

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa
División Ciencias Básicas e Ingeniería



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**ESTUDIO SOBRE LA OPERACIÓN Y MODELADO DE UN
BIOFILTRO PARA LA ELIMINACIÓN DE VAPORES DE TOLUENO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA:

MARCIA GUADALUPE MORALES IBARRÍA

ASESORES:

DR. SERGIO REVAH MOISEEV

DR. RICHARD AURIA

MARZO 1999

Agradecimientos

Resumen

Introducción 1

Parte I. Antecedentes, estado del arte en biofiltración justificación y objetivos.

1. Antecedentes

1.1 Contaminación atmosférica	4
1.2 Compuestos Orgánicos Volátiles	5
1.3 Sistemas de control de contaminantes	6
1.3.1 Físicoquímicos	6
1.3.2 Biológicos	7
1.4 Ventajas de los sistemas biológicos	8
1.5 Reactores biológicos de tratamientos de gases	
1.5.1 Biolavador	10
1.5.2 Filtro de escurrimiento	13
1.5.3 Biofiltro	13
1.6 Nuevas configuraciones de reactores biológicos	
1.6.1 Reactores de membrana	14
1.6.2 Sistemas rotatorios	15
1.6.3 Reactores airlift	15
1.6.4 Modificaciones a los filtros de escurrimiento	15

2. Biofiltración

2.1 Desarrollo histórico	17
2.2 Material de empaque	17
2.3 Población microbiana	18
2.4 Condiciones ambientales	19
2.5 Construcción y operación	20
2.6 Análisis del proceso.	21
2.6.1 Transporte del contaminante en la fase gaseosa	22
2.6.2 Sorción del contaminante	24
2.6.3 Sorción de agua	25
2.6.4 Eliminación del contaminante	26
2.6.5 Generación de calor.	27
2.7 Estado del arte	28
2.7.1 Nuevos contaminantes	28
2.7.2 Mejoras en la operación y diseño	29
2.7.3 Microbiología y biopelícula	30
2.7.4 Modelado matemático en Biofiltración	33
2.8 Justificación y objetivos	38
2.9 Estrategia de la investigación.	39

Parte II. Metodologías

3. Materiales y métodos

3.1. Definiciones	40
3.2 Materiales	41
3.2.1 Contaminante	41
3.2.2 Soporte	41
3.2.3 Inóculo y medios de cultivo	42
3.3 Sistemas experimentales	43
3.4 Biofiltros	47
3.5 Condiciones de operación	49
3.6 Experimentación	51
3.6.1 Arranque del biofiltro y adición de nitrógeno	51
3.6.2 Balances globales	51
3.6.3 Homogeneizaciones	55
3.6.4 Experimentos de secado	58

Parte III. Estudio del Arranque adiciones de amoniaco y homogeneizaciones en biofiltración

4. Resultados

4.1 Arranque y adición de amoniaco	
4.1.1 Arranque	64
4.1.2 Adición de amoniaco	68
4.1.3 Balance de carbono	71
4.1.4 Balance de calor	72
4.1.5 Balance de agua	74
4.2 Homogeneizaciones	
4.2.1 Efecto de la homogeneización sobre CE, CO ₂ y ΔT	78
4.2.2 Efecto de las homogeneizaciones con adición agua	90
4.2.3 Efecto del mezclado sin adición de agua	92
4.2.4 Discusión global	93
4.3 Conclusiones	96

Parte IV. Modelado Matemático.

5. Modelo

5.1 Planteamiento del modelo matemático.	97
5.1.1 Definición de las diferentes fases.	98
5.1.2 Constituyentes.	98
5.1.3 Notación	98
5.1.4 Suposiciones.	99
5.2 Ecuaciones del modelo.	100
5.2.1 Balance de masa	101
5.2.2 Balance de energía	107

5.3 Relaciones involucradas	112
5.3.1 Expresión j_b	112
5.3.2 Expresión R_{er}	116
5.3.3 Expresión R_e	116
5.4 Esquema de solución del modelo	118
5.4.1 Resumen de ecuaciones	118
5.4.2 Relaciones termodinámicas	120
5.4.3 Diagrama de flujo	122
5.5 Resultados de secado	123
5.5.1 CE con diferentes HR	123
5.5.2 Saturación de la fase gaseosa y alta CE	125
5.6 Predicciones del modelo.	127
5.6.1 Evolución de CE y W	127
5.6.2 Perfiles de humedad absoluta.	129
5.6.3 Perfiles de temperatura	129
5.6.4 Evolución de CE y W con alta HR y una alta CE	132
5.7 Conclusiones	133
Comentarios Finales	134
Nomenclatura	137
Apéndices	
Apéndice A. Balance de agua y de calor	141
Apéndice B. Valores de los parámetros involucrados	144
Apéndice C. Desarrollo de ecuaciones	145
Apéndice D. Resultados cinéticas de secado	148
Bibliografía	156
Parte V. Acta de Examen y Artículos Publicados	

Agradecimientos

Agradezco de una manera especial al Dr. Sergio Revah por haber permitido la realización de este trabajo en el Laboratorio de Bioprocesos de la Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa.

Al Dr. Richard Auria por la asesoría en este trabajo y al apoyo brindado por la ORSTOM.

A Sergio Hernández y Gaelle Frere por su colaboración en el desarrollo de esta tesis.

A CONACyT por el apoyo económico que me permitió realizar mis estudios.

A CyDSA–Monterrey y al Instituto Mexicano del Petróleo por las becas otorgadas con base en los proyectos realizados.

Resumen

La biofiltración ha demostrado ser efectiva para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. Sin embargo los biofiltros se han caracterizado por tener capacidades de eliminación bajas, lo cual ha limitado la aplicación de estos sistemas al tratamiento de efluentes gaseosos con bajas concentraciones de contaminantes. En este trabajo se estudia el comportamiento dinámico de un biofiltro que trata una corriente contaminada con tolueno analizando, a nivel proceso, las implicaciones tener sistemas con altas capacidades de eliminación y las acciones a tomar para mantenerlos operando en esas condiciones.

Los resultados mostraron que se pueden obtener altas capacidades de eliminación (mayores de $190 \text{ g/m}^3/\text{h}$) durante la puesta en marcha del biofiltro, o si a éste se le agrega una fuente de nitrógeno en caso de limitación por este elemento. El comportamiento dinámico del biofiltro mostró que sistemas con altas capacidades de eliminación evolucionan a sistemas con capacidades de remoción menores debido a la presencia de heterogeneidades en el soporte como resultado de la reducción en el contenido de agua del material de empaque. Para restablecer el nivel de humedad del soporte se realizaron homogeneizaciones del material de empaque las cuales consistieron de mezclado y recuperación del nivel de humedad. Estas acciones permitieron aumentar la cantidad de tolueno eliminado en aproximadamente un 240% con respecto a la que se obtendría si el biofiltro operara en un estado estacionario de baja eliminación ($25 \text{ g/m}^3/\text{h}$). Se logró determinar que el mayor efecto de la realización de las homogeneizaciones se debe a la recuperación del nivel del agua. Al ser el contenido de agua un aspecto primordial en la operación y mantenimiento de biofiltros con altas capacidades de eliminación se desarrolló un modelo matemático que permitió representar el decaimiento en la actividad del biofiltro como resultado de la variación del contenido de agua producida por una humedad relativa menor a la saturación o por una alta capacidad de eliminación. Este modelo muestra la evolución axial de la temperatura, la concentración de tolueno en la fase gaseosa, el contenido de agua del material de empaque y la humedad absoluta de la fase gaseosa. Las predicciones del modelo fueron comparadas con resultados experimentales sobre la evolución de la capacidad de eliminación del biofiltro y el contenido de agua del material de empaque. Adicionalmente, una contribución del trabajo es el planteamiento de balances de carbono, agua y calor para la evaluación del proceso de biofiltración. La información presentada es relevante ya que muestra que se pueden obtener sistemas con altas capacidades de eliminación en la medida que se proporcionen y mantengan las condiciones adecuadas para el desarrollo de los microorganismos. Indicando que existen grandes retos a nivel ingenieril en cuanto al diseño, control y optimización de reactores.

INTRODUCCIÓN

Introducción

La contaminación es uno de los problemas de la sociedad moderna, esta es una consecuencia de la liberación de una gran cantidad de compuestos químicos, producto de actividad humana y del desarrollo industrial, al medio ambiente. La creación de materiales de larga vida y composición estable ha provocado que contaminen el suelo, agua y aire (Vernier, 1992) cuando son arrojados al medio ambiente. El conocimiento de los efectos nocivos que tienen estos contaminantes sobre el medio ambiente y la salud del hombre ha obligado a las autoridades a desarrollar una legislación estricta en cuanto a los residuos generados por las industrias. El objetivo general es el de lograr industrias sin emisión de contaminantes, donde los procesos tengan un alto índice de reciclamiento de materiales y ahorro de energía (INE, SEMARNAP, 1998). Sin embargo esto implica un replanteamiento de los procesos de producción y reformulación de los materiales. De esta manera, la meta a corto plazo es lograr que las industrias implementen sistemas de control de sus efluentes.

La biotecnología ha abarcado diversas áreas del conocimiento científico y tecnológico entre las que se encuentran los sectores químico, farmacéutico, agrícola, etc.. Con referencia al medio ambiente, se ha dado a la búsqueda de posibles soluciones al problema de la contaminación (Olguín et al., 1994). Así, la bio-remediación, definida por la OCDE (Organización para el Desarrollo Económico en Cooperación), como el conjunto de métodos biológicos aplicables al tratamiento de materiales contaminados (aire, agua, suelos, residuos sólidos, etc.) ha surgido como una nueva opción. En ella, los microorganismos generalmente bacterias u hongos son los responsables de transformar los compuestos tóxicos en productos no tóxicos, con bajos costos y pocos requerimientos energéticos evitando el transporte y disposición de residuos contaminantes. A pesar de que la idea es simple, en la práctica, la ciencia e ingeniería de estos sistemas puede ser compleja y su eficiencia depende, entre otras cosas, de la capacidad de la población microbiana para degradar a los compuestos contaminantes. Entre las diferentes áreas en las cuales se ha aplicado la bio-remediación se encuentran (Baker y Herson, 1994): el tratamiento de aguas residuales, el tratamiento de terrenos contaminados, el composteo y la bio-remediación in situ. Los desechos orgánicos sólidos son tratados por medio de composteo para convertirlos en materiales aprovechables (abonos) o como generadores de biogas que puede ser

