Enriquecimiento del cultivo obtenido de lixiviados	1 min	
408 al 416	Mezclado material filtrante	408, mezclado	2 min	
417 al 438	Estabilización	Experimentos en microcosmos: compuestos específicos		
438 al 459	(2) Adición de nutrientes (nitrógeno)	Inadecuada adición		
549 al 474	(3) Adición de nutrientes	459, adición nutrientes	1 min	
481 al 497	Estabilización	Tiempo: 2 semanas		
497	Lavado del biofiltro (lixiviación – accidente)	Tiempo de producción de lixiviados: 36 h, no se recuperaron lixiviados	NA	
497 al 510	Segundo arranque	Inoculación, nutrientes	1 min	
510 al 563	Estabilización	Término de monitoreo		

NA: No aplica

6.1 Materiales

6.1.1 Primer unidad experimental: Biofiltro a escala piloto

6.1.1.1 Inóculo y composición del medio mineral utilizado durante el arranque del biofiltro

El biofiltro fue inoculado con un consorcio adaptado proveniente de diferentes fuentes: lixiviados de un biofiltro que trataba benceno, tolueno y xileno (BTX); 4 cepas de microorganismos que degradan tolueno y un extracto de suelo contaminado con gasolina^(95,113). El consorcio fue mantenido en una solución mineral cuya composición se muestra en la tabla 6.2, y alimentado cada 4 días con 5 mL de gasolina por tres meses antes de usarse como inóculo en el material filtrante.

Tabla 6. 2 Composición del medio mineral (arranque)⁽⁶⁹⁾

Elementos principales:		Elementos traza:	
Compuesto	g/L	Compuesto	g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0	FeCl ₃ • 6 H ₂ O	0.2
KH ₂ PO ₄	0.6	ZnSO ₄ • 7 H ₂ O	1.44
K ₂ H ₂ PO ₄	2.4	MnSO ₄ • H ₂ O	0.84
MgSO ₄ • 7H ₂ O	1.5	CoCl ₂ • 6 H ₂ O	0.26
CaSO ₄ • 2 H ₂ O	0.15	H ₃ BO ₃	0.06
Elementos traza	5 mL/L	NiCl ₂ • 6 H ₂ O	0.09
pH	6.8-7.0	NaMoO ₄	0.49

6.1.1.2 Material filtrante

Como material filtrante se utilizó un soporte orgánico cuya composición se muestra en la tabla 6.3.

Tabla 6. 3 Composición del material filtrante

Componentes	Densidad (g/mL)	Volumen (L)	Peso seco (kg)
Corteza de oyamel	0.44	21.00	9.24
Conchas de ostión molidas	0.80	3.50	2.70
Composta de desecho de jardín	0.55	55.74	30.66
Inóculo	1.00	11.34	11.34
Total	0.63	73.60	56.24

La corteza de oyamel fue colectada en el Ajusco y obtenida de un vivero de Xochimilco; mientras que la composta fue obtenida de la planta de composteo de la UNAM⁽²¹⁾. El método utilizado en esta planta de composteo es el aerobio, mediante el sistema de pila estática el cual consiste en apilar el material a utilizar en prismas triangulares. Estas pilas miden en promedio 25 m de largo, 4 m de ancho y 2 m de alto. Los materiales que aportaron los factores nutricionales durante el composteo fueron: cal, urea, suelo, aserrín, estiércol, gallinaza, hoja de eucalipto, pasto fresco, pasto seco y ramas; los cuales funcionaron como estimulantes y aceleradores de la actividad biológica. La composta utilizada estuvo en proceso de composteo por aproximadamente 4 meses.

El soporte se distribuyó uniformemente en el interior del biofiltro, ocupando un volumen inicial de 73.6 L, (altura del medio filtrante 23 cm, ancho del biofiltro 40 cm y longitud 80 cm); es decir, se ocupó el 28% del volumen disponible del reactor. Finalmente, se ajustó su humedad al 50% (base húmeda) con medio mineral. El biofiltro fue empacado el día 13 de marzo del 2000⁽⁹⁵⁾.

6.1.1.3 Elección de compuestos representativos de la gasolina

Se utilizaron vapores de gasolina Magna Sin (obtenida en México, DF: $\rho=0.76$ g/mL experimental medida por el operador con un picnómetro a 25°C), debido principalmente a que es la gasolina que se consume en mayor proporción en la ZMVM. Esta gasolina está compuesta por 140 productos diferentes que han sido

identificados por el Instituto Mexicano del Petróleo⁽⁵⁵⁾; siendo los compuestos más importantes en concentración (% peso):

- Metil ter-butyl éter (MTBE)
- Hexano (n-hexano)
- 2,2,4 trimetil pentano (isooctano)
- Tolueno

Estos compuestos fueron tomados como representativos de las principales familias: hexano (n-alcanos), tolueno (aromáticos), MTBE (oxigenado) y el isooctano (alcanos ramificados)⁽⁵⁵⁾ y su degradación fue monitoreada durante el tiempo de operación del sistema de biofiltración por cromatografía de gases (sección 6.1.1.5.3). El % en volumen de estos compuestos en los vapores de gasolina fue de: MTBE(14-16%), hexano(3-5%), isooctano(4-6%) y tolueno(0.8-2%). Las propiedades de estos compuestos se muestran en la tabla 6.4.

Tabla 6. 4 Propiedades del MTBE, hexano, isooctano y tolueno⁽⁷³⁾

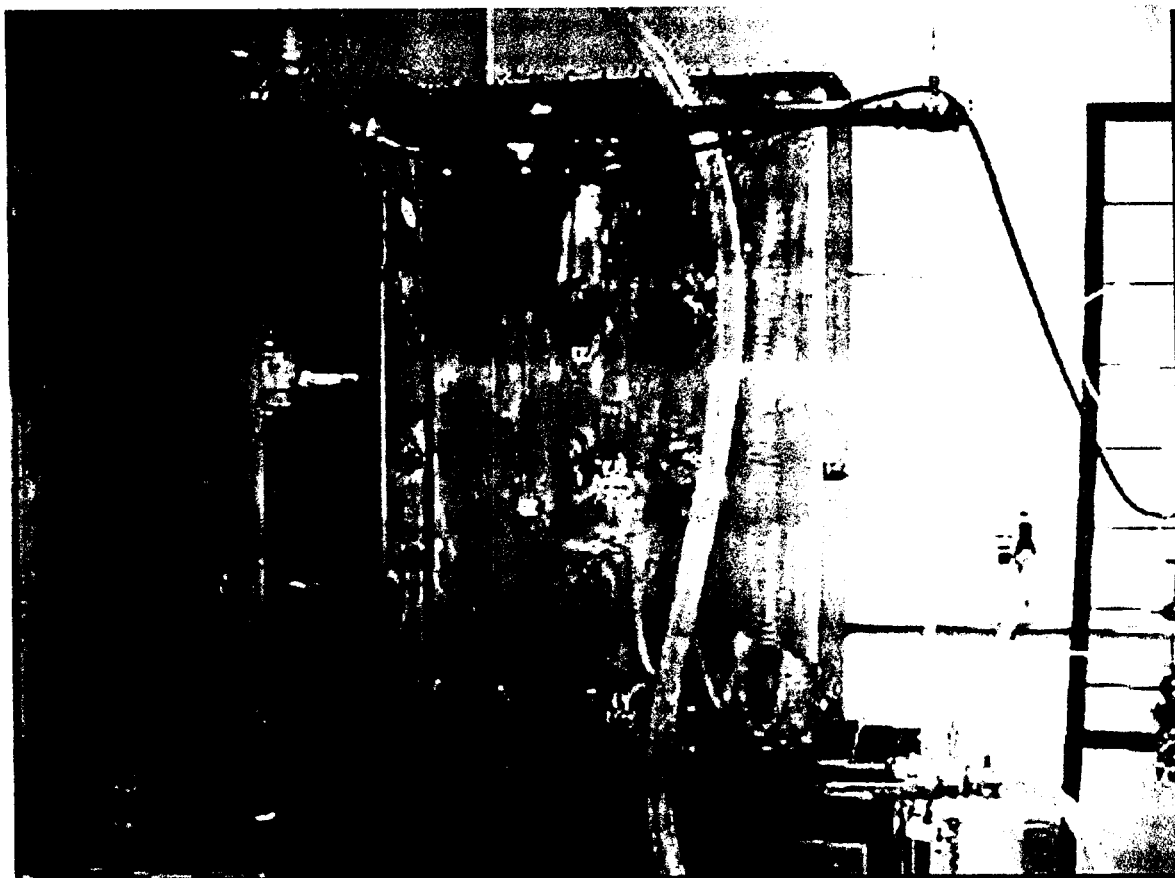
Propiedad	MTBE	Hexano	Isooctano	Tolueno
Peso molecular (g/gmol)	83.1	86.2	114.22	92.4
Pureza (%)	98	99	99	99
Densidad (g/cm ³)	0.97	0.66	0.76	0.87
Presión de vapor (mm Hg a 25°C)	185.94	150	40.6	30
Coficiente de Ley de Henry (atm/mol/m ³)	5.55X10 ⁻⁴	7.68X10 ⁻¹	3.34	6.42X10 ⁻³
Coficiente de difusión acuosa (cm ² /s)	1.05X10 ⁻⁵	7.8X10 ⁻⁶	7.5X10 ⁻⁶	8.6X10 ⁻⁶
Coficiente de difusión en aire (cm ² /s)	0.1024	0.2	0.0733	0.087
Punto de ebullición (°C)	64	69	99.2	110.7

Los vapores de gasolina fueron generados en el evaporador e introducidos al biofiltro como se presenta en la siguiente sección.

6.1.1.4 Sistema de biofiltración a escala piloto

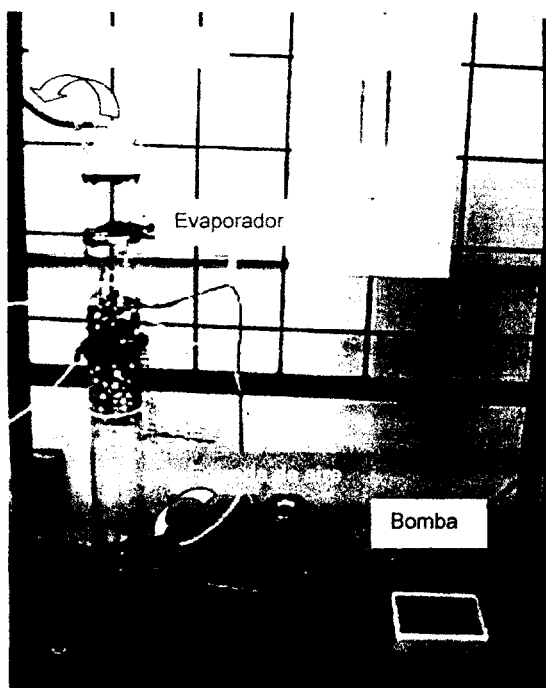
El sistema de biofiltración a escala piloto utilizado fue diseñado y construido por el grupo de biofiltración de la UAMI⁽¹⁵⁾. Este sistema es de acero inoxidable y consta de dos partes: un sistema de humidificación de aire (32 L) y el biofiltro (260 L). La figura 6.2 muestra al biofiltro que se encuentra ubicado dentro de un cuarto con temperatura controlada en la planta piloto de bioprocesos U-4 (PPU4) de la UAMI. Este sistema está diseñado para tratar vapores emitidos de tanques de almacenamiento de gasolina y se puede operar con flujo ascendente o descendente. Un esquema de este sistema se muestra en la figura 6.5.

Figura 6. 2 Unidad experimental a nivel piloto: Sistema de biofiltración.



Este sistema se utilizó como unidad experimental para la caracterización. Para ello se utilizaron vapores de gasolina como contaminante, los cuales fueron generados por la introducción de gasolina líquida Magna Sin al evaporador (figura 6.3) por medio de una bomba con un flujo de 0.2 a 0.3 mL/min.

Figura 6. 3 Evaporador de gasolina



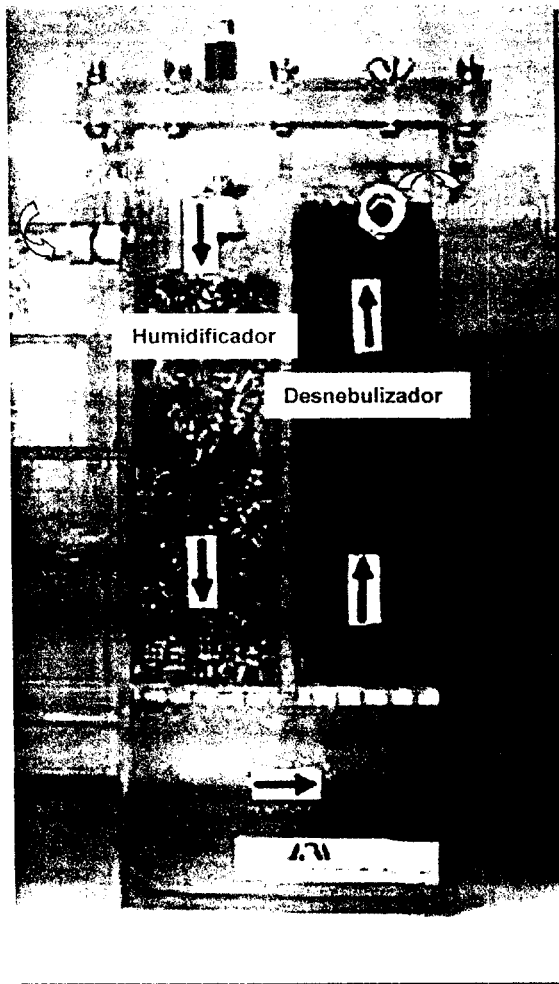
En el evaporador entra una corriente de aire ascendente que al contacto con la gasolina evapora los compuestos orgánicos volátiles presentes a temperatura ambiente.

Los vapores salen por la parte superior del evaporador y por medio de una manguera se introducen al reactor por la parte superior del biofiltro. La gasolina que no se evaporó se recupera por la parte inferior del evaporador.

El diseño de este evaporador permitió que el biofiltro fuera continuamente alimentado con las fracciones más volátiles de gasolina recuperando en paralelo aquellos compuestos que no se volatilizaban a la temperatura ambiente.

Por otro lado, la corriente de aire se satura al 95% de humedad relativa pasando por el empaque que se encuentra en el humidificador. Para favorecer esta humectación del aire, el sistema de humidificación cuenta con un sistema de recirculación de agua con un flujo de 900 mL/min.

Figura 6. 4 Sistema de humidificación



El humidificador se encuentra dividido en dos partes: en la primera, se encuentra empacado con tubos de plástico mientras que la segunda con un empaque que actúa como desnebulizador y que puede observarse en la figura 6.4.

En esta figura, las flechas indican el recorrido del aire a través de este sistema. Una vez saturado, este aire se mezcla con los vapores de gasolina generados en el evaporador antes de entrar al biofiltro. El control de ambas corrientes de aire (tanto la que pasa al humidificador como al evaporador) se hizo por medio de dos rotámetros.

Dependiendo de la forma en que esté funcionando el biofiltro (flujo descendente o ascendente) se puede intercambiar las entradas y salida por medio de tres válvulas principales que se encuentran ubicadas en la parte superior; lateral e inferior de los tubos que sirven como entrada de aire contaminado al biofiltro que se pueden identificar en color amarillo en la figura 6.2. En cualquiera de los dos casos, el aire contaminado pasa a través del medio filtrante en donde se lleva a cabo la biodegradación de los vapores de gasolina para posteriormente salir por medio de un tubo conectado a la manguera de salida del biofiltro hacia la atmósfera.

6.1.1.5 Sistema de monitoreo

El biofiltro contó con tres puertos de muestreo que se seleccionaron mediante arreglos de válvulas configurados en un tablero por medio del cual se dio paso a los aparatos de análisis:

1. Analizador de hidrocarburos totales
2. Analizador por rayos infrarrojos para medir CO₂
3. Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama
4. Termopares tipo K conectados a una tarjeta de adquisición de datos

Las conexiones para los diferentes aparatos antes mencionados (figura 6.5) y el detalle de los mismos se presentan en las siguientes secciones.

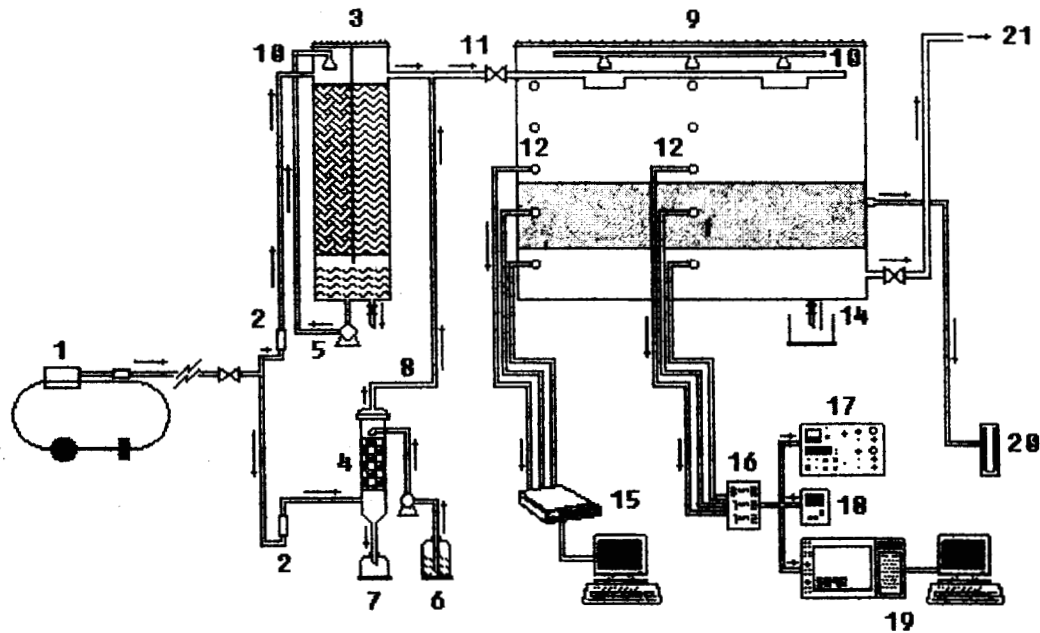
6.1.1.5.1 Analizador de hidrocarburos totales

Para la determinación de hidrocarburos totales se utilizó un aparato (modelo 23-500, GowMac, Bridgewater, NJ) equipado con un detector de ionización de flama para determinar la concentración total de contaminante (en equivalentes a metano) a la entrada y salida. El error asociado de fábrica de este aparato es del 5% (para mayores detalles sobre este equipo, consultar el apéndice A.4.2).

6.1.1.5.2 Analizador de rayos infrarrojos para medir CO₂

Es un analizador de rayos infrarrojos (3 400 Gas Analyzers, California Analytical Instruments Inc, CA) que expresa el contenido de CO₂ en un rango de 0 a 2000 ppm. El error asociado de fábrica de este equipo es del 1% (para mayor detalle sobre este equipo, consultar el apéndice A.4.3).

Figura 6. 5 Esquema del sistema de biofiltración

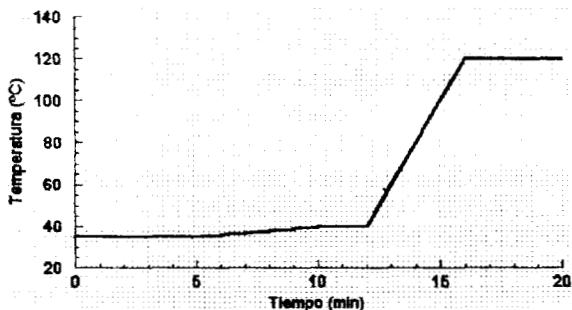


1)Compresor, 2)Rotámetros, 3)Humidificador, 4)Evaporador, 5)Bomba, 6)Depósito de gasolina, 7)Gasolina recuperada, 8)Vapores de gasolina, 9)Biofiltro, 10)Espreas, 11)Entrada de contaminante, 12)Puertos de muestreo de gases, 13)Material filtrante, 14)Lixiviados, 15)Sistema de adquisición de datos en línea, 16)Panel de control 17)Analizador de hidrocarburos totales, 18)Analizador de CO₂, 19)Cromatógrafo de gases, 20)Manómetro de vidrio en forma de "U", 21)Salida de aire tratado al exterior.

6.1.1.5.3 Cromatógrafo de gases (biofiltro a escala piloto y microcosmos)

Un cromatógrafo de gases modelo HP serie 8600; equipado con un detector de ionización de flama fue usado para determinar las concentraciones de cada uno de los cuatro compuestos representativos. La separación se llevó a cabo con una columna capilar empacada modelo HP-624 (cianopropilfenil-dimetilpolixiloxano), número de parte 19091 V.413, de 1.8 μm de diámetro y 30 m de largo, aplicando la rampa de temperatura descrita en la figura 6.6:

Figura 6. 6 Rampa de temperatura



Temperatura de la columna 35°C por 5 min, después aumenta su temperatura en 1°C/min hasta 40°C donde permanece por 1.5 min para finalmente incrementar la temperatura en 20°C por minuto hasta 110°C y permanecer a

esa temperatura por 5 minutos.

En el caso de los estudios a nivel microcosmos, se tiene la misma rampa de temperaturas, con la diferencia en que la temperatura de la columna se mantiene en 110°C por 12 min.

La temperatura del inyector es de 180°C y la del detector de 225°C. El flujo de aire es a 300 mL/min, hidrógeno a 30 mL/min, y helio a 2.2 mL/min.

Los cromatogramas fueron obtenidos con el software llamado Chemstation (HP 3365 Series II; Versión A.03.34, Hewlett Packard Co.). Las curvas de calibración se hicieron mediante la preparación de soluciones estándares en bolsas Tedlar® de 3 L, con MTBE, hexano, isooctano y tolueno (Aldrich Chemicals, Milwaukee, Wis. EE.UU.).

En el caso de los estudios en microcosmos, el contaminante utilizado fue gasolina comercial Magna Sin líquida. Para mayores detalles; consultar el apéndice A.4.4.

6.1.1.5.4 Termopares y tarjeta de adquisición de datos

Se utilizaron termopares tipo K (Chromalox, México) conectados a un sistema para adquisición de datos en línea (modelo Mac 14 Cole Palmer Chicago IL; y

Labview 4.1, Graphical Programming for Instrumentation) para determinar la temperatura.

6.1.1.5.5 Composición del medio mineral utilizado para la adición de nutrientes al biofiltro y estudios en microcosmos

La composición del medio mineral utilizado fue determinado en base a consulta de diversas fuentes bibliográficas^(1,14,46,58,96), con el fin de estandarizar el contenido de nitrógeno, concentraciones, biomasa producida y principales fuentes de nutrientes (apéndice A.1.3).

Como ya se mencionó al inicio de la sección 6 de materiales y métodos, se realizaron tres experimentos de adición de nutrientes tanto en el biofiltro a escala piloto como en microcosmos.

En el primer experimento, se adicionó un fertilizante comercial en la misma concentración (sulfato de amonio, Happy Flower, México, D.F.). En el segundo experimento, se adicionó hidróxido de amonio como fuente de nitrógeno. El tercer experimento y las posteriores adiciones de medio mineral fueron realizadas utilizando la composición que se presenta en la tabla 6.5.

Tabla 6. 5 Composición del medio mineral agregado al biofiltro

Elementos principales		Elementos traza	
Compuesto	g/L	Compuesto	g/L
NH ₄ NO ₃	10.68	FeSO ₄ · 7H ₂ O	12.1
KH ₂ PO ₄	2.13	MnSO ₄ · H ₂ O	2.5
NaHPO ₄	2.73	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	3.6
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.14	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.6
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.08	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.7
Elementos traza	2 mL	NaMoO ₄ · 2H ₂ O	0.4

6.1.2 Monitoreo del material filtrante

El monitoreo del material filtrante consistió en la determinación del porcentaje de humedad, sólidos totales, sólidos volátiles, sólidos fijos, pH, velocidad de consumo de oxígeno y conteo microbiano. También se realizaron las determinaciones de nitrógeno total por Kjeldahl, contenido de amonio por electrodo, contenido de sulfato, nitrato, nitrito, fosfato y carbonato por medio de electroforesis capilar. El primer análisis de nitrógeno total por Kjeldahl, nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos fue realizado por un laboratorio particular (Intertek Testing Services México); mientras que el resto de los análisis fueron realizados en los laboratorios de la UAMI. Los equipos utilizados en estos análisis se detallan en la tabla 6.6, mientras que los métodos utilizados se presentan en la sección 6.2.3.

También se realizaron observaciones al microscopio electrónico de barrido digital (Zeiss DMS 940A), en donde se utilizó un desecador de punto crítico (Tousimis, Mod. Samdri-780) y un sputter BAL.TEC SCD050. En este caso, la metodología utilizada se presenta en la sección 6.2.3.10.

6.1.3 Segunda unidad experimental: Estudio a nivel microcosmos

6.1.3.1 Adsorción de gasolina en composta

La adsorción de gasolina se realizó con composta estéril irradiada con 2.5 Mrad gama de Co^{60} en Esensa-Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) que se colocó en frascos serológicos de 125 mL.

Las concentraciones de gasolina fueron medidas en la fase gaseosa por cromatografía de gases (sección 6.1.1.5.1). La temperatura a la cual se hicieron los experimentos fue de 30°C mantenidos en una incubadora.

Tabla 6. 6 Equipos utilizados en el monitoreo del material filtrante

Técnica	Instrumentos utilizados	Observaciones
Porcentaje de: humedad, sólidos volátiles, sólidos fijos y sólidos volátiles.	Báscula Metter basbal BB240 Ohaus - Equipar. Estufa Rios Rocha SA. No. 181932 Mufla	Limpieza de crisoles: 1 hora en la mufla a 550°C. Después se dejaron enfriar por 4 horas en un desecador hasta alcanzar peso constante
pH	Potenciómetro digital Conductronic pH 20 provisto de electrodo combinado y calibrado	Soluciones estándares para calibración de pH conocido: pH de 4.01 y de 7.0 a 25°C.
Velocidad de consumo de oxígeno	Respirómetro Compu TOX 244, N-Con Instruments (Larchmont, NY)	Uso de frascos de vidrio de 0.5 L de capacidad equipados con tapones especiales que permiten la entrada de oxígeno y trampas de vidrio para la captura de CO ₂
Conteo microbiano (bacterias heterótrofas y hongos)	Agar nutritivo para bacterias (Bioxon, México) Agar dextrosa y papa para identificación, cultivo y recuento de levaduras y hongos (Bioxon, México) Sonicador Branson 3200® agitador Gyrotoy® Water Bath Shaker modelo G76 Pipeta de precisión Eppendorf de 200 µL Incubadora Lab line instruments Inc., Modelo 320	Diluciones: Solución Tris pH 7.4 compuesta por 6.5 g de Tris HCl; 1.18 g de Tris Base y 9 g de NaCl (Sigma Aldrich)
Nitrógeno total por Kjeldahl	Digestor Kjendatherm, Gerhardt Destilador Vapodest Titulador: Titro line 96: Schott.	Digestión: mezcla catalizadora: 93 g de NaSO ₄ ó K ₂ SO ₄ anhidro y 7g CuSO ₄ Destilación: ácido bórico al 4% e hidróxido de sodio al 33% Titulación: ácido clorhídrico 0.1 N
Extracción en agua	Equipo de filtración Nalgene Membrana con tamaño de poro de 45 µm.	Uso obligado de agua destilada y desionizada para evitar interferencias por otros iones
Nitrógeno amoniacal	Electrodo de ion selectivo	Determinación realizada en extracto en agua Uso de solución ISA (20 g NaOH, 1.9 g EDTA, 10 mL metanol aforados a 100 mL con agua destilada) e hidróxido de amonio 10 N

Tabla 6.6 Equipos utilizados en el monitoreo del material filtrante (continuación)

Técnica	Instrumentos utilizados	Observaciones
Contenido de sulfato, nitrato, nitrito, fosfato y carbonato	Analizador de agua por electroforesis capilar: Waters capillary ion analyzer. Millipore Modelo Codeicca, No. serie MX4BM2281M Integrador Shimadzu C-R3A chromatopac	Determinaciones realizadas en extracto en agua Electrolito de trabajo (3 mL de solución BT-anion OFM – Waters CIA-Pak-, 4 mL electrolito concentrado (23.41 g de $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 68 mL H_2SO_4 10 mM aforado a 1 L con agua destilada y desionizada), aforar a 100 mL y filtrar en una membrana con poro 0.45 mm. Estándares: por dilución con 4000 ppm de cada ión.

6.1.3.2 Experimentos en microcosmos

El experimento en microcosmos para estudiar la biodegradación de gasolina se realizó en botellas de vidrio con capacidad de 1 L (Duran) con tapas de teflón a las que se les adaptó con válvulas mininert de Teflón®; (VICI Precision Sampling, Inc.).

En cada frasco se colocaron aproximadamente 3.4 g de material filtrante (peso seco) y se le adicionó 6.6 g de agua para obtener alrededor de 10 g de material filtrante al 66% de humedad en total.

La unidad experimental a nivel microcosmos se muestra en la figura 6.7.

Figura 6. 7 Segunda unidad experimental: estudio a nivel microcosmos



Los estudios en microcosmos fueron realizados a temperatura de 30°C y bajo diferentes condiciones, como se observará en el punto 6.2.4 de métodos.

6.1.3.4 Contaminante utilizado

Para los estudios de adición de nutrientes, mezclado y cinéticas de degradación, se utilizó gasolina comercial líquida en una concentración inicial de 25 g/m³. La adición de la gasolina fue en forma líquida a cada frasco con ayuda de una jeringa dejando deslizar el líquido en las paredes del frasco y no directamente en la composta.

6.1.3.5 Instrumentos de análisis

En el caso de microcosmos, la medición de cada uno de los compuestos probados (sección 6.1.1.3), así como el consumo de oxígeno y producción de dióxido de carbono se realizaron tomando periódicamente (aproximadamente cada 24 horas) muestras de 1 mL de la fase gaseosa de cada frasco con una jeringa para gases (Precision sampling®, Rouger, Louisiana) de 5 mL de capacidad en el caso de la cinética de degradación y muestras de 100 µL en el caso del consumo de oxígeno y producción de dióxido de carbono con una jeringa para gases (Precision sampling®, Rouger, Louisiana) de 1 mL de

capacidad. Ambas muestras fueron analizadas por cromatografía de gases (Sección 6.1.1.5.1) y TCD (sección 6.1.1.5.2).