utilizado como combustible. Por otro lado, la bio-remediación se ha aplicado para regenerar terrenos contaminados, inoculándolos con poblaciones microbianas específicas, las cuales degradan in situ compuestos tóxicos evitando su transporte y disposición. Las aguas residuales de las industrias y de los hogares requieren tratamiento para ser utilizadas nuevamente o para ser devueltas al medio ambiente sin generar riesgos de enfermedades o envenenamiento. En las plantas de tratamiento de aguas los procesos biológicos constituyen una parte importante ya que remueven algunos materiales disueltos ó suspendidos convirtiéndolos en sustancias más aceptables. Recientemente, los métodos biológicos han encontrado aplicación en el tratamiento de efluentes gaseosos provenientes de diferentes procesos industriales, los cuales emiten una gran variedad de compuestos, entre los cuales se encuentran los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). La eliminación de estos compuestos es de interés debido a que la regulación de sus emisiones a la atmósfera es cada vez más estricta, ya que se ha comprobado (Múgica et al., 1997) que existe una relación directa entre la presencia de estos contaminantes en la atmósfera y la generación de smog en las zonas industriales y en algunas ciudades donde son ampliamente utilizados como solventes o materias primas. La biofiltración ha demostrado ser una tecnología económicamente factible (Kosteltz et al., 1996) para el tratamiento de efluentes gaseosos provenientes de fuentes fijas y adecuada para la eliminación de una gran variedad de compuestos incluyendo los COV. La aplicación de los sistemas de biofiltración se ha enfocado al tratamiento de efluentes con bajas concentraciones, donde los demás sistemas de tratamiento presentan problemas tanto económicos como operacionales (Devinny et al., 1999). Por lo anterior, se ha considerado como una alternativa interesante. Sin embargo, durante mucho tiempo, estos sistemas se han instalado y operado sin que se tenga un conocimiento adecuado de los fenómenos que ocurren, por lo mismo se han realizado diseños de reactor subestimados y algunos reactores han operado en condiciones por debajo de las óptimas. De esta manera, existe una necesidad crucial de un mejor entendimiento y evaluación de los procesos fundamentales que ocurren durante la eliminación de los contaminantes en los biofiltros y de conocer los factores que afectan su buen funcionamiento y su evolución, así como de las acciones a tomar para obtener y mantener biofiltros con altas capacidades de eliminación. Si se logra avanzar en estos aspectos, los

biofiltros podrán alcanzar niveles de confiabilidad en su aplicación que les permitan una amplia utilización como la obtenida en los sistemas de tratamiento de aguas.

Dentro del contenido de esta tesis primeramente se expone el problema de la contaminación atmosférica, estableciendo cuáles son las tecnologías usadas para la eliminación de contaminantes gaseosos y se explican los principios de operación de las tecnologías biológicas para el tratamiento de efluentes gaseosos. Posteriormente, se presenta un análisis de los fenómenos que ocurren durante la biofiltración, realizando una revisión sobre el estado del arte de las investigaciones y sobre los modelos matemáticos desarrollados a la fecha. Con base en todo lo anterior, se establece la justificación y objetivos de esta tesis. Se pasa a la sección de materiales y métodos, donde se describen los sistemas experimentales, se definen algunos conceptos utilizados y se establecen las estrategias de experimentación. Posterior a esto, se presenta el capítulo de resultados donde se desarrollan tres secciones, correspondientes a los principales puntos estudiados en esta tesis tanto a nivel experimental como de modelado y por último se plantean las conclusiones.

Durante el período de trabajo comprendido desde el inicio de esta tesis hasta su conclusión las investigaciones en el área de la biofiltración han presentado un gran avance. Publicaciones recientes sobre algún tópico tratado en esta tesis, son utilizadas para apoyar algunas explicaciones sobre los resultados presentados en este trabajo. Adicionalmente se han presentado nuevos arreglos de sistemas biológicos que permiten superar algunos de los problemas que se presentaron durante la operación de los biofiltros.

PARTE I

Antecedentes

Estado del arte

Justificación y objetivos

1. Antecedentes

1.1 Contaminación atmosférica.

El incremento de los procesos de industrialización y urbanización, ha agudizado el problema de la contaminación del aire. La atmósfera es receptora de sustancias gaseosas y partículas originadas por las actividades industriales y urbanas, que ponen en peligro la condición del aire. Durante mucho tiempo se pensó que la contaminación atmosférica parecía ser un fenómeno local manifestándose sobre todo en las grandes ciudades. De esta manera, parecían eficaces todas las acciones que consistían en dispersar y alejar los contaminantes (Vernier, 1992).

Actualmente se tiene conciencia de que la contaminación atmosférica puede afectar a grandes distancias y que incluso es la responsable de fenómenos globales como los son la destrucción de la capa de ozono y el sobre calentamiento de la tierra. La repercusión de la contaminación atmosférica es cada vez más alta y así lo indican, entre otros, la incidencia de enfermedades y los cambios climáticos en el mundo, todo esto nos permite establecer la verdadera gravedad del problema (Vernier, 1992).

La contaminación atmosférica es generada por dos tipos de fuentes de emisión de contaminantes (INE, SEMARNAP, 1998), las fuentes móviles como son los vehículos automotores y las fuentes fijas donde la contaminación es generada principalmente por los procesos de combustión como aquellos necesarios para la obtención de energía calorífica ya sea para uso industrial o doméstico; la incineración de desechos y las emisiones provenientes de la industria.

La participación del sector industrial en el grado de contaminación en los centros o áreas urbanas es muy variable y está en función de las características de cada ciudad y, en general, de la zona en la cual está asentada (Lacy, 1993). En México, el crecimiento de grandes ciudades como Guadalajara, Monterrey y la propia ciudad de México y zona conurbada ha llevado a grado extremo el problema de contaminación. En estas ciudades, la industria prácticamente se encuentra dentro de los grandes asentamientos humanos, y las emisiones afectan directamente la salud de los habitantes. Aunado a esto el gran parque vehicular con emisiones de gases de combustión afectan la calidad del aire de estas grandes ciudades. Se han establecido (INE, SEMARNAP, 1998) diversas acciones gubernamentales

encaminadas a mejorar esta situación, como son: la normatividad de la calidad del aire (o emisiones), mejora en los combustibles y establecimiento de redes de monitoreo de los principales contaminantes entre los que se encuentran los gases de combustión como son el dióxido y monóxido de carbono, el plomo, los óxidos de azufre, los óxidos de nitrógeno, las partículas suspendidas, el ozono y los hidrocarburos (INE, SEMARNAP, 1998).

En los últimos años diversas instituciones de investigación y de gobierno han realizado campañas de muestreo para determinar la concentración de los distintos contaminantes en la zona metropolitana del valle de México (ZMVM) y la mayor preocupación se refiere al ozono y sus precursores. El ozono es uno de los principales indicadores de la calidad del aire. La mala calidad de este, en la ciudad de México, se pone en evidencia al saber que el límite de concentración de ozono (0.11 ppm) es sobrepasado 90% de los días del año (INE, SEMARNAP, 1998). La formación del ozono troposférico es un proceso complejo que se lleva a cabo por la reacción de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno (NO_x) que a su vez depende de la radiación solar y la temperatura. Aunque la irradiación a un sistema que contiene exclusivamente NO_x , CO , H_2O y aire provoca la oxidación del nitrógeno y la producción de ozono, la adición de especies orgánicas en el sistema acelera notablemente el proceso de fotooxidación. Datos proporcionados por el INE y SEMARNAP (1998) indican que las emisiones anuales de los óxidos de nitrógeno son de 128.65 toneladas y que entre las emisiones de hidrocarburos se encuentran los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).

1.2 Compuestos Orgánicos Volátiles.

Una definición de los COV es proporcionada por la EPA (Environmental Protection Agency) y los define como cualquier compuesto de carbón, excluyendo al monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos metálicos o carbonatos y carbonato de amonio, que participa en las reacciones fotoquímicas atmosféricas y específicamente a aquellos compuestos químicos orgánicos que tienen una presión de vapor que excede 0.1 mm de Hg en condiciones estándar (Shen *et al.*, 1990).

Los COV incluyen compuestos tóxicos, carcinógenos y precursores de ozono. Entre las especies orgánicas que constituyen este grupo se encuentran las olefinas, aldehídos, cetonas, parafinas y compuestos aromáticos. Las emisiones de COV pueden ocurrir por una gran variedad de mecanismos incluyendo la volatilización, procesos de biodegradación de

desechos, fotodescomposición, hidrólisis e incineración. La volatilización es a menudo el mecanismo más importante para su emisión (Shen *et al.*, 1990), se sabe que las principales fuentes de emisión de COV son: los vehículos, la evaporación de combustibles durante su manejo, las refinerías, la industria petroquímica, las tintorerías, las desgrasadoras, el proceso de asfaltado, establecimientos de pintura de autos, los basureros y las plantas de tratamientos de aguas. Anualmente se emiten a la atmósfera de la ciudad de México, aproximadamente 161,136 toneladas de COV (Múgica *et al.*, 1997). Los compuestos aromáticos son de interés por su amplio uso como solventes y su alta toxicidad. En la atmósfera de la ciudad de México, se ha detectado la presencia de benceno, xileno y tolueno (Múgica *et al.*, 1997) aunque no se cuenta con estudios que determinen específicamente la cantidad total emitida por cada uno de ellos.

1.3 Sistemas de control de contaminantes.

Para seleccionar un sistema de tratamiento de los efluentes gaseosos se debe analizar diversos aspectos como la caracterización de la corriente a tratar (concentración, temperatura, humedad, emisión continua o por lotes, toxicidad, flujo, biodegradabilidad, posibilidad de recuperación y reutilización), la eficiencia de remoción requerida y los costos.

Los sistemas de control de emisiones gaseosas, básicamente se pueden clasificar en dos grandes grupos, los métodos físicoquímicos y los biológicos.

1.3.1 Físicoquímicos

Los métodos físicoquímicos son ampliamente usados (Moretti y Mukhopadhyay, 1993). A continuación se describen los principios de algunos de ellos:

Incineración. La incineración consiste en hacer reaccionar al contaminante con oxígeno para formar dióxido de carbono y agua. Los sistemas de incineración pueden ser térmicos, a la flama o catalíticos. Los incineradores catalíticos consumen menos combustible y son más fácilmente controlables. La incineración permite alcanzar niveles casi completos de remoción de contaminantes, y su eficiencia está determinada fundamentalmente por el diseño del equipo de incineración. Los costos de operación de estos equipos pueden reducirse acoplando sistemas de recuperación de energía.

Adsorción. La adsorción es un proceso físico que involucra la transferencia del contaminante a la superficie de un sólido, el adsorbente, en donde es retenido. Es una operación atractiva para el manejo de bajas concentraciones de contaminante y cuando se desean concentraciones de salida muy bajas (menores a una parte por millón en volumen, ppmv). Los adsorbentes pueden ser polares (alúminas, mallas moleculares y sílica) para gases polares o bien no específicos como el carbón activado, que es muy apropiado para compuestos orgánicos. Los adsorbentes pueden estar en ciertos casos impregnados con catalizadores u otros compuestos químicos para mejorar la adsorción y en algunos casos son usados para lograr una transformación del gas en compuestos menos dañinos. Los equipos utilizados incluyen generalmente dos o más tanques de lecho fijo en paralelo para regenerar o cambiar el soporte mientras el proceso sigue funcionando.

Condensación. La condensación involucra el enfriamiento del gas por abajo del punto de rocío del contaminante. La eficiencia del equipo está ligada directamente a la temperatura de enfriamiento y la presión de vapor del contaminante. La condensación se logra por contacto directo del gas con un líquido refrigerante o pasando el gas por un intercambiador de calor.