6.1.3.5.1 Concentración de O₂ y producción de CO₂

Estos parámetros en microcosmos se obtuvieron por medio de un cromatógrafo de gases GowMac (serie 550) con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés) y equipado con una columna concéntrica CTR1 (Alltech, USA). El gas acarreador fue helio (Praxair, México) a una velocidad de flujo de 65 mL/min. Las temperaturas de operación fueron: inyector 30°C, detector 70°C y columna 30°C. El integrador utilizado fue de Hewlett Packard serie 3390A.

6.2 Métodos

El sistema de biofiltración estuvo en operación 586 días (19 meses), utilizando vapores de gasolina como contaminante.

6.2.1 Términos para caracterizar un biofiltro

Se obtuvieron concentraciones de entrada y salida tanto de hidrocarburos totales como de CO₂ (por medio del analizador de hidrocarburos totales y analizador infrarrojo para cuantificar CO₂) y datos de concentraciones específicas: MTBE, hexano, isooctano y tolueno (por medio del cromatógrafo de gases). A continuación se detallan los términos que se utilizan para caracterizar un biofiltro⁽²⁸⁾ y las memorias de cálculo se presentan en el apéndice 1.

6.2.1.1 Carga (C)

La carga está definida como la masa de contaminante introducida por unidad de volumen de biofiltro por unidad de tiempo [gC/m³*h]; es decir:

$$C = \frac{C_e \times F}{V}$$

C: Carga (g C/m³*h)
 C_e: Concentración de entrada (g C/m³)
 F: Flujo de aire (m³/h)
 V: Volumen empacado (m³)

6.2.1.2. Capacidad de eliminación (CE)

La capacidad de eliminación está definida como la masa del solvente eliminado por volumen de lecho por unidad de tiempo [gC/m³*h]

$$CE = \frac{(C_e - C_s) \times F}{V}$$

CE: Capacidad de eliminación (g C/m³*h)
 C_e: Concentración de entrada (g C/m³)
 C_s: Concentración de salida (g C/m³)
 F: Flujo de aire (m³/h)
 V: Volumen empacado (m³)

6.2.1.3 Eficiencia de remoción (ER)

La eficiencia de remoción indica el grado de conversión o remoción del compuesto contaminante (%) y está definida como:

$$ER = \frac{C_e - C_s}{C_e} \times 100$$

ER: Eficiencia de remoción (%)
C_e: Concentración de entrada (g C/m³)
C_s: Concentración de salida (g C/m³)

6.2.1.4 Producción de dióxido de carbono (CO₂)

Se obtuvo con el analizador de dióxido de carbono (descrito en la sección 6.1.1.5.2), con unidades de g de CO₂ producidos/m³*h.

$$\text{Prod CO}_2 = \frac{\text{Con CO}_2 \times F}{V}$$

Prod CO₂: Producción de CO₂ (g CO₂/m³*h)
Con CO₂: Concentración de CO₂ (g CO₂ producidos/m³)
F: Flujo de aire (m³/h)
V: Volumen empacado (m³)

6.2.1.5 Tiempo de residencia

Es el tiempo en el que el contaminante pasa a través del material filtrante y está en contacto con la biopelícula. Este término se define como el volumen empacado de material filtrante entre el flujo de aire.

$$t_r = \frac{V}{F}$$

t_r: Tiempo de residencia (min)
V: Volumen empacado (m³)
F: Flujo de aire (m³)

6.2.2 Condiciones de operación

Las condiciones con las que operó el biofiltro se muestran en la tabla 6.7.

La gasolina líquida que se alimentó al evaporador fue de 288 mL/día para lograr una concentración de 0.61±0.05 g/m³

Tabla 6. 7 Condiciones de operación del biofiltro

Fuente de contaminante	Vapores de gasolina Magna Sin
Flujo de gasolina que entra al evaporador	0.2-0.3 mL/min
Flujo de aire que entra al evaporador	$4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$
Porcentaje de gasolina evaporada (del total de la suministrada al evaporador)	58-60%
Flujo de aire que entra al humidificador	$3.5 \pm 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$
Concentración de entrada de contaminante	$0.61 \pm 0.05 \text{ g}/\text{m}^3$
Tiempo de residencia*	1.1 min
Temperatura	$26 \pm 4^\circ\text{C}$
Tiempo de operación	586 días

* El tiempo de residencia se modificó del día de operación 76 al 110, cuyo valor fue de 2.3 min.

6.2.3 Caracterización del material filtrante

La toma de muestras se realizó mediante el método de zig-zag⁽⁴⁾, a tres diferentes profundidades: superficial (1 cm), en medio (7-9 cm) e inferior (15-17 cm). Se tomaron 5 muestras por cada profundidad, dando un total de 15 muestras con un peso total aproximado de $165 \pm 5 \text{ g}$ cada vez que se realizó el seguimiento del material filtrante.

6.2.3.1 pH del material filtrante

Para la determinación de pH, se pesaron 10 g de material filtrante al que se le agregaron 100 mL de agua destilada. Después se agitó durante 30 min con agitador magnético y se midió el pH con un potenciómetro digital. La medición se hizo por duplicado⁽¹⁴⁾.

6.2.3.2 Porcentaje de humedad, sólidos totales, sólidos volátiles y sólidos fijos del material filtrante

Para la determinación del porcentaje de humedad, se hizo el procedimiento para cada una de las muestras obtenidas a las diferentes profundidades. Se colocaron

5 g de composta en un crisol de porcelana previamente llevado a peso constante. El crisol con la muestra fue colocada en estufa a 110°C por 14 horas, después se colocaron en un desecador para enfriarla y posteriormente pesarla⁽⁵⁾.

Durante el tiempo de operación del biofiltro para efecto de comparación entre la composta madura y el material filtrante, se determinaron los sólidos totales, sólidos fijos y sólidos volátiles. Después de que se determinó el porcentaje de humedad, los crisoles con las muestras se introdujeron a la mufla a 550°C por 4 horas. Pasado el tiempo de ignición se sacaron y se dejaron enfriar en un desecador por 6 horas para obtener peso constante. Posteriormente se pesaron y se calcularon el porcentaje de sólidos volátiles y sólidos fijos⁽³⁾. Las memorias de cálculo de esta sección se encuentran en la sección A.1.2.1.

6.2.3.3 Tasa máxima de consumo de oxígeno del material filtrante

Este experimento se realizó en el respirómetro Comput-OX. Su principio de operación se base en la caída de presión generada durante la respiración en la presencia de hidróxido de potasio (KOH). El oxígeno comienza a disminuir en el reactor sellado cuando se lleva a cabo la respiración. Simultáneamente, el dióxido de carbono es liberado a la misma velocidad. El dióxido de carbono es removido de la fase gas del reactor cuando reacciona con el KOH para formar carbonato de potasio. La caída de presión resultante en el reactor es detectada por un sensor de presión. Este sensor está referenciado con respecto a una presión constante (por lo que este aparato no es afectado por cambios en la presión barométrica). Cuando el sensor es activado, se transmite una señal a la computadora mediante una interfase de entrada-salida. De esta forma, el sistema libera un pulso medido de oxígeno dentro del reactor. El sistema de adquisición de datos guarda ésta información cada vez que ocurre. La interpretación de los datos y funciones adicionales se realiza con el programa instalado en el sistema colector de datos.

En este caso, para determinar la tasa máxima de consumo de oxígeno⁽⁴⁸⁾ se colocaron 20 g de material filtrante por cada reactor y su duplicado; utilizando 1 g de hidróxido de potasio para atrapar el dióxido de carbono formado y se mantuvieron las muestras por 96 horas. Los datos de la cantidad de oxígeno que se suministró a las muestras durante este tiempo se guardó en archivos que después fueron analizados por medio de Microsoft Excel 7.0 para obtener una pendiente que representa la tasa máxima de consumo de oxígeno expresado como mg de oxígeno/kg sólidos totales*h. La memoria de cálculo se encuentra en la sección A.1.2.2

6.2.3.4 Población microbiana del material filtrante

Se determinaron bacterias heterótrofas y hongos por medio de conteo en placa⁽¹⁴⁾. Las diluciones se realizaron en botellas de dilución con 90 mL de solución Tris pH 7.4 estéril (ver tabla 6.6). Después se pesaron 10 g de material filtrante (peso húmedo) y se colocaron en la botella de dilución marcada como dilución 10^{-1} , se sonicó para posteriormente agitarla a una velocidad de 7 por 15 minutos para obtener la suspensión. El resto de las diluciones fueron realizadas en la campana de flujo laminar y cerca del mechero Bunsen tomando 10 mL de una profundidad media para verterlos en la segunda botella de dilución. Después ésta fue cerrada y agitada manualmente por unos segundos. Con una nueva pipeta estéril se tomaron otros 10 mL los cuales fueron vertidos en la siguiente botella de dilución. El proceso se repitió hasta completar la serie de diluciones.

Para el sembrado, se utilizaron las diluciones 10^{-3} a 10^{-6} para la siembra de hongos y 10^{-5} a 10^{-7} para bacterias por medio de pipetas Eppendorf de 200 μ L usando puntas estériles para tomar 100 μ L de cada dilución y colocarlos en cada una de las placas de gel. En este caso, las bacterias fueron sembradas en agar nutritivo y los hongos en agar papa dextrosa. El líquido fue esparcido por toda la superficie con una varilla de vidrio doblada en forma de L (esterilizada mediante

flameo con alcohol y enfriada rozando el agar para después esprear el líquido hasta que el gel quede completamente seco). Junto al sembrado, se dejaron dos cajas petri libres como testigos para la comprobación de contaminación externa.

Las cajas fueron incubadas en forma invertida a 30°C por 24 horas en oscuridad para posteriormente realizar el conteo de las colonias formadas. En caso de no obtener resultados durante las primeras 24 horas, se vuelven a incubar las cajas para realizar el conteo a las 48 horas. El número de colonias fue contado para cada dilución y su duplicado. Para el cálculo fueron tomadas aquellas placas y sus duplicados que contuvieran entre 30 y 300 colonias por placa. La memoria de cálculo se encuentra en la sección A.1.2.3.

6.2.3.5 Nitrógeno total por Kjeldahl

El método utilizado para la determinación de este parámetro fue adaptado de Standard methods (4500-N_{org})⁽⁵⁾, y EPA (351.3)⁽⁵⁰⁾. La adaptación de este método consistió en encontrar las cantidades de reactivos así como los tiempos para la digestión y neutralización del ácido. Se pesaron 0.5 g de material filtrante (secado al aire por 18 horas) sobre papel cera y se colocaron en un matraz Kjeldahl. Después se colocaron 5 g de la mezcla catalizador (tabla 6.6) y 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Junto con las muestras del material filtrante, se introdujeron dos blancos.

Los tubos se colocaron en el digestor a una temperatura inicial de 210°C por 30 minutos para posteriormente aumentar la temperatura a 420°C por 30 minutos hasta que las muestras tomaron un color verde paja. Una vez terminada la digestión, se dejaron enfriar 20 minutos y se procedió a destilar y titular en forma automática, usando ácido clorhídrico 0.1 N como titulante. La memoria de cálculo se presenta en la sección A.1.2.4.

6.2.3.6 Extracción de las muestras de material filtrante en agua

Para la determinación del contenido de nitrógeno amoniacal, sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos y carbonatos se realizó una extracción de las muestras del biofiltro en agua⁽⁵⁾. Para ello, se colocaron 10 g de la muestra (peso seco) junto con 100 mL de agua destilada y desionizada (18 Ω), en un matraz erlenmeyer de 250 mL. Después se agitó durante 30 minutos para homogeneizar la muestra y la suspensión se colocó en tubos de centrifuga a 4000 rpm por 10 minutos. Finalmente, el sobrenadante fue filtrado a vacío con una membrana de 0.45 μm de poro y el extracto obtenido fue utilizado para realizar los análisis.

6.2.3.7 Nitrógeno amoniacal

El contenido de nitrógeno amoniacal se determinó por medio del método del electrodo, EPA (350.3)⁽⁵⁰⁾. Se tomaron 10 mL del extracto obtenido en la sección 6.2.3.6 en un vaso de precipitado de 100 mL junto con 0.2 mL de solución ISA (tabla 6.6). Se agitó en una parrilla de agitación y se introdujo el electrodo de ion selectivo para posteriormente agregar 0.1 mL de NaOH 10 N. Finalmente, se anotó la lectura observada (mV) para obtener la concentración de amonio. La memoria de cálculo se encuentra en la sección A.1.2.5.

6.2.3.8 Sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos y carbonatos

El contenido de sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos y carbonatos⁽⁸¹⁾ se calcularon a partir del extracto obtenido en la sección 6.2.3.6. Se colocaron 0.5 mL del extracto en viales con la misma capacidad y se introdujeron al carrusel del analizador de agua por electroforesis capilar (Tabla 6.6) junto con 18 mL del electrolito de trabajo (Tabla 6.6). Posteriormente se programó el equipo y se obtuvieron las áreas respectivas en el integrador. A partir de estas áreas, se

determinó la concentración por medio de curvas de calibración para cada ion. La memoria de cálculo se encuentra en la sección A.1.2.6.

6.2.3.9 Microscopía electrónica de barrido

Las muestras del biofiltro fueron fijadas durante 24 horas con 2.5 mL de glutaraldehído al 5% en amortiguador de fosfato 0.1 M y pH 7.4 a una temperatura de 10°C. Posteriormente se lavaron con el amortiguador de fosfatos hasta que el olor del glutaraldehído fue mínimo. Entre lavado y lavado, se centrifugó la muestra a 2000 rpm durante 5 minutos para posteriormente fijarlas por 2 horas con el amortiguador de fosfatos que contenía 1% de OsO₄. Transcurrido el tiempo de fijación, se lavaron las muestras con el amortiguador de fosfatos y se procedió a deshidratarlas adicionando gradualmente mezclas de etanol desde 30 al 100% durante 15 minutos cada etapa.

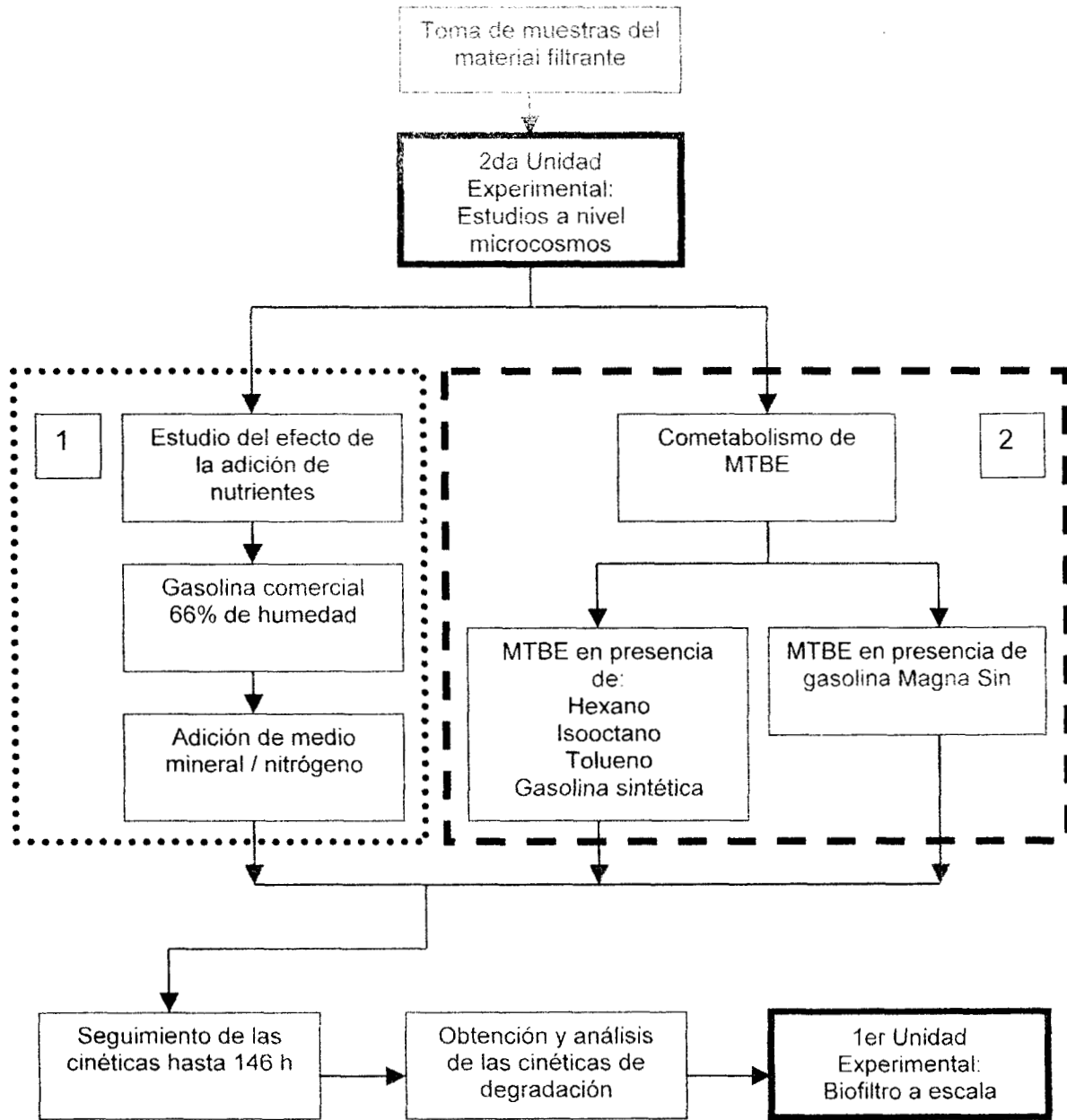
Se utilizaron cápsulas microporosas que fueron forradas con papel Waltman No. 42 en donde se colocaron las muestras tratadas con alcohol a 100% y se introdujeron al desecador de punto crítico (Tousimis, Mod. Samdri-780).

Las muestras así secadas, fueron cubiertas con una capa de carbón y tres capas de oro en un sputter BALTEC SCD050. Finalmente, las muestras fueron examinadas en un microscopio electrónico de barrido digital Zeiss DMS 940^a, usando 13KV de voltaje acelerador, con una distancia de trabajo de 9 mm y un spotsize de 45.

6.2.4 Experimentos en microcosmos

A continuación se muestra un diagrama de flujo general (figura 6.8) de los experimentos realizados en microcosmos para continuar con la explicación de cada una de las secciones.

Figura 6. 8 Estudio a nivel microcosmos



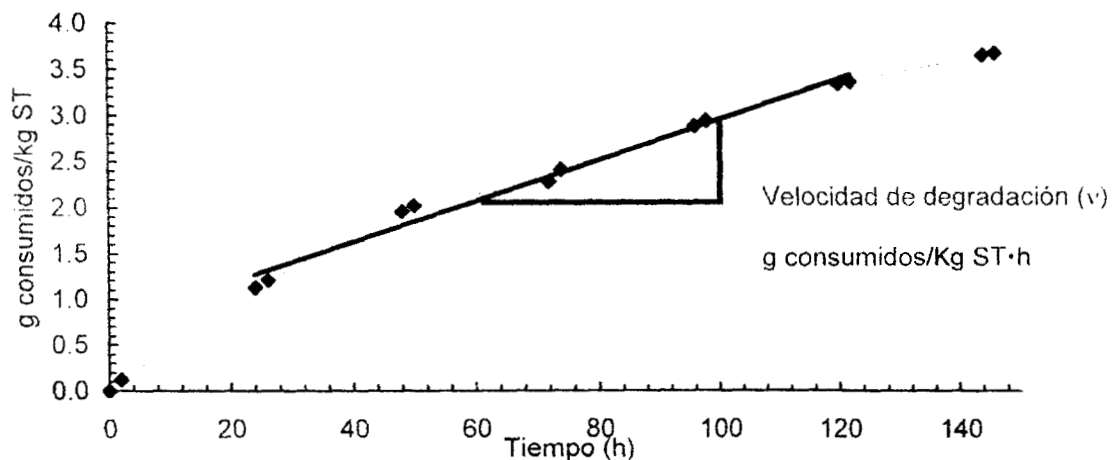
6.2.4.1 Adsorción de gasolina en el material filtrante

Los datos de adsorción de gasolina⁽¹⁾ en el material filtrante se realizaron con una concentración inicial de 30 g/m^3 y a tres diferentes porcentajes de humedad: 30, 50 y 66% por duplicado; a 30°C por 96 horas. Después se inyectó 1 mL de la fase gaseosa de cada botella al cromatógrafo de gases. Este estudio es considerado para el cálculo de la biodegradación de gasolina cuando se utiliza el material filtrante en los experimentos posteriores.

6.2.4.2 Obtención de las capacidades de eliminación en microcosmos

En la gráfica 6.1 se muestra un ejemplo de algunos datos experimentales que se encontraron en los diferentes experimentos y que para la explicación de la obtención de las capacidades de eliminación en microcosmos se han tomado como representativos.

Gráfica 6. 1 Determinación de la velocidad de degradación máxima en microcosmos



En esta gráfica se observa que durante las primeras 24 horas de inicio de los experimentos existe una fase en donde la pendiente es pronunciada, debido

principalmente a fenómenos de adsorción del contaminante en el material filtrante y estabilización del sistema. Después de las 24 horas, comienza una fase propiamente de degradación hasta las 150 horas donde termina el experimento. Por lo anterior, se propuso una regresión lineal como modelo para predecir el comportamiento de la degradación de los diferentes contaminantes probados. En este caso, los puntos que se tomaron para realizar la regresión fueron los que se generaron a partir de las 24 hasta las 120 horas, esto debido a que es en donde se observa la tendencia de una línea recta y de la cual se puede calcular una velocidad de degradación máxima (pendiente).

Al realizar la regresión lineal se obtiene la siguiente ecuación 1:

$$g_{\text{consumidos/kgST}} = u \pm g_{\text{consumidos/kgST}} \cdot h \quad \text{Ec. 1}$$

donde v es la velocidad máxima con unidades de g consumidos/kg sólidos totales (ST)•h. Posteriormente, esta velocidad se convierte a capacidades de eliminación máximas que se obtendrían en el biofiltro a escala piloto considerando un contenido de humedad de 50% y una densidad aparente experimental calculada del material filtrante de 630 kg/m³. Relacionando la velocidad de degradación con el porcentaje de humedad y la densidad aparente se obtiene la capacidad de eliminación máxima en el biofiltro utilizando la ecuación 2.

$$\frac{gC}{kgST \cdot h} \left(\frac{0.5 kgST}{1 kg_{\text{material filtrante}}} \right) \left(\frac{630 kg_{\text{material filtrante}}}{m^3_{\text{material filtrante}}} \right) = \frac{gC}{m^3_{\text{material filtrante}} \cdot h} \quad \text{Ec. 2}$$

En el caso de MTBE, hexano, isooctano y tolueno, se hizo la transformación a g de carbono (memoria de cálculo en la sección A.1.3)

Para determinar el % de carbono recuperado como CO₂, se realizó la relación estequiométrica para cada compuesto, considerando una fórmula promedio para la gasolina de C₈H₁₇ y, por tanto, un peso molecular promedio aproximado de 113 g/mol^(23,78).

6.2.4.3 Estudio del efecto de la adición de nutrientes en la capacidad de eliminación

En los experimentos de adición de nutrientes, la concentración de nitrógeno fue la necesaria para mantener una concentración^(46,96) de 500 mg N/Kg material filtrante seco. Las cinéticas tuvieron una duración de 150 h y se hicieron por duplicado.

6.2.4.4 Consumo de oxígeno y producción de CO₂ en microcosmos

Al mismo tiempo que se realizaban las cinéticas de degradación, se colocaron por duplicado, muestras del biofiltro que se sometieron a las mismas condiciones pero sin la adición de gasolina para determinar la producción de CO₂ debida a la degradación de compuestos que estuvieran adsorbidos y a la degradación del material filtrante. Para determinar las concentraciones de oxígeno consumidos y dióxido de carbono producido, se utilizaron las ecuaciones 3 y 4.

$$\%O_2 = \left(\frac{\text{Area } O_2}{\text{Area } N_2} \right) \left(\frac{79.1}{0.9953} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

$$\%CO_2 = \left(\frac{\text{Area } CO_2}{\text{Area } N_2} \right) \left(\frac{\text{Area } N + \text{Area } O_2}{\text{Area } \text{Aire}} \right) \times 70.4735 \quad \text{Ec. 4}$$

6.2.4.5 Efecto del mezclado del material filtrante a nivel microcosmos

Para determinar el efecto del mezclado, se colocaron las muestras del material filtrante obtenido a diferentes niveles: superior, inferior y la mezcla de ambas.

6.2.4.6 Efecto del método de separación para la obtención de inóculo a partir de cultivo (lixiviados)

Este experimento se realizó debido a la cantidad de lixiviados que se obtuvieron durante el primer lavado del material filtrante, por lo cual, era necesario determinar qué método de separación sería más efectivo para recuperar la mayor cantidad de biomasa. Para ello, se utilizaron tres métodos diferentes:

Filtración: se hizo pasar la solución a través de un papel filtro Whatman del número 2.

Centrifugación: se hizo por 10 minutos a 3500 rpm.

Sedimentación: se dejó sedimentar la mezcla de lixiviados por 4 horas.

Después de filtrar, centrifugar o sedimentar se tomaron muestras de 10 g peso húmedo que se colocaron en frascos de 1 L tapadas con válvulas Mininert a los que se les midió la producción de CO₂ durante 5 días utilizando el cromatógrafo de conductividad eléctrica (Secciones 6.1.3.5.2 y 6.2.4.5)

6.2.4.7 Estudios de degradación de MTBE a nivel microcosmos

Los experimentos realizados del estudio de biodegradación del MTBE fueron:

1. MTBE como única fuente de carbono (10 g/m³)
2. MTBE (10 g/m³) en presencia de hexano (10 g/m³)
3. MTBE (10 g/m³) en presencia de isooctano (10 g/m³)

4. MTBE (10 g/m³) en presencia de tolueno (adiciones sucesivas de 10 g/m³)
5. MTBE (10 g/m³) en presencia de una gasolina sintética compuesta por hexano (10 g/m³), isooctano (10 g/m³) y tolueno (10 g/m³)
6. MTBE (10 g/m³) en presencia de gasolina comercial Magna Sin (30 g/m³)
7. MTBE presente en la gasolina comercial Magna Sin (30 g/m³)

6.2.4.8 Coeficiente cometabólico

Para los estudios de degradación de MTBE, se definió un coeficiente cometabólico⁽⁶⁹⁾ como la relación entre los g de MTBE consumidos por los g de sustrato consumido (ecuación 5).

$$CC^* = \left(\frac{\text{g MTBE}}{\text{g sustrato}} \right)_{\text{consumido}} \quad \text{Ec. 5}$$

CC*=Coeficiente Cometabólico

7 Resultados y discusión

De acuerdo con los objetivos planteados, se caracterizó el sistema de biofiltración para el control de vapores de gasolina; el cual fue descrito en la sección de materiales. El tiempo de operación del sistema de biofiltración fue de 586 días, comenzando su operación el 22 de marzo del 2000. Los primeros experimentos realizados durante el montaje y arranque del sistema, así como durante el primer lavado del material filtrante fueron realizados por distintos operadores.

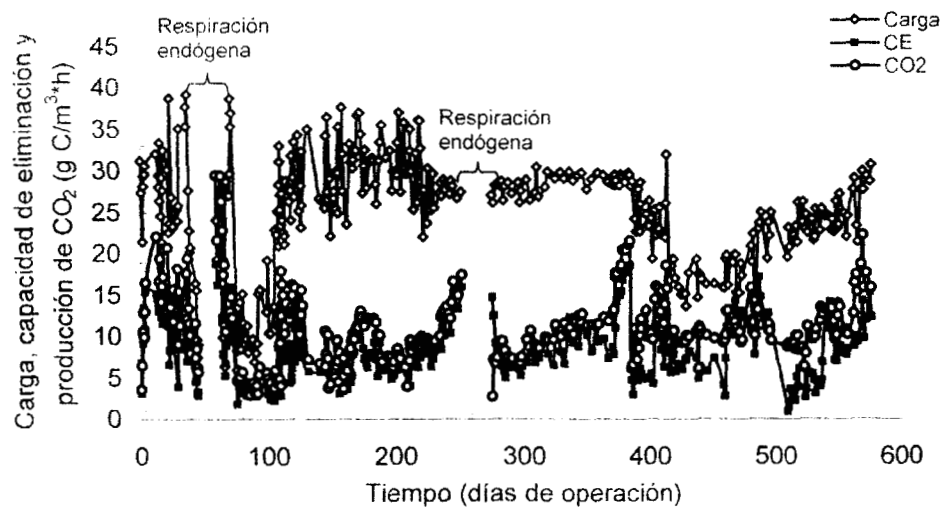
Con relación al montaje y arranque del sistema, en el apéndice 6 se hace una breve mención de los resultados más importantes encontrados durante los primeros 75 días de operación (tiempo donde el biofiltro fue operado por un operador distinto) y que fueron importantes para los experimentos realizados posteriormente. Los resultados completos pueden consultarse en el trabajo presentado por Quenney⁽⁹⁵⁾.

Durante los primeros 210 días de operación, se tuvieron variaciones importantes de la entrada de contaminante al sistema, principalmente por variaciones del flujo de aire que se introdujo tanto al humidificador como al evaporador así como de la temperatura ambiente en donde se encuentra físicamente el biofiltro. Durante este tiempo se realizaron los primeros experimentos para la caracterización del biofiltro, como son el cambio en la dirección del flujo de alimentación (sección 7.3).

Posteriormente, el cambio de compresor así como la introducción de un calentador ambiental en el cuarto de reactores permitieron controlar tanto los flujos de aire como la temperatura para mantener concentraciones y cargas con menor variación, lo que permitió observar el efecto de diversos parámetros de operación.

A continuación se presenta la gráfica 7.1, en donde se muestran los resultados globales referente a la carga y capacidad de eliminación totales reportadas como hidrocarburos totales que fueron obtenidas mediante el analizador de hidrocarburos totales. En las siguientes secciones (7.1 a la 7.10), se hará un análisis detallado de los resultados obtenidos especificando los diferentes experimentos y el efecto de diversos parámetros de operación.

Gráfica 7. 1 Carga y capacidad de eliminación total en el biofiltro



En la gráfica 7.1, se observa que existen dos periodos en los cuales no se suministró contaminante al sistema por lo que no se registran ni cargas ni capacidades de eliminación (periodos del 48 al 60 y 270 al 280 días de operación, indicado como "respiración endógena"). En estos periodos se determinó la producción de dióxido de carbono por respiración endógena que fue corroborada y analizada por medio de la tasa máxima de consumo de oxígeno y los experimentos en microcosmos que permitieron realizar el balance de carbono (sección 7.8)

Debido a la variabilidad en cuanto a cargas tanto totales como específicas, los resultados obtenidos fueron analizados por medio de análisis estadístico, utilizando el programa SPSS 8.0

Como se expuso en la justificación del presente proyecto, existió un especial interés por estudiar la degradación de aquellos compuestos que están presentes en mayor porcentaje en la composición de la gasolina. Los resultados obtenidos del monitoreo del MTBE, hexano, isooctano (2,2,4 trimetil pentano) y tolueno así como de los estudios a nivel microcosmos de éstos compuestos se presentarán en la sección 7.10.