Absorción. La absorción involucra la transferencia de masa de un compuesto de la fase gaseosa a un solvente líquido en un dispositivo donde se ponen en contacto la fase líquida y la gaseosa. Se usa cuando el gas que se absorbe se encuentra en altas concentraciones (en rango de por ciento en volumen) o bien es altamente soluble. El solvente puede ser agua o bien un líquido orgánico de baja volatilidad. Los equipos típicos son columnas empacadas o de platos, lavadores tipo venturi o de spray.

Existen otras tecnologías de reciente desarrollo entre ellas se encuentran la tecnología de membrana, la oxidación avanzada y la destrucción por corona, sin embargo los oxidadores térmicos y los sistemas de carbón activado son las selecciones más utilizadas como tecnologías de abatimiento (Moretti y Mukhopadhyay, 1993).

1.3.2 Biológicos

Los sistemas biológicos de tratamiento de aire aprovechan la capacidad que tienen ciertos microorganismos para utilizar a los contaminantes como fuente de carbono y energía. Los contaminantes gaseosos son solubilizados en una fase acuosa antes de que los microorganismos realicen la degradación. Los microorganismos mediante mecanismos enzimáticos son capaces de transformar a los contaminantes en CO₂, agua y material

celular. Para contaminantes conteniendo Cl, N o S, en el proceso de oxidación se liberan ácido clorhídrico, nitratos y sulfatos. La eficiencia de los sistemas biológicos depende de la capacidad de los microorganismos para eliminar los compuestos a tratar y del mantenimiento de las condiciones adecuadas para su desarrollo (Diks y Ottengraf, 1991).

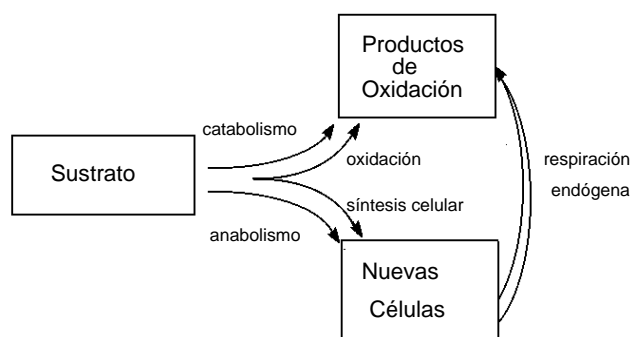


Figura 1.1. Utilización del sustrato en un proceso microbiano.

La aplicación de los sistemas biológicos de tratamiento de gases ha aumentado debido a sus bajos costos (tabla 1.1), simplicidad de operación y debido a que es una tecnología que genera un mínimo de residuos.

Método de eliminación de COV	Costos Anuales de operación por Pie ³ /min
Incineración	105-168 USD
Absorción	18-47 USD
Carbón Activado	179-210 USD
Biofiltración	5-14 USD

Tabla 1.1. Costos de biofiltración comparados con otros métodos de tratamiento de COV. (Kostelz *et al.*, 1996).

1.4 Ventajas de los sistemas biológicos

Al igual que los sistemas de oxidación (incineración ya sea térmica o catalítica) los sistemas biológicos son tecnologías de tratamiento definitivo de contaminantes ya que los transforman a CO₂, agua y biomasa, sin embargo se consideran atractivos por que sus mecanismos fundamentales sugieren bajos costos. La evaluación de los costos totales es difícil ya que dependen de la aplicación, de las características de la corriente tratada, materiales de construcción, requerimientos de energía, monitoreo, etc.. Sin embargo, en el

trabajo realizado por Kostelz *et al.* (1996) se presentan una comparación de los costos para el tratamiento de una corriente gaseosa contaminada con solventes referida al flujo tratado (pie^3/min) con eficiencias del 100% en cada uno de los sistemas de tratamiento. Como se puede observar los costos de la biofiltración son menores con respecto a las otras tecnologías.

Las tecnologías biológicas han resultado ser eficaces para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con concentraciones bajas de COV y altos flujos (Devinny *et al.*, 1999). La incineración de descargas con baja concentración de contaminantes es cara debido a que cierta cantidad de combustible es inevitablemente requerida para aumentar la temperatura del aire (Martín *et al.*, 1992). Además, los sistemas biológicos operan bajo condiciones a las que se encuentra el medio ambiente, por lo que las condiciones de operación son seguras y no se producen óxidos de nitrógeno (a diferencia de los incineradores térmicos) (Bonh 1992), los cuales son considerados como precursores del ozono y por tanto compuestos indeseables. Los costos de los materiales usados como materias primas en los biofiltros son bajos, en comparación con los costos de los catalizadores necesarios para realizar la incineración catalítica ó el carbón activado que además está limitado por su capacidad de adsorción lo cual ocasiona que deba ser reemplazado periódicamente o regenerado (Moretti y Mukhoadhyay, 1993). Adicionalmente, los tratamientos biológicos son métodos definitivos de eliminación de contaminantes, a diferencia de la condensación, absorción o adsorción, donde los contaminantes sólo son transferidos de fase sin que pierdan su naturaleza tóxica. (Devinny *et al.*, 1999). En las técnicas biológicas, los microorganismos trabajan satisfactoriamente si se les proporciona el ambiente adecuado.

Entre las desventajas que se presentan en los biofiltros, se encuentran la heterogeneidad, acanalamiento del flujo gaseoso, generando zonas muertas, lo cual repercute en una reducción de la eficiencia de eliminación de los contaminantes en los biofiltros (Leson y Winer 1991). Por otro lado, algunas veces los materiales de empaque utilizados en los biofiltros se deterioran con el tiempo (meses o años) por lo que es necesario su remplazo (van Lith, 1996) y el área requerida para la instalación de estos sistemas, es grande ya que las capacidades de remoción son bajas (Devviny *et al.*, 1999).

Siendo los sistemas biológicos, el motivo de investigación de este trabajo, a continuación se muestran la configuración de los reactores utilizados.

1.5 Reactores biológicos para el tratamiento de gases.

Los sistemas de tratamiento biológico de gases, tradicionalmente se han clasificado (Diks y Ottengraf, 1991) de acuerdo a la forma como se encuentran los microorganismos y la fase acuosa presente, en tres tipos de arreglos: los biolavadores, filtros de escurrimiento y los biofiltros.

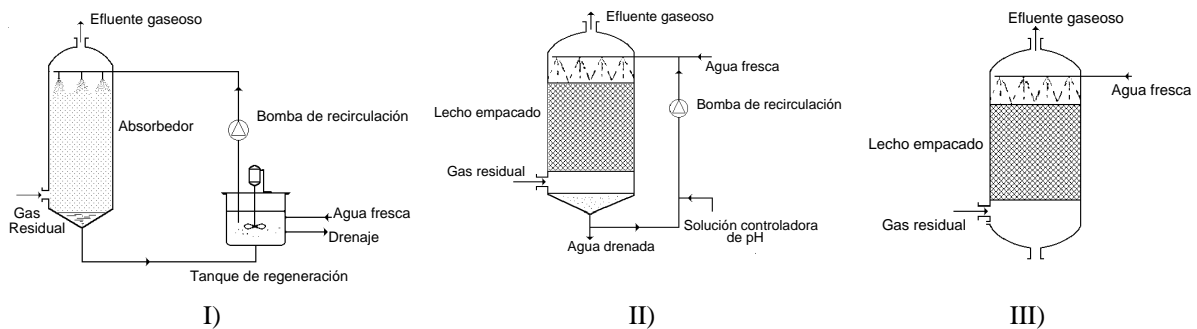


Figura 1.2. Sistemas biológicos de tratamiento de gases. I) Biolavador, II) filtro de escurrimiento y III) biofiltro

En la tabla 1.2 se presentan las características de los reactores biológicos, las áreas de aplicación, las ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

1.5.1 Biolavadores. De acuerdo a la tabla 1.2, en los biolavadores, la biomasa se encuentra suspendida en una fase acuosa móvil. En estos sistemas, (I en figura 1.2) el gas es transferido a la fase acuosa en una torre de absorción, la cual puede estar empacada con un soporte inerte. El agua con el contaminante disuelto, se trata posteriormente en un bio-reactor con lodos activados. Entre las ventajas (ver tabla 1.2) que ofrece este sistema es que se puede tener un control de las condiciones de reacción ya que se puede agregar nutrientes, agentes neutralizantes y amortiguadores además de que el líquido puede removerse para descargar subproductos indeseables. Sin embargo, debido a que su área de intercambio gas/líquido es baja, este reactor está restringido a compuestos con coeficiente de partición gas/líquido menores a 0.01, es decir, compuestos muy solubles. Además se genera un exceso de lodos y se necesita un suministro extra de aire para mejorar las tasas de remoción. Diferentes trabajos reportan la operación de este tipo de reactor (Buisman, 1993; Kellner y Flauger, 1998; Loy *et al.*, 1998).

Características	Area de aplicación	Ventajas	Desventajas
Biolavador			
Biomasa suspendida Fase acuosa móvil Dos reactores	Concentración de los compuestos menores de 5 g/m ³ Coeficientes de partición menores de 0.01	Mejor control de las condiciones de reacción (pH, nutrientes) Posibilidad de evitar acumulación de productos Equipo compacto Baja caída de presión	Baja área de transferencia de masa Lavado o arrastre de los microorganismos creciendo Disposición o generación de un exceso de lodos. Procedimientos de arranques complicados. Suministro de aire extra necesario para altas tasas de degradación Altos costos de inversión, mantenimiento y operacionales.
Filtro biológico de escurrimiento			
Biomasa inmovilizada Fase acuosa móvil Un sólo reactor	Concentraciones de los compuestos menores de 0.5 g/m ³ Coeficientes de partición menores de 1	Comparable al biolavador Mejor retención de los microorganismos creciendo Un sólo reactor	Bajas áreas de transferencia de masa Generación de un exceso de lodos Procedimiento de arranque complicado Altos costos de operación
Biofiltro			
Biomasa inmovilizada Fase acuosa inmóvil Reactor simple	Concentración de los compuestos menores a 1.0 g/m ³ Coeficientes de partición menores de 10	Alta área superficial gas/líquido Fácil operación y arranque Bajos costos de operación	Control pobre sobre las condiciones de reacción Adaptación lenta a concentraciones fluctuantes en el gas Requiere una gran área

Tabla 1.2. Características, área de aplicación, ventajas y desventajas de las técnicas biológicas de tratamientos de gases residuales

1.5.2 Filtro de escurrimiento. En este reactor, la biomasa se encuentra inmovilizada y el agua es móvil (tabla 1.2). Generalmente se usan soportes inertes (anillos de plástico, PVC, espumas, grava, tezontle, etc) sobre los cuales se forma una biopelícula, la corriente gaseosa conteniendo el contaminante pasa a través del soporte a contracorriente (Revah *et al.*, 1995) o co-corriente (Fortin *et al.*, 1999) con una fase líquida que asegura el suministro de nutrientes a los microorganismos. En este sistema, la absorción y la reacción biológica se realizan en un mismo equipo (II en figura 1.2). Los filtros de escurrimiento se usan para el tratamiento de compuestos orgánicos halogenados, sulfurados o nitrogenados, o hidrocarburos en cuyo proceso de oxidación se producen compuestos de naturaleza ácida y por lo tanto es necesario controlar el pH del medio, en este tipo de reactores se pueden tratar compuestos menos solubles (coeficiente de partición <1) en concentraciones más altas, en comparación con los biolavadores (ver tabla 1.2) y debido a que los procesos de absorción y biodegradación se realizan en un mismo equipo, los requerimientos de espacio son menores. Sin embargo, al existir una fase líquida (agua, medio y agente neutralizante) en circulación continua, los costos de operación se elevan considerablemente y a nivel operacional es común el taponamiento del lecho empacado por exceso en la producción de biomasa. Entre los autores que reportan la operación de estos sistemas se encuentran: Kirchner *et al.*, (1991); Rehm *et al.*, (1991); Revah *et al.*, (1995); Mpanias y Baltzis (1998).

1.5.3 Biofiltro. Es el arreglo más sencillo de los reactores biológicos para el tratamiento de gases (III en figura 1.2). En los biofiltros la biomasa se encuentra inmovilizada y no existe agua libre (tabla 1.2). El gas pasa a través de un lecho empacado con un material de tipo orgánico en cuya superficie se encuentran microorganismos inmovilizados formando una biopelícula. Los compuestos contaminantes son absorbidos por el material y subsecuentemente oxidados. En estos reactores, las áreas superficiales son mayores, que en los otros reactores biológicos (ver tabla 1.2) y al no tener una capa líquida escurriendo sobre la biomasa, se pueden tratar compuestos menos solubles (coeficientes de partición <10), sin embargo el control de pH y de humedad es difícil. Muchos trabajos han reportado la operación exitosa de biofiltros (Ottengraf y van Den Oever, 1983; Shareefdeen *et al.*, 1993; Ergas *et al.*, 1994; Hodge y Devinny 1993; Deshusses *et al.*, 1994; Morales *et al.*, 1994). Este arreglo constituye el objetivo de estudio y es descrito en detalle en el siguiente capítulo.

La selección entre alguno de los sistemas biológicos, anteriormente mencionados, depende básicamente de las características de los compuestos a eliminar y de las condiciones de control que requiera el sistema (ver tabla 1.2). De esta manera, si es necesario un control de pH, éste puede llevarse a cabo tanto en los filtros de escurrimiento como en los biolavadores donde existe una fase líquida en recirculación, esta acción no puede realizarse en un biofiltro. Los cambios en el pH del medio se deben a que durante la degradación de compuestos que tienen en su estructura átomos de Cl, S, N (diclorometano, disulfuro de carbono, dimetilamina, amoníaco, etc.) se liberan ácidos inorgánicos, inclusive algunos compuestos que tienen carbono, hidrógeno y oxígeno pueden acidificar el medio ya que al oxidarse pueden generar ácidos, como en el caso del acetato de etilo que produce ácido acético durante su degradación. Por otro lado, la selección también depende de las instalaciones disponibles en la industria y su disponibilidad de espacio. De esta manera, si se dispone de una planta de tratamiento de aguas, es posible instalar únicamente un contactador gas-líquido y pasar la corriente líquida contaminada a la planta de tratamiento de aguas a fin de que los compuestos contaminantes sean degradados. Se han presentado estudios que muestran y comparan la operación de los biofiltros y los filtros de escurrimiento (Torres y Basrai 1998; Lee *et al.*, 1998). En ambos casos, se obtuvo una mejor operación en los biofiltros, sin embargo son casos específicos. Los biofiltros constituyen el arreglo más sencillo y por tanto involucra costos de operación y requerimientos de energía menores.

1.6 Nuevas configuraciones de reactores biológicos

Actualmente se están desarrollando, otros tipos de reactores, con el fin de mejorar los diseños, y aprovechar la potencialidad que ofrecen los microorganismos en la eliminación de contaminantes.

1.6.1 Reactores de membrana. En los reactores de membrana, los gases que contienen a los COV pasan a través de membranas hidrofóbicas de fibra hueca. Los compuestos solubles en la fase gaseosa se difunden a través de los poros de la membrana y posteriormente hacia la biopelícula donde se degradan los COV. Las membranas sirven

como soporte para la población microbiana y proporcionan una gran área superficial y transferencia de oxígeno (Parvatiyar *et al.*, 1996; Ergas *et al.*, 1998).

1.6.2 Sistemas rotatorios. Este tipo de reactor combina las ventajas de un biofiltro estático convencional e implementa una forma totalmente nueva que evita las desventajas de los sistemas estáticos. Aquí, el material que sirve como soporte para los microorganismos está confinado en un cilindro rotatorio. El gas pasa a través de este cilindro y los contaminantes se eliminan. En este reactor se previene la compactación de material de empaque y se eliminan los canales o rutas preferenciales del flujo de aire mediante el mezclado del soporte. La caída de presión es baja y los efectos de envejecimiento del soporte son mínimos. Además el control de agua es relativamente sencillo ya que con el mezclado se asegura una distribución homogénea del agua en el soporte (Sabo *et al.*, 1996).

1.6.3 Reactores airlift. En este tipo de reactores, la población microbiana está inmovilizada sobre un material que sirve como acarreador, por ejemplo: arena, lo cual asegura altas concentraciones de biomasa y previene su lavado. Este material se encuentra sumergido en una fase líquida. En este medio se alimenta la corriente gaseosa y la reacción se lleva a cabo en la fase líquida. Son sistemas extremadamente turbulentos y los altos esfuerzos cortantes previenen el taponamiento por exceso de biomasa (Zuber *et al.*, 1997). Este tipo de reactores se usan en el tratamiento de aguas residuales y recientemente han mostrado ser altamente efectivos para el tratamiento de gases.

1.6.4 Modificaciones a los filtros de escurrimiento

Remoción de biomasa. Uno de los principales problemas que enfrentan los filtros de escurrimiento es el exceso de producción de biomasa que puede producir taponamiento del lecho filtrante. Algunas acciones se han propuesto para evitar este problema entre ellos se encuentran: lavados de sosa (Weber y Hartmans 1996) o con agua fluidizando el medio (Smith *et al.*, 1998), selección de materiales que tengan un gran espacio vacío, el uso de inhibidores al crecimiento, altas concentraciones de calcio y magnesio o la limitación por nutrientes (potasio) (Holubar *et al.*, 1995; Weber y Hartmans 1996) y el posible control biológico por protozoarios (Cox *et al.*, 1997). Recientemente se diseñó un reactor de lecho escurrido con movimiento discontinuo del material de empaque y percolación intermitente (Laurenzis *et al.*, 1998; Wübker *et al.*, 1997). La reducción del exceso de biomasa por

agitación y escurrimiento prolongó la vida útil y previno el taponamiento del lecho empacado y por tanto un aumento de la caída presión. La reducción en la biomasa y la percolación intermitente del medio mineral resultó en eliminaciones de tolueno de alrededor de $100 \text{ g/m}^3/\text{h}$ para una carga de $150 \text{ g/m}^3/\text{h}$. Tales remociones no han sido reportadas en un filtro de escurrimiento sin mezclado.

Cambio en la dirección de la alimentación. Recientemente, Kinney *et al.*, (1996) presentaron un diseño de reactor que permite mejorar la actividad microbiana mediante el cambio en la dirección de alimentación tanto del flujo de nutrientes como de la corriente gaseosa contaminada. Este reactor previene la acumulación de exceso de biomasa por limitación del carbono proveniente del compuesto contaminante. Estos sistemas están diseñados de tal manera que las secciones de los lechos cercanas a la entrada del gas consumen la mayoría del contaminante mientras que las secciones siguientes se encuentran en condiciones limitadas por carbono. Después de un cierto tiempo se invierte la alimentación y la sección que estaba limitada es la que ahora consume al contaminante. Esta limitación intermitente de carbono por zonas evita que se forme exceso de biomasa.

Los sistemas descritos anteriormente se encuentran en fase de estudio, la aplicación a nivel industrial se limita a los biofiltros, los biolavadores y los filtros de escurrimiento. En el siguiente capítulo se verá detalladamente los principios de operación de los biofiltros que son el motivo de este estudio.

2. Biofiltración

2.1 Desarrollo histórico

La biofiltración es el sistema más usado para el control de contaminantes del aire, dentro de los métodos biológicos (Devinny *et al.*, 1999). A finales los años 50's surgieron los primeros intentos (Pomeroy, 1957) por utilizar a 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 se utilizaran para la remoción de contaminantes gaseosos provenientes de plantas de tratamiento de aguas (Carlson y Leiser, 1966). En los 70's, se realizaron aplicaciones industriales seguidas por mejoras en el diseño del proceso y materiales de empaque. Los investigadores holandeses fueron los pioneros en el tratamiento biológico de gases residuales. El desarrollo de sistemas de biofiltración en Universidades Holandesas encabezadas por Ottengraf dio origen a la creación de la compañía Clair-Tech, primera en este campo, actualmente diferentes compañías venden esta tecnología.

En Europa, los biofiltros han sido usados ampliamente, y existen en operación 500 biofiltros que tratan corrientes gaseosas provenientes de diferentes fuentes (Leson y Winer, 1991). La biofiltración ha aparecido en otros países como Estados Unidos (Hodge y Devinny, 1993; Shareefdeen *et al.*, 1993; van Lith *et al.*, 1997) y México (Morales *et al.*, 1994; Revah *et al.*, 1995) asociada con el surgimiento de legislación en cuanto a las emisiones de contaminantes a la atmósfera,

2.2 Material de empaque

Un biofiltro es un lecho empacado, el cual es biológicamente activo, por lo tanto el material de empaque utilizado debe proveer condiciones adecuadas para el desarrollo de la población microbiana, así como tener ciertas propiedades estructurales. Las características que debe reunir son las siguientes: **I)** poseer una capacidad de retención de agua entre 40-60%, **II)** no presentar inhibidores para el crecimiento microbiano, **IV)** el pH del material filtrante debe encontrarse entre 7-8, **V)** la distribución del tamaño de las partículas y la estructura de los poros deben proveer grandes superficies reactivas, **VI)** la compactación del material debe ser mínima, ya que en caso contrario repercute directamente en los costos,

debido a que la energía necesaria para hacer pasar la corriente gaseosa a través del lecho será mayor.

El material que sirve de soporte para los microorganismos puede ser de naturaleza muy diversa, los materiales de empaque de tipo orgánico, como las compostas (Cárdenas *et al.*, 1998), suelos (Carlson y Leiser 1966; Bohn, 1992), cortezas de árbol (Ortíz *et al.*, 1998) y turba (Morales *et al.*, 1994) se han utilizado ampliamente. También se utilizan materiales sintéticos como carbón activado (Hodge, 1993), perlita (Shareefdeen *et al.*, 1993), vermiculita, anillos de vidrio (Ortíz *et al.*, 1998); sin embargo se necesita de la adición periódica de nutrientes para mantener su capacidad de sustentar poblaciones microbianas.