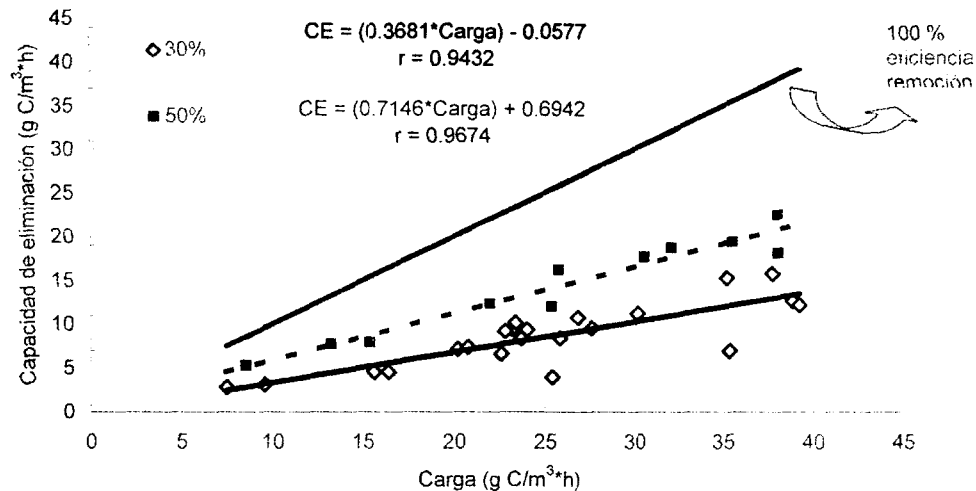
Existen numerosos factores que influyen la operación de los biofiltros. En general, los tres parámetros más importantes son: el porcentaje de humedad, el pH y la temperatura del material filtrante⁽²⁸⁾. Considerando estos parámetros, el análisis de resultados comenzará por el resultado más sobresaliente obtenido durante los primeros 75 días de operación, que es el efecto del porcentaje de humedad del material filtrante en la capacidad de eliminación de vapores de gasolina.

7.1 Efecto del porcentaje de humedad del material filtrante en la capacidad de eliminación del sistema de biofiltración.

Durante los primeros 75 días de operación se presentaron problemas importantes de control mecánicos, tal es el caso de flujos de aire irregulares, ruptura de mangueras, problemas con el evaporador, tiempos en donde no se introdujo aire húmedo al biofiltro, junto con un monitoreo del material filtrante una vez al mes, que propiciaron que el porcentaje de humedad disminuyera de 50% de humedad inicial a 30% (período de arranque y estabilización del sistema de biofiltración). Como consecuencia, la capacidad de eliminación del biofiltro fue afectada, tal y como se muestra en la gráfica 7.2, en donde se observa la capacidad de

eliminación como función de la carga, obtenida bajo dos condiciones de porcentaje de humedad: 30 y 50%.

Gráfica 7. 2 Efecto del porcentaje de humedad en la capacidad de eliminación del biofiltro



Cuando el porcentaje de humedad fue del 30%, la capacidad de eliminación del sistema fue de 37%; mientras que con un porcentaje de humedad del 50% la capacidad de eliminación aumenta un 48%. Estos resultados muestran que el biofiltro funcionó mejor con un porcentaje de humedad alrededor de 50%.

Con el objeto de determinar el porcentaje de humedad a mantenerse en el material filtrante, se calculó la cantidad de agua a agregarse y se definió el método de adición. Para ello, primero se determinó la capacidad de retención de agua (CRA) del material filtrante, siendo ésta del 62%. Sin embargo, cuando el porcentaje de humedad del material filtrante se encontraba por encima del 60%, se obtuvieron lixiviados, muy probablemente debido al arrastre de parte del agua del material filtrante por el paso del aire contaminado.

A partir de estas observaciones, se realizaron estudios a nivel microcosmos, en donde se probaron 3 diferentes porcentajes de humedad: 40 y 50%; (ambos valores reportados en la literatura para biofiltros que utilizaron un material filtrante basado en composta⁽¹¹³⁾) y a la CRA del material filtrante, es decir, 62%. Las capacidades de eliminación (expresadas como g C/m³*h) obtenida en microcosmos mostraron que no había diferencia significativa entre usar 50 y 62% de humedad; en donde las capacidades de eliminación fueron 9.94±1.22 y 10.11±1.16 respectivamente. En el caso donde se probó 40% de humedad, la capacidad de eliminación del material filtrante disminuyó un 26% en comparación con los valores antes mencionados.

Debido a los resultados obtenidos en microcosmos, y para facilitar las condiciones de operación del sistema de biofiltración; se decidió mantener el porcentaje de humedad del material filtrante alrededor del 50% implementando un monitoreo frecuente del mismo (cada 14 días) y en su caso, si se necesitaba, adicionar el agua necesaria para mantener este porcentaje de humedad.

Como se observa, se tuvo cuidado en el mantenimiento del contenido de agua del material filtrante, ya que la literatura muestra que a menudo, el mal funcionamiento de los biofiltros es causado por un inadecuado control del contenido de agua⁽⁸⁴⁾. El porcentaje de humedad del 50% en el material filtrante ha sido utilizado por varios investigadores, en donde además se menciona que la mayor parte de los sistemas de biofiltración que utilizan composta como material filtrante funcionan en un intervalo de 45 a 70% de humedad^(6,8,18,26-28,29,34,44,59,66,76-79,83-84,109,114).

Sin embargo, de acuerdo con la literatura también se destaca un porcentaje de humedad crítico para obtener una alta eficiencia de remoción en la degradación del contaminante, cuyo valor se encuentra entre el 40 y 45%^(28,29,59,66,78,84,109,114). A pesar de que en este sistema no se determinó este porcentaje de humedad

crítico, podemos observar que posiblemente, el valor se encuentre entre este rango.

En los experimentos de adición de nutrientes, el porcentaje de humedad del material filtrante fue del 60% como un resultado de los experimentos realizados en microcosmos en donde se estudió el efecto de la adición de nutrientes (Sección 7.6).

Además de un monitoreo frecuente, el propio diseño del humidificador⁽¹⁵⁾ permitió mantener el porcentaje de humedad del material filtrante alrededor del 50% en condiciones de operación regulares. En este caso, la corriente de aire contaminado proveniente del humidificador se encontraba con un porcentaje de humedad relativa del 95%; mientras que la corriente de salida de aire tratado estaba sobresaturado, muy probablemente debido al arrastre y a la evaporación del agua del material filtrante. Cabe mencionar que cuando se comenzaron a registrar incrementos en la temperatura del material filtrante, el monitoreo del mismo fue aún más frecuente (1 vez por semana) para evitar que hubiera una desactivación de los microorganismos que participan en la degradación de los vapores de gasolina. El porcentaje de humedad promedio que se mantuvo durante la operación del sistema fue de 51.4 ± 4.7 .

7.2 pH del material filtrante

La medición de este parámetro se realizó mezclando una pequeña cantidad del material filtrante en agua y fue entonces cuando se midió el pH del agua. Esta determinación muestra el pH al cual los microorganismos están sometidos. Los resultados de la determinación de pH en el sistema de biofiltración operado, mostraron que no existieron cambios bruscos de pH durante el tiempo de operación del sistema. El rango de trabajo fue de 6.8 ± 0.14 ; un valor muy cercano al neutral. Este valor se encuentra dentro de los rangos óptimos en los que

trabajan los biofiltros^(28,65).

Devinny y col⁽²⁸⁾, reportan que la degradación de los alcanos presentes en los vapores de gasolina producen ácido acético como intermediario y que éste es fácilmente degradable antes de que se acumule en manera excesiva. En el caso de la composta a la que se le adicionó conchas de ostión molidas como agente amortiguador, parece ser que los subproductos e intermediarios de la degradación reaccionaron con los componentes del material filtrante y el cambio en el pH no fue drástico. Por lo anterior, se puede decir que el amortiguador utilizado fue adecuado para mantener un pH cercano al neutral.

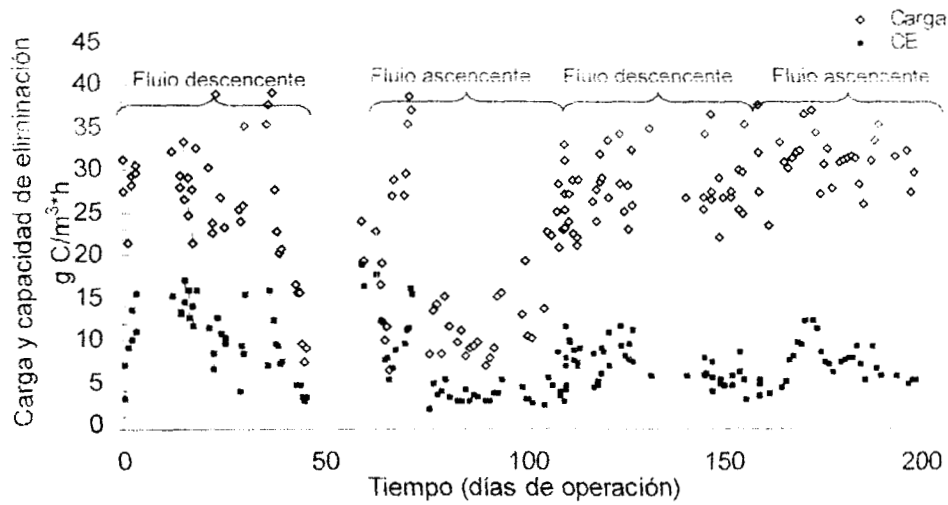
Sin embargo, cuando se presentaron los dos lavados del material filtrante, el pH de los lixiviados fue de 8.4. Una probable explicación de esto es que algunos de los fragmentos del agente amortiguador (conchas de ostión molidas) fueron expulsados en los lixiviados y probablemente también algunos subproductos acumulados en el material filtrante con tendencia alcalina⁽⁷⁸⁾; que provocaron que el pH se tornara más básico que con respecto al pH del material filtrante.

7.3 Cambio en el sentido del flujo de alimentación del sistema de biofiltración.

Durante los primeros 210 días de operación del biofiltro, se realizó el experimento del cambio en el sentido de flujo. Los diferentes períodos se pueden observar en la gráfica 7.3. El cambio en el sentido de flujo de alimentación se refiere a la entrada de contaminante, que puede ser en dirección descendente o ascendente.

Debido a que se tuvieron problemas de control tanto de flujo de aire como de temperatura, existieron variaciones en las cargas introducidas al biofiltro.

Gráfica 7. 3 Cambio en el sentido del flujo de alimentación



Durante los dos primeros períodos de operación donde se comenzó a evaluar el efecto del cambio de dirección del flujo (período 0 al 64 y 76 al 110 de operación) se observan mayores fluctuaciones debido al arranque del biofiltro. Conforme se tuvo un mejor control sobre las condiciones de operación del sistema, las cargas de entrada junto con las desviaciones estándar respectivas disminuyeron (de 21.48 ± 9.23 g C/m³*h a 28.90 ± 3.84 g C/m³*h a partir del día 110 de operación).

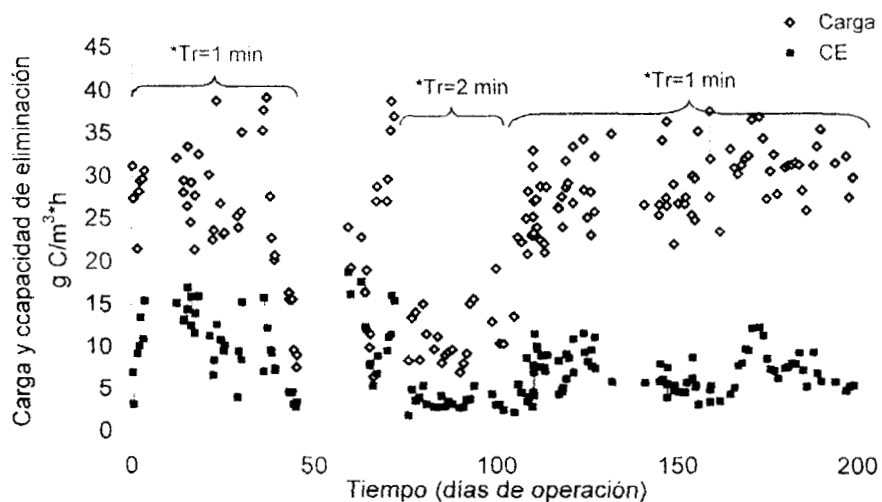
Debido a la relación que existe entre la carga y la capacidad de eliminación, y debido a las diferencias observadas tanto en las capacidades de eliminación totales como en las específicas durante este experimento; la variabilidad en las concentraciones de entrada fue un factor que no permitió observar el efecto de los cambios en la dirección del flujo de alimentación. Sin embargo, el porcentaje de humedad del material filtrante fue más homogéneo cuando la dirección del flujo fue ascendente. La capacidad de eliminación obtenida durante este periodo de estudio fue de 8.40 ± 3.06 g C/m³*h.

El cambio en la dirección del flujo de alimentación es una estrategia que ha sido utilizada por diversos investigadores como Kinney y col⁽⁶¹⁾, y Song y col⁽¹¹⁰⁾. El

fundamento de realizar este cambio de dirección se debe a que cuando los bioreactores funcionan por períodos prolongados de tiempo, existe heterogeneidad en la distribución de la biomasa y la actividad microbiana. Para mantener uniforme la biomasa, se realiza un cambio periódico de la entrada de contaminante entre la parte superior e inferior de la columna del reactor.

Otro motivo por el cual no se pudo observar el efecto de este experimento fue por el desconocimiento de las cargas alimentadas así como de los tiempos de residencia que se habían estado manejando durante los primeros 75 días de operación. Por tal motivo, después de realizar el análisis de resultados del día 76 hasta el 106 de operación; se observó que el tiempo de residencia se había aumentado al doble (de 1.1 min a 2.07 min). Los resultados obtenidos de este aumento, se observan en la gráfica 7.4. Posteriormente, a partir del día 107 se restableció el tiempo de operación a 1.1 min y se mantuvo hasta el final de la operación del biofiltro.

Gráfica 7. 4 Aumento del tiempo de residencia durante el experimento de cambio de dirección en el sentido del flujo de alimentación



En la degradación de los vapores de gasolina, una posible explicación por la cual no se eliminan todos los compuestos es por el tiempo de contacto entre el aire contaminado y la biopelícula. Debido al aumento del tiempo de residencia se decidió evaluar la hipótesis de que éste aumento debería de aumentar el porcentaje de degradación de COVs. Para ello, se realizó un análisis estadístico en donde los resultados confirmaron esta hipótesis.

Por tanto, el aumento del tiempo de residencia aumenta la eficiencia de remoción de los vapores de gasolina. Estos resultados fueron confirmados con los hallados en los experimentos en microcosmos, en donde se observó que existe la posibilidad de encontrar mayores capacidades de eliminación (tabla 7.2).

Las eficiencias de remoción medias estimadas en los dos tiempos de residencia observados fueron las que se muestran en la tabla 7.1.

Tabla 7. 1 Eficiencias de remoción medias estimadas

Tiempo de residencia	Media	Desviación estándar	Mínimo	Máximo
2.07 min	29.97	1.97	28.00	31.94
1.1 min	24.36	2.84	21.52	27.20

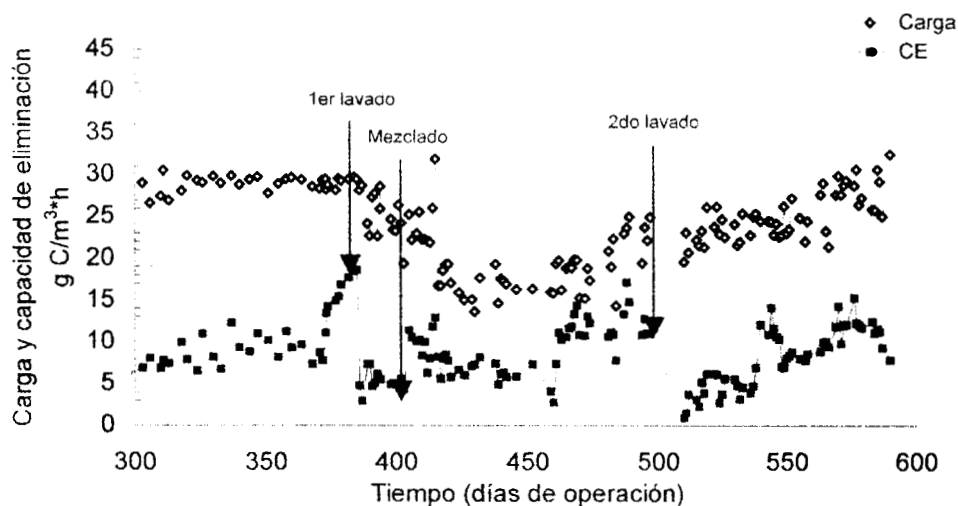
Las capacidades de eliminación encontradas fueron de 7.32 ± 3.25 g C/m³*h y 5.12 ± 2.26 g C/m³*h para tiempos de residencia de 1.1 y 2.07 minutos respectivamente.

7.4 Efecto de los lavados del material filtrante

Durante la operación del sistema de biofiltración hubieron dos lavados del material filtrante (gráfica 7.5), ocasionados el primero, por la falta de mantenimiento de la electroválvula localizada en el humidificador, mientras que el segundo fue provocado por problemas con el sistema de control del llenado del

tanque del humidificación. En ambos casos, se produjo una inundación del sistema, siendo más severa la segunda vez, ya que el paso del agua a través del material filtrante tuvo una duración de 24 horas.

Gráfica 7. 5 Lavados del material filtrante



Como consecuencia de ambos lavados, la mayor parte de la biomasa y nutrientes presentes en el material filtrante fueron eliminados, datos que fueron comprobados por conteo en placa (sección 7.9), tasa máxima de consumo de oxígeno (sección 7.8) y contenido de nitrógeno (tabla 7.5).

En la gráfica 7.10, se indican los lavados del material filtrante y el comportamiento de la capacidad de eliminación, la cual se redujo en el primer lavado (día 386 de operación) un 75%; mientras que en el segundo lavado (día 500 de operación) hubo una pérdida total de actividad. Por esta razón, se reinoculó y se adicionó nutrientes al biofiltro. El inóculo utilizado se presenta en la sección 7.4.1.

En el segundo lavado, junto con la inoculación, se adicionó medio mineral y composta para regresar al contenido de sólidos totales iniciales del biofiltro. Sin embargo, no se pudo introducir contaminantes por 4 días ni monitorear el biofiltro después del lavado debido a problemas con la energía eléctrica.

La operación durante el día 510 muestra la capacidad de eliminación más baja obtenida durante toda la operación del biofiltro, debido posiblemente a la inestabilidad del sistema ante la introducción de varios factores.

El período de estabilización del sistema en este caso, duró aproximadamente un mes, para posteriormente, comenzar a aumentar la capacidad de eliminación a $12 \text{ g C/m}^3\text{h}$, y manteniéndose así por 10 días. Posteriormente, este parámetro empezó a disminuir debido a la limitación de nutrientes; por lo cual se adicionó medio mineral en el día 569 de operación (sección 7.6).

7.4.1 Inóculo obtenido de los lixiviados y su mantenimiento.

El inóculo utilizado durante la reinoculación fue obtenido de los lixiviados recuperados durante el primer lavado (65 L). A partir de éste, se realizaron dos actividades principales:

1. Estabilizar el biofiltro y
2. Mantener el consorcio microbiano proveniente del material filtrante después del lavado.

La estabilización del biofiltro se realizó manteniendo las condiciones de operación y una vez obtenidos los resultados de monitoreo del material filtrante, se decidió realizar la mezcla del mismo (sección 7.5) y aumentar el tiempo de residencia. Como se verá en la sección antes mencionada, no se pudieron alcanzar capacidades de eliminación similares a las que se tenían durante la primera fase

de estabilización, debido a la pérdida de la mayor parte del consorcio microbiano así como de nutrientes. Por esta razón, se adicionó medio mineral (sección 7.6).

Con relación al mantenimiento del consorcio microbiano y nutrientes que estaban presentes en los lixiviados, en la tabla 7.2 se muestra una comparación entre el tratamiento que se realizó tanto al inóculo original como la biomasa presente en los lixiviados.

Tabla 7. 2 Cuadro comparativo del tratamiento de los inóculos

Parámetro	Primer inóculo ⁽¹³⁾	Inóculo obtenido de los lixiviados
Fuente de inóculo	Diversas fuentes, entre ellas lixiviados	Lixiviados obtenidos durante el primer lavado
Volumen de inóculo	Inóculo inicial: 0.4 L Inóculo reactor: 6.5 L	65 L
Medio mineral utilizado	Tabla A.14 (apéndice 5)	Tabla A.15 (apéndice 5)
pH del medio mineral	6.8	7.4
Diferencias con relación a la formulación del medio mineral	No aplica	Fuente de nitrógeno: fertilizante comercial. Adición de medio mineral completo 1 vez cada dos semanas.
Recambio de medio mineral	No lo menciona	20% del inóculo inicial por medio mineral nuevo
Elementos externos	No aplica	Adición de 1 Kg de composta con dos fines: adición de los microorganismos a un soporte similar al del biofiltro y proporcionar minerales traza
Tiempo de enriquecimiento del inóculo	3 meses	3 meses
Tipo de contaminante	Gasolina Magna Sin	Gasolina Magna Sin
Cantidad y frecuencia de alimentación de contaminante	No lo menciona	10 mL dos veces al día por cada recipiente
Aireación	Si	Si

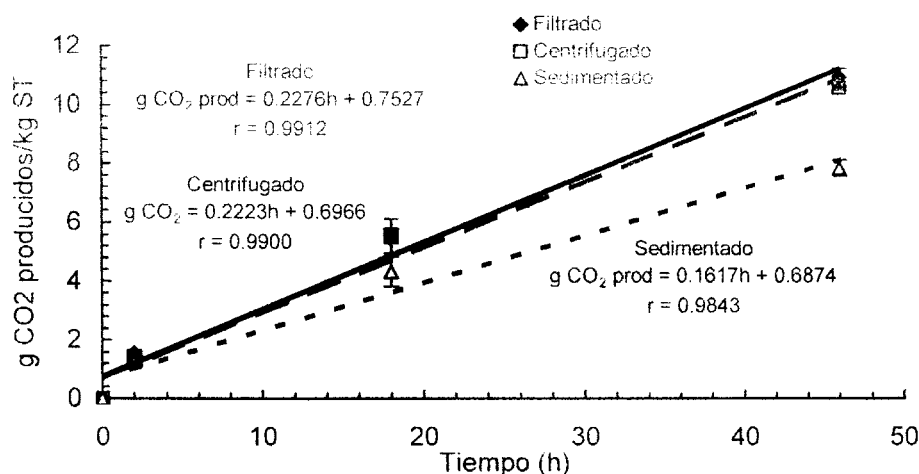
Nótese que al inóculo obtenido de los lixiviados se le agregó composta con el fin de permitir a la biomasa presente adherirse a un soporte similar al que se encontraba en el biofiltro. Los detalles de la metodología utilizada así como la composición de los medios minerales utilizados en ambos casos, se encuentran en el apéndice 5.

El inóculo obtenido y enriquecido por 3 meses a partir de los lixiviados sirvió para la inoculación del biofiltro después del segundo lavado.

Una vez aclimatado el inóculo, hubo que hacer algunas determinaciones para seleccionar un método que pudiera separar la biomasa de todo el medio. El método de separación tuvo como objetivo determinar en donde se podría concentrar la mayor cantidad de biomasa, observando la producción de CO₂. En este caso, la mayor producción de CO₂ indicó por cual método se logró concentrar la mayor cantidad de biomasa y cuyos resultados fueron corroborados por conteo en placa. Los tres métodos que se probaron fueron filtración, centrifugación y sedimentación, los cuales fueron descritos en la sección 6.2.4.6 de métodos.

Los resultados obtenidos del método de separación se presentan en la gráfica 7.6; en donde se observa la producción de CO₂.

Gráfica 7. 6 Efecto del método de separación a nivel microcosmos



En el método del filtrado como en el centrifugado, la producción de CO_2 es prácticamente igual, dando como resultado del conteo en placa $4.8 \times 10^8 \pm 1.2 \times 10^4$ y $5.2 \times 10^8 \pm 1.7 \times 10^4$ UFC/g de material filtrante seco respectivamente. En el caso del sedimentado, la producción de CO_2 disminuye, encontrando 3.2×10^6 UFC/g de material filtrante seco.

Debido a la cantidad de lixiviados que se obtuvieron (65 L) y a la facilidad del método, se sugirió filtrar la composta que se encontraba en los recipientes para reinocular el biofiltro, utilizando un papel filtro Whatman del número 2.

7.5 Efecto de mezclado del material filtrante

El mezclado del material filtrante se realizó después del primer lavado del biofiltro (día 408 de operación) para homogeneizar la biomasa y nutrientes; así como restablecer el porcentaje de humedad.

El mezclado del material filtrante del biofiltro se hizo mecánicamente, se pesó y se ajustó el porcentaje de humedad al 60% antes de colocarlo en el contenedor del biofiltro. Después de realizar estas operaciones, las condiciones de humedad,

caída de presión y volumen de material filtrante empacado se modificaron como se muestra en la tabla 7.3.

Tabla 7. 3 Modificaciones al volumen de material filtrante empacado como consecuencia del mezclado.

Volumen de material filtrante (m ³)	Porcentaje de humedad	Caída de presión (mm agua)
0.0490	51	6
0.0507	60	0

Durante la primera semana después del mezclado y la adición de agua, (cargas de 24 ± 4 g C/m³*h) el sistema presentó capacidades de eliminación de 10 ± 2 g C/m³*h (Gráfica 7.5). Al comparar este valor de capacidad de eliminación antes del primer lavado, se observa que el mezclado aumentó en un 40% la capacidad de eliminación; debido a que se favoreció la actividad microbiana del consorcio por una mejor distribución de los nutrientes que estaban presentes así como la eliminación de algunas zonas inactivas presentes en el material filtrante y su redistribución en el biofiltro.

Estas condiciones se mantuvieron por 8 días (408 al 415 de operación) y posteriormente bajó la capacidad de eliminación debido a la limitación por nutrientes (sección 7.6). Posteriormente, se disminuyó la carga de entrada al sistema (17 ± 2 g C/m³*h) así como aumentar el tiempo de residencia (de 63 a 109 s) del biofiltro para estabilizar el sistema. Debido a esto, el consorcio microbiano se adaptó a estas nuevas condiciones que permitieron obtener capacidades de eliminación de 10 ± 1 g C/m³*h.

Durante el mezclado del material filtrante en el biofiltro, también se realizaron estudios a nivel microcosmos. Para ello, se utilizaron muestras de material filtrante de la parte superior, la parte inferior y una mezcla de ambas partes del

biofiltro para determinar la capacidad de eliminación que podría esperarse en el sistema de biofiltración a escala piloto.

Los resultados obtenidos de este estudio se presentan en la gráfica 7.7. En la tabla 7.4 se presenta un resumen de las velocidades de degradación así como las capacidades de eliminación calculadas a partir de éstas, tanto para gasolina como para MTBE, hexano, isooctano y tolueno presentes en la misma durante el experimento.

Gráfica 7.7 Efecto del mezclado del material filtrante a nivel microcosmos

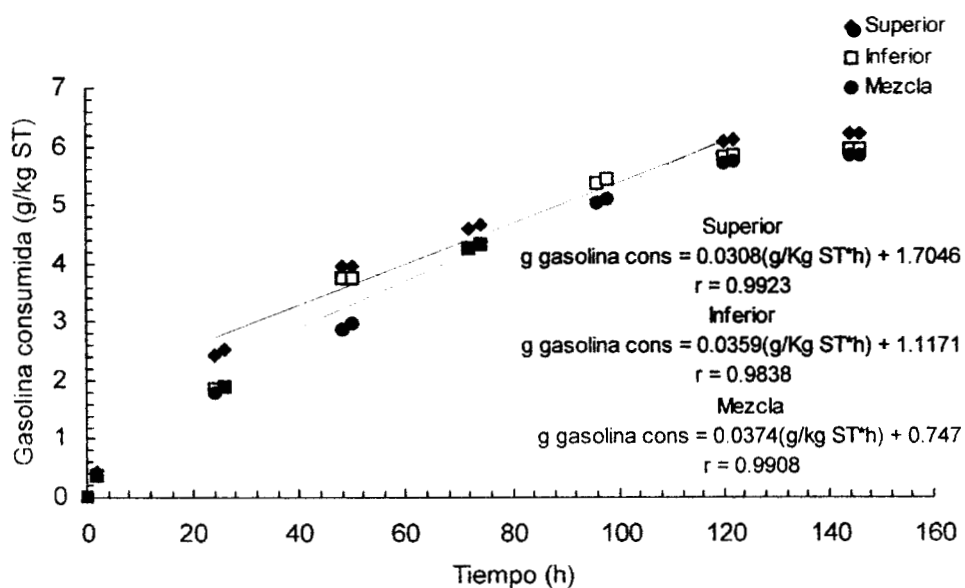


Tabla 7. 4 Efecto del mezclado a nivel microcosmos

Compuesto	Superior		Inferior		Mezcla		CE _{biofiltro} (g C/m ³ *h)
	v*	CE _m **	v*	CE _m **	v*	CE _m **	
Gasolina	0.0308	4.99	0.0359	5.81	0.0374	6.06	5.07
MTBE	0.0081	0.46	0.0075	0.43	0.0099	0.57	0.39
Hexano	0.0020	0.12	0.0009	0.05	0.0025	0.15	0.11
Isooctano	0.0071	0.31	0.0046	0.20	0.0066	0.29	0.22
Tolueno	0.0500	2.73	0.0178	0.97	0.0151	0.83	1.13

*v es la velocidad de degradación en unidades de g C/Kg ST

** CE_m es la capacidad de eliminación en microcosmos en unidades de g C/m³*h

Se observa que el mezclado del material filtrante favoreció levemente la capacidad de eliminación del biofiltro. También se observa que tanto la capacidad de eliminación del tolueno fue mayor en el material filtrante tomado de la parte superior, debido probablemente a la existencia de microorganismos adaptados en estas zonas.

A pesar de que se trató de recuperar el inóculo, estos resultados en microcosmos fueron menores a las capacidades de eliminación en experimentos anteriores en iguales condiciones (10 g C/m³*h), lo que indicó que hubo una disminución del consorcio microbiano y nutrientes que fueron eliminados principalmente en los lixiviados obtenidos el día 385 de operación. La disminución en el consorcio microbiano fue corroborado con el conteo en placa (sección 7.9) y tasa máxima de consumo de oxígeno (sección 7.8).

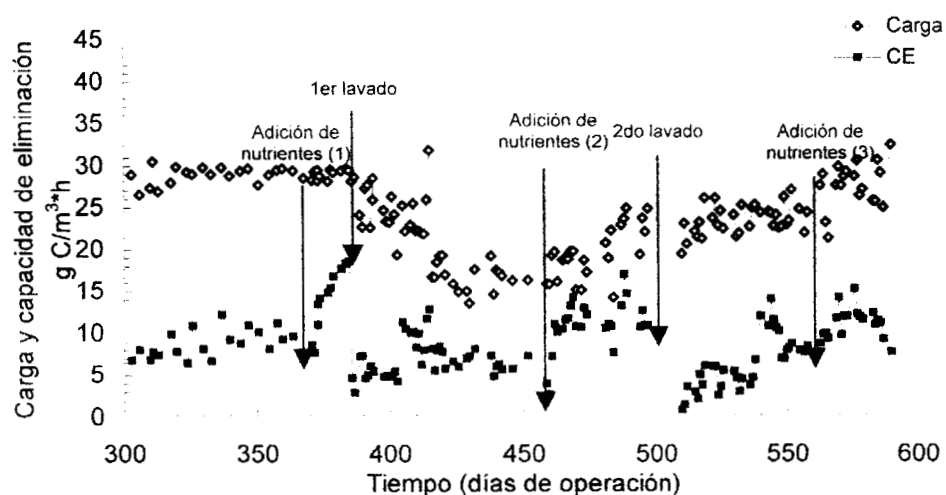
7.6 Efecto de la adición de nutrientes al sistema de biofiltración escala piloto.

El biofiltro estuvo operando por 370 días sin la adición de nutrientes. Durante este período posiblemente existió el consumo de elementos inorgánicos presentes en el material filtrante por parte del consorcio microbiano. Además la

obtención de lixiviados durante los días de operación 240 a 260, disminuyeron la cantidad de nutrientes, principalmente el nitrógeno disponible que se encontraba en forma de amonio, nitratos y nitritos.

La adición de nutrientes se realizó durante los días 370, 459 y 569 de operación utilizando el medio mineral que se presentó en la tabla 6.5 de métodos. En la gráfica 7.8 se observan los días antes mencionados así como la respuesta del biofiltro al agregar nutrientes. La primera adición de medio mineral permitió incrementar la capacidad de eliminación que se tenía durante el período de estabilización inmediato anterior aproximadamente en un 53%.

Gráfica 7. 8 Adición de nutrientes y respuesta obtenida del biofiltro.



Los otros dos experimentos de adición de nutrientes se realizaron después de los lavados del material filtrante y ambos permitieron aumentar la capacidad de eliminación entre un 76% y 44%, valores calculados después de la adición de nutrientes realizada los días 459 y 569 de operación respectivamente.

La cantidad de nutrientes (principalmente nitrógeno disponible) presentes en el material filtrante fue monitoreada a partir del día 340 de operación. Los resultados obtenidos de este monitoreo se presentan en la tabla 7.5, en donde se observan modificaciones del contenido de amonio, nitratos y nitritos durante la operación del sistema de biofiltración. La presencia de nitritos se debe a la heterogeneidad del material filtrante y a bacterias nitrificantes que reaccionaron con el nitrato presente en el medio⁽⁴⁶⁾.

Tabla 7. 5 Resultados de los análisis de nitrógeno realizados al material filtrante

Observaciones	Dia de operación	Nitrógeno total	N ₂ (mg/kg ST)			Suma N ₂ mg/kg ST
		N ₂ (mg/kg ST)	Amonio	Nitratos	Nitritos	
Inicio de monitoreo	340	30400	85	843	319	1247
	350	27287	35	399	161	595
Adición nutrientes	370	30772	672	1534	251	2457
	380	27348	126	489	1390	2005
Primer lavado	386	26765	69	102	n.d.	171
Antes mezclado	408	28240	21	540	976	1513
Mezclado	420	28437	206	1312	395	1913
Adición nutrientes	459	28153	459	1819	231	2309
2do lavado	500	28076	3	242	302	546
*Inoculación, nutrientes y mezclado	510	31947	325	1976	239	2541
Adición de nutrientes	569	29658	463	1046	168	2532
	583	30214	223	842	217	1754

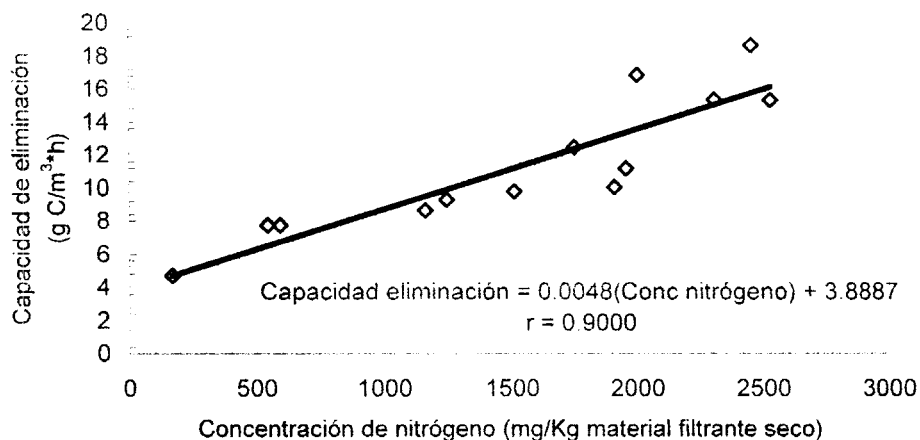
n.d.: No detectado

Al relacionar la cantidad de nitrógeno disponible con la capacidad de eliminación; se obtuvo la gráfica 7.9; en donde se observa que ambos parámetros están correlacionados y por tanto muestran que es necesario mantener una concentración como nitrógeno de aproximadamente 2500 mg/kg de material filtrante seco para obtener capacidades de eliminación alrededor de 16 g C/m³*h y que el sistema no se encuentre limitado por este nutriente. Tal es el caso del

estudio realizado por Ramírez y col.⁽⁹⁶⁾, se observó que la disminución en un 75% del contenido de nitrógeno presente en el material filtrante (composta); afectaba negativamente la capacidad de eliminación de xileno y tolueno. Sin embargo, la adición de nitrógeno (1500 mg/Kg material filtrante seco) aumentaba la CE. De acuerdo con estos autores, un incremento en la concentración de hasta 3500 mg N/Kg material filtrante seco no es dañino para el consorcio utilizado. En contraste; Acuña y col.⁽³⁾, estudiaron el efecto de la concentración de nutrientes sobre la degradación de tolueno y la formación de biopelícula utilizando turba como material filtrante. Sus observaciones mostraron que a la concentración de 2333 mg N/Kg de turba seca, su sistema aun se encontraba limitado por nutrientes.

En el biofiltro; la cantidad de nitrógeno disminuyó entre un 30 y 50% en un período de dos semanas cuando las cargas se encontraron entre 28 y 32 g C/m³*h (a partir del día 500 de operación). Por esta razón, para evitar que el sistema se encuentre limitado por nutrientes y mantener capacidades de eliminación de aproximadamente 10 g C/m³*h; es necesaria la adición de una solución de medio mineral concentrado equivalente a 500 mg/Kg de material filtrante seco al biofiltro cada dos semanas. Posiblemente, la disminución de la cantidad de nitrógeno disponible en el medio sea una consecuencia del consumo microbiano y desnitrificación (conversión de nitrato a nitrógeno gaseoso) en algunos casos. La cantidad presente de nitrógeno disponible en el material filtrante es un factor limitante en este tipo de sistemas.^(28,46,58,82,85,96)

Gráfica 7. 9 Influencia de la concentración de nitrógeno soluble sobre la capacidad de eliminación



Los resultados obtenidos muestran que la cantidad de nitrógeno disponible se modifica conforme transcurrió la operación del sistema de biofiltración y es un indicativo de la capacidad de eliminación que podría esperarse. Sin embargo, las mayores pérdidas de nitrógeno disponible en el biofiltro se debieron a los lavados del material filtrante (sección 7.4); en donde aproximadamente el 80% del nitrógeno fue eliminado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la adición de nutrientes a nivel microcosmos.

7.6.1 Efecto de la adición de nutrientes a nivel microcosmos.

El estudio a nivel microcosmos fue una herramienta que permitió estudiar el efecto de la adición de nutrientes (solución diluída) al material filtrante proveniente del biofiltro. En la adición de nutrientes, se probaron las siguientes condiciones (Tabla 7.6):

Tabla 7. 6 Fuentes de nitrógeno probadas en microcosmos

Fuente de nitrógeno	Elementos traza adicionados
Ninguna	Ninguno
NH ₄ NO ₃	Ver tabla 6.5
NH ₄ OH	Ninguno

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.7 en donde se observan tanto las velocidades de degradación como su correspondiente capacidad de eliminación en microcosmos, (el cálculo para obtener la capacidad de eliminación en microcosmos se presentó en la sección 6.2.4.2 de métodos).

La adición de NH₄NO₃ junto con elementos traza aumenta en un 52% la velocidad de degradación de la gasolina; mientras que la adición de NH₄OH la aumenta en un 34%, (ambos porcentajes en relación al microcosmo al que no se le adicionó nutrientes). En ambas cinéticas (presencia de medio mineral e hidróxido de amonio) el porcentaje de degradación de gasolina fue del 98%, valor obtenido después de 75 h.

Probablemente, la presencia de alguno de los compuestos presentes en el medio mineral, como la presencia de magnesio, calcio y elementos traza (entre los que se encuentran principalmente el hierro), podrían tener un efecto sobre la velocidad de degradación, ya que la cantidad de nitrógeno (como solución diluída) que se adicionó a cada microcosmos fue la misma.

Tabla 7. 7 Efecto de la adición de nutrientes en microcosmos

Compuesto	Sin adición de nutrientes		NH ₄ OH		NH ₄ NO ₃ y elementos traza		CE _{biofiltro} (g C/m ³ h)
	v*	CE _m **	v*	CE _m **	v*	CE _m **	
Gasolina	0.0191	5.11	0.024	6.51	0.041	10.98	11.42
MTBE	0.0049	1.05	0.007	1.59	0.015	3.22	3.21
Hexano	0.0006	0.16	0.001	0.32	0.008	2.11	1.98
Isooctano	0.0003	0.08	0.0005	0.13	0.007	1.85	1.89
Tolueno	0.0012	0.34	0.001	0.34	0.021	6.03	6.15

*v es la velocidad de degradación en unidades de g C/Kg ST

** CE_m es la capacidad de eliminación en microcosmos en unidades de g C/m³h

7.7 Biodegradación de vapores de gasolina

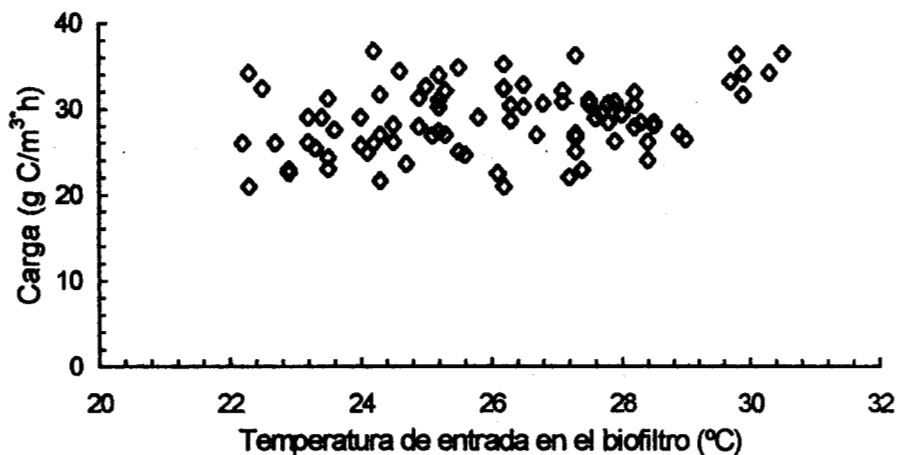
La biodegradación de COVs depende de varios factores, entre ellos la temperatura porque afecta principalmente la carga alimentada al sistema así como la actividad microbiana.

Aunque el biofiltro aquí reportado no se encontró expuesto al ambiente, se observaron cambios en la temperatura debido a las diferentes estaciones del año así como al calor generado tanto por la bomba de recirculación del propio biofiltro como de los demás aparatos que se encontraban dentro del cuarto. La temperatura ambiente promedio fue de $25.7 \pm 5^\circ\text{C}$, con un mínimo y máximo de 20.7 y 30.7°C respectivamente.

Debido a lo anterior, en la gráfica 7.10 se muestran los resultados obtenidos al graficar la carga con respecto a la temperatura ambiente; en donde se observa que no hay correspondencia entre estos dos parámetros a pesar de que los flujos de aire tanto del humidificador como del evaporador permanecieron constantes. La posible explicación de la razón por la cual no hay correlación entre estos

parámetros puede ser respondida por la composición de la gasolina Magna Sin, ya que está compuesta por más de 200 compuestos así como su estado al momento de adquirirla (posiblemente depende del tiempo que ha permanecido en el tanque de almacenamiento después de que ha sido llenado por la pipa de abastecimiento). Esta última observación fue obtenida por experiencia durante el período de operación del sistema de biofiltración, en donde los cromatogramas muestran diferente cantidad de picos comparando dos lotes diferentes de gasolina comprada en la misma estación de servicio con una diferencia de una semana.

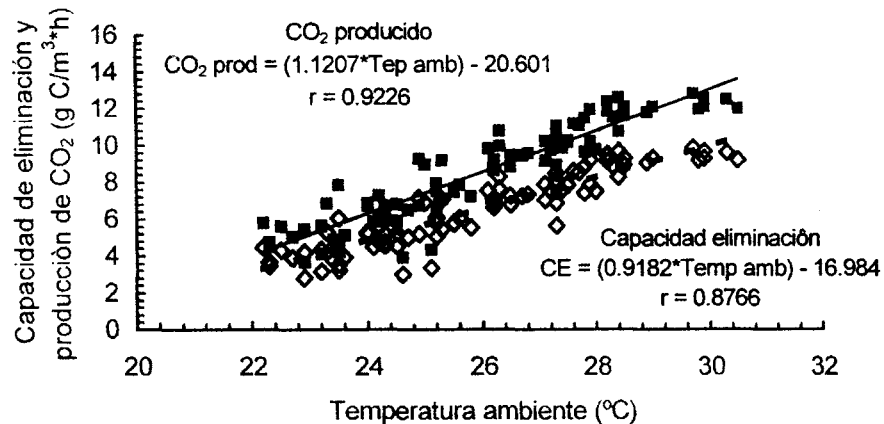
Gráfica 7. 10 Carga vs temperatura ambiente



Sin embargo, al graficar la capacidad de eliminación y la producción de CO₂ vs temperatura ambiente (gráfica 7.11), se observa que el aumento de esta temperatura en ocho grados centígrados aumenta tanto la capacidad de eliminación en un 50% así como la producción de CO₂; debido probablemente al efecto que tiene la temperatura en la actividad microbiana. Un microorganismo está compuesto por diferentes sustancias químicas y paquetes enzimáticos, los cuales reaccionan a mayor velocidad cuando la temperatura aumenta. A su vez, la temperatura afecta las velocidades de reacción celular, la naturaleza del

metabolismo, los requerimientos nutricionales y la composición de la propia biomasa^(7.28.80).

Gráfica 7. 11 Capacidad de eliminación y producción de dióxido de carbono vs temperatura ambiente

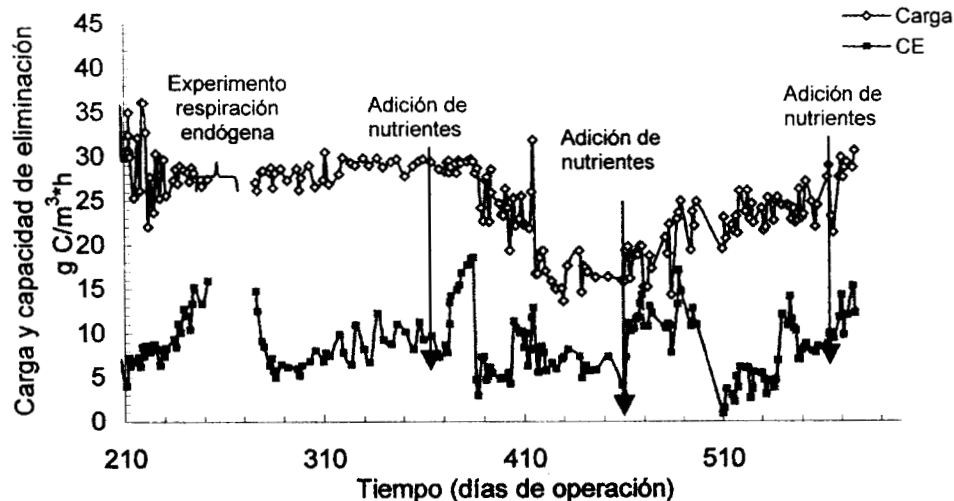


A partir del día 210 de operación y debido al mejor control del flujo de aire y la temperatura, se tuvieron cargas con menor desviación estándar (27.06 ± 3.27 g C/m³*h) a las registradas en los días de operación anteriores al 210 (25.24 ± 7.95 g C/m³*h).

Durante este período se observaron las mayores capacidades de eliminación durante periodos de tiempo definidos: el primero como una consecuencia de la posible adaptación del consorcio microbiano para la degradación de los vapores de gasolina y los posteriores como resultado de la adición de nutrientes.

En la gráfica 7.12 se observa la carga y la capacidad de eliminación a partir del día 210 de operación. En dicha gráfica se observa un período del día 266 al 280 en donde se realizaron experimentos de respiración endógena para determinar el porcentaje de carbono recuperado como CO₂.

Gráfica 7. 12 Carga y capacidad de eliminación totales

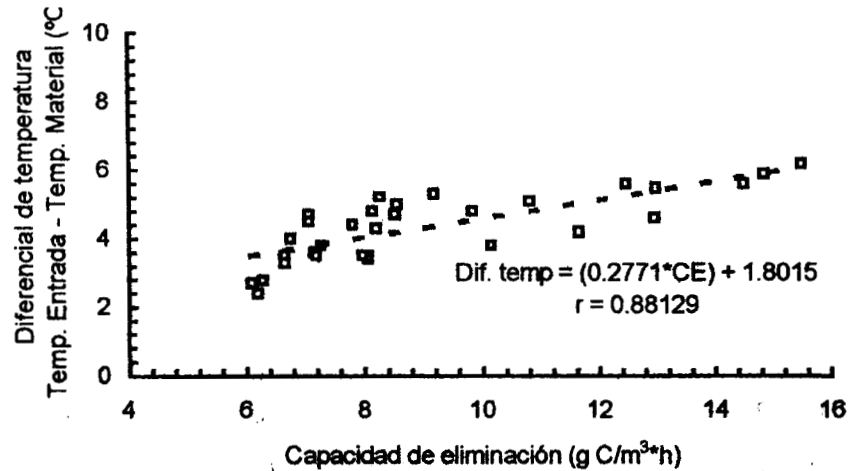


Durante el período 210 al 260 se obtuvieron las primeras capacidades de eliminación máximas debido probablemente al mayor control de las cargas de COVs introducidas al sistema así como al control de la temperatura. Estos factores promovieron las condiciones óptimas al consorcio microbiano para crecer de forma más homogénea. Posteriormente se realizó el experimento de respiración endógena en donde se dejó de alimentar contaminante al biofiltro.

La capacidad de eliminación promedio en este período fue de $16 \text{ g C/m}^3\cdot\text{h}$ con un promedio de $14 \pm 2 \text{ g C/m}^3\cdot\text{h}$. El aumento en la capacidad de eliminación con relación a los días anteriores de operación fue de un 78%. La temperatura de entrada del reactor se encontró en promedio en 23°C , y el aumento de temperatura relacionado al calor metabólico proveniente de las reacciones de degradación aumentó hasta en 4°C . (el aumento de 4°C corresponde con los días de mayor capacidad de eliminación). El comportamiento de la diferencial de la temperatura con relación a la capacidad de eliminación se observa en la gráfica 7.13. Este aumento en la temperatura muy probablemente fue generado por las reacciones de oxidación biológicas (tanto de los vapores de gasolina como los

subproductos generados) que son exotérmicas así como por el aumento en la población microbiana.

Gráfica 7. 13 Diferencial de temperatura vs capacidad de eliminación

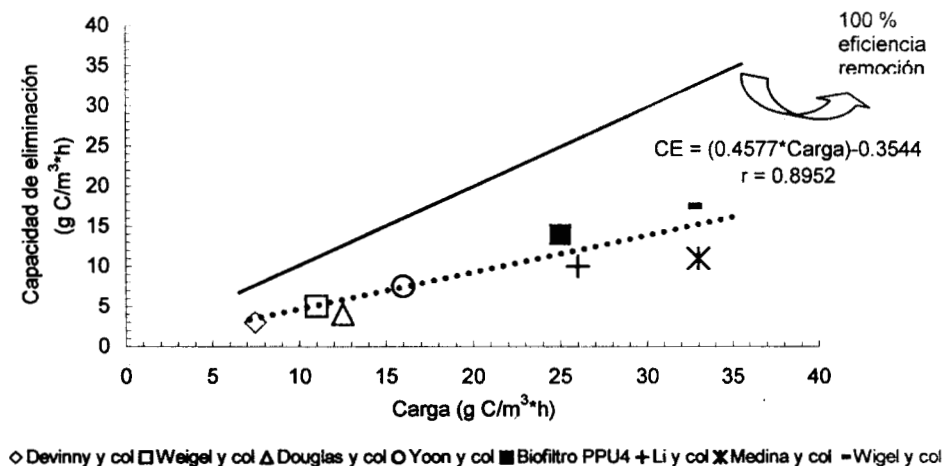


La capacidad de eliminación de hidrocarburos totales promedio durante este período fue de 16 g C/m³·h, valor 37% mayor a los reportados como máximos para la degradación de vapores de gasolina^(86,101).

La eficiencia máxima de remoción obtenida en este periodo fue del 54%, con una media del 50%.

Haciendo una comparación de la capacidad de eliminación máxima encontrada en este proyecto con los reportados en la literatura⁽⁸³⁾, se obtuvo la gráfica 7.14. En ésta gráfica se observa que la eficiencia de remoción para biofiltros que operan con vapores de gasolina como contaminante se encuentran alrededor del 45%.

Gráfica 7. 14 Capacidad de eliminación vs carga

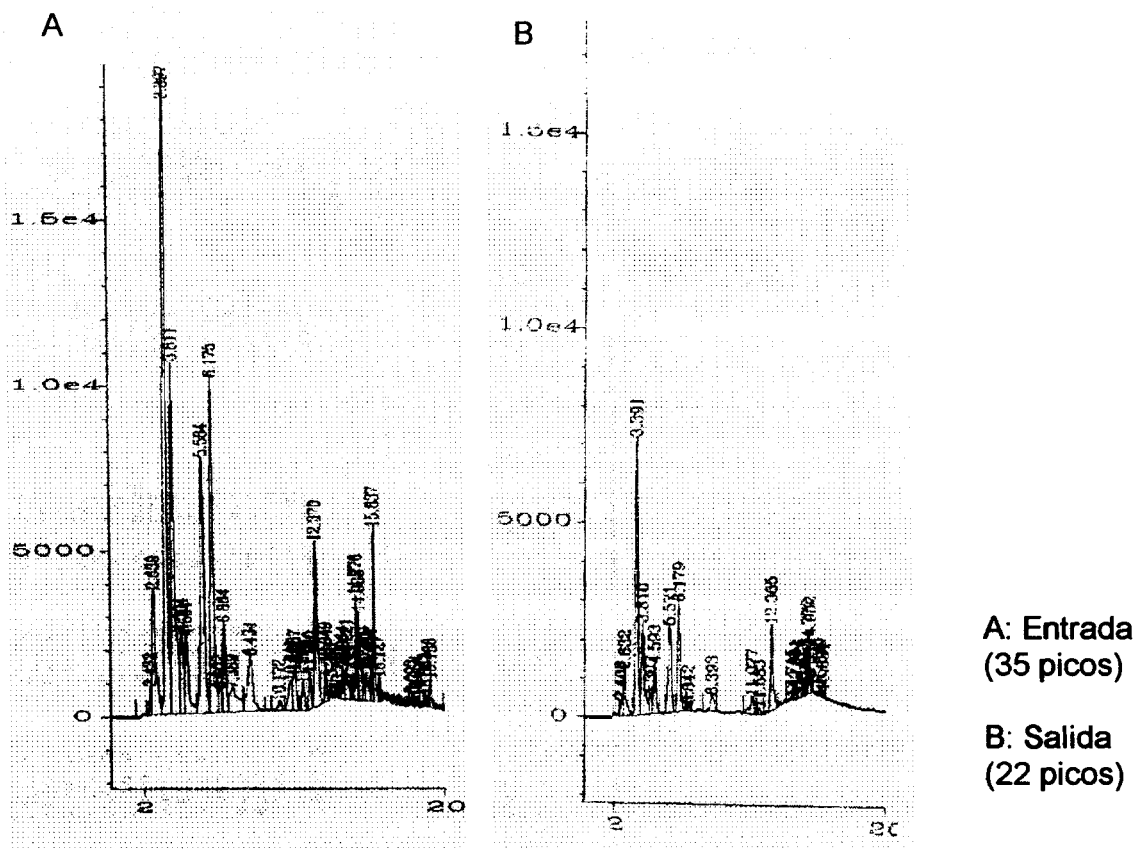


Sin embargo, la capacidad de eliminación antes mencionada no pudo ser sostenida durante el tiempo de operación restante del sistema de biofiltración, debido a los lavados del material filtrante y a la limitación por nutrientes.

Con relación a la cantidad de compuestos detectados en el cromatógrafo de gases, en la figura 7.1 se observa un ejemplo de los cromatogramas de entrada (35 picos) y salida (22 picos) del reactor durante los días de la obtención de las mayores capacidades de eliminación.

Como se puede observar, existió una disminución en la cantidad de picos con tiempos de retención mayores de 16 min; que podrían ser compuestos con peso molecular mayor al del tolueno. Este resultados concuerda con lo encontrado por diversos investigadores^(17,27,44,64,115); en donde se ha observado que los compuestos de alto peso molecular son fácilmente degradados. Esto es porque los hidrocarburos alifáticos de cadena corta pueden ser tóxicos a los microorganismos.

Figura 7. 1 Ejemplo de cromatogramas obtenidos a la entrada y salida del biofiltro

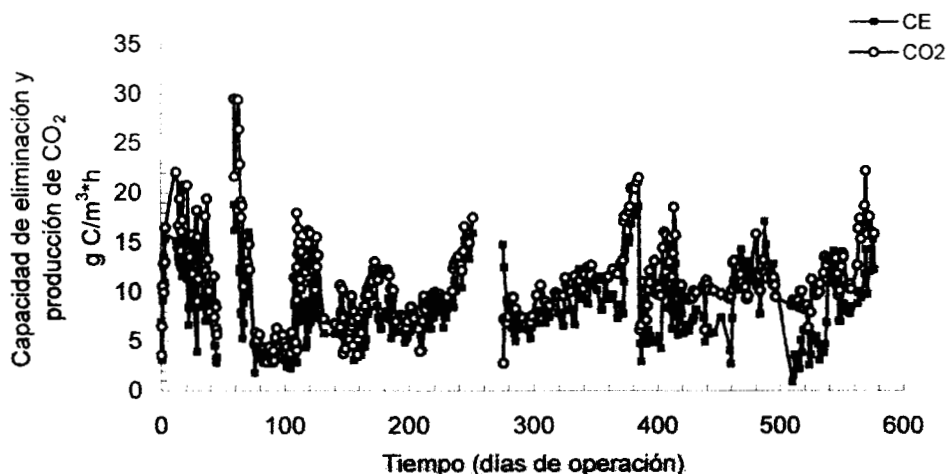


7.8 Producción de CO₂ y balance de carbono.

En cuanto a la producción de CO₂, ésta se muestra en la gráfica 7.15, en donde tanto la capacidad de eliminación como la producción de CO₂ se encuentran expresadas como g C/m³*h.

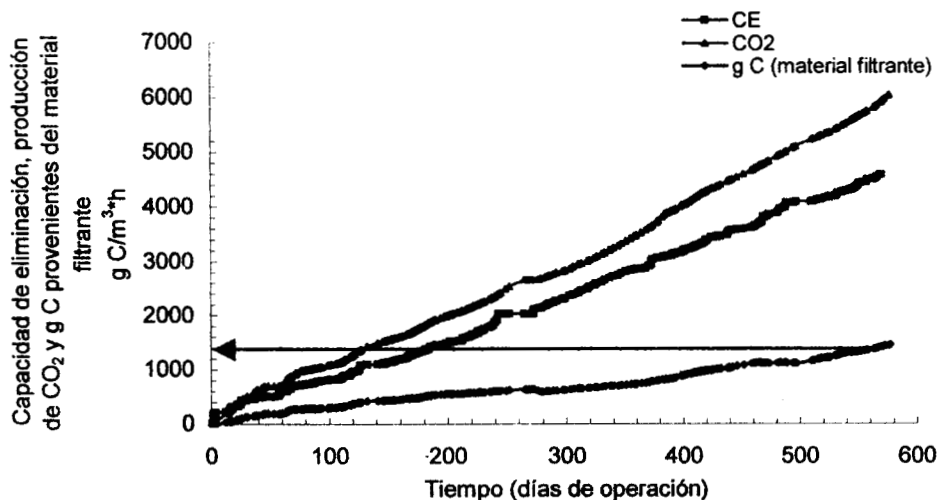
En esta gráfica se observa que la cantidad de CO₂ producido fue 30% mayor a la capacidad de eliminación del sistema posiblemente debido a la respiración endógena y a la degradación de fuentes alternativas de carbono, provenientes del material filtrante.

Gráfica 7. 15 Capacidad de eliminación y producción de dióxido de carbono



Para determinar la cantidad de carbono perteneciente al material filtrante, se realizó la integral de la capacidad de eliminación y la producción de CO_2 , ambos expresados como g de C para posteriormente realizar la resta entre estos dos parámetros. El resultado obtenido se muestra en la gráfica 7.16, en donde se observa que durante los 586 días de operación del biofiltro, aproximadamente 1.5 kg de carbono provino del material filtrante al ser degradado.