2.3 Población microbiana.

Desde un punto de vista biológico, la eliminación de un compuesto en un biofiltro depende del tipo de microorganismos involucrados, la cantidad de biomasa presente, el microambiente en el que se encuentran y las condiciones de regulación celular y metabólica (van Groenestijn y Hesselink, 1993).

Los biofiltros contienen biomasa inmovilizada y pueden ser comparados a los fermentadores en estado sólido. La mayoría de los microorganismos encontrados en los biofiltros son bacterias y hongos aunque estos últimos son menos abundantes en los biofiltros (Devinny *et al.*, 1999).

A pesar de que un amplio rango de microorganismos está presente en materiales como la composta, en muchos casos puede ser necesario mezclar el material de empaque con microorganismos especializados para degradar un compuesto en específico. La inoculación puede realizarse mezclando al soporte con lodos activados, o con una parte del material de empaque de otros biofiltros o agregando cultivos puros o altamente especializados (van Groenestijn y Hesselink, 1993). En la mayoría de los casos se utilizan cultivos mixtos, en pocas ocasiones se utilizan cultivos puros (Zilli *et al.*, 1993) sobre todo en aquellos casos donde se tratan compuestos que son degradados solamente por un número limitado de microorganismos. Algunos compuestos con bajas tasas de consumo se degradan por enzimas pertenecientes a rutas metabólicas diferentes que son inducidas por otras sustancias. La adición de estos co-sustratos resultan en la producción de biomasa causando cometabolismo de xenobióticos (Ergas *et al.*, 1993; Dupasquier, 1998). Sin la adición del co-sustrato se desarrolla biomasa no activa y los xenobióticos no son consumidos. Los

microorganismos comúnmente identificados en los biofiltros pertenecen a los siguientes géneros de bacterias: *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Hyphomicrobium*, *Mycobacterium*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Thiobacillus*, etc. (Deshusses, 1994), hongos mucorales como: *Mortierella*, *Rhizopus* y deuteromicetos como: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Botrytis* (van Groenestijn y Hesselink, 1993).

2.4 Condiciones ambientales.

Con el fin de crear un ambiente adecuado para la degradación microbiana de los contaminantes se deben considerar los siguientes aspectos: La temperatura, pH, contenido de agua y los nutrientes (Leson y Winer, 1991).

Temperatura. La operación de los biofiltros normalmente se realiza entre 20 y 40 °C. Dentro de este rango se encuentran las condiciones del medio ambiente y los microorganismos mesófilos son los encargados de realizar la degradación, a pesar de esto se han reportado biofiltros que operan en condiciones extremas de temperaturas (Devinny *et al.*, 1999) con la utilización de microorganismos termófilos (altas temperaturas) o psicrófilos (bajas temperaturas).

pH. El pH del medio debe estar entre 6 y 8 (Lesson y Winer 1991). Si la biofiltración involucra la acumulación de compuestos ácidos como el ácido clorhídrico (durante la degradación de compuestos clorados), ácido nítrico o sulfúrico en la biopelícula, se deben tomar medidas para el control de pH. Algunas opciones son la adición de materiales amortiguadores, precipitación con álcalis (adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) o lavado periódico y drenado.

Contenido de agua. El contenido de agua en los filtros de composta comúnmente es mayor al 40% base húmeda (Bohn, 1993). En los biofiltros con bajo contenido de humedad se espera que los hongos dominen a la población bacteriana (Devinny *et al.*, 1999). Un contenido de agua mayor al 70% debe evitarse con el fin de no disminuir el área superficial causando problemas de transferencia de masa en el biofiltro.

Nutrientes. Los microorganismos presentes en los biofiltros necesitan nutrientes para su crecimiento y su metabolismo, entre ellos se encuentran el nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio, magnesio, sodio, hierro y elementos traza. Hasta este momento, existe poca información acerca de los ciclos y requerimientos de nutrientes (Devinny *et al.*, 1999) en

los biofiltros. Normalmente, los nutrientes son suministrados al inicio de la operación de los biofiltros cuando se inoculan los microorganismos. Sin embargo en algunos casos es necesaria la adición de nutrientes, este punto es muy debatido en biofiltración (para más detalles ver sección 2.7.3).

La fuente de carbono normalmente proviene de los compuestos contaminantes y es necesaria la presencia de oxígeno para que el proceso de oxidación pueda realizarse. Este elemento proviene del aire y al solubilizarse está disponible para la degradación de los compuestos contaminantes. El oxígeno puede llegar a ser un factor limitante en el caso de que el compuesto contaminante sea muy soluble (Shareefdeen *et al.*, 1993) y su concentración en la fase gaseosa sea alta (Devanny y Hodge, 1995).

Altura del lecho	0.5-1.5m
Área del biofiltro	1-300 m ²
Porosidad	50%
Tiempo de residencia	15-60 seg
Caída de presión	0.2-1.0 cm H ₂ O por metro de lecho
Concentración del contaminante	0.01-5 g/m ³
Temperatura de operación	15-30 °C
Humedad relativa de entrada	>98%
Contenido de agua del material de empaque	60% en base húmeda
pH	6-8

Tabla 2.1. Condiciones típicas de operación de los biofiltros. Deshusses (1994)

2.5 Construcción y operación

En la tabla 2.1 se muestran las condiciones de operación normalmente utilizadas en biofiltración, así como algunas características en la construcción de estos equipos, los cuales se explican a continuación;

Acondicionamiento de la fase gaseosa. En los sistemas de biofiltración se debe considerar un pre-acondicionamiento de la corriente gaseosa. En esta etapa se realiza la remoción de polvo, grasas o aerosoles por filtración o lavado que previenen el taponamiento del filtro. Una de las principales operaciones realizadas en esta etapa de acondicionamiento es la humidificación de la corriente, la cual debe ser lo más cercana a la saturación (tabla 2.1) esto 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 la instalación de un intercambiador de calor

para reducir la temperatura a los valores adecuados (sección 2.4). Como se puede observar en la tabla 2.1, la concentración de contaminantes normalmente se encuentra en el rango de 0.01-5 g/m³.

Lechos. La altura del lecho usualmente está entre 0.5 a 1.5 m. Lechos más altos pueden presentar una alta resistencia al flujo, mientras que alturas menores están sujetas a acanalamiento, causando que la corriente salga del lecho sin ser tratada. Si no existe espacio disponible para grandes biofiltros se pueden instalar biofiltros en paralelo, cada uno con una entrada diferente y pueden estar colocados en distintos puntos.

Flujo de la corriente gaseosa. La corriente gaseosa contaminada puede pasar a través del biofiltro en flujo descendente o ascendente (Devinny *et al.*, 1999). La alimentación ascendente se usa en biofiltros abiertos ya que puede ser instalada más fácilmente. Sin embargo, debido a que los biofiltros tienden a secarse en la zona de la entrada (cuando la corriente gaseosa tiene una humedad relativa menor del 100%), se prefiere la corriente descendente con adición de agua, ya que previene secado de las partes más bajas (la alimentación se realiza por la parte de arriba).

Adición de agua o nutrientes. La operación del biofiltro algunas veces incluye rociado incidental de agua en la parte superior del filtro para restablecer el agua evaporada y la adición de nutrientes si es necesario (ver secciones 2.6.3 y 2.7.3). La frecuencia y cantidades resultan de mediciones de pH, contenido de agua, peso del biofiltro y de la experiencia.

2.6 Análisis del proceso.

Un biofiltro puede definirse como un sistema de tres fases (ver figura 2.1), las cuales consisten de 1) una fase gaseosa que fluye a través de, 2) un soporte insoluble en agua el cual contiene 3) una fase acuosa estática (biopelícula) donde se encuentran los sustratos solubles (contaminantes, nutrientes y oxígeno) y están presentes los microorganismos.

El proceso de eliminación conlleva una serie de fenómenos complejos entre los que se encuentran: 1) Transferencia del contaminante desde la fase gaseosa a la fase sólida y líquida, 2) sorción del contaminante en la fase sólida, 3) sorción del agua, 4) difusión del contaminante en la biopelícula, 5) reacción biológica.

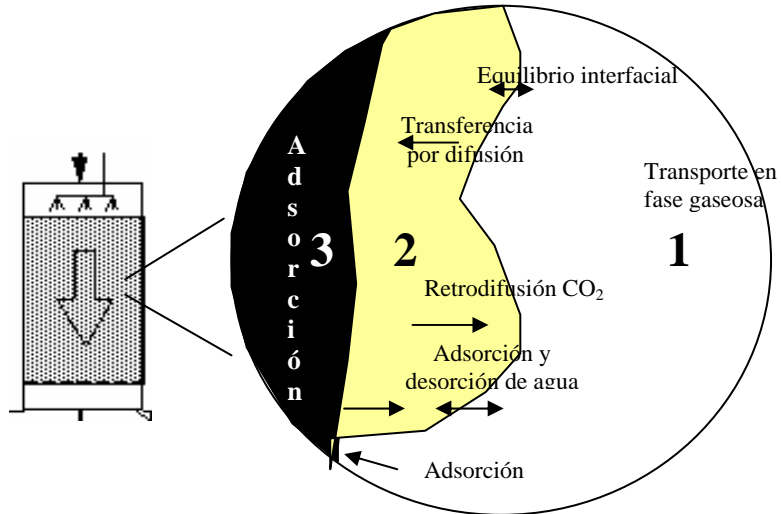


Figura 2.1. Fases y fenómenos presentes en la biofiltración.

1) Fase gaseosa, 2) biopelícula, 3) soporte.

2.6.1 Transporte del contaminante en la fase gaseosa.

Flujo pistón. El flujo del gas en los biofiltros es considerado como tipo pistón. Números de Peclet (N_{Pe}) entre 50-100 confirman ese comportamiento. El patrón de flujo está principalmente influenciado por la granulometría y el contenido de agua del material de empaque. Se ha reportado (Deshusses, 1994) que las caídas de presión en los biofiltros bajo condiciones normales de operación (para flujos menores de $500 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{h}$) es usualmente menor de 10 cm de agua por metro de reactor (tabla 2.1), por lo cual las variaciones en la velocidad a lo largo del biofiltro son despreciables.