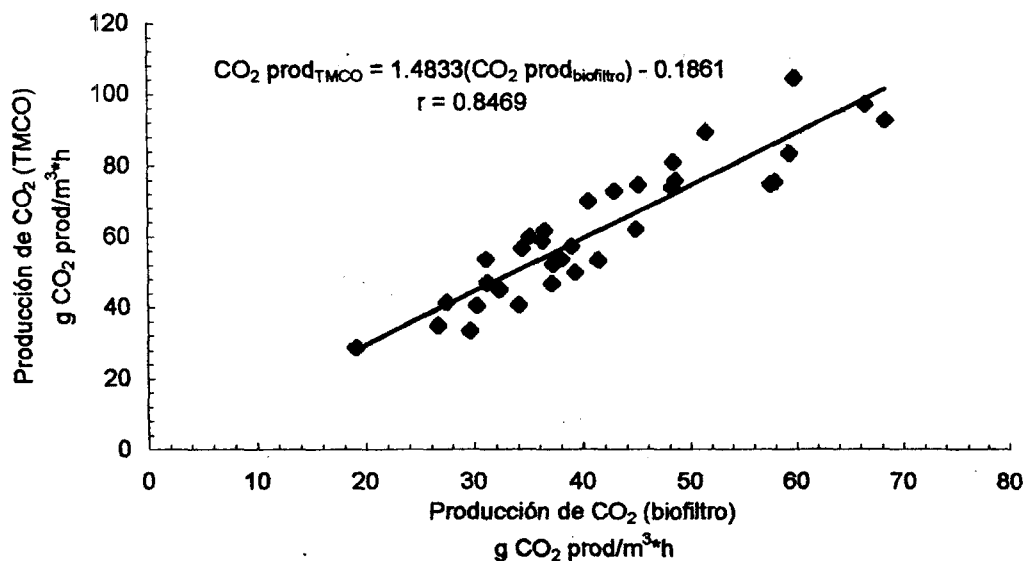
Gráfica 7. 16 Balance de carbono acumulativo



Este resultado indica que el material filtrante resultó ser estable durante el periodo de operación del sistema de biofiltración, ya que solamente el 2% de éste fue degradado.

Con relación al porcentaje de carbono recuperado como CO_2 y que proviene de la degradación de los vapores de gasolina, se realizaron experimentos de respiración endógena en el biofiltro que fueron relacionados con la tasa máxima de consumo de oxígeno (TMCO). El experimento de respiración endógena realizado en el biofiltro tuvo una duración de 168 horas, (día 264 al 271 de operación) y fue medida con el analizador de CO_2 . En el caso de la TMCO, que fue medida como se explicó en la sección 6.2.3.3; la producción de CO_2 se calculó tomando como hipótesis que todo el oxígeno debería de provenir de los compuestos adsorbidos. Ésta producción de CO_2 fue correlacionada con la observada en el biofiltro y cuyo resultado se muestra en la gráfica 7.17.

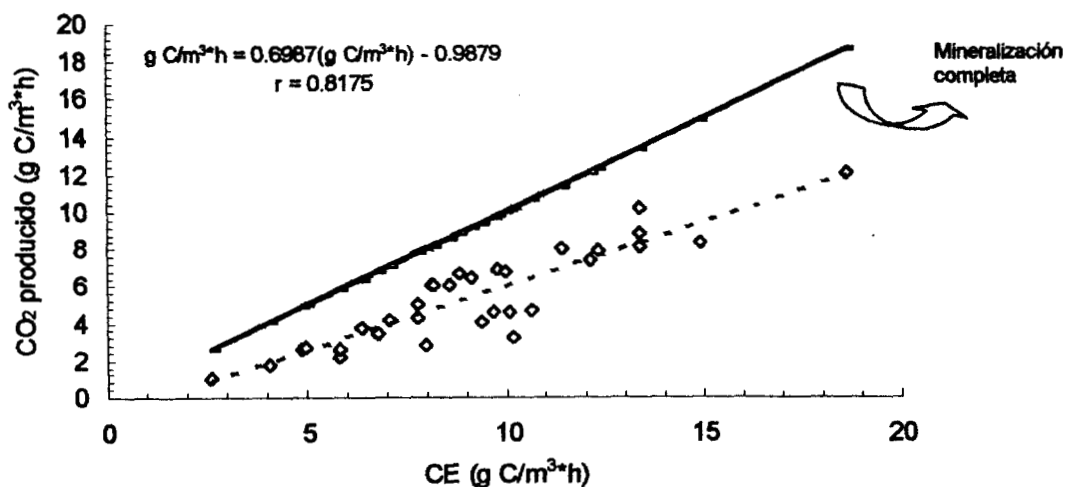
Gráfica 7. 17 Correlación de la producción de CO_2 obtenida en el biofiltro y la calculada de la TMCO



Como puede observarse en la gráfica, la producción de CO₂ calculada a partir de la TMCO es mayor que la producción de CO₂ observada en el biofiltro. Esto podría ser debido a que además de los compuestos adsorbidos, existe carbono presente en el material filtrante y a la respiración endógena de los propios microorganismos.

Para determinar el porcentaje de conversión de vapores de gasolina, se tomó en cuenta el valor obtenido de la respiración endógena del biofiltro, restando éste valor a la producción de CO₂ obtenida de la TMCO, junto con el CO₂ medido en el biofiltro. A partir de éste resultado, se obtuvo la gráfica 7.18; en donde se observa que aproximadamente el 70% del carbono introducido al biofiltro fue convertido a CO₂. Con relación a la literatura sobre la biodegradación de vapores de gasolina, solo una serie de trabajos realizados por Devinny y col⁽²⁸⁾, presentan resultados del porcentaje de conversión a CO₂ obtenido por sus respectivos sistemas, tomando como base el cálculo a partir del CO₂ en forma de carbonato de potasio y que posteriormente fue titulado. En sus cálculos, el porcentaje de degradación de vapores de gasolina se encontró entre 48 y 76%^(28,76-79).

Gráfica 7. 18 Porcentaje de degradación de vapores de gasolina



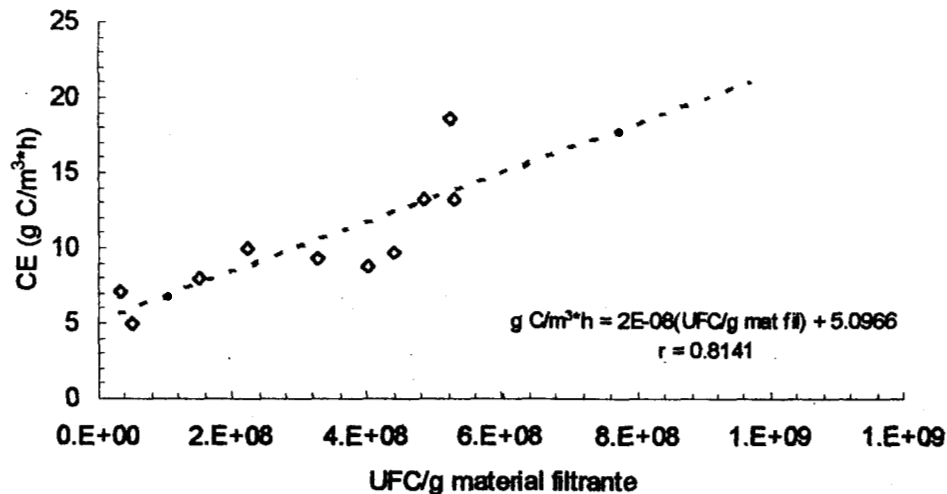
En este trabajo, se observó que existe una correlación de 0.84 entre la TMCO y la capacidad de eliminación. En este caso, esta información puede ser de utilidad, ya que se podría predecir la capacidad de eliminación que se llegaría a obtener para este sistema con la determinación de la TMCO, que entre sus ventajas, proporciona resultados en lapsos de tiempo cortos con una cantidad de muestra pequeña. A este respecto, Cárdenas y col, también observaron la relación existente entre la TMCO y la capacidad de eliminación, debido a la relación que tiene este último parámetro con la actividad microbiana en el material filtrante⁽¹⁴⁾. Otro ejemplo de la relación que guarda la TMCO con la actividad microbiana, es su uso para determinar el efecto tóxico de algunos contaminantes en aguas residuales y en el caso específico de la degradación de compuestos xenobióticos en el suelo, en donde se ha observado el consumo de oxígeno como una función de la actividad metabólica de los microorganismos presentes en suelos contaminados con p-xileno y tolueno.^(31,93)

7.9 Población microbiana y observaciones en el microscopio electrónico de barrido

El comportamiento de los biofiltros es influenciado por la población microbiana presente en el material filtrante. Por esta razón, se realizó la observación de la evolución de los microorganismos durante el tiempo de operación del biofiltro. Los parámetros monitoreados fueron el conteo en placa con unidades expresadas como unidades formadoras de colonias por g de material filtrante (UFC/g mat fil) y algunas observaciones en el microscopio electrónico de barrido, en donde se pudo observar la biomasa en diferentes partículas.

En este estudio, el seguimiento del conteo microbiano a lo largo del tiempo de operación, permitió obtener la gráfica 7.19, en donde se puede observar que existe relación entre la población microbiana presente en el material filtrante y la capacidad de eliminación.

Gráfica 7. 19 Relación entre la capacidad de eliminación y la población microbiana



Ésta relación existió muy probablemente debido a los experimentos realizados en el sistema de biofiltración, muestra de ello son los experimentos de adición de nutrientes, en donde el incremento en la población microbiana se observó tanto en el conteo en placa como en el aumento de la capacidad de eliminación. En este caso, posiblemente los microorganismos utilizaron los compuestos de la gasolina para crecer y reproducirse (producción de biomasa a partir del carbono presente).

Así mismo, cuando el sistema estuvo limitado por nutrientes, se observó una disminución tanto de la cantidad de UFC/g de material filtrante como de la capacidad de eliminación. Así mismo, la observación en microscopía electrónica mostró diferencias entre los tamaños de bacterias, encontrándose que éstas son de mayor tamaño después de la adición de nutrientes (de 0.8 μm a 1.7 μm). En este caso, Acuña y col reportaron la misma observación en cuanto al tamaño de bacterias, cuando estudiaron poblaciones microbianas que participaban en la degradación de tolueno⁽¹⁾.

En el sistema de biofiltración estudiado, las bacterias fueron los microorganismos que predominaron durante el tiempo de operación del sistema, como puede observarse en la tabla 7.8. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las técnicas microbiológicas proveen de información en cuanto al número de población existente, pero no todos los microorganismos presentes en el biofiltro pueden ser cultivables, como ha sido demostrado mediante la aplicación de técnicas genéticas⁽²⁸⁾.

Debido a esto, no es suficiente realizar el conteo en placa del material filtrante del biofiltro. El seguimiento de poblaciones definidas que degraden los vapores de gasolina, requiere de diferentes estudios que permitan mayor precisión, como los reportados por Deviny y col⁽²⁸⁾, o bien el seguimiento por medio de ingeniería molecular⁽⁶⁰⁾.

Tabla 7. 8 Resultados del conteo microbiano

Día operación	BACTERIAS UFC/g mat filt		HONGOS UFC/g mat filt		TOTAL UFC/g mat filt
	Promedio	Desvest	Promedio	Desvest	
113.3	3.13E+07	3.52E+05	8.22E+04	7.61E+03	3.13E+07
145.3	2.77E+07	1.64E+05	1.23E+08	3.69E+06	1.50E+08
188	2.56E+07	1.73E+05	3.03E+08	7.02E+06	3.28E+08
244	2.64E+08	1.58E+06	2.66E+08	3.95E+06	5.30E+08
272.2	4.57E+08	1.40E+07	4.78E+09	1.90E+08	5.24E+09
286	4.61E+07	5.65E+05	4.95E+06	6.28E+04	5.11E+07
320	3.62E+08	2.76E+06	3.89E+07	3.06E+05	4.01E+08
372	2.37E+08	3.11E+06	2.05E+08	4.14E+06	4.42E+08
385	4.64E+08	4.05E+07	5.86E+07	5.40E+06	5.23E+08
411	2.16E+08	3.89E+06	6.95E+06	3.24E+05	2.23E+08
468	3.19E+08	2.69E+06	1.65E+08	3.59E+06	4.84E+08
515	9.28E+08	3.75E+07	4.18E+07	9.26E+05	9.70E+08

Unidades: Unidades formadoras de colonias/g de material filtrante: UFC/g mat filt.

A través del microscopio electrónico de barrido, se observó la presencia de bacterias adheridas en diferentes partes de las muestras de material filtrante analizado. A continuación, se presentan microfotografías donde se muestran la

presencia de exopolímeros (Figura 7.2), conglomerados de bacterias (Figura 7.3) y sobre la superficie del material filtrante (Figura 7.4).

Figura 7. 2 Micrografía SEM de muestra del biofiltro. Exopolímeros.



Figura 7. 3 Microfotografía SEM de muestras del biofiltro. Biopelícula.

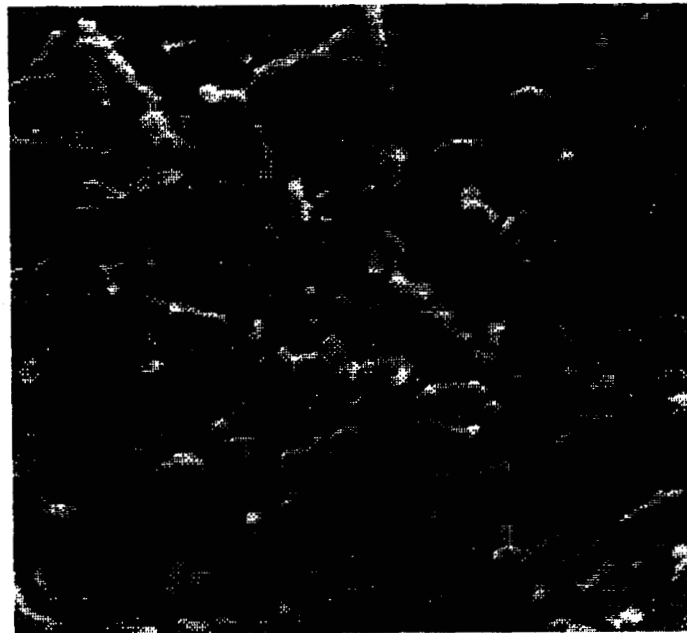
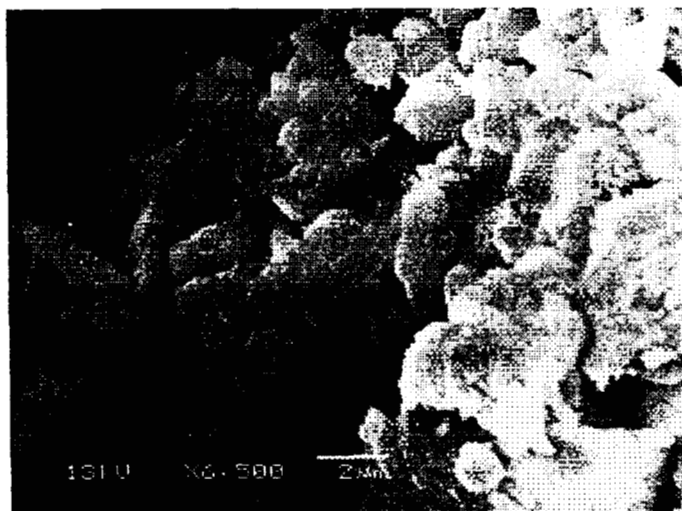


Figura 7. 4 Microfotografía SEM de muestra del biofiltro. Conglomerados de bacterias.



Debido a la técnica de preparación de muestras realizada, así como al material filtrante, la observación de las muestras fue difícil comparada con otros materiales como la turba o la vermiculita. La presencia de innumerables huecos, exopolímeros y aglomerados de bacterias se observaron en la mayor parte de las muestras observadas. En general, se observó una alta densidad microbiana en zonas en donde la superficie de la composta estaba cubierta solamente por bacterias y en forma de gránulos en donde posiblemente se encuentren bacterias al centro. Sin embargo es necesario realizar otra técnica de preparación de muestras para su observación, teniendo como alternativa el uso de nitrógeno líquido para dar mayor rigidez a estos gránulos.

Sin embargo, no se observó una biopelícula uniforme. Diversos estudios realizados desde 1995, han mostrado en diferentes tipos de soporte que la biopelícula es heterogénea; con variaciones en el grosor y distribución de la biomasa activa y muerta. Estas heterogeneidades pueden influir en la degradación del contaminante así como en el comportamiento del biofiltro^(1,28,90).

Debido a que el material filtrante proviene de residuos de jardín en su mayoría y a otros desechos; se observó la presencia de glóbulos de grasa así como diversos elementos, como son el hierro, calcio y carbonatos.

7.10 Degradación de compuestos representativos en presencia de vapores de gasolina.

En cuanto a la degradación de los cuatros compuestos analizados, en la tabla 7.9, se observan las máximas capacidades de eliminación para cada uno de ellos a partir del día 372 al 385 de operación; en donde se probó la adición de nutrientes al biofiltro.

Tabla 7. 9 Capacidades de eliminación de compuestos representativos en el sistema de biofiltración.

Compuesto	Capacidad de eliminación promedio (g compuesto/m ³ *h)	Capacidad máxima de eliminación (g compuesto/m ³ *h)	Eficiencia de remoción (%)
MTBE	3.84	4.79	56.12
Hexano	1.15	1.63	68.52
Isooctano	0.47	0.53	59.21
Tolueno	0.72	0.99	99.67

Como ya se mencionó en la sección de adición de nutrientes, la eficiencia global del sistema de biofiltración aumenta con la adición de medio mineral. El mismo efecto se tuvo sobre la eficiencia de remoción de cada uno de los compuestos, debido posiblemente a que se tenían las condiciones óptimas de operación.

Con relación al MTBE, su capacidad de eliminación es 50% mayor a las reportadas como máximos para su degradación en presencia de vapores de gasolina^(86,101). Con relación a los otros compuestos, su capacidad de eliminación es menor a las reportadas en sistemas que los tratan en forma separada, debido

probablemente a la concentración en la que están presentes en los vapores de gasolina analizados.

Durante el tiempo de operación del sistema se observó que el compuesto que tenía mayor eficiencia de remoción fue el tolueno, seguido en orden por el hexano, isooctano y MTBE.

Con relación al MTBE y a sus propiedades (sección 2.3.2), experimentalmente, se determinó que éste oxigenante se encontraba presente entre 9 y 13% de la gasolina Magna Sin comprada para alimentar el sistema. La degradación de este compuesto, como ya fue mencionado, fue de particular interés. Para ello, se realizaron diversos experimentos que fueron mostrados en la sección 6.2.4.7 de métodos y cuyos resultados se muestran a continuación.

Entre los experimentos realizados, la adsorción de cada uno de los diferentes compuestos fue determinada; ya que la cantidad de contaminante sorbido así como la cinética de sorción influyen en el estado estacionario y comportamiento dinámico del biofiltro. Una alta capacidad de sorción y alta afinidad aumentan las tasas de biodegradación y previenen el avance del contaminante durante condiciones fluctuantes de concentración y/o flujo.

En la tabla 7.10 se muestran los resultados obtenidos de la adsorción de los diferentes compuestos en composta estéril, un soporte muy similar al material filtrante utilizado en el biofiltro. De esta tabla se observa que se adsorben relativamente pocos g de contaminante por kg de composta al 66% de humedad. A pesar de que compuestos como el MTBE que son muy solubles en agua, se observa que su adsorción e indirectamente dilución en agua en la fase de estabilización disminuye cuando se encuentran otros compuestos presentes. Esto se observa principalmente cuando se encuentra acompañado de los demás compuestos de gasolina, en donde se observa que la cantidad de gramos que se

llegan a absorber es poco comparado a cuando se encuentra solo. En el caso del MTBE éste podría ser un factor limitante para su degradación en el biofiltro a escala piloto.

Tabla 7. 10 Adsorción de diferentes contaminantes presentes en los vapores de gasolina en composta estéril.

Compuesto/mezcla	g adsorbidos/kg ST
MTBE	1.1
MTBE	1.1
Hexano	1.8
MTBE	1.3
Isooctano	1.9
MTBE	1.1
Tolueno	1.6
MTBE	1.1
Gasolina sintética:	
Hexano	1.5
Isooctano	1.2
Tolueno	1.4
MTBE*	0.9
+ gasolina	2.1
MTBE	0.1
presente en la gasolina	3.9

*MTBE adicionado

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las cinéticas de degradación. En la tabla 7.11 se muestran las velocidades de degradación obtenidas para los diversos experimentos realizados.

Se observa que el MTBE tiene mayor velocidad de degradación en presencia de hexano, la gasolina sintética (hexano-isooctano-tolueno) y en presencia de la gasolina comercial (MTBE exógeno). El resultado obtenido de la degradación del MTBE en presencia de hexano es muy similares con los reportados por Garnier y col⁽⁴²⁾, que encontraron la degradación total de gasolina y la degradación

cometabólica del MTBE en presencia de hidrocarburos alifáticos como pentano, hexano y heptano; pero no así con aromáticos (BTEX).

**Tabla 7. 11 Velocidades de degradación de las cinéticas de MTBE
(g compuesto/Kg material filtrante seco*h)**

Experimento	MTBE	Hexano	Isooctano	Tolueno	Gasolina	Producción CO ₂
MTBE	0.015	NA	NA	NA	NA	0.006
MTBE/hexano	0.026	0.022	NA	NA	NA	0.017
MTBE/isooctano	NC	NA	NC	NA	NA	0.005
MTBE/tolueno	0.012	NA	NA	0.120	NA	0.082
MTBE/gasolina sintética	0.020	0.030	0.022	0.119	NA	0.089
Gasolina enriquecida con MTBE	0.025	0.004	0.007	0.057	0.062	0.114
MTBE/gasolina comercial	0.018	0.005	0.006	0.002	0.058	0.106

NA: No Aplica

NC: No hay cometabolismo

La degradación cometabólica o cometabolismo⁽⁶⁹⁾, se refiere a la transformación de una sustancia difícilmente asimilable en la presencia obligada de un sustrato de crecimiento (el cometabolito) u otro compuesto transformable. La producción de metabolitos por el ataque cometabólico de un compuesto xenobiótico bien puede resultar en su acumulación dentro del medio si el organismo que lleva a cabo el cometabolismo está creciendo en una comunidad microbiana mixta (consorcio microbiano). En tal caso hay una buena oportunidad de que el compuesto pueda ser degradado por otras especies dentro de la comunidad. De esta manera, el ataque concertado de muchos microorganismos dentro de una comunidad pueden dirigir la degradación completa de un compuesto xenobiótico aún cuando ningún organismo dentro de la comunidad sea capaz de usar exclusivamente el sustrato. En consecuencia, las comunidades microbianas pueden usar como fuentes de carbono y energía compuestos que no pueden ser degradados por algún organismo solo.

Las velocidades de degradación mostradas en la tabla 7.11 fueron transformadas a capacidades de eliminación máximas que se podrían obtener en el biofiltro a escala piloto. Tales resultados se presentan en la tabla 7.12, en donde se observa que las mayores capacidades de eliminación (CE) para el MTBE fue en presencia de hexano y gasolina comercial (MTBE exógeno). Con relación al MTBE en presencia de la gasolina sintética, la capacidad de eliminación obtenida fue ligeramente menor. Cuando se realizó la comparación entre las CE en microcosmos y las CE en el biofiltro, se observó que en el biofiltro se llegaron a obtener los valores que se predicen con el microcosmos en cuanto a la degradación de MTBE. Con relación a las CE totales (g C), se observó que éstas fueron mayores. Una posible explicación sería la presencia de diferentes concentraciones y compuestos presentes en la gasolina que no soy introducidos al biofiltro, ya que éste solo trabaja con aquellos compuestos que se pueden evaporar a temperatura ambiente.

Tabla 7. 12 Comparación de las capacidades de eliminación entre el biofiltro y microcosmos

		Capacidad de eliminación (g compuesto/Kg ST/h)					
		MTBE	hexano	isooctano	tolueno	gasolina	Producción de CO ₂
Escala piloto	Biofiltro (operación regular)	1.95	0.69	0.64	0.06	12.08	13.40
	Biofiltro (máximo)	6.18	2.77	3.19	1.66	24.42	28.74
Estudios en microcosmos	MTBE	5.67	NA	NA	NA	NA	2.33
	MTBE/hexano	7.56	11.62	NA	NA	NA	1.32
	MTBE/isooctano	NC	NA	NC	NA	NA	0.82
	MTBE/tolueno	3.28	NA	NA	40.88	NA	10.80
	MTBE/gasolina sintética	7.21	4.19	1.32	39.85	NA	50.02
	Gasolina comercial con MTBE	5.70	0.72	3.06	2.11	16.75	11.09
	Gasolina comercial	2.27	0.47	1.45	2.30	18.66	55.28

NA: No Aplica

NC: No hay cometabolismo

Junto a estos experimentos, se calculó el coeficiente cometabólico, en donde se relacionan los g de MTBE degradado por g de sustrato degradado. En la tabla 7.13 se muestran estos resultados junto con los porcentajes de recuperación de CO₂ obtenidos en cada microcosmo. La biodegradación del MTBE es mayor en presencia de hexano que de los otros compuestos. Este resultados es similar al obtenido por Dupasquier y col⁽³⁰⁾, en donde los alcanos lineales actúan cometabólicamente en la degradación del MTBE. También se observó que hubo recuperación de CO₂ que no proviene de la degradación de la composta ni de la respiración endógena. Estos resultados muestran que el consorcio fue capaz de degradar el MTBE como única fuente de carbono y en presencia de otros compuestos, menos con isooctano. Realizando el balance de carbono para la degradación de MTBE, se observó que el CO₂ recuperado podría pertenecer al metilo presente en su molécula; indicando al formación de ter-butil alcohol (TBA).

Tabla 7. 13 Coeficiente cometabólico del MTBE a nivel microcosmos

Compuesto presente	Coeficiente cometabólico	Degradación de MTBE (%)	%CO ₂ recuperado
MTBE	NA	88.28	14
Hexano	1.41	91.04	26
Isooctano	NC	NC	NC
Tolueno	0.08	97.67	75
Gasolina sintética	0.47	81.19	79

Concentración de tolueno utilizada: 70 g/m³

Composición de gasolina sintética 1:1:1:7 % peso/volumen

NA: No Aplica

NC: No cometaboliza

Al terminar los experimentos, se obtuvieron muestras de cada microcosmos, para observarlas al microscopio electrónico de barrido. En la figura 7.5, se observa la micrografía del microcosmos que utilizó como única fuente de carbono al MTBE.

Figura 7. 5 Micrografía SEM de muestra del biofiltro (MTBE)



El resto de las observaciones a cada soporte, fueron muy similares debido al consorcio que se observó en el biofiltro; exceptuando para el MTBE y MTBE en presencia de isooctano.

En los casos mencionados anteriormente, la cantidad de bacterias que se llegaron a observar fueron menores tanto en número como en tamaño. También se observó la presencia de carbonato de calcio esparcido por la muestra proveniente de la cinética de degradación del MTBE como única fuente de carbono.

8 Conclusiones

En este trabajo los estudios se enfocaron a la caracterización de un sistema de biofiltración a escala piloto para el control de vapores de gasolina similares a los que se podrían obtener en las estaciones de servicio. Para ello, se estudió tanto al sistema a nivel piloto como a nivel microcosmos, utilizando como material filtrante una mezcla de composta proveniente de residuos de jardín y cortezas de oyamel; con conchas de ostión molidas como amortiguador. La importancia en el mantenimiento de los diversos aparatos que conforman al sistema mostró ser un punto clave y delicado, principalmente el mantenimiento y los sistemas de control del biofiltro así como el monitoreo del material filtrante.

Los estudios mostraron que el consorcio microbiano presente en el biofiltro no fue capaz de degradar todos los compuestos presentes en los vapores de gasolina, probablemente a que se tuvo un tiempo de residencia de 1 min. El mezclado del material filtrante permitió homogeneizar la población microbiana y el contenido de nutrientes después del primer lavado. Así mismo, el enriquecimiento del consorcio obtenido de los lixiviados permitió reinocular el biofiltro y obtener un sistema estable con altas capacidades de eliminación en un tiempo aproximado de 1 mes. Para ello, fue necesario que el biofiltro no se encontrara limitado por nutrientes, por lo que la adición de medio mineral (principalmente nitrógeno disponible) en una concentración de 500 mg N/kg de material filtrante seco fue necesaria. A su vez, los estudios en microcosmos mostraron que la presencia de elementos traza favorece el aumento en la capacidad de eliminación (CE).

El sistema mostró ser sensible al cambio de temperatura, ya que al aumentar en 8°C, la capacidad de eliminación aumenta un 50%. A su vez, las reacciones de biodegradación de los vapores de gasolina aumentan la temperatura del material filtrante entre 2 y 4°C, por lo que fue necesario mantener un monitoreo constante del mismo para evitar problemas de secado. Con relación al porcentaje de humedad, se observó que a 30% (base húmeda), la CE disminuyó un 48%. Por lo

cual, para mantener una CE elevada sin limitación de nutrientes fue necesario un porcentaje de humedad de 50%.

El material filtrante compuesto por residuos de jardín, cortezas de oyamel y conchas de ostión mostró estabilidad durante un período de uso de casi 2 años. En este caso, las conchas de ostión molidas actuaron eficientemente como amortiguador de pH, manteniéndolo alrededor de 6.8. El monitoreo del material filtrante permitió relacionar la capacidad de eliminación con la tasa máxima de consumo de oxígeno y el conteo microbiano. A este respecto se encontró que se puede predecir la CE utilizando estos dos parámetros.

Al mantener el porcentaje de humedad y disponibilidad de nutrientes (principalmente nitrógeno), permitió mantener un consorcio microbiano activo, obteniendo CE máximas de $14 \text{ g C/m}^3\text{h}$. La tasa máxima de consumo de oxígeno, comprobó el uso de fuentes alternativas de carbono presentes en el material filtrante (carbono proveniente de compuestos adsorbidos, carbono proveniente de la materia orgánica presente en la composta de residuos de jardín y biopolímeros). Las observaciones realizadas tanto en el microscopio de luz como en el microscopio electrónico de barrido permitieron identificar principalmente a las bacterias como Gram negativas así como su distribución y formación de biopelículas heterogéneas y biopolímeros en el material filtrante.

Los experimentos en microcosmos permitieron predecir el comportamiento del sistema de biofiltración bajo diversos parámetros de operación, como fueron el contenido de nutrientes, el mezclado y el estudio de la biodegradación del MTBE. A este respecto, se mostró que el consorcio adaptado del biofiltro fue capaz de degradar el MTBE como única fuente de carbono y energía y en compañía de otros compuestos, debido al largo tiempo de exposición a los vapores de gasolina (un año).