Dispersión y transferencia de masa en la fase gaseosa. Las desviaciones del flujo pistón en un biofiltro pueden ser causadas por acanalamiento del fluido, debido a la distribución del tamaño de partícula o por una forma inadecuada de alimentación de la fase gaseosa. En general, tales desviaciones pueden explicarse a través de términos de dispersión axial. Pocos investigadores han estudiado la dispersión de los componentes en la fase gaseosa. Hodge y Devinny (1993) desarrollaron un modelo que considera este fenómeno y lo evaluaron experimentalmente reduciendo los efectos de convección, adsorción y reacción biológica, ajustando los resultados experimentales al modelo. El coeficiente de transferencia de masa, lo determinaron de la misma manera, eliminando los efectos de dispersión, adsorción y biodegradación. Recientemente, en los modelos desarrollados por Zarook *et al.* (1997) y Zarook *et al.* (1997b) se determinaron tanto, el coeficiente de transferencia de masa para el contaminante en la fase gaseosa como el coeficiente de

dispersión mediante correlaciones establecidas para medios porosos; el coeficiente de transferencia de masa fue evaluado mediante una correlación propuesta por Jones *et al.* (1993), la cual es función de las condiciones de flujo y las características de las partículas (densidad, tamaño, etc.). El coeficiente de dispersión se determinó por una correlación propuesta por Ruthven (1984), válida para flujo a través de lechos empacados, tal expresión involucra al coeficiente de difusión del componente en la fase gaseosa, al número de Reynolds (N_{Re}) y la tortuosidad del medio empacado. Establecen un análisis de sensibilidad sobre el número de Peclet (N_{Pe}) y su efecto en el perfil de concentración de tolueno. Valores altos del N_{Pe} denotan flujo pistón y bajos valores indican un flujo bien mezclado. Hacen una comparación entre el modelo que considera flujo pistón y el que considera el mezclado, la diferencia máxima entre los dos modelos (se realizaron varios experimentos a diferentes condiciones) es de 11%. Establecen que es necesario un conocimiento sobre el patrón de mezclado es muy importante en las predicciones del modelo, que la suposición de flujo pistón de trabajos previos es cuestionable y el patrón de mezclado en la fase gaseosa debe verificarse a través de estudios de distribución de tiempos de residencia.

Un estudio sobre distribución de tiempos de residencia (Morales, 1994) demostró que el 80% de los elementos del gas tienen el mismo tiempo de residencia, con esto se demostró que los efectos de dispersión eran despreciables y que podía suponerse flujo pistón.

Equilibrio interfacial (gas-líquido). Los contaminantes presentes en la corriente gaseosa se disuelven en la capa húmeda que rodea al material de empaque. Se ha mostrado (Ottengraf *et al.*, 1986), con base en una relación semi-empírica, que la altura de la unidad de transferencia (HTU) en un lecho del biofiltro es del mismo orden de magnitud que el tamaño de la partícula. Consecuentemente, un biofiltro de un metro contiene muchas unidades de transferencia, también se establece (Ottengraf *et al.*, 1986) que las “unidades de reacción” son menores de 10. Así en ese trabajo se concluye que la concentración en la fase gaseosa y la concentración interfacial están continuamente en equilibrio. Sin embargo, no se expresa de una manera clara, la forma en que son evaluadas las “unidades de reacción”. Lo cierto es que equilibrio interfacial entre el gas y el líquido ha sido asumido en todos los trabajos de modelado en biofiltración basados en el trabajo desarrollado por Ottengraf y van den Oever (1983). Este equilibrio, es usualmente descrito por un

coeficiente de partición (m), el cual está relacionado con la constante de Henry (H), lo anterior puede utilizarse debido a que las concentraciones en la fase gaseosa son bajas.

2.6.2 Sorción del contaminante.

La sorción del contaminante es de suma importancia en el proceso de biofiltración. 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. En este último contexto, la adición de materiales con una marcada capacidad de sorción como el carbón activado, aumentan la estabilidad de los biofiltros con respecto a fluctuaciones (Devinny *et al.*, 1999). 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, y d) la temperatura.

La sorción de contaminantes en suelos se ha estudiado ampliamente sin embargo no existe correlación entre la afinidad de sorción o capacidad de sorción y el contenido de material orgánico o agua del suelo y la naturaleza del compuesto a ser sorbido. La información acerca de la sorción es esencialmente empírica.

A nivel de biofiltración este fenómeno ha sido representado por diferentes autores. En el modelo desarrollado por Hodge y Devinny (1993) se define un coeficiente de partición global entre la concentración en la fase gaseosa y una fase sólida-líquida. No separan el efecto de adsorción que se puede dar entre la fase gaseosa y el soporte sólido. Otros trabajos (Shareefdeen y Baltzis, 1994; Zarook *et al.*, 1997) consideran que se puede establecer el transporte del contaminante desde la fase gaseosa al soporte sólido por adsorción representando eso por un coeficiente de transferencia de masa y un gradiente de concentración entre la fase gaseosa y la concentración en equilibrio representada por una isoterma de Freundlich o Langmuir. Sin embargo, esto involucra la definición de un volumen de sorción que es difícil de determinar experimentalmente.

En nuestro caso se han realizado estudios acerca de la sorción de tolueno en turba a diferentes contenidos de humedad (Acuña *et al.*, 1998) con el fin de establecer una isoterma

de sorción tipo Freundlich. De estos resultados se obtuvo una constante adsorción de 0.2 mg tolueno/g turba seca. Este valor es bajo y, dadas las cargas alimentadas ($150 \text{ g/m}^3/\text{h}$) la saturación del sistema es alcanzada muy rápidamente (aproximadamente 15 minutos).

2.6.3 Sorción de agua.

El contenido de agua en el material de empaque juega un papel muy importante en el estado de la población microbiana. La actividad biológica depende fuertemente actividad de agua en el sistema (A_w). La A_w es una medida de que tan fuerte está ligada el agua a un material. Este parámetro está directamente relacionado con la humedad relativa, así el agua pura tendrá una $A_w=1$ ya que la humedad relativa en equilibrio es igual a 100%. El crecimiento microbiano ocurre a actividades de agua entre 0.85 y 0.99 (Devinny et al., 1999), aunque en el caso de hongos este puede darse a A_w más bajas. La mayoría de los microorganismos alcanzan su máxima actividad a partir de 0.98 (Deshusses, 1994). El efecto del contenido de agua también afecta algunos aspectos físicos del sistema. Bajos contenidos de humedad disminuyen la sorción del contaminante gaseoso, reduciendo su disponibilidad hacia los microorganismos y una desactivación de los mismos. El efecto de la evaporación de agua en biofiltros que operan en estado estacionario puede observarse en el medio sólo a mediano o largo plazo (van Lith *et al.*, 1997). Sin embargo pérdidas fuertes de agua pueden observarse cuando existe una alta actividad microbiana. Una corriente gaseosa saturada con agua o un suministro periódico de agua se recomienda para evitar el secado. Por otro lado, adiciones frecuentes de agua en exceso pueden inducir a una compactación del medio y crecientes caídas de presión originando un aumento en los costos de energía necesaria para suministrar la fase gaseosa. Más aún, esto disminuye la transferencia de los contaminantes y oxígeno a la biopelícula, reduciendo el espacio de poros disponibles. Todos estos aspectos afectan directamente el funcionamiento de los biofiltros. Los problemas de control de agua son generados por un pobre conocimiento del secado y por las características del material de empaque. La magnitud del problema es grave ya que se ha reportado (Heslinga, 1993) que 75% de los biofiltros operando fallan por un inadecuado control de contenido de agua. 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 (ver sección 2.6.5). La implicación de este último

aspecto es seria ya que una alta capacidad de eliminación, la cual es deseable para reducir el volumen del reactor, produce alto calor metabólico y los consiguientes problemas de secado y desactivación del biofiltro. Análisis completos de diseños de reactor y opciones de humectación han sido presentadas (van Lith *et al.*, 1997). Pero a pesar de que se ha reconocido la importancia del contenido de agua en los biofiltros, se ha reportado poco análisis cuantitativo sobre la influencia del contenido de agua en el biofiltro (Cox *et al.*, 1996; Auria *et al.*, 1998), y ningún trabajo lo ha representado en el área de modelado.

2.6.4 Eliminación del contaminante

Biopelícula. Un elemento clave en la eliminación del contaminante son los microorganismos, la forma en que se encuentran distribuidos en el material de empaque es motivo de estudio. Usualmente se ha descrito como una biopelícula la cual es una mezcla de agua microorganismos, donde estos últimos desarrollan sus actividades metabólicas para transformar a los contaminantes en productos menos tóxicos. La estructura real de la biopelícula es una tarea difícil y es motivo de estudio (ver sección 2.7.3). En la mayoría de los casos y para fines de modelado se le ha considerado como una película uniforme y homogénea a lo largo del biofiltro. A diferencia de los sistemas de tratamiento de aguas donde se utilizan películas microbianas, en los biofiltros se llegan a desarrollar películas de espesor y densidad constante. Esto se debe a un crecimiento limitado. En las plantas de tratamientos de aguas los efluentes a tratar son ricos en nutrientes que favorecen el desarrollo de la población microbiana, de esta manera, existe el problema de obstrucción y taponamiento de los sistemas empleados. En oposición a lo anterior, en los biofiltros el suministro de nutrientes se realiza al inicio de la operación de los sistemas y tarde o temprano, alguno de los elementos en el medio llega a ser limitante, por lo tanto el crecimiento neto de microorganismos llega a ser nulo y se puede establecer un espesor de biopelícula constante.

Difusión del contaminante. Asociado a la definición de una biopelícula uniforme, se ha establecido que existen dos mecanismos para la eliminación del contaminante en la misma, el transporte del contaminante y la reacción biológica. El primero se considera que es por difusión, fenómeno representado por la ley de Fick. De manera simplificada muchos autores utilizan al coeficiente de difusión del compuesto en agua (Ottengraf y van den

Oever, 1983; Morales *et al.*, 1994), sin embargo otros estudios (Shareefdeen *et al.*, 1993; Zarook *et al.*, 1997) consideran que las velocidades de difusión son modificadas drásticamente por la densidad de la biopelícula. Existen correlaciones para determinar este efecto (Fan *et al.*, 1991) pero son básicamente empíricas basadas en experimentación.

Reacción de oxidación. Los modelos en biofiltración han asumido diferentes formas para describir la degradación biológica. Ottengraf y van den Oever (1983) presentaron un modelo basado en la teoría de la biopelícula, ellos supusieron una cinética de orden cero. Posteriormente (Shareefdeen *et al.*, 1993) se usaron expresiones de crecimiento biológico (Monod y Andrews) para representar este fenómeno, sin embargo los parámetros biológicos fueron determinados en experimentos por lotes en fase líquida, bajo condiciones muy diferentes que aquellas encontradas en los biofiltros. Otras expresiones, basadas en cinéticas enzimáticas (Michaelis-Menten) se han usado (Deshusses, 1994) para representar el consumo del contaminante. Recientemente, se ha planteado la hipótesis del metabolismo de mantenimiento (Cherry y Thompson, 1997), basada en la limitación por nutrientes que existe en los biofiltros.

La difusión acoplada con la reacción biológica es un problema complicado. Dependiendo del cociente entre la reacción biológica y la tasa de difusión (módulo de Thiele) puede establecerse un dominio de alguno de los procesos (Ottengraf y van Den Oever, 1983). Sin embargo, nuevamente, esto conlleva la definición de: a) un espesor de biopelícula, b) el coeficiente de difusión, c) la tasa de reacción. El espesor de la biopelícula en la mayoría de los trabajos es un parámetro de ajuste por la dificultad de medirlo experimentalmente

2.6.5 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. Las implicaciones del fenómeno de secado ya fueron presentadas en la sección 2.6.3. Hasta el momento sólo un trabajo ha sido reportado acerca de planteamiento de balance de energía en un biofiltro (Pinnette *et al.*, 1995) con el fin de evaluar la influencia de los cambios de temperatura del medio ambiente (condiciones extremas) sobre la operación de un biofiltro.

2.7 Estado del arte

La tecnología de biofiltración ha probado ser efectiva para el tratamiento de efluentes gaseosos y ha estado sujeta a aproximaciones empíricas mejorando empaques y condiciones de operación. Durante un largo tiempo, los biofiltros fueron considerados como cajas negras. A pesar del amplio uso de los biofiltros, de años de investigación y desarrollo, existen deficiencias en la comprensión de sus fundamentos. Sin embargo una gran cantidad de datos disponibles sobre el funcionamiento de muchas aplicaciones industriales, hicieron que fuera posible el diseño y escalamiento de plantas sobre bases empíricas.

Los trabajos en cuanto a biofiltración se han enfocado básicamente hacia las siguientes áreas de estudio: Eliminación de nuevos contaminantes, mejoras en la operación y combinación de tecnologías, búsqueda de conocimientos básicos que permitan comprender los fenómenos que ocurren en biofiltración y el modelado matemático del proceso.

2.7.1 Nuevos contaminantes

Inicialmente los biofiltros fueron usados para remover malos olores y sustancias inorgánicas (H_2S) del aire (Leson y Winer, 1991). De los biofiltros instalados actualmente el 78% son usados para el control de malos olores, 14% para remoción de COV y el 8% restante para otras aplicaciones (van Lith, 1996). Algunos trabajos se han enfocado a la búsqueda de poblaciones microbianas capaces de eliminar compuestos recalcitrantes y actualmente existen muchos reportes sobre la eliminación compuestos que antes eran considerados difícilmente biodegradables como los compuestos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, fenol) (Morales *et al.*, 1994; Zilli *et al.*, 1994; Paca *et al.*, 1996; Corsi y Seed 1995; Hwang y Tang 1997; Tang y Hwang 1997) y compuestos nitrogenados como

los óxidos de nitrógeno (du Plessis *et al.*, 1998), amoníaco (Hartikainen *et al.*, 1996), metilamina (Chou y Shiu, 1997), dimetilformamida (Chou y Wu, 1998). La eliminación de compuestos con cloro como el diclorometano y triclorometano, tricloroetano y tetracloroetano (Ergas *et al.*, 1994; Ergas *et al.*, 1995) se ha logrado en biofiltros, para bajas concentraciones de estos compuestos. Se ha demostrado la degradación de compuestos presentes en la gasolina como el metil terbutil éter (MTBE) (Eweis *et al.*, 1997; Dupasquier 1998; Fortin *et al.*, 1999), benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX) (Corsi y Seed, 1995; Mallakin y Ward 1996; Ortíz *et al.*, 1998).

Además, recientemente la biofiltración se está usando para eliminar los contaminantes extraídos de suelos contaminados.

2.7.2 Mejoras en la operación y diseño

Nuevos materiales de empaque. En estos sistemas, se han utilizado ampliamente los materiales de empaque de tipo orgánico, como las compostas, suelos, cortezas de árbol y turbas. Recientemente se han realizado investigaciones con diferentes materiales de empaque con el fin de mejorar las características de los biofiltros. Desde el punto de vista de proporcionar un ambiente apropiado para el desarrollo de poblaciones microbianas se ha observado (Cárdenas *et al.*, 1998) que los materiales de tipo orgánico funcionan adecuadamente, sin embargo estos materiales sufren alteraciones en su estructura con el tiempo tanto en la retención de humedad como en sus características estructurales para mejorar las características estructurales y de distribución de flujo, con caída de presión bajas se han estudiado diferentes materiales o mezclas. Se ha propuesto el uso de esferas de composta aprovechando al material orgánico y proporcionándole una estructura (Luttighius, 1998) también se han formulado mezclas de materiales orgánicos (turba o compostas) con materiales inertes (perlita) estas han sido probadas con excelentes resultados (Shareefdeen *et al.*, 1993; Ergas *et al.*, 1993). Mezclas comerciales como el BIOTON consisten de material orgánico y esferas de poliestireno expandido para mantener una caída de presión baja en el lecho empacado; además de carbonato de calcio con el fin de neutralizar el medio. Esta mezcla también contiene carbón activado como amortiguador de picos ocasionados por concentraciones altas. Estudios recientes sugieren el uso de materiales con una alta adsorción ya que se obtienen eliminaciones más altas, esto probablemente debido a la mayor disponibilidad de los compuestos contaminantes (Hodge, 1993; Chou y Cheng, 1997). El uso exclusivo de materiales inertes como la vermiculita o el vidrio poroso ha

resultado en eliminaciones adecuadas, sin embargo, es necesaria la adición periódica de agua o nutrientes (Ortíz *et al.*, 1998).

Nuevos diseños de biofiltros. La evolución en el diseño de los biofiltros es notable. Inicialmente los biofiltros eran sistemas abiertos, expuestos a la intemperie, consistían de lechos de tierra confinados que tenían sistemas de distribución de aire e irrigación de agua (Leson y Winer, 1991). Estos, estaban expuestos a cambios en el ambiente (temperaturas y lluvias). Posteriormente se paso a biofiltros cerrados con poblaciones microbianas específicas y sistemas de monitoreo. Actualmente se están proponiendo mejoras en el diseño de los biofiltros como sistemas modulares con alta eficiencia donde se aseguran las condiciones óptimas de operación para la población microbiana como el biofiltro rotatorio descrito en la sección de antecedentes (Sabo *et al.*, 1995). Recientemente se han propuesto sistemas intermedios entre los biofiltros y filtros de escurrimiento aprovechando las ventajas de cada uno de estos sistemas. (Wright *et al.*, 1998)

2.7.3 Microbiología y biopelícula.

Evolución de la población microbiana. Ya que estos sistemas dependen del estado de la población microbiana, un gran esfuerzo se ha enfocado a tratar de comprender la microbiología del proceso. Sin embargo todavía es muy poco lo que se conoce acerca del cultivo en el proceso de biofiltración y cómo es afectado por las condiciones de operación o su ambiente, cuáles son los requerimientos nutricionales, cómo se da el crecimiento, colonización, cuál es la conformación de la biomasa y la cinética de consumo de los contaminantes. Aunados a la complejidad de estos aspectos se encuentran las relaciones que se puede dar entre diferentes poblaciones microbianas presentes en los biofiltros. Estudios recientes están tratando de comprender estos aspectos. Durante mucho tiempo el indicativo de la actividad microbiana fue la medición de la concentración de los contaminantes en la fase gaseosa. Actualmente se hacen esfuerzos por caracterizar la población microbiana y su evolución a lo largo de la operación de un biofiltro, para ello se han implementado técnicas de cuantificación de la población microbiana por cuentas en placa (Webster *et al.*, 1997; Acuña *et al.*, 1998) pero debido a que en los biofiltros existe una gran cantidad de microorganismos provenientes ya sea de la inoculación, de la corriente gaseosa (la cual no es estéril) o de la población original del material de empaque, y a la complejidad de relaciones que se pueden establecer entre ellas, esta técnica está

limitada a la cuantificación y caracterización de organismos cultivables en placas de agar, esto puede ser sólo una parte de la microflora en los biofiltros. Para superar esto se han realizado estudios donde se hace uso de marcadores de lípidos específicos para caracterizar *in situ* los cambios en las comunidades bacterianas (De Castro *et al.*, 1997). El análisis FAME (Fatty Acid Methyl Ester) es una técnica que identifica los organismos basados en los ácidos grasos de la membrana y las células, ya que son específicos de las especies bacterianas, pueden ser usadas para la identificación microbiana. En un estudio similar, las huellas de ácido graso fosfolípido (PLFA) se usaron (Webster *et al.*, 1997) para monitorear varios aspectos de la fisiología y composición del cultivo del proceso. Nuevos métodos de análisis genético (De Castro *et al.*, 1997), permiten caracterizar a los microorganismos a partir de su ADN, ya que el ADN determina la morfología y actividad celular, la diferencia fundamental entre los organismos pueden ser evaluada mediante este análisis. Estas técnicas sin embargo aún no son de uso común en los biofiltros.

Nutrientes. Los microorganismos presentes en los biofiltros necesitan nutrientes para su crecimiento y su metabolismo. La efectividad de la adición de nutrientes a los biofiltros es un aspecto muy debatido (Deshusses, 1997b). Claramente, un suministro continuo de nutrientes no es deseable debido al rápido taponamiento del lecho del biofiltro por un crecimiento excesivo de biomasa, pero un suministro intermitente ha probado ser útil para reponer o recuperar biofiltros agotados o para incrementar temporalmente la eliminación de los contaminantes en los biofiltros. Diferentes estudios (Kinney *et al.*, 1996; Ortíz *et al.*, 1998) han demostrado la efectividad de la adición de nutrientes aumentando la capacidad de remoción de los biofiltros. Ya que 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. A este respecto, en el estudio presentado por Gribbins y Loehr (1998) se realiza un análisis del ciclo del nitrógeno y se evalúa del nitrógeno biológicamente disponible (amonio y nitrato) durante la operación de un biofiltro. Estas fuentes de nitrógeno se agotaron cuando la carga de tolueno fue de 30 g/m³/h o más alta. Este agotamiento dirigió a una marcada reducción en el funcionamiento en términos de la eliminación de COV del biofiltro. Otros estudios muestran la efectividad de la adición de una fuente de nitrógeno como el presentado por

Morgenroth *et al.* (1996), donde la eliminación de hexano se incrementa de 10 a 21 g/m³/h por un período de dos meses.

Biopelícula. El conocimiento acerca de la estructura de la biopelícula en los biofiltros no es claro, la naturaleza mal definida del soporte (generalmente composta o turba) y la ausencia de biopelículas gruesas hace esto aún más difícil. Sin embargo, se están implementando técnicas de microscopía electrónica (Moller *et al.*, 1996; Acuña *et al.*, 1998) y tomografía axial computarizada (Deshusses y Cox, 1998) para establecer y ampliar este conocimiento.

La mayoría de los investigadores que estudian biopelículas en sistemas de tratamientos de gases lo hacen en los filtros biológicos de escurrimiento, ya que se usa un soporte inerte además de que las biopelículas que se desarrollan son más gruesas. Sin embargo los resultados de filtros de escurrimiento pueden usarse para tratar de comprender las biopelículas de biofiltros, a pesar de las diferencias que puedan existir, debido a que en los biofiltros no existe un flujo continuo de líquido. En la revisión realizada por Deshusses (1997) se establece que se han realizado estudios donde se describe la distribución de la población microbiana, utilizando diferentes técnicas microscopía láser de barrido y varias técnicas de teñido. Se encontró que sólo el 4% de la población total de la biopelícula fue la cepa *P. putida*, pero fue responsable del 65% de la degradación de los vapores de tolueno. Adicionalmente otros trabajos revelan heterogeneidades en la estructura de la biopelícula, con grandes canales extendiéndose sobre la biopelícula favoreciendo la disponibilidad del contaminante y del oxígeno (Deshusses, 1997b). En el trabajo realizado por (Moller *et al.*, 1996) se reporta que existen tres zonas en las biopelículas y que el espesor relativo de ellas fue aproximadamente constante. La película externa (5% del espesor total) que tiene una alta densidad bacteriana y de hifas. La región intermedia (20% del espesor total) la cual se caracteriza por tener un número reducido de bacterias, un creciente número de hifas e inclusive se detectaron nemátodos. Finalmente, la región basal (75%) que estuvo compuesta por hifas estrechamente compactadas correspondientes a biomasa muerta.