9 Perspectivas del estudio

Los resultados y experiencias obtenidos durante la operación del sistema de biofiltración a escala piloto proveen información importante tanto de parámetros de operación como de control necesarios; para mantener capacidades de eliminación (CE) promedio iguales a las que han sido reportadas e incluso, llegar a obtener mayores CE.

Sin embargo, a parte de los parámetros de control; es necesario la búsqueda y aislamiento de consorcios microbianos capaces de soportar tanto las condiciones de biofiltración como de concentraciones de vapores de gasolina a la que se verán sometidos en una corriente gaseosa emitida por las estaciones de servicio. A su vez, el estudio de los parámetros cinéticos que afectan a los microorganismos en las mencionadas condiciones permitirán optimizar la degradación de la mayor parte de los compuestos presentes en los vapores de gasolina. Un estudio más detallado de éstos parámetros puede realizarse a nivel microcosmos, en donde se pueden obtener resultados en lapsos cortos de tiempo y modificando varios parámetros con diferentes tipos de consorcios.

Por otro lado, a pesar de que se estudió la degradación de vapores de gasolina generados en el evaporador (el cual permitió un mayor control en cuanto a la concentración del contaminante); es necesario obtener información sobre las emisiones reales producidas en las líneas de desfogue de los tanques subterráneos de almacenamiento de gasolina. Para ello, la implementación de técnicas sencillas que permitan mostrar las variaciones que existen en las concentraciones es un punto crítico para el tratamiento de los vapores de gasolina por medio del sistema de biofiltración propuesto. En México, a pesar de que se comienzan a monitorear las estaciones de servicio, aún existen limitados reportes sobre los compuestos y concentraciones reales presentes.

Una vez obtenido el perfil de concentraciones, si éste es muy variable, la implementación de métodos o técnicas para controlar las emisiones producidas abre un campo de estudio de interés; ya que los resultados que se obtengan podrían tomarse como modelo para otro tipo de compuestos orgánicos volátiles de diferentes industrias y que debido a las concentraciones no es posible tratar por medio de biofiltración hasta el momento.

Otro de los estudios interesantes y que podrían ayudar a optimizar el sistema, es la búsqueda de materiales filtrantes con el fin de ocupar aquellos materiales que hoy en día son considerados como residuos pero que por algunas de sus características físicas podrían ser utilizadas en sistemas de biofiltración. A este respecto, y con relación a la composta específicamente, existe una gran variedad de formulaciones así como de poblaciones microbianas que podrían ayudar a mejorar la biodegradación de los vapores de gasolina. El uso de microcosmos podría permitir estudiar diferentes tipos de materiales filtrantes.

El estudio de vapores de gasolina es complejo debido a la presencia y concentración de los diferentes hidrocarburos que la conforman. Por esta razón, es necesario optimizar los métodos analíticos en cromatografía (búsqueda de columnas capilares) que permitan obtener los resultados en tiempos de corrida cortos así como de identificación de compuestos de interés. Esto con el fin de realizar un seguimiento de los mencionados compuestos durante experimentos de adsorción-desorción del sistema de biofiltración.

Finalmente, sería interesante comenzar con el estudio de la degradación de nuevas formulaciones de vapores de gasolina; específicamente con la presencia de etanol en lugar de MTBE. Esto debido a estudios realizados en países como Estados Unidos y Brasil, en donde el cambio del oxigenado así como sus repercusiones está siendo investigado.

Apéndice 1

Memorias de cálculo

A.1.1 Cálculo de los términos que se utilizaron para caracterizar el biofiltro

A.1.1.1 Cálculo de concentración a partir del analizador de hidrocarburos totales.

La concentración de vapores de gasolina se determinó a la entrada y a la salida.

El analizador de hidrocarburos totales muestra los resultados expresados como metano (2000 ppm = 2000 mL/m³aire)

Con la ecuación de gases ideales se tiene que:

$$PV = nRT \quad \text{Ec. A.1}$$

donde:

P es la presión atmosférica de la ZMVM (0.76 atm)

R es la constante para los gases ideales (0.082 L atm/mol K)

T es la temperatura (30°C = 303.15 K)

V es el volumen (L)

n es el número de moles de CH₄ (mol CH₄)

Tomando como referencia la entrada de contaminante medida en el analizador de hidrocarburos totales se tiene que:

$$V = \left(\frac{mL}{m^3 \text{ aire}} \right) \left(\frac{1L}{1000mL} \right) = \frac{L}{m^3 \text{ aire}}$$

Despejando n de la Ec. A.1

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Sustituyendo datos se tiene que:

$$n = \frac{(0.76atm) \left(\frac{L}{m^3} \right)}{\left(0.082 \frac{Latm}{molK} \right) (303.15K)} = \frac{molCH_4}{m^3 \text{ aire}}$$

El peso molecular (PM) del CH₄ es 16 g/mol

Para convertir a gramos (g) de CH₄:

$$\frac{molCH_4}{m^3 \text{ aire}} \left(\frac{16gCH_4}{molCH_4} \right) = \frac{gCH_4}{m^3 \text{ aire}}$$

A.1.1.2 Carga

Carga (C) en g CH₄/m³*h

Flujo de aire en m³aire/h

Volumen de material filtrante empacado en m³

$$C = \frac{\left(\frac{gCH_4}{m^3 \text{ aire}} \right) \left(\frac{m^3 \text{ aire}}{h} \right)}{m^3} = \frac{gCH_4}{m^3 * h} \left(\frac{12gC}{16gCH_4} \right) = \frac{gC}{m^3 * h}$$

A.1.1.3 Capacidad de eliminación

Tomando como referencia la diferencia entre la entrada y salida del contaminante medida en el analizador de hidrocarburos totales se tiene que:

Capacidad de eliminación (CE) en $\text{gCH}_4/\text{m}^3 \cdot \text{h}$

Flujo de aire en $\text{m}^3 \text{aire}/\text{h}$

Volumen de material filtrante empacado en m^3

$$CE = \frac{\left(\frac{\text{gCH}_4}{\text{m}^3 \text{aire}} \right) \left(\frac{\text{m}^3 \text{aire}}{\text{h}} \right)}{\text{m}^3} = \frac{\text{gCH}_4}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \left(\frac{12\text{gC}}{16\text{gCH}_4} \right) = \frac{\text{gC}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

A.1.1.4 Eficiencia de remoción

ER es la eficiencia de remoción (%)

Cs es la concentración de salida ($\text{g C}/\text{m}^3$)

Ce es la concentración de entrada ($\text{g C}/\text{m}^3$)

$$ER = \frac{Ce - Cs}{Ce} \times 100$$

A.1.1.5 Flujo de aire

El rotámetro presenta unidades de SCFM (ft^3/min) a condiciones estándares

Flujo de aire (F) en m^3/h

Corrección del flujo de aire por la presión en la ZMMV es de 0.76 atm

Conversión de ft^3/min a m^3/h ^(73,97)

$$\frac{\text{ft}^3}{\text{min}} \left(\frac{2.832 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{\text{ft}^3} \right) \left(\frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \right) = \frac{1.6992 \text{ m}^3}{\text{h}}$$

Factor de conversión del flujo

$$F = \frac{(\text{SCFM}) \left(\frac{1.6992 \text{ m}^3}{\text{h}} \right) (1 \text{ atm})}{0.76 \text{ atm}} = \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

A.1.1.6 Tiempo de residencia

Tiempo de residencia (t_r) en min

Volumen de material filtrante empacado en m^3

$$t_r = \left(\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \right) = \text{min}$$

A.1.1.7 Producción de CO_2

% CO_2 producido de 2000 ppm = 2000 mL/ m^3

Diferencia de las lecturas de salida y entrada expresadas como %

CO₂ producido (mL/m³)

$$CO_2 prod = \frac{(CO_2 prod\%) \left(\frac{2000 mL}{m^3 aire} \right)}{100\%} = \frac{mL}{m^3 aire}$$

Volumen de CO₂ producido en L

$$CO_2 prod \left(\frac{mL}{m^3 aire} \right) \left(\frac{1L}{1000mL} \right) = CO_2 prod \left(\frac{L}{m^3 aire} \right)$$

g de CO₂ producido/m³aire

$$gCO_2 prod \left[\frac{g}{m^3 aire} \right] = \frac{(0.76 atm) \left(CO_2 prod \left[\frac{L}{m^3 aire} \right] \right)}{\left(0.082 \left[\frac{Latm}{molK} \right] \right) (303.15K)} \left(PMCO_2 \left[\frac{44g}{mol} \right] \right)$$

Producción de CO₂

$$\frac{gCO_2}{m^3 \cdot h} = \frac{\left(Flujo de aire \left[\frac{m^3 aire}{h} \right] \right) \left(gCO_2 prod \left[\frac{g}{m^3 aire} \right] \right)}{Volumen material filtrante [m^3]}$$

A.1.2 Cálculos realizados para caracterizar el material filtrante.

A.1.2.1 Determinación del porcentaje de humedad, porcentaje de sólidos totales, porcentaje de sólidos volátiles y porcentaje de sólidos fijos

El porcentaje de humedad y el porcentaje de sólidos totales fueron calculados utilizando las siguientes fórmulas:

$$\%H = \frac{(Ph - (Psc - Pc))}{Ph} \times 100$$

%H: Porcentaje de humedad (%)
%ST: Porcentaje de sólidos totales (%)
Ph: Peso muestra húmeda (g)
Psc: Peso del residuo seco + crisol (g)
Pc: Peso del crisol (g)

$$\%ST = \frac{(Psc - Pc)}{Ph} \times 100$$

El porcentaje de sólidos volátiles y el porcentaje de sólidos fijos fueron calculados utilizando las siguientes fórmulas:

$$\%SV = \frac{(Psc - Pi)}{(Psc - Pc)} \times 100$$

%SV: Porcentaje de sólidos volátiles (%)
%ST: Porcentaje de sólidos fijos (%)
Pi: Peso después de la ignición (g)
Psc: Peso del residuo seco + crisol (g)
Pc: Peso del crisol (g)

$$\%SF = \frac{(Pi - Pc)}{(Psc - Pc)} \times 100$$

A.1.2.2 Tasa máxima de consumo de oxígeno

$$\left(\frac{\text{mg O}_2}{\text{Kg muestra húmeda} \cdot h} \right) \left(\frac{1 \text{Kg muestra húmeda}}{\text{Kg muestra seca (ST)}} \right) = \frac{\text{mg O}_2}{\text{KgST} \cdot h}$$

A.1.2.3 Conteo microbiano

Para el sembrado en las cajas petri con los respectivos tipos de agar, se utilizaron 100 μ L de la dilución. Una vez transcurrido el tiempo de incubación y realizado el conteo, se utilizó la siguiente ecuación para expresar los resultados obtenidos.

$$\left(\frac{UFC}{caja}\right)\left(\frac{caja}{100\mu L_{sol(n)}}\right)\left(\frac{1000\mu L}{1mL}\right)\left(\frac{90mL_{sol(n)}}{10mL_{sol(n-1)}}\right)\dots\left(\frac{90mL_{sol2}}{10mL_{sol1}}\right)\left(\frac{90mL_{sol1}}{10gmuestra}\right)\left(\frac{10gmuestra}{gST}\right)$$

$$= \frac{UFC}{gST}$$

A.1.2.4 Nitrógeno total por Kjeldahl

De la titulación automática se anotó la cantidad de ácido clorhídrico 0.1 N gastado y se sustituyó en la siguiente fórmula, donde N es la normalidad del ácido titulante.

$$\%N = \frac{1.4007 \times [N] \times (mL_{gastadosmuestra} - mL_{gastadosblanco})}{Peso_{inicialmuestra}(g)}$$

$$NT, \left[\frac{mg}{L}\right] = \frac{(mL_{gastadosmuestra} - mL_{gastadosblanco}) \times [N] \times 14 \times 1000}{Peso_{inicialmuestra}(g)}$$

Para determinar el porcentaje de recuperación de nitrógeno, se introdujeron 0.1g de NH_4Cl (26.17% nitrógeno) como estándar y una vez obtenido el porcentaje de nitrógeno experimental, se sustituyó en la siguiente ecuación:

$$\%recuperación = \frac{\%experimental}{\%teórico} \times 100$$

A.1.2.5 Nitrógeno amoniacal

Sustitución de la lectura en mV en la siguiente ecuación:

$$\text{ppm NH}_4 = \frac{\text{lectura mV} + 16.394}{-0.0516}$$

A.1.2.6 Sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos y carbonatos

La determinación de las concentraciones de cada uno de los iones se determinó por medio de sus respectivas curvas estándar, las cuales fueron realizadas por dilución de cada ión a partir de 4000 ppm hasta 5 ppm. La tabla resume las ecuaciones derivadas del ajuste de regresión lineal de las concentraciones probadas.

Tabla A. 1 Cálculo de las concentraciones de sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos y carbonatos.

Ion	Sustitución del área obtenida de la muestra problema en la ecuación:
Sulfato (SO ₄)	$\text{ppm SO}_4 = \frac{\text{ABC} * -882.88}{66.139}$
Nitrato (NO ₂)	$\text{ppm NO}_2 = \frac{\text{ABC} * +158.23}{48.019}$
Nitrito (NO ₃)	$\text{ppm NO}_3 = \frac{\text{ABC} * -293.69}{62.268}$
Fosfato(HPO ₄)	$\text{ppm HPO}_4 = \frac{\text{ABC} * +481.36}{51.907}$
Carbonato (HCO ₃)	$\text{ppm HCO}_3 = \frac{\text{ABC} * -174.91}{51.82}$

ABC*: Área bajo la curva

Posteriormente, se hizo la conversión a mg del ión/Kg material filtrante seco

A.1.3 Formulación del medio mineral

En la tabla A.2 se observa la composición de la biomasa. ^(7,80)

Tabla A. 2 Composición de la biomasa

Elementos principales	% peso seco de biomasa	Elemento traza	100 g de biomasa seca	Elemento traza	100 g de biomasa seca
Carbono	50	Ca	0.1	Co	0.001
Nitrógeno	14	Fe	0.015	Mo	0.001
Fósforo	5	Mn	0.005	Mg	0.1-0.3
Oxígeno	20	Zn	0.005	S	0.3
Hidrógeno	8	Cu	0.001	K	1.7
				P	1.5

De la literatura, se obtuvo la siguiente tabla, en donde se observa los compuestos que han sido utilizados para la formulación de medio mineral que se adiciona a los biofiltros.

Tabla A. 3 Revisión bibliográfica de medios minerales utilizados en biofiltración

Compuesto utilizado	Concentraciones utilizadas (g/L)				
	Ottengraf y col ⁽⁹¹⁾	Gribbins y col ⁽⁴⁶⁾	Ramírez y col ⁽⁵²⁾	Morales y col ⁽⁵³⁾	Magaña y col ⁽⁵⁹⁾
NH ₄ Cl	NA	NA	NA	NA	NA
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.000	NA	NA	3.000	3.000
(NH ₄) ₂ HPO ₄	NA	NA	5.280	NA	NA
(NH ₄) ₂ NO ₃	NA	25.00	NA	NA	NA
KH ₂ PO ₄	0.042	NA	2.720	0.600	0.600
K ₂ HPO ₄	0.084	NA	NA	2.400	2.400
Na ₂ HPO ₄	NA	NA	1.420	NA	NA
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.042	NA	0.050	1.500	1.500
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.042	NA	0.015	NA	NA
CaSO ₄ ·2H ₂ O	NA	NA	NA	0.150	0.150

NA: No aplica

NP: No proporcionado

Tabla A. 3 Revisión bibliográfica de medios minerales utilizados en biofiltración (continuación)

Compuesto utilizado	Concentraciones utilizadas (g/L)				
	Ottengraf y col ⁽⁹¹⁾	Gribbins y col ⁽⁴⁶⁾	Ramírez y col ⁽⁵²⁾	Morales y col ⁽⁸³⁾	Magaña y col ⁽⁶⁹⁾
Elementos traza					
FeSO ₄ ·7H ₂ O	NA	NA	0.00250	0.0300	NA
FeCl ₃ ·6 H ₂ O	0.0008	NA	NA	NA	0.0010
MnSO ₄ ·4H ₂ O	NA	NA	0.00154	NA	0.0042
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	NA	NA	0.00004	NA	0.0072
CuSO ₄ ·5H ₂ O	NA	NA	NA	NA	NA
CuCl ₂ ·2H ₂ O	NA	NA	0.00003	NA	NA
CoCl ₂ ·6H ₂ O	NA	NA	0.00004	NA	0.0013
H ₃ BO ₃	NA	NA	0.00286	NA	0.0003
NiCl ₂ ·6 H ₂ O	NA	NA	0.00002	NA	0.0005
NaMoO ₄	NA	NA	0.00003	NA	0.0025
pH	NP	NP	NP	NP	6.8-7

NA: No aplica

NP: No proporcionado

Como se observa de la tabla A.4; el compuesto que se ha utilizado para las formulaciones de medios minerales en biofiltración es el sulfato de amonio. Tomando este compuesto como fuente principalmente de nitrógeno y relacionando a la cantidad de biomasa que en teoría debería producirse por la concentración en que se han agregado así como la composición de la biomasa seca, se plantearon las siguientes relaciones:

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{14 \text{ g N}_2}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{132 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4}{28 \text{ g N}_2} \right) = \frac{9.9 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4}{\text{Kg sólidos totales}}$$

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{3 \text{ g P}}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{136 \text{ g KH}_2\text{PO}_4}{31 \text{ g P}} \right) = \frac{1.97 \text{ g KH}_2\text{PO}_4}{\text{Kg sólidos totales}}$$

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{1.66 \text{ g K}}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{136 \text{ g K}_2\text{HPO}_4}{39 \text{ g K}} \right) = \frac{0.87 \text{ g K}_2\text{HPO}_4}{\text{Kg sólidos totales}}$$

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{1 \text{ g S}}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{246 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{32 \text{ g S}} \right) = \frac{1.15 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Kg sólidos totales}}$$

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{0.11 \text{ g Mg}}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{246 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{32 \text{ g S}} \right) = \frac{0.16 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Kg sólidos totales}}$$

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{0.1 \text{ g Ca}}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{147 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{40 \text{ g Ca}} \right) = \frac{0.055 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{Kg sólidos totales}}$$

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{0.015 \text{ g Fe}}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{278 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{56 \text{ g Fe}} \right) = \frac{0.011 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Kg sólidos totales}}$$

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{0.005 \text{ g Mn}}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{169 \text{ g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{55 \text{ g Mn}} \right) = \frac{0.0023 \text{ g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{Kg sólidos totales}}$$

$$\frac{15 \text{ g biomasa seca}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{0.1 \text{ g Ca}}{100 \text{ g biomasa}} \right) \left(\frac{172 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{40 \text{ g Ca}} \right) = \frac{0.0645 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{Kg sólidos totales}}$$

Tomando los valores anteriores, y expresándolo en g/L de solución, se obtiene la tabla A.4.

Tabla A. 4 Composición del medio mineral

Elementos principales

Compuesto	g/kg composta seca	g/g composta seca	Concentración (g compuesto)	g/g agua	g/L + 1 mL elementos traza
(NH ₄) ₂ SO ₄	9.90E+00	9.90E-03	3.37E-02	1.07E-02	10.68
KH ₂ PO ₄	1.97E+00	1.97E-03	6.71E-03	2.13E-03	2.13
K ₂ HPO ₄	2.53E+00	2.53E-03	8.59E-03	2.73E-03	2.73
MgSO ₄ 7H ₂ O	1.27E-01	1.27E-04	4.31E-04	1.37E-04	0.14
CaCl ₂ 2H ₂ O	5.51E-02	5.51E-05	1.87E-04	5.95E-05	0.06

Elementos traza

Compuesto	g/kg composta seca	g/g composta seca	Concentración (g compuesto)	g/g agua	g/L solución original	g/L solución concentrada
FeSO ₄ 7H ₂ O	1.12E-02	1.12E-05	3.80E-05	1.21E-05	1.21E-02	12.05
MnSO ₄ H ₂ O	2.30E-03	2.30E-06	7.84E-06	2.49E-06	2.49E-03	2.49
ZnSO ₄ 7H ₂ O	3.31E-03	3.31E-06	1.13E-05	3.57E-06	3.57E-03	3.57
CuSO ₄ 5H ₂ O	5.89E-04	5.89E-07	2.00E-06	6.36E-07	6.36E-04	0.64
CoCl ₂ 6H ₂ O	6.05E-04	6.05E-07	2.06E-06	6.53E-07	6.53E-04	0.65
NaMoO ₄ 2H ₂ O	3.42E-04	3.42E-07	1.16E-06	3.69E-07	3.69E-04	0.37

A.1.3.1 Cálculo de la cantidad de nitrógeno adicionada al biofiltro

Resultado de la determinación de humedad del biofiltro: 54 %

Material filtrante empacado: 0.0490 m³

Cálculo de los Kg en el biofiltro considerando el volumen empacado de material filtrante

$$0.0490m^3 \left(\frac{1000Kg}{1m^3} \right) = 49Kg$$

Cálculo de los Kg de sólidos totales en el biofiltro utilizando el % de humedad

$$49 \text{ Kg} \left(\frac{100 - 54}{100} \right) = 22.54 \text{ Kg sólidos totales}$$

Cálculo de la cantidad de agua que se tiene en el biofiltro

$$0.54 = \frac{X \text{ agua}}{X \text{ agua} + X \text{ seco}}$$

Donde X representa la cantidad en Kg

Despejando la cantidad de agua (Xagua) se tiene que:

$$X \text{ agua} = \frac{(0.54)(22.54 \text{ Kg sólidos totales})}{1 - 0.54} = 26.46 \text{ Kg}$$

Cálculo de la cantidad de agua a adicionar para obtener 60% de humedad

$$0.6 = \frac{X \text{ agua} + X \text{ adicionar}}{X \text{ agua} + X \text{ adicionar} + X \text{ seco}}$$

$$0.6 (26.46 + X \text{ adicionar} + 22.54) = X \text{ adicionar} + 26.46$$

$$X \text{ adicionar}(1 - 0.6) = 0.6(26.46 + 22.54) - 26.46$$

$$X \text{ adicionar} = \left(\frac{1}{0.6} \right) (0.6)(49) - 26.46$$

$$X \text{ adicionar} = 4.9 \text{ Kg agua para tener 60\% de humedad}$$

Cantidad de nitrógeno en el medio mineral

$$\frac{10.68 \text{ g NH}_4}{\text{L medio mineral}} \left| \frac{28 \text{ g N}}{132 \text{ g NH}_4} \right| = \frac{2.26 \text{ g N}}{\text{L medio mineral}}$$

Considerando que se tienen 22.54 Kg de sólidos totales y que se adicionaron 5 L de medio mineral

$$\frac{5 \text{ L medio mineral adicionados}}{22.54 \text{ Kg sólidos totales}} \left(\frac{2.26 \text{ g N}}{\text{L medio mineral}} \right) = \frac{0.5 \text{ g N}}{\text{Kg sólidos totales}} \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right)$$

$$= \frac{501.3 \text{ mg N}}{\text{Kg sólidos totales}}$$

A.1.3.2 Conversión de g de compuesto a g de carbono

MTBE

$$\frac{\text{g MTBE}}{\text{Kg ST} \cdot \text{h}} \left(\frac{60 \text{ g carbono}}{88 \text{ g MTBE}} \right) = \frac{\text{g carbono}}{\text{Kg ST} \cdot \text{h}}$$

Hexano

$$\frac{\text{g hexano}}{\text{Kg ST} \cdot \text{h}} \left(\frac{72 \text{ g carbono}}{86 \text{ g MTBE}} \right) = \frac{\text{g carbono}}{\text{Kg ST} \cdot \text{h}}$$

Isooctano

$$\frac{\text{g isooctano}}{\text{Kg ST} \cdot \text{h}} \left(\frac{96 \text{ g carbono}}{114 \text{ g MTBE}} \right) = \frac{\text{g carbono}}{\text{Kg ST} \cdot \text{h}}$$

Tolueno

$$\frac{\text{g MTBE}}{\text{Kg ST} \cdot \text{h}} \left(\frac{84 \text{ g carbono}}{92 \text{ g MTBE}} \right) = \frac{\text{g carbono}}{\text{Kg ST} \cdot \text{h}}$$

Apéndice 2

Protocolo para Mantenimiento del sistema de biofiltración

A.2.1 Verificación general del reactor

Todos los días se verifican los siguientes parámetros:

(Tiempo aproximado: 1 hora)

1. Ponerse la bata
2. La bomba de recirculación de agua y de adición de gasolina estén encendidas.
3. Se verifica que la manguera de gasolina se encuentre en buen estado y que exista el goteo de gasolina (se observa en el evaporador). El tiempo en el cual se debe cambiar esta manguera es de aproximadamente 2 meses.
4. El volumen de gasolina que alimente al reactor esté por encima de 250 mL como mínimo (consumo del reactor 288 mL gasolina/día)
5. Verificar flujo de aire en el rotámetro con unidades de SCFM (para tiempos de retención de 1 min en promedio con el volumen actual del reactor: 0.0569 m^3 : Rango 1.25 SCFM ($2.73 \text{ m}^3/\text{h}$) a 1.5 SCFM ($3.35 \text{ m}^3/\text{h}$))
6. Verificar flujo de gasolina evaporada en el rotámetro que está conectado al evaporador. Rango de 90 a 100 (equivalente a 43 - 48 mL/min)
7. Verificar la cantidad de agua en el humidificador (por medio de la marca superior en la manguera); si esta es menor a 15.8 L, se conecta la manguera a la llave del agua, se apaga la bomba, se pone en modo manual y se enciende la bomba para que comience a llenarse. Una vez que ha llegado a la marca, se pone en modo automático. **IMPORTANTE:** Desconectar la manguera de la llave del agua. (La cantidad de agua que se pierde en el reactor es de 5 L/día)

8. En caso de que exista agua condensada en la manguera de salida del reactor, ésta se recolecta en un recipiente para después medirla en una probeta.
9. En caso de que exista agua en el tubo de entrada de alimentación del reactor, ésta se recupera abriendo la válvula correspondiente y se recolecta en un recipiente para después medirla en la probeta.
10. En caso de que se obtengan lixiviados por la parte inferior del reactor, éstos se recolectan en un recipiente para después medirlos con una probeta y posteriormente se mide el pH.

A.2.2 Fugas

La verificación de fugas se realiza colocando espuma de jabón en todos los puntos de conexión, como son mangueras en el evaporador, puertos de muestreo en el biofiltro y las conexiones entre la entrada y salida de la bomba para los aparatos de análisis. (puertos de muestreo -Figura 6.5-, tablero de control -Apéndice A.4.1-, conexiones en la bomba de inyección y cromatógrafo -Figura 6.5-). Es indispensable utilizar una llave de tuercas para ajustar las conexiones a la bomba. Para confirmar que no existan fugas en este punto de conexión, se realiza un monitoreo de prueba con el analizador de hidrocarburos totales (Apéndice A.4.2), el cual da una lectura inmediata y por tanto, es uno de los instrumentos de análisis que muestra con mayor rapidez si existen fugas o no. Si la lectura obtenida con el analizador de hidrocarburos totales muestra valores extraños (concentración de entrada menor que la concentración de salida) se verifica que no existan fugas en las conexiones del tablero de control o en la bomba que extrae la muestra desde el biofiltro.

Uno de los primeros puntos que se revisa cuando se hace la lectura en el analizador de hidrocarburos, es la presión de la bomba de inyección, que debe

ser de 3 psi y se regula con la perilla que se encuentra en el propio analizador. En caso contrario, se comienzan con la detección de fugas:

1. Se verifica que en las conexiones en la bomba de inyección no haya fugas por medio de espuma de jabón. Si no existen fugas en este lugar, lo siguiente a revisar es el tablero de control utilizando espuma de jabón.
2. Si no existen fugas en este lugar, lo siguiente a revisar es el flujo de aire y flujo de gasolina, ya que en algunas ocasiones hay problemas con el compresor en turno. Si no hay aire, hay que activar la línea de alimentación que proviene del compresor de respaldo (Apéndice A.2.5). Una vez que se ha cambiado al compresor de respaldo es importante verificar la trampa de aire para eliminar la posible agua recolectada, utilizando un pedazo de papel y oprimiendo el botón que se encuentra debajo del colector de la trampa. Este punto es muy importante para evitar el paso de agua a los rotámetros. La mecánica para la limpieza de los rotámetros se muestra en el Apéndice A.2.3.
3. Si hay aire y continua el problema del monitoreo, lo siguiente a revisar es que no existan fugas en ninguno de los puntos de conexión de los tubos que suministran el aire al humidificador y al evaporador, para esto se puede utilizar espuma de jabón.

Si continua el problema, lo siguiente a revisar es que la válvula de paso que se encuentra en la intersección donde se juntan las corrientes de aire y alimentación de gasolina esté cerrada. Para ello se necesitará la escalera y un recipiente con 50 mL de agua. Lo que se hace es verter un poco del agua sobre el cierre de la válvula, si el agua se infiltra, hay que mover éste cierre hasta que ya no pase agua. Después se limpia el exceso de agua con una franela y se recupera el agua que haya quedado a la entrada (punto 9 de la sección A.2.1).

4. Si todavía persiste el problema, entonces se revisa la manguera que alimenta la gasolina en la intersección antes mencionada, se verifica que haya flujo de

gasolina con ayuda de una probeta invertida llena de agua dentro de un recipiente que también contenga agua.

5. Si el problema continua, lo siguiente a revisar son las líneas de obtención de muestras de gas (tubos de cobre conectados a los puertos de muestreo del reactor). Se desconectan y se hace pasar una corriente de aire con el fin de destaparlas.
6. Si continua con el problema, se verifica que no existan fugas en la tapa del biofiltro y en la tapa del evaporador. Para esto se puede utilizar espuma de jabón.

A.2.3. Limpieza de rotámetros

Se sugiere la limpieza de rotámetros una vez cada dos meses a menos que haya problemas con la corriente de aire. Un parámetro importante para evitar problemas con esta parte del equipo es el purgado oportuno del compresor y la purga de la trampa de aire que está conectada directamente a los rotámetros. La falta de purgado del compresor puede propiciar agua en los rotámetros, que afectan la obtención de datos en los instrumentos de análisis. Para limpiarlos, se necesita:

Para el rotámetro que controla el flujo de aire: llave Allen #4

Para el rotámetro que controla el flujo de gasolina: desarmador de cruz y llave Allen #6

Se cierra la válvula que alimenta de aire al sistema y se procede a limpiar ambos rotámetros.

1. Se desmontan ambos rotámetros. Por comodidad, se sugiere comenzar con el rotámetro que controla el flujo de aire, para esto, se libera el codo de 90° de la parte inferior del mismo y se quita (el codo tiene cuerda). Después se da

vuelta al rotámetro para liberarlo de la cuerda de codo de 90° que lo sostiene por la parte superior. Una vez libre, se lleva sobre una mesa y con ayuda de la llave Allen, se quita el tapón de la parte superior, lo que dará por resultado el acceso al tubo interior del rotámetro y el indicador de metal. Con un papel suave y absorbente se limpian tanto el interior del rotámetro como el indicador de metal. Después se vuelve a armar y se vuelve a colocar el tapón superior, cuidando de que el empaque quede adentro. Opcionalmente se puede utilizar acetona o etanol para eliminar posibles restos de agua además de que son de rápida evaporación.

2. Después se continúa con el rotámetro para controlar el flujo de alimentación de gasolina. Para ello se corta la cintilla que sostiene el tubo que está por encima de este rotámetro. Después con ayuda del desarmador de cruz, se quitan los tornillos de la tapa lateral para continuar con los tornillos de la tapa transparente de enfrente. Con ayuda de la llave Allen, se gira el tapón de metal que se encuentra en la parte superior del rotámetro para liberar el tubo de vidrio. Una vez libre, se lleva a una mesa de trabajo y con mucho cuidado y con ayuda de un alambre fino, se sacan las gomitas blancas que sirven para evitar que se salga el balón. Con mucho cuidado se saca el balón y se deja en un lugar seguro para evitar que se caiga y se pierda. Con ayuda de papel suave y absorbente, y con ayuda de un alambre de metal, se limpia el interior del tubo. También se limpian las gomitas blancas y el balón. Ya limpio, se vuelve a armar el rotámetro, colocando el balón y las gomitas blancas en su lugar. Después se lleva nuevamente a su caja y se coloca con los números hacia el frente y teniendo cuidado de ponerlo sobre la apertura que se observa en la base del rotámetro. Con ayuda de la llave Allen, se cierra el tapón de metal y se coloca la tapa lateral y la tapa transparente, teniendo cuidado de no apretar demasiado los tornillos, ya que pueden romperse.

Se coloca una cintilla nueva para sujetar el tubo que alimenta el flujo de aire para finalmente volver a colocar el rotámetro que controla el flujo de aire, enroscándolo al codo de 90° superior y luego enroscando el codo de 90° inferior y conectando en el tubo correspondiente.

Después se ajusta nuevamente el aire con ayuda de la trampa de aire. Lo primero que se hace es cerrar la trampa, abrir toda la válvula de paso y con ayuda de la trampa de aire se va abriendo hasta obtener una presión de 3 psi para mantener los rangos establecidos tanto en el rotámetro que controla el flujo de aire al humidificador como al que controla el flujo de aire en el evaporador. Finalmente se confirma que no existen fugas en ninguna de las conexiones con espuma de jabón.

Cuando ya esté solucionado el problema se realiza el monitoreo. En el caso de que se hayan limpiado los rotámetros o cualquier otro problema después de este, se deja estabilizar el reactor 4 horas.

A.2.4 Adición de gasolina nueva al reactor.

La gasolina nueva se compra cada mes (10 L) y se guarda en un recipiente especial de donde se toman 1500 mL cada cuatro días para vaciar el envase que está conectado a la entrada del evaporador (Figura 6.5). No se puede adicionar mayor cantidad debido al riesgo que representa tener mayores volúmenes de gasolina dentro del cuarto y que pueda propiciar un accidente. La gasolina que se recolecta (gasolina agotada) se guarda en un envase destinado para ello. La adición y el manejo de gasolina se hace de acuerdo al siguiente protocolo.

A.2.4.1 Protocolo para adicionar y retirar la gasolina

(Tiempo aproximado: 30 min)

1. Ponerse la bata y guantes.
2. Prender la campana de extracción
3. Ponerse la máscara de protección que está indicada para el uso de solventes.
El filtro se debe cambiar cada 6 meses.
4. Revisar que el embudo esté limpio y seco
5. Apagar la bomba de suministro de gasolina nueva del reactor (botón al centro).
6. Retirar el bote, llevarlo a la campana de extracción, abrirlo y en él vaciar la gasolina nueva con ayuda del embudo hasta la marca de 1500 mL.
7. Cerrar el bote y se lleva nuevamente a su posición original.
8. Retirar el bote donde se colecta la gasolina agotada, se lleva a la campana de extracción y con ayuda del embudo, se vacía en el recipiente destinado para almacenar esta gasolina (gastada).
9. Se lleva el bote y se vuelve a conectar en su posición original.
10. Verificar la manguera de la bomba que esté libre de rupturas y/o fracturas (se cambia cada 8 semanas, utilizando 20 cm de manguera nueva)
11. Se vuelve a encender la bomba de alimentación de gasolina (botón a la izquierda)
12. Retirar la máscara de protección y dejar encendida la campana 5 min, después se apaga.

A.2.5 Revisión del compresor

(Tiempo aproximado: 10 minutos)

Compresor

1. Se purga dos veces a la semana. Para ello se utilizan protectores para los oídos.

2. Se toman las llaves del compresor que se encuentran ubicadas en la puerta del botiquín. El compresor se encuentra localizado a espaldas de la planta piloto de carnes y en frente de la planta piloto de fermentación sólida.
3. Para purgar el compresor, se abre la válvula amarilla que se encuentra en la parte inferior del compresor (entrando a mano izquierda). Se deja salir toda el agua hasta que comience a salir aire. Después se cierra.
4. Finalmente se cierra el candado y se colocan las llaves en su lugar.

A.2.6 Recomendación general del mantenimiento del reactor

Se sugiere realizar una limpieza completa del equipo cada ocho semanas (Tiempo aproximado de 6 horas). Esta limpieza se compone de:

1. Limpieza de rotámetros
2. Verificar que los botes de gasolina estén en buenas condiciones (sin fracturas)
3. Soplado de las líneas de muestreo (hacer pasar aire con la ayuda de una manguera por cada una de las líneas)
4. Limpieza de mangueras, tubos y espreas del humidificador (la limpieza se realiza con agua y un escobillón. En caso de que los tubos y espreas tengan un exceso de sales se puede utilizar una solución al 2% de ácido clorhídrico).
5. Verificación de que al conectar todo el equipo no existan fugas.
6. Cambio del filtro del agua (que abastece el humidificador) cuando esté sucio.

Apéndice 3

Mantenimiento de los instrumentos de análisis

A.3.1 Presión de gases de muestreo en cada una de las válvulas

Válvulas para cada uno de los instrumentos: Cromatógrafo de gases (CG), Analizador de hidrocarburos totales (AHT) y Analizador de CO₂ (ACO₂).

1. Verificar la presión de cada uno de los tanques que utilizan los instrumentos. En caso de que algún tanque se encuentre vacío, se cambia el tanque correspondiente por el de respaldo y se hace el pedido a Praxair para reponer el mismo. Las especificaciones de cada uno de los gases se muestra en la tabla A.5.

Tabla A. 5 Especificaciones de los gases para monitoreo

Gas de monitoreo	Especificación
Hidrógeno	Hidrógeno comprimido Grado 4.2 (ONU 1223)
Helio	Helio comprimido Grado 4.6 cero (ONU 1046)
Aire	Aire comprimido Grado Extraseco (ONU 1002)
Nitrógeno	Nitrógeno comprimido Grado 4.8 (ONU 1066)
Dióxido de carbono	Mezcla de monitoreo ambiental, Grado Gas Master (ONU 1956)

2. Verificar que haya presión en cada una de las válvulas (la presión se muestra en la tabla A.6) para el CG y el AHT y que todas estén cerradas.

Tabla A. 6 Presión en cada una de las válvulas

Cromatógrafo de gases		Analizador de Hidrocarburos Totales	
Gas de monitoreo	Presión (psi)	Gas de monitoreo	Presión (psi)
Hidrógeno	5	Aire	2
Helio	2	Hidrógeno	5
Aire	2	Nitrógeno	3
		Dióxido de carbono	40

A.3.2 Cromatógrafo de gases

A.3.2.1 Verificación de flujos de gases

Es conveniente verificar los flujos de aire, hidrógeno y helio una vez al mes o bien cuando se termina uno de los tanques.

1. Con el equipo apagado y con ayuda de un flujómetro, se abre la válvula del aire mientras que el aditamento de goma en el extremo de la manguera del flujómetro se coloca a la salida del detector (DIF), se prende el flujómetro y se calibra a 300 mL/min (35 psi) con la perilla para calibrar el aire que se encuentran en la parte lateral izquierda del cromatógrafo (identificada). Después se cierra el aire y se abre el hidrógeno y se realiza la misma operación, calibrando a 30 mL/min (18 psi) con la respectiva perilla.
2. En el caso del helio, se realizó la tabla A.7 donde se relacionan la presión con el flujo de helio. Esta tabla fue útil para variar el flujo de helio con el cromatógrafo encendido y experimentar con la separación de la muestra.

Tabla A. 7 Relación de la presión con el flujo de helio

Presión (psi)	Flujo de helio (mL/min)
1	0.20
2	0.40
3	0.60
4	0.80
5	1.10
6	1.30
7	1.60
8	1.90
9	2.20
10	2.50
11	2.88
12	3.25
13	3.65
14	4.00
15	4.38

Apéndice 4

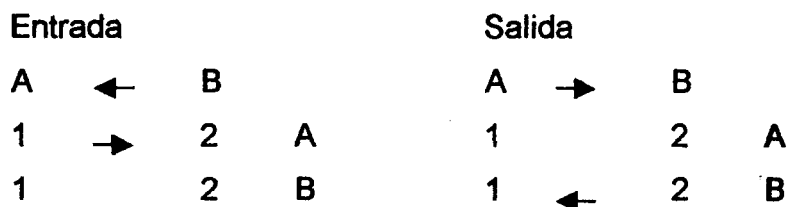
Protocolos para el manejo de los instrumentos de análisis: Analizador de Hidrocarburos Totales (AHT), Analizador de CO₂ y Cromatógrafo de gases

El monitoreo del reactor se cubre en aproximadamente 3 horas (desde que se prende y espera a que se estabilice la señal del cromatógrafo de gases). Los puertos que se monitorean son: A2 y B1, dependiendo de cómo esté operando el reactor, uno puede ser la entrada y el otro la salida o viceversa.

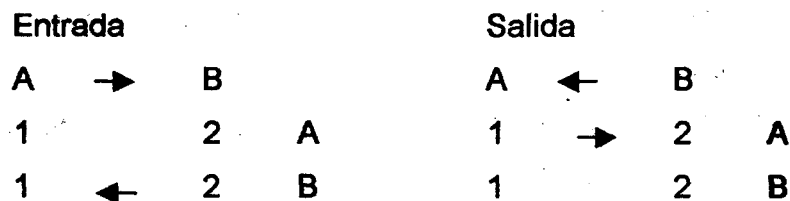
A.4.1 Arreglo de válvulas configuradas en el tablero

El reactor tiene cuatro puertos de muestreo de gases (Figura 6.5), de los cuales solo se utilizaron tres. Estos puertos de muestreo contienen tubos de cobre que transportaban la muestra gaseosa hacia un arreglo de válvulas configurados den un tablero del cual se dio paso a los aparatos de análisis. Dependiendo de cómo esté operando el sistema (flujo de alimentación descendente o ascendente) se cambia el sentido del interruptor. El tablero de control es de la siguiente forma:

Para flujo descendente:



Para flujo ascendente:



A.4.2 Analizador de Hidrocarburos Totales (AHT).

El analizador de gases para hidrocarburos totales GOW MAC está diseñado para medir concentraciones de hidrocarburos continuamente en una corriente gaseosa. Sus aplicaciones incluyen:

1. Monitoreo de un flujo de aire ambiental para bajas concentraciones de hidrocarburos.
2. Medir concentraciones de gases explosivos o tóxicos en áreas donde se manipula combustible.
3. Medir gases de salida de varios procesos químicos y convertidores.
4. Prueba para escapes de refrigerantes
5. Fabricación de gases y verificación de bulbos y gases mezclados

El modelo que se encuentra en la planta piloto es el 23-700-1 que es un analizador de hidrocarburos totales con un convertidor catalítico de metano de 4-20mA.

A.4.2.1 Protocolo de uso del analizador de hidrocarburos totales

Encendido del analizador

1. Presionar el botón "Turn power ON"
2. Abrir las válvulas de aire e hidrógeno
3. Encendido de la flama en modo by-pass
4. Dejar hasta que se ilumine el botón "Flame ON"
5. Presionar el ignitor, si no hay condensación en la parte trasera (oír un "pop"), presionar nuevamente
6. Las condiciones de las válvulas internas del analizador de hidrocarburos totales se muestran en la tabla A.8.

Tabla A. 8 Condiciones de las válvulas internas del AHT

Válvula	Presión (psi)
Aire	15
Hidrógeno	15
Muestra	3

Procedimiento de apagado

1. Reguladores e indicadores del equipo bajen a cero
2. El indicador de la flama encendida (flame on) en apagado (OFF)
3. Interruptor en OFF
4. Cerrar válvulas de aire e hidrógeno para evitar accidentes por explosión de la combinación de estos gases.

A.4.2.2 Calibración del equipo

Se realiza cada lunes y jueves con nitrógeno y dióxido de carbono estándares (especificaciones en Tabla A.5).

1. Revisar la presión de los tanques (contenido)
2. Abrir las llaves de paso del tanque de dióxido de carbono
3. Se abren las válvulas de nitrógeno y dióxido de carbono
4. Se gira la válvula para dar paso a los gases de calibración (a la izquierda y atrás del analizador de hidrocarburos totales)
5. Mover el interruptor a la izquierda para dar paso al nitrógeno
6. Ajustar a cero usando el botón de "zero" y esperar a que se estabilice la lectura en la pantalla
7. Mover el interruptor a la derecha para dar paso al dióxido de carbono
8. Ajustar a 2000 ppm con el botón de "span control" y esperar a que se estabilice la lectura en la pantalla.
9. Se cierran las válvulas de nitrógeno y dióxido de carbono.

10. Cerrar las llaves de paso del tanque de dióxido de carbono.
11. Girar la válvula para dar paso a la muestra
12. Monitorear de acuerdo con la sección A.4.2.3

A.4.2.3 Obtención de datos provenientes del biofiltro

1. Se gira la válvula para dar paso a la muestra.
2. Se conecta el tubo de cobre a la bomba de inyección.
3. En el tablero de control (Apéndice A.4.1) se colocan los interruptores para monitorear la entrada y se enciende la bomba.
4. Se espera a que se estabilice la lectura en la pantalla y se anota en la bitácora.
5. Se colocan los interruptores para monitorear la salida
6. Se espera a que se estabilice la lectura en la pantalla y se anota en la bitácora.
7. Apagar la bomba de inyección.

A.4.3 Analizador de dióxido de carbono (CO₂)

A.4.3.1 Calibración del equipo

Se realiza cada lunes y jueves con nitrógeno y dióxido de carbono (especificaciones en Tabla A.5).

1. Abrir las llaves de paso del tanque de dióxido de carbono
2. Desconectar el tubo de cobre de salida de la válvula de nitrógeno
3. De esta salida se ajusta una manguera que se conecta a la parte de atrás del analizador de dióxido de carbono
4. Abrir la válvula de nitrógeno

5. Ajustar a cero usando el botón de "zero" y esperar a que se estabilice la lectura en la pantalla
6. Cerrar la válvula y desconectar la manguera de la salida de la válvula de nitrógeno
7. Conectar la manguera a la salida de la válvula de dióxido de carbono
8. Abrir la válvula de dióxido de carbono
9. Ajustar a 100% con el botón de "span control" y esperar a que se estabilice la lectura en la pantalla.
10. Cerrar la válvula dióxido de carbono.
11. Conectar el tubo de cobre a la salida de la válvula de nitrógeno y verificar que no existan fugas con espuma de jabón.
12. Cerrar las llaves de paso del tanque de dióxido de carbono.

A.4.3.2 Obtención de datos provenientes del biofiltro

1. En este caso se conecta un tubo de cobre con sus respectivos férules a la bomba de inyección.
2. En el tablero de control (Apéndice A.4.1) se colocan los interruptores para monitorear la entrada y se enciende la bomba.
3. Se espera a que se estabilice la lectura en la pantalla y ésta se anota en la bitácora.
4. Se colocan los interruptores para monitorear la salida
5. Se espera a que se estabilice la lectura en la pantalla y se anota en la bitácora.
6. Apagar la bomba de inyección.

A.4.4 Cromatógrafo de gases para el análisis de MTBE, hexano, isooctano y tolueno).

Modelo de cromatógrafo de gases: HP serie 8600 equipado con un detector de ionización de flama.

Tipo de columna: HP-624 (cianopropilfenil-dimetilpolixiloxano), número de parte: 19091 V.413, de 1.8 μm de diámetro y 30 m de largo.

A.4.4.1 Condiciones de análisis:

Rampa de temperatura de la columna:

35°C por 5 min, se aumenta la temperatura en 1°C hasta 40°C por 1.5 min; se incrementa la temperatura en 20°C hasta 120°C por 5 min. Tiempo total de la corrida es de 20 min.

Temperatura del Inyector es 180°C

Temperatura del detector es 225°C

Flujo de aire es 300 mL/min (35 psi)

Flujo de hidrógeno es 30 mL/min (18 psi)

Flujo de helio es 2.2 mL/min (9 psi)

A.4.4.2 Tiempos de retención

Bajo las condiciones antes mencionadas, los tiempos de retención son:

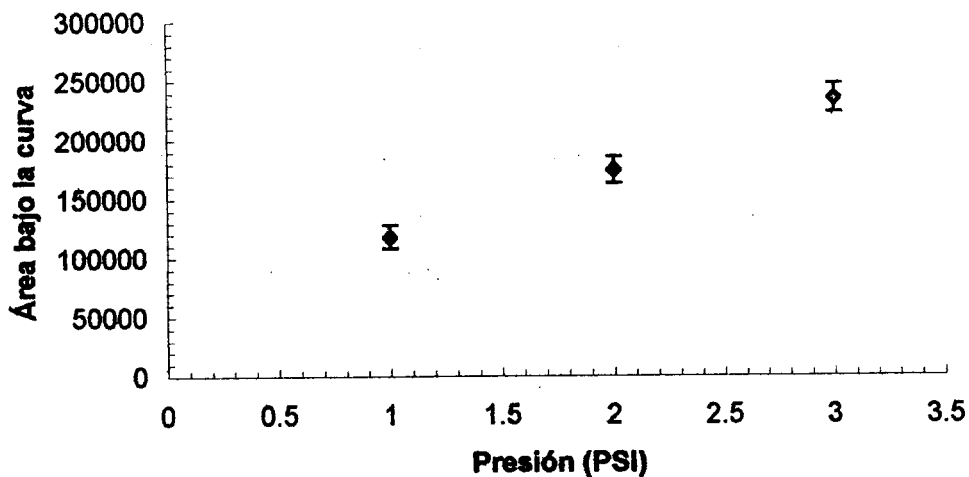
MTBE	6.5 min
Hexano	6.7 min
Isooctano	12.3 min
Tolueno	15.8 min

A.4.4.3 Curvas de calibración

En la gráfica A.4.1 se observa el efecto de la presión de la bomba con respecto al área bajo la curva calculada. En este caso se utilizó una concentración conocida de MTBE igual a 0.25 g/m^3 (Se inyectó $1 \text{ }\mu\text{L}$ de MTBE a una bolsa Tedlar® con un volumen en su interior de 3 L de aire, que se conectó en la entrada de la bomba que se utiliza para hacer los análisis en cada uno de los diferentes aparatos). La inyección de los compuestos se hizo mediante una jeringa Hamilton® (reno, Nevada, EU) de $10 \text{ }\mu\text{L}$ de capacidad.

El llenado de las bolsas Tedlar se hace mediante un rotámetro específico que se encuentra conectado a una de las tomas de aire que cuenta con una trampa de aire y una válvula de aguja. A la salida del rotámetro se encuentra conectado un filtro de $45\mu\text{m}$ para posteriormente conectar la bolsa. El rotámetro fue calibrado con el anemómetro y se determinó que la lectura de 2 SCFH durante 6 minutos, se obtiene el volumen de 3 L. Las curvas de calibración completas se realizan cada tres meses. Debido a que solamente hay un usuario operando el equipo, la verificación de las curvas patrón se realiza cada dos semanas, inyectando dos puntos de la curva patrón. Si al realizar el análisis de la verificación de la curva patrón se encuentra que está fuera de los límites de confianza, se vuelve a realizar la curva patrón completa.

Gráfica A. 1 Efecto de la presión de la bomba sobre el área bajo la curva



Debido a este efecto, se determinó que las curvas de calibración se realizaran a 3 psi, ya que las mediciones del reactor se hacen a esa presión. Así mismo, la metodología para realizar las curvas estándar es el usar las bolsas Tedlar® con diferentes concentraciones de los cuatro compuestos que se siguieron para este proyecto.

A.4.4.4 Identificación de los cuatro compuestos

Para identificar los cuatro compuestos, se recolectó una muestra proveniente del reactor en una bolsa Tedlar® hasta un volumen de 3 L (flujo de salida de la bomba es de 1 L/min), se inyectó al cromatógrafo de gases y se obtuvo el correspondiente cromatograma. Después a la misma muestra se le adiciona un exceso de los cuatro compuestos representativos y se vuelve a inyectar al cromatógrafo de gases. En este momento es como se detectan cuales son los picos que aumentaron su área bajo la curva (por medio del cromatograma) y se anota su tiempo de retención.

Para identificar cual tiempo de retención corresponde a determinado compuesto, se inyectó por separado 1 μL de cada uno de los compuestos: MTBE, hexano, isooctano y tolueno y se observó su tiempo de retención. Después cada tiempo de retención obtenido se asocia a los datos obtenidos de los dos cromatogramas anteriores.

A.4.4.5 Preparación de los estándares:

Una vez identificados los tiempos de retención de los cuatro compuestos, se procedió a inyectar muestras provenientes del reactor y observar sus áreas; las cuales se relacionan con el área obtenida al inyectar 1 μL de cada uno de los compuestos. Después se verificó la concentración así como la proporción de la mezcla de MTBE, hexano, isooctano y tolueno presente en los vapores de gasolina. Sabiendo esto se hizo una gasolina sintética con la siguiente composición, conocida como solución stock:

Tabla A. 9 Composición de la solución Stock

Compuesto	mL en la solución Stock
MTBE	5
hexano	2
isooctano	2
tolueno	1

La solución stock se realizó colocando los mL señalados en un recipiente con capacidad de 10 mL cerrado con un septo y engargolado. Para medir los mL señalados, se utilizaron pipetas volumétricas para la adición de cada compuesto.

Debido a la variabilidad que se tiene en la composición de los vapores de gasolina, se consideró para los cálculos del punto máximo de cada una de las curvas de calibración para los diferentes compuestos, un 20% adicional. Por lo

cual, los g de cada compuesto considerando la composición de la gasolina sintética se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{mL_{compuesto}}{10mL_{soluciónStock}} \right) \left(densidad_{compuesto} \left[\frac{g}{mL} \right] \right) = \frac{g_{compuesto}}{mL_{soluciónStock}}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A.10

Tabla A. 10 g de compuesto por mL de solución Stock

Compuesto	mL	Densidad (g/mL)	g compuesto/mL solución Stock
MTBE	5	0.74	0.37
Hexano	2	0.66	0.13
Isooctano	2	0.69	0.14
tolueno	1	0.87	0.09

Como el volumen de aire que se tiene en las bolsas Tedlar es de 3 L, se calculó la concentración que se tendría si se inyectaba 1 µL de la solución Stock mediante la ecuación A.4.1, obteniendo los resultados de la tabla A.11

Ecuación A.4.1

$$\left(\frac{\mu L_{compuesto}}{3L_{aire}} \right) \left(\frac{1mL_{compuesto}}{1000\mu L_{compuesto}} \right) \left(Densidad_{compuesto} \left[\frac{g}{mL} \right] \right) \left(\frac{1000L_{aire}}{1m^3_{aire}} \right) = \frac{g_{compuesto}}{m^3_{aire}}$$

Tabla A. 11 Concentración de cada compuesto

Compuesto	µL	Concentración (g/m ³)
MTBE	0.5	0.12
Hexano	0.2	0.04
Isooctano	0.2	0.05
tolueno	0.1	0.03

Por lo anterior y para obtener la concentración máxima para cada uno de los compuestos, se adicionaron 4.5 µL de la solución Stock y usando la ecuación

A.4.2 se obtuvieron las concentraciones máximas finales para cada compuesto, las que se presentan en la tabla A.12.

Ecuación A.4.2

$$\left(\frac{4.5 \mu\text{L solución Stock}}{3 \text{L aire}}\right) \left(\frac{\mu\text{L compuesto en solución Stock}}{\mu\text{L solución Stock}}\right) \left(\frac{1 \text{mL compuesto}}{1000 \mu\text{L compuesto}}\right) = \frac{\text{mL compuesto}}{\text{L aire}}$$

$$\left(\frac{\text{mL compuesto}}{\text{L aire}}\right) \left(\text{Densidad compuesto} \left[\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right]\right) \left(\frac{1000 \text{L aire}}{1 \text{m}^3 \text{aire}}\right) = \frac{\text{g compuesto}}{\text{m}^3 \text{aire}}$$

Tabla A. 12 Concentraciones máximas

Compuesto	Concentración máxima del compuesto (g/m ³)
MTBE	0.56
Hexano	0.20
Isooctano	0.21
Tolueno	0.13

A partir de esta bolsa se hicieron diluciones para obtener concentraciones menores utilizando la ecuación:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Donde:

C_1 = Concentración en la bolsa 1 (solución Stock)

C_2 = Concentración objetivo en la bolsa 2 (dilución)

V_1 = Volumen a inyectar en la bolsa 2 (dilución)

V_2 = Volumen de la bolsa 2 donde se realiza la dilución (3 L)

Despejando V_1 se tiene:

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

Haciendo los cálculos, se obtuvieron los resultados de concentraciones que se muestran en la tabla A.13.

Tabla A. 13 Datos para realizar la curva estándar

Compuesto	Concentración del compuesto (g/m ³)				
	Bolsa 5	Bolsa 4	Bolsa 3	Bolsa 2	Bolsa 1
MTBE	0.0028	0.0056	0.12	0.25	0.56
Hexano	0.0010	0.0020	0.04	0.09	0.20
Isooctano	0.0010	0.0021	0.05	0.09	0.21
Tolueno	0.0007	0.0013	0.03	0.06	0.13
Observaciones	15 mL gas de la bolsa 1	30 mL gas de la bolsa 1	1 µL solución Stock	2 µL solución Stock	4.5 µL solución Stock

En el caso de la bolsa 5, la concentración mostrada corresponde al límite de detección de los cuatro compuestos en el cromatógrafo.

A.4.4.6 Manejo del software de integración CHEMSTATION

1. Se prende el cromatógrafo (atrás y a la derecha del equipo)
2. Se abren las válvulas de aire, hidrógeno y helio
3. Se prende la computadora y el monitor
4. Se tecléa WIN
5. Después se selecciona el icono de HP CHEMSTATION
6. En este momento, la computadora manda la señal al cromatógrafo y comienzan a ponerse los parámetros predeterminados para temperatura de columna, inyector y detector.
7. En el tablero del cromatógrafo se presiona la tecla DET seguido por ON. Después se presiona la tecla SIGN dos veces y se enciende la flama del FID con el botón de la parte izquierda superior. Cuando la flama está encendida, se observará en la pantalla de la computadora la aparición de la señal (una línea quebrada color negro).

8. Se deja estabilizar la señal (alrededor de una hora); es decir, cuando la línea negra de la señal esté sobre la línea verde (cero).
9. Se puede inyectar cuando la señal es cero y RUN STATUS está en verde.
10. Para inyectar las muestras se utiliza el LOOP (válvula automática de 250 μ L). Se conecta el tubo de cobre al tubo que se encuentra arriba del cromatógrafo (INJECT), se enciende la bomba y se oprime START en el tablero del cromatógrafo.

A.4.4.6.1 Cambio de las temperaturas

1. Se hace clic en INSTRUMENT y TEMPERATURE, aparece la tabla en donde se puede cambiar las temperaturas, también puede hacer una programación de temperatura de la columna.
2. Para ver los cromatogramas obtenidos con mayor amplitud, se hace clic en DATA ANALYSIS y MAIN SCREEN. En esta pantalla se pueden escoger los parámetros de integración.
3. PRINT REPORT sirve para ver las concentraciones en la pantalla o para imprimir.

A.4.4.6.2 Cómo establecer una calibración:

En la pantalla general hacer clic en DATA ANALYSIS y EDIT CALIBRATION TABLE. En la pantalla se presentan las opciones de tiempo de retención (rt), nivel de concentración (1, 2, 3...), la unidad (g/m³), factores de calibración (AMT/AREA). REF. PIC es para escoger un pico que controla los tiempos de retención de los demás picos, # es el número de inyecciones de cada estándar.

En DATA ANALYSIS y PREP/RECALIB, hay 2 zonas, escoger RECALIBRATE e inyectar los estándares en orden de concentraciones creciente; una vez que todos los estándares están inyectados, hacer clic en REPLACE, la columna

AMT/AREA se completa automáticamente con los factores de calibración de cada compuesto.

Apéndice 5

Diferencias en el mantenimiento del inóculo

A.5.1 Obtención y preparación del primer inóculo microbiano

En matraces Erlenmeyer de 100 mL se preparó el inóculo inicial. Este primer inóculo con un volumen final de 400 mL fue una mezcla proveniente de 4 fuentes diferentes del equipo de trabajo de la UAM-I, la primera de ellas fue un consorcio del lixiviado del biofiltro de la planta piloto U4 que llevaba operando 6 meses en la degradación de BTX (benceno, tolueno y xileno), la segunda fuente fueron 4 cepas de microorganismos que degradan tolueno, una tercera fuente fue un extracto de tierra de suelos contaminados con combustible y una última fuente un liofilizado comercial (Bioscience, Inc)⁽¹¹³⁾.

Para el preparado de tierras y del liofilizado se utilizó una solución isotónica (cloruro de sodio al 0.85%). Finalmente se repartió en 4 matraces Erlenmeyer con un volumen de 100 mL cada uno y se incubó a 30°C en agitación (180 rpm) durante una semana, administrándole gasolina (25 µL) como fuente de carbono.

Una vez crecido y adaptado el inóculo anterior, se procedió a preparar un segundo inóculo: del medio mineral descrito en la tabla 14 se prepararon 20 mL y 250 mL de caldo nutritivo (marca Bioxon) por separado. En dos matraces de 250 mL cada uno se dividió en partes iguales al medio mineral preparado en el punto anterior, es decir 125 mL y 125 mL, este mismo procedimiento se siguió para el caldo nutritivo.

Para la inoculación tanto los matraces con medio mineral como los de caldo nutritivo se tomaron 125 mL e inocularlo con tierras, Microcat XBS (Bioscience, Inc; lote #63101) preparadas previamente y las cepas que degradan tolueno. Los otros 125 mL inocularlos con 15% del primer inóculo.

Estos cuatro matraces se mantuvieron en agitación constante (180 rpm) y a temperatura constante (28°C) por un tiempo de una semana.

Posteriormente se prepararon 1.5 L de suspensión de tierras, dejándolas 12 horas en solución isotónica al 0.85% de cloruro de sodio y en agitación constante. A continuación se describe el procedimiento que se utilizó para la preparación de la suspensión:

1. A 1 L de agua destilada se peso y se agregó 3 g de Agribas Zymobac phenobac (lío-filizados)
2. Se dejó en remojo y agitación por 12 horas.
3. Terminadas las 12 h de remojo se filtró a través de gasas
4. El filtrado es lo que se utilizó para el reactor.

A.5.1.2 Composición del medio mineral

La tabla 1 describe la composición del medio mineral que se utilizó tanto para prepara el inóculo como en la administración al reactor. Inicialmente se prepararon 4 L del medio mineral.

Tabla A. 14 Composición del medio mineral pH 6.8

Compuesto	g/L	Elemento traza	g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0	FeCl ₃ · 6H ₂ O	5.4
KH ₂ PO ₄	0.6	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	1.44
K ₂ HPO ₄	2.4	MnSO ₄ · H ₂ O	0.84
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1.5	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.25
CaSO ₄ · 2H ₂ O	0.15	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.26
*Elementos traza	5 mL	H ₃ BO ₃	0.062
		NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.49
		NaMoO ₄ · 2H ₂ O	0.49
		EDTA	7.6

A.5.2 Segundo inóculo microbiano obtenido a partir de los lixiviados

Se obtuvieron 65 L de lixiviados que fueron repartidos en 5 recipientes (13 L por cada recipiente), a los que se les agregó 500 mL de medio mineral, 1 Kg de composta al 30% de humedad y se mantuvieron con una corriente de aire, alimentando 10 mL de gasolina comercial y cubriendo los recipientes con una bolsa negra para evitar que les diera la luz y favoreciera el crecimiento de algas.

Posteriormente, cada semana se realizó un cambio de lixiviados por medio mineral (2.5 L), cambiando la fuente de nitrógeno ((NH₄)₂SO₄) por un fertilizante comercial con la misma fuente (marca Happy flower). Para la adición del medio mineral, el nutriente limitante, fue la fuente de nitrógeno, en donde se colocaron 33 g de sulfato de amonio por cada recipiente.

Una vez cada dos semanas se adicionó el medio mineral completo, asumiendo que la composta que se adicionó a cada recipiente, proporcionaba algunos de los elementos traza.

A.5.2.2 Composición del medio mineral

La composición de este medio fue la que se muestra en la tabla .

Tabla A. 15 Composición del medio mineral pH 7.4

Elementos principales		Elementos traza	
Compuesto	g/L	Compuesto	g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄ *	10.68	FeSO ₄ · 7H ₂ O	12.1
KH ₂ PO ₄	2.13	MnSO ₄ · H ₂ O	2.5
NaHPO ₄	2.73	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	3.6
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.14	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.6
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.08	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.7
Elementos traza	2 mL	NaMoO ₄ · 2H ₂ O	0.4

Apéndice 6

Resultados obtenidos de los análisis realizados

En este apéndice se presenta una traducción-resumen del reporte presentado por Quenney y col.⁽⁹⁵⁾

En la tabla A.16 se observan las fases en que se dividió esta etapa así como las características y observaciones en cada una de ellas.

De esta tabla se observa que en las fases 4 y 6 se realizaron experimentos y estabilizaciones con cargas bajas. Sin embargo, las cargas fueron diferentes, como se muestran en la columna de observaciones para estas fases. Estos resultados demuestran que no se tenía un control del sistema. Sin embargo, la capacidad de eliminación en las fases 4 y 6 fueron de 8.34 ± 4.14 y 15.78 ± 5.61 g $\text{CH}_4/\text{m}^3\text{h}$ respectivamente. Estos resultados muestran que cuando aumenta la carga, aumenta la capacidad de eliminación del sistema.

Tabla A. 16 Fases en la que se subdividió los primeros días de operación del biofiltro

Fase	Día de operación	Característica	Observaciones
1	0 - 4	Arranque del reactor	Adaptación y crecimiento de los microorganismos en el soporte.
2	4 - 18	Fase de estabilización	
3	18 - 37	Problemas mecánicos: bombas, mangueras y conexiones.	Disminución en el contenido de humedad del soporte
4	37 - 48	Baja carga	Cargas de 24.8 ± 12.29 g $\text{CH}_4/\text{m}^3\text{h}$
5	48 - 58	Respiración endógena	
6	58 - 64	Estabilización con baja carga	Cargas de 31.44 ± 13.11 g $\text{CH}_4/\text{m}^3\text{h}$
6	64 - 73	Cambio en la dirección del flujo	Cambio de flujo descendente a flujo ascendente

Debido a la inestabilidad del sistema, durante la fase tres se tuvieron problemas mecánicos lo que provocó una disminución del contenido de humedad; además de un aumento en las cargas, ya que se llegaron a registrar cargas mayores o iguales a $50 \text{ g CH}_4/\text{m}^3\cdot\text{h}$, siendo la máxima capacidad de eliminación lograda de $20 \text{ g CH}_4/\text{m}^3\cdot\text{h}$. Se observa que la eficiencia de remoción disminuyó de 50.22 ± 3.38 a $34.79\pm 8.80\%$. Esto pone de manifiesto la importancia de la humedad del medio de soporte que afecta directamente a la capacidad de eliminación de los vapores de gasolina en el biofiltro. En este caso se experimentaron dos porcentajes de humedad: 30 y 50%, observándose que la capacidad de eliminación del biofiltro disminuye en un 30% cuando se tuvo 30% de humedad.

El descenso de humedad que se dio en estos días también estuvo influenciado por los problemas en el monitoreo del medio soporte y por la evaporación de agua proveniente de las reacciones de biodegradación que son exotérmicas.

Para el CO_2 , se comparó su producción medida como $\text{g CH}_4/\text{m}^3\cdot\text{h}$ con respecto a la capacidad de eliminación, expresada en las mismas unidades. Esta comparación se realiza porque la producción de CO_2 expresa el consumo de contaminante. Durante la fase de respiración endógena, Quenney y col, observaron que existía un exceso de CO_2 que no provenía de la alimentación de gasolina al reactor. Para explicar este exceso, ellos propusieron lo siguiente:

- Que proviene de la respiración endógena de los microorganismos y el uso de reservas que les ayudaron a crecer.
- El consumo de metabolitos hidrosolubles (ningún volátil), que están presentes en el soporte como productos secundarios de la biodegradación de los vapores de gasolina.
- La obtención de energía proveniente de la biodegradación del soporte (composta).

Quenney y col, concluyeron que el exceso proviene predominantemente de la biodegradación de la composta (materia orgánica); ya que se realizaron estudios de respirometría (datos no mostrados) expresados como mg de O₂/g soporte seco/h en donde se observó que existe el consumo de O₂ sin la adición de otra fuente de carbono más que el de la composta.

En el caso del soporte utilizado en este proyecto (composta), también se probó que a porcentaje de humedad mayor de 50; la capacidad de retención de agua de la composta utilizada en este proyecto se sobrepasa, lo que da origen a un lavado del material de empaque y aumento en cantidad de los lixiviados obtenidos (datos no mostrados).

Para un valor del 50% de humedad; el biofiltro elimina el 70% de los vapores de gasolina. El 30% restante es indicativo de que existen compuestos presentes que no son degradados. La explicación que se dio fue la siguiente:

- El consorcio microbiano presente en el soporte no es capaz de degradar todos los compuestos presentes ya que Chang y col,⁽¹⁸⁾ mostraron que los alcanos y ciclohexanos se degradan lentamente; mientras que los productos de peso molecular bajo y con altas presiones de vapor (alifáticos, compuesto de C2 a C5) también presentan bajo nivel de eliminación.
- Los compuestos orgánicos volátiles no están disponibles para su biodegradación.

A.6.1 Seguimiento de los resultados obtenidos para MTBE, hexano, isooctano y tolueno.

Durante estos días, Quenney; tuvo problemas en cuanto a la separación de compuestos obtenidos por cromatografía de gases así como problemas con las curvas de calibración del mismo equipo. Las curvas estándar que se realizaron

durante esta etapa fueron realizadas por medio de inyección manual y con concentraciones elevadas de cada uno de los compuestos, por lo que al referirse a sus capacidades de eliminación los balances de carbono no correspondían. Ante esta problemática, solo se refieren a los porcentajes de remoción. Sin embargo, durante los días de operación que van del 76 al 234 (que se explican al terminar este punto) se encontrarán los resultados de concentraciones de entrada y capacidades de eliminación referentes a esta etapa, considerando que se retomaron los datos obtenidos por cromatografía para estos cuatro compuestos y se ajustaron con la curva de calibración que en su momento se realizó para obtener estos resultados.

Los datos obtenidos para porcentajes de remoción de los cuatro compuestos son los siguientes: el tolueno tiene la mayor eficiencia de remoción (91.46%), seguido por el hexano (76.685), el isooctano (49.41) y finalmente el MTBE (37.31%).

10 Bibliografía

1. Acuña, M. E.; Revah, S. y Auria, R. 1998. Using microcosms to understand the performance of biofilters. Proceedings of the 91st Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, San Diego, California. June 14-48. Paper 1088.
2. Acuña, M. E.; Pérez, F.; Auria, R. y Revah, S. 1999. Microbiological and Kinetic Aspects of a Biofilter for the Removal of Toluene from Waste Gases. *Biotechnol. Bioeng.* 63(2):175-183
3. Acuña, M. E.; Villanueva, D.; Cárdenas, B.; Christen, P. y Revah, S. 2001. The effect of nutrient concentration on biofilm formation on peat and gas phase toluene biodegradation under biofiltration conditions. Por publicar.
4. Aguilar, A.; Etchevers, J. y Castellanos, J. 1987, Análisis químico para evaluar la fertilidad del suelo. Muestreo de suelos. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo. Pp 1-12.
5. American Public Health Association, 2000. Standard Methods. 20th edition. APHA, et 1015. Eighteenth street N.W., Washington, D.C. 20036.
6. Apel, W.A.; Kant, W.D.; Colwell, F.S. y Singleton, B. 1992. Removal of gasoline vapor from air streams by biofiltration. Present at Emerging Technologies for Hazardous Waste Management, American Chemical Society, Sept. 21-23
7. Atlas, R. y R. Bartha. 1993. Microbial ecology, fundamentals and applications. Tercera edición. The Benjamin/Cuminings Publishing Company, Inc. USA
8. Auria, R.; Frere, G.; Morales, M.; Acuña, M.E. y Revah, S. 2000. Influence of Mixing and Water Addition on the Removal Rate of Toluene Vapors in a Biofilter. *Biotechnology and Bioengineering*, 59(2):1-8
9. Beach, M. 1995. Respirometric methods for rapid toxicity/inhibition assessment of industrial wastewater. 50th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings. <http://www.n-con.com/ref1.html>

10. Bravo, H. 1997. Reformulated Gasolines: The experience of Mexico City Metropolitan Zone. For Presentation at the Air & Waste Management Associations's.
11. Bravo, H. y R. Sosa. 1998. Air Pollution Problem in the Mexico City Metropolitan Zone: Photochemical Pollution. For Presentation at the Air & Waste Management Associations's.
12. Bravo, H. 2000. Potential urban ozone pollution as a product of inadequate implementation of a best available control technology (BACT) in developing countries. Proceedings of the 93th Annual Meeting and Exhibition of AWMA.
13. Bravo, H.; Sosa, R.; Sánchez, P. y Jaimes, M. 2001. The "Piston Effect" Observed in the Ozone Concentrations in the Atmosphere of the Mexico City Metropolitan Zone. Proceedings of the 94th Annual Meeting and Exhibition of AWMA. Paper 1095.
14. Cárdenas, B.; Ergas, S.; y Switzenbaum, M. 1999. Characterization of compost biofiltration media. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49:784-793
15. Cárdenas, B.; Hernández, S.; Auria, R. y Revah, S. 2000. Performance of two pilot scale biofilters for non-continuous VOCs emissions treatment. Proceedings of the 93th Annual Meeting and Exhibition of AWMA.
16. Castro, A.; Grant, D.G. y Fulthorpe, R. 1997. Characterization of the Microbial Population during biofiltration and the influence of the inoculum source, Air & Waste Management Association's, 90th Annual Meeting & Exhibition, June 8-13, Toronto, Ontario, Canada
17. INE 2000. Censo de población y vivienda. <http://www.inegi.gob.mx>
18. Chang, A.N. y Yoon, H. 1995. Biofiltration of gasoline vapors. Proceedings of 1995 conference on biofiltration: 123-130. L.A., USA, 5-6 October
19. Chanyasak, V. y Kubota, H., 1981. Carbon/organic nitrogen ratio in water extract as a measure of composting degradation. *Journal of fermentation technology*, 59, 215-219.

20. Comisión Ambiental Metropolitana. 2000 y 2001. Informe del desarrollo institucional de la gestión ambiental. <http://www.semarnat.gob.mx>
21. Cornell Composting. 2001.
<http://www.cfe.cornell.edu/compost/calc/carbon.html>
22. Cruz, H. 2001. Elaboración de gasolina en PEMEX Refinación.
<http://www.franquiciapemex.com>
23. De Nevers, 1998. Ingeniería de Control de la Contaminación del aire. Edit. McGraw Hill, México. Pp. 5, 299 y 310.
24. Departamento del Distrito Federal. 2000, 2001. <http://www.df.gob.mx>
25. Deshusses, M. 1994. Biodegradation of mixtures of ketone vapours in biofilters for the treatment of waste air. A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zurich for the degree of Doctor of Technical Sciences. Zurich.
26. Devinny, J. S.; Medina V. F. y Hodge D. S. 1991. Bench testing of fuel vapor treatment by biofiltration. National Research and Development Conference on the Control of Hazardous Materials, Hazardous Materials Control Research Institute, Anaheim, California. Feb. 20-22
27. Devinny, J. S.; Medina, V. F. y Hodge, D. S. 1992. Biofiltration for treatment of gasoline vapors. Preprint. Presented at In situ and On-Site Bioreclamation. The Second International Symposium, Batelle, San Diego, California, April 5-8.
28. Devinny, J. S.; Desuses, M. y Webster, T. 1999. Biofiltration for air pollution control. Edit. Lewis Publishers, EU. Pp. 1-22,23-50,81-109,185-209.
29. Douglas, R. H., Armstrong, J. M. y Korreck, W. M. 1991. Design of a packed column reactor for on-site treatment of air stripper off gas. In Hinchee, R.E. and R.F. Olfenbutte, (Eds.) On site Bioreclamation Processes for Xenobiotic and Hydrocarbon Treatment, Butterworth-Heinemann. Boston, MA.
30. Dupasquier, D.; Dreyer, D.; Revah, S. Y Auria, R., 1999. Degradation of methyl ter butyl ether (MTBE) vapor by cometabolism with pentane in a

- biofilter. Proceedings Waste Minimisation and end of pipe treatment in chemical and petrochemical industries. International Association on Water Quality. Mérida, Yucatán, México, Noviembre 14-18
31. Duraiswamy, D. 1995. Aerobic biodegradation on toluene in contaminated soil. <http://www.engineer.tamuk.edu/even/theses/Devulapally.html>
32. Edgerton, S. 1999, Particulate Air Pollution in Mexico City: A Collaborative Research Project, J. Air & Waste Manage. Assoc. 49:1221-1229.
33. Esfuerzos de los Estados Unidos, Chile y México en el control de la contaminación del aire. 2001.
http://www1.worldbank.org/nars/DL_Courses/Cleanair/Course1/lecci%C3%B3n_3.htm
34. Evans, P. J. 1995. Selective removal of air pollutants in vapor-phase bioreactors. Proceedings of 1995 conference on biofiltration: 139-150, L.A., USA, 5-6 October
35. Eweis, J.; Chang, D. y Schroeder, E. 1997. Meeting the Challenge of MTBE Biodegradation, Proc. Air & Waste Management Association 90th Annual Meeting and Exhibition, Toronto, Canada, June 8-13, 1997.
36. Eweis, J.; Shroeder, E. D.; Chang, D. P. y Scow, K. M., 1998. Biodegradation of MTBE in a pilot-scale biofilter. Preprint from proceedings of the first international conference on Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, to be published by Batelle, May 18-21. California.
37. Fernández, A. 2001. La contaminación del aire, cómo abatir este problema de salud. Aspectos de salud ambiental y situación general Gestión de la calidad del aire en México. <http://www.ine.gob.mx>
38. Finneran, K. 2001. Anaerobic Degradation of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) and tert-Butyl Alcohol (TBA). Environ. Sci. Technol. 35:1785-1790.
39. Fortin, N. Y.; y Deshusses, M. A., 1999. Treatment of MTBE vapors in biotrickling filters. 1. Reactor startup, steady state performance, and culture characteristics. Environmental Science & Technology, 33(17): 2980-2986

40. Franquicia Pemex. 2001. Reporte del avance programático a revisiones de estaciones de servicio. <http://www.franquicia.pemex.com>
41. Gamas, J. 1999. Exhaust Emissions from Gasoline and LPG-Powered Vehicles Operating at the Altitude of Mexico City, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 49:1179-1189.
42. Garnier, P.; Auria, R.; y Revah, S. 1999. Cometabolic biodegradation of MTBE by *Pseudomonas aeruginosa* grown on pentane. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51:498-503.
43. Gobierno del Distrito Federal. 2000 Boletín de prensa XIII. <http://www.df.gob.mx>
44. González, E.; Auria, R.; y Revah, S. 1999. Biofiltración de gasolina sintética. Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería, Congreso Latinoamericano de Biotecnología y Bioingeniería, Huatulco, Oaxaca, México, 12-17 Septiembre
45. Graves, D. 1991. Respirometric análisis of the biodegradation of organic contaminants in soil and water. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 28/29. <http://www.n-con.com/ref3.html>
46. Gribbins, M. y R, Loehr. 1998. Effect to Media Nitrogen Concentration on Biofilter Performance. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48:216-226.
47. Harley, R. 2000. Relating Liquid Fuel and Headspace Vapor Composition for California Reformulated Gasoline Samples Containing Ethanol. *Environ. Sci. Technol.* 34:4088-4094.
48. Hernández, A.; Magaña, M.; Cárdenas, B.; Hernández, S.; Revah, S.; Quenney, S. y Auria, R. 2001. Methyl tert butyl ether (MTBE) elimination by cometabolism: laboratory and biofilter pilot scale results. *AWMA. Paper.* 1037
49. Página de composteo de la UNAM. <http://www.unam.mx/composta>
50. <http://www.epa.gov>. 2000 y 2001.
51. <http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/index.htm>. 2001.

52. <http://www.pemex.com/2000pro.html>. 2001.
53. <http://www-rcf.usc.edu/~bfilter/updatefile.html>. 2001.
54. Hunkeler, D. 2001. Monitoring Biodegradation of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) Using Compound –Specific Carbon Isotope Analysis. *Environ. Sci. Technol.* 35:676-681.
55. Instituto Mexicano del Petróleo, 2000. Reporte interno: Composición porcentual de la gasolina Magna Sin.
56. Instituto Nacional de Ecología. Resultados del programa de mejoramiento de la calidad del aire de la ZMVM 1995-2000 <http://www.ine.gob.mx>
57. Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, 1998. SEMARNAT. <http://www.semarnat.gob.mx>
58. Jorio, H.; Bibeau, L. y Heitz, M. 2000. Biofiltration of Air Contaminated by Styrene: Effect of Nitrogen Supply, Gas Flow Rate, and Inlet Concentration. *Environ. Sci. Technol.* 34:1764-1771.
59. Jutras, E. M. 1997. Field scale biofiltration: performance evaluation and microbial analysis (bioremediation, volatile organic compounds). DAI, 58(11B): p. 5776, 123 Pages, ACCESSION NO. AAG9814426
60. Khammar, N.; Malhautier, L. y Fanlo, J. L. 2001. Ecological Approach of Biofilter Microflora Involved in the Biodegradation of Volatile Organic Compounds. AWMA. Paper 89.
61. Kinney, K.; Chang, D. P. Y., Schroeder, E. D. y Scow, K. M. 1996. Performance of a directionally-switching biofilter treating toluene contaminated air. For presentation at the 89th annual meeting & exhibition, Air & Waste Management Association, Nashville, Tennessee, June 23-28.
62. Kirchstetter, T. 1999. Impact of California Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 2. Volatil Organic Compund Speciation and Reactivity. *Environ. Sci. Technol.* 33:329-336.
63. Lacasaña-Navarro, M. 1999. Evolución de la contaminación del aire e impacto de los programas de control en tres megaciudades de América Latina. *Salud Pública de México*. Vol 41. No. 3 Mayo-junio.

64. Leson, G. y Smith, B. J. 1995. Results from the PERF field study on biofilters for removal of volatile petroleum hydrocarbons. Proceedings of 1995 conference on biofiltration: 99-113, L.A, USA, 5-6 October.
65. Leson, G. y A. Winer. 1991. Biofiltration an innovative air pollution control technology. *J. Air and Waste Manage. Assoc.* 41:1045-1054.
66. Li, D. X. 1995. Selective removal of air pollutant in vapor phase bioreactors. Proceedings of 1995 conference on biofiltration: 139-150, L.A, USA, 5-6 October.
67. Lin, Chi Wen.; Lin Tzuoo Ding.; Chiang, Song Bor y Lu, Shan-Ju. 2000. Investigation of MTBE and Aromatic Compound Concentrations at a Gas Service Station. Proceedings of the 93th Annual Meeting and Exhibition of AWMA.
68. Lince, D.; Lloyd, R.; Gordon, W. y Bucciferro, A. 2001. Effects of Gasoline Formulation on Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) Contamination in Private Wells near Gasoline Stations. *Environ. Sci. Technol.* 35:1050-1053.
69. Magaña, M. 2001. Degradación de MTBE: Aspectos cinéticos y condiciones de Cometabolismo. Tesis UAMI. México, DF.
70. Magdaleno, M. 1998. Gasoline Distribution Cycle and Vapor Emissions in Mexico City Metropolitan Area, for presentation at the Air & Waste Management Association's
71. Magdaleno, M.; Molina, J.R.; Schifter, I.; Ortega, B.; Malgarejo, L.A.; Salinas, A. y Palmerin, M. E. 2000. Development of Emission Factor in the transportation of gasoline in Mexico. Proceedings of the 93th Annual Meeting and Exhibition of AWMA. Paper 873.
72. Magliette, R. 1992. Computerized respirometric method for determining biodegradation parameters of organic chemicals. Purdue Industrial Waste Conference, May. <http://www.n-con.com/ref6.html>
73. Manual del ingeniero químico Perry (CD-ROM). 2000. Pp. 239-240.

74. Manzanares, L.; Muñoz, L.; Romero, C.; Nevarez, V.; Ramírez, E.; Delgado, M. y Keer, A. 2001. Monitoring of MTBE as an Ambient Air Pollutant in Service Stations of Chihuahua City. AWMA. Paper 689.
75. Marran, K. y T. Lausten. 2000, Full Scale biofilter treats volatile organic compounds from a combined sewer at 12,000 cubic feet per minute Proceedings of the 93th Annual Meeting and Exhibition of AWMA. Paper 840.
76. Medina, V.F.; Webster, T.; Ramaratnam, M.; Hodge, D.; y Deviny, J. 1992. Development of biological filters using granular activated carbon as the packing material: Applications for treating gasoline vapor. Ph.D Dissertation proposal. Proceedings of 1992 conference on biofiltration: 139-150. USA
77. Medina, V. F. y J. S. Deviny. 1992. Final Report: Development of GAC Biofilters. Prepared for Westates Carbon. Proceedings of the 92th Annual Meeting and Exhibition of AWMA. Paper 690.
78. Medina, V. F.; Deviny, J. y Hodge, D. 1994. Biofiltration of Gasoline Vapors: Effects of Direct Water Addition. Environmental Technology 22(3):436-447
79. Medina V. F., Webster, T. S., Ramaratnam, M. y Deviny J. S. 1995. Treatment of gasoline residual by granular activated carbon based biological filtration. Journal of Environmental Science and Health: Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 30(2): 407-422
80. Metcalf y Eddy. 1991. Waste water engineering treatment disposal reuse, Tercera edición, Mc Graw Hill.
81. Millipore (waters chromatography). 1993. Waters capillary Ion Analyzer, operator's manual. Millipore Corporation 34 Maple Street Milford, MA 01757. 210 p.
82. Morgenroth, E.; Schroeder, E.; Chang, D. y Scow, K. 1996. Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. J Air Waste Manage Assoc. 1996, 46, 300-308

83. Morales, M.; Revah, S. y Auria, R. 1996. Elimination of gasoline compounds by biofiltration. Proceedings of the 91st Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, San Diego, California. June
84. Morales, M.; Hernández, S.; Revah, S.; y Auria, R. 1998. Modeling Drying Process on Biofiltration. Proceedings of the 91st Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, San Diego, California. June 98-TCP.02
85. Morales, M.; Revah, S. y Auria, R. 1998. Start-Up and the Effect of Gaseous Ammonia additions on a Biofilter for the Elimination on Toluene Vapors. *Biotechnology and Bioengineering*, 60(4):483-491
86. Morales, M.; Desuses, M. y Revah, S. 2000. Microcosm and Column Studies on the Biodegradation of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) in Soil-Water Systems. Proceedings of the 93th Annual Meeting and Exhibition of AWMA. Paper 795.
87. Navfac, 2000. Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) Bioremediation. TechData Sheet. Naval Facilities Engineering Command, Washington, DC 20374-5065. NFESC TDS-2081-ENV.
88. Normas Oficiales Mexicanas para la Protección Ambiental. <http://www.ine.gob.mx>
89. Nuestros productos. Gasolinas reformuladas. Revista Octanaje. <http://www.franquicia.pemex.com>
90. Ortiz, I.; Morales, M.; Gobbée, C.; Revah, S.; Guerrero, M.; y Auria, R. 1998. Biofiltration of gasoline COVs with different support media. Proceedings of the 91st Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, San Diego, California. June 14-18
91. Ottengraf, S. 1983. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnol. Bioeng.*, 25, 3089-3102

92. Pankow, J. 1997. The Urban Atmosphere as a Non-Point Source for the Transport of MTBE and Other Volatile Organic Compounds (VOCs) to Shallow Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 31:2821-2828
93. Pérez, M. 1994. Aerobic biodegradation of p-xylene contaminated soil. <http://www.engineer.tamuk.edu/even/theses/Perez.html>
94. Pruden, A. 2001. Biodegradation of Methyl tert-Butyl Ether under Various Substrate Conditions. *American Chemical Society.* (23)14:165-169
95. Quenney, S, y col. 2000. Pilot. Biofiltration of gasoline vapors. Reporte de estancia en México, IRD, Universidad Chimie París y UAM.
96. Ramirez, J. y K. Kinney. 2000. Aerosol delivery of nutrients of a compost biofilter. Proceeding of the 93th AWMA annual meeting. Salt Lake City, Utah, Paper AE-2b-691
97. Resnick, 1991. Física Moderna. 5ta Edición. Edit. Mc Graw Hills. Apéndice 2.1
98. Reuter, J. 1998. Concentrations, Sources, and Fate of the Gasoline Oxigénate Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) in a Multiple-Use Lake. *Environ Sci. Technol.* 32:3666-3672.
99. Revah, S. y Auria, R. 1996. Generalidades sobre procesos de purificación biológica de aire/gases. Biodegradación de compuestos orgánicos industriales, Instituto de Ingeniería, UNAM. Marzo.
100. Rodríguez, L. 1998. Historia de las gasolinás. *Revista octanaje* 8. <http://www.franquicia.pemex.com>
101. Romstad, K.; Scarano, J.; Wright, W.; y Schoroeder, E. 1999, Performance of a compost biofilter treating gasoline from soil vapor extraction operation. Proceedings of 1995 conference on biofiltration: 19-43. L.A, USA, 5-6 October
102. Rosas, J. 2001. Características Relevantes de las Gasolinás Mexicanas. *Revista Octanaje* No. 15. <http://www.franquicia.pemex.com>
103. Sánchez, G.; Vega, E.; Reyes, E.; Múgica, V.; Chow, J.; Watson, J. y Arriaga, J. 2001. Importance of Determining Volatile Organic Compounds

- Source Profiles to Diminish Ozone Concentration in the Metropolitan Area. AWMA. Paper 921.
104. Sánchez, J. 2001. ¿Qué es la recuperación de vapores?
<http://www.franquicia.pemex.com>
105. Schifter, I. y Luis G. 2001. El desarrollo de una tecnología de recuperación de vapores para gasolina en México, *Ciencia*, 52:47-50. México.
106. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Estado de México. 2001. <http://www.sma.df.gob.mx>
107. SEMARNAT, 2001. Visitas de inspección y monitoreo de la recuperación de vapores a estaciones de servicio. Informe 2001.
108. SEMARNAT. 2000. Calidad de aire. <http://www.semarnap.gob.mx>
109. Solano, S. y R. Marchal. 1999. Biodegradation of MTBE: mass balance and fate of individual hydrocarbons. *Microbiology*. 86(6): 1008-1016
110. Song, J.; Park, J. y Kinney, K. 2000. Design and operation of a frequency and slip feed operation for the treatment of MTBE in bioreactors. For presentation at the 2000 International Waste Management Association, Nashville, Tennessee.
111. Squillace, P.; 1996. Preliminary Assessment of Possible Sources of MTBE in Groundwater in Florida. 1994. *Environ. Sci. Technol.* 30:1721-1730.
112. Stewart, W.; Ashlock, T. y Randall, T. 2000. *MTBE Treatment: Biofilters – Petroleum and Industrial Applications*. AWMA.
113. Vázquez, G. 2000 Obtención y aplicación de un agente adsorbente para la eliminación de vapores de gasolina. *Reporte de Servicio Social*. UAMI Lab. México.

114. Wright W. F. y Schoroeder, E. 1995. Performance of a compost biofilter treating gasoline from a soil vapor extraction operation. Proceedings of 1995 conference on biofiltration: 19-43. L.A, USA, 5-6 October
115. Zhou, E. y R., Crawford. 1995. Effects of oxygen, nitrogen, and temperature on gasoline biodegradation in soil. *Biodegradation* 6:127-140. Kluwer Academic Publishers. Print in the Netherlands.