Como se mencionó, los resultados anteriores fueron obtenidos en el estudio de biopelículas en filtros biológicos de escurrimiento. En biofiltros existen pocos estudios a este respecto, en estos sistemas se considera que la distribución de la biomasa es una capa homogénea sobre el material de empaque. Existen trabajos que respaldan esta teoría como el realizado por Cox *et al.* (1996) quienes reportan que el contenido de proteína, de lípidos y el

contenido de material orgánico a lo largo del biofiltro que elimina estireno por la acción de la levadura *Exophiala jeanselmei*, es similar a lo largo del biofiltro. Adicionalmente, observaciones de microscopía de biopelículas demostraron que el espesor promedio fue de 80 micras en el día 35 y 280 micras en el día 300, sin embargo no ocurrió ninguna mejora en la eliminación del contaminante. Observaciones de microscopía electrónica de barrido realizadas por Acuña *et al.* (1998) en un biofiltro muestran una distribución altamente heterogénea de la población microbiana sobre la turba, existiendo zonas sin crecimiento microbiano y crecimiento colonial. En las zonas colonizadas con bacterias se puede observar material polimérico asociado a la formación de biopelículas pero sólo en determinadas zonas. De todo esto se puede establecer la complejidad en la estructura de las biopelículas y pone de manifiesto la heterogeneidad en su desarrollo y su lejanía en cuanto a la concepción de una biopelícula homogénea ideal. Ante esta situación, es muy probable que muchos mecanismos de transporte y reacción estén involucrados. Recientemente Acuña *et al.* (1998) establecieron la técnica de microcosmos, que consiste en la determinación de tasas específicas de consumo ($\text{g}_{\text{tolueno consumido}}/\text{g}_{\text{turba seca}}/\text{h}$) a muestras homogéneas y representativas de los biofiltros. Estas tasas pudieron ser convertidas fácilmente en tasas volumétricas y representan adecuadamente el comportamiento del biofiltro (Acuña *et al.*, 1999). Con base en ese trabajo y dada la complejidad de los fenómenos involucrados tanto físicos como biológicos y la heterogeneidad de los sistemas, se puede considerar, de manera simplificada, que la eliminación del contaminante es una propiedad volumétrica.

2.7.4 Modelado matemático en biofiltración

Modelos en estado estacionario. Algunas descripciones teóricas sobre el proceso de eliminación de contaminantes en los biofiltros se basan en el concepto de biopelícula, introducido en los estudios de eliminación de contaminantes en fase líquida (Jennings *et al.*, 1976), el cual provee un análisis claro de los fenómenos de degradación de los contaminantes por la población microbiana.

De esta manera, Ottengraf y van den Oever (1983) presentan un modelo considerando coordenadas rectangulares y una cinética de eliminación de orden cero. Con esta base, los autores establecen que pueden existir dos regímenes de operación en el biofiltro, los cuales pueden dominar el proceso total de eliminación de los contaminantes: la limitación por reacción y la limitación por difusión, dependiendo de la concentración del contaminante en

la fase gaseosa y la profundidad de penetración en la biopelícula. Este modelo fue resuelto analíticamente y predijo los perfiles de concentración del contaminante tanto en la biopelícula como en la fase gaseosa a lo largo del biofiltro.

Ergas *et al.* (1993) propusieron un modelo donde suponen una cinética de primer orden con respecto a la concentración del contaminante, argumentando que las concentraciones son muy pequeñas en comparación con el valor de la constante de saturación en su biofiltro, trataron una mezcla constituida por tolueno, diclorometano y tricloroetano.

En los modelos expuestos anteriormente se usan aproximaciones de la ecuación de Monod ya sea a cinéticas de orden cero o uno. En el modelo planteado por Shareefdeen *et al.* (1993) se supone una cinética tipo Haldane para la degradación del metanol. Esta ecuación relaciona directamente la concentración del sustrato con el crecimiento de la población microbiana y considera que puede existir inhibición a altas concentraciones de sustrato. Aunado a esto, introducen el efecto de la concentración de oxígeno en la remoción de metanol, representando su consumo con una cinética tipo Monod. Este modelo realiza una descripción más detallada de los procesos de crecimiento-consumo de sustrato e involucra a la vez conceptos como la densidad de la biopelícula y parámetros asociados a la cinética de consumo.

Por otro lado, se han desarrollado modelos que no hacen un análisis tan detallado de los fenómenos biológicos en los procesos de biofiltración y se concentran en los fenómenos de transporte involucrados en los procesos de eliminación de contaminantes en los biofiltros. De esta manera, Hodge y Devinny (1993) desarrollaron un modelo matemático que describe la transferencia de contaminantes desde el aire a las fases sólida/acuosa y la degradación biológica del sustrato por medio de una cinética de primer orden, sin involucrar el concepto de biopelícula, considerando la producción y acumulación de CO₂ y los cambios de pH resultantes debido a este fenómeno.

Modelos dinámicos. En la tabla 2.2 se presenta un resumen de los diferentes fenómenos que se dan en los biofiltros y la forma en que fueron representados por los diferentes autores. A continuación, simplemente se mencionan las principales contribuciones y problemas que se presentan en el planteamiento de cada trabajo.

El modelo dinámico propuesto por Hodge y Devinny (1993) describe las interacciones entre la convección, dispersión, sorción y la degradación biológica del etanol en el proceso de biofiltración. Este modelo conceptualiza al biofiltro como un sistema de dos fases: la gaseosa y la sólido-líquido. Su modelo probó ser efectivo en la predicción del comportamiento de biofiltros empacados con diferentes materiales de empaque, sin

embargo cuando el material filtrante fue una mezcla, la contribución de los materiales individuales no pudo ser estimada. El modelo dinámico desarrollado por Shareefdeen y Baltzis (1994) sigue básicamente la misma estructura que el modelo desarrollado para estado estacionario (Shareedeen *et al.*, 1993). La diferencia del modelo dinámico es que considera que la biopelícula no se desarrolla uniformemente en la superficie del soporte, por lo tanto incluye términos relacionados con la adsorción del tolueno en la superficie del soporte, donde existe un contacto directo entre las fases gas-sólido. Si bien el modelo es más completo que los anteriormente desarrollados (Shareefdeen *et al.*, 1993), el problema básico sigue siendo el mismo, ya que incluye una gran cantidad de parámetros que ajusta, supone o fija arbitrariamente (densidad de biopelícula, rendimiento, área específica, espesor de biopelícula, etc.). En el modelo planteado por Deshusses *et al.*, (1995) incluye: **a)** el análisis de la fase gaseosa, sin modificaciones a los trabajos clásicos de Ottengraf *et al.* (1983) y de Shareefdeen *et al.* (1993), **b)** la transferencia de masa en la biopelícula por difusión, la cual considera independiente para cada uno de los compuestos en la mezcla, **c)** la reacción se lleva a cabo por una cinética Michaelis-Menten con inhibición competitiva por sustrato ya que las cetonas se consumen simultáneamente, además de que considera, **d)** un volumen de sorción, agua agregada al biofiltro que se encuentra dispersa en el soporte, hacia el cual existe transferencia del contaminante pero no hay reacción y que actúa como un amortiguador para las condiciones de operación fluctuantes, este es directamente proporcional al contenido de agua del material filtrante. En este modelo se hace la suposición de que los contaminantes sólo son absorbidos y no adsorbidos por el material de empaque. Así, la capacidad amortiguadora del material para COV con bajas solubilidades bajo condiciones fluctuantes puede ser subestimada. Más aún de acuerdo a este modelo, el comportamiento dinámico está afectado sólo por el volumen de sorción dentro del material filtrante aún pensando que el material filtrante con diferentes capacidades podría influenciar la respuesta dinámica del biofiltro.

Fenómeno a representar	Cinética Microbiana	Adsorción	Fase gaseosa
Hodge y Devinny (1993) Eliminación de etanol en diferentes soportes	Primer orden Reacción superficial No biopelícula	Evalúa experimentalmente Equilibrio entre la fase líquido-sólido y gas.	Convección, dispersión, involucra un coeficiente de transferencia de gas
Shareefdeen y Baltzis (1994) Eliminación de tolueno	Cinética Andrews limitación por oxígeno	Isoterma Freundlich	Flujo pistón, transporte por adsorción en el soporte, flux hacia la biopelícula.
Deshusses <i>et al.</i> (1995) Eliminación de mezclas de cetonas	Cinética Michaelis Menten Con inhibición competitiva por sustrato	No considera adsorción sólo la absorción en un volumen de sorción (agua presente en el soporte)	Flujo pistón
Tang y Hwang (1997) Eliminación de tolueno en mezclas de soportes. Efecto de variaciones de carga, velocidades de gas.	Monod Considera un tiempo de adaptación al crecimiento durante el período dinámico	Isotermas de Langmuir de tolueno en diferentes soportes	Transporte convectivo, flux de tolueno hacia la biopelícula y a la superficie inerte.
Zarook <i>et al.</i> (1997) Eliminación de mezcla de tolueno y benceno	Cinética Andrews para eliminación de tolueno, Monod para benceno. (No interacciones entre los compuestos) Limitación por oxígeno	Isotermas independientes para el benceno y el tolueno	Transporte convectivo, dispersión de la fase gaseosa, flux hacia la biopelícula y término de adsorción.
Zarook <i>et al.</i> (1997b) Eliminación de mezcla de tolueno y benceno	Cinética Andrews para eliminación de tolueno, Monod para benceno. interacciones entre los compuestos Limitación por oxígeno	Isoterma de Langmuir dobles para el benceno y el tolueno	Transporte convectivo, dispersión de la fase gaseosa, flux hacia la biopelícula y término de adsorción

Tabla 2.2. Modelos dinámicos desarrollados

En el modelo desarrollado por Tang y Hwang (1997) se investigó el comportamiento dinámico de un biofiltro bajo condiciones de cambio en la carga de alimentación de tolueno. Se propuso un modelo matemático para describir las interacciones entre la adsorción, microcinética, transferencia de masa y régimen de flujo en el proceso de biofiltración. En ese trabajo se plantean 3 balances de masa para la fase sólido-biopelícula incluyendo el balance de tolueno en la biopelícula con los fenómenos de difusión y reacción (Monod), un balance basado en la difusión y adsorción (Langmuir) del tolueno en el soporte y finalmente la difusión y adsorción en las partículas inertes. Finalmente plantea el balance en la fase gaseosa donde considera un flux de tolueno hacia la interface de la biopelícula y la superficie de las partículas inertes. De acuerdo a este modelo, la cantidad de tolueno adsorbido por la composta y por las partículas inertes fue estimada de manera independiente, de esta manera se pudo determinar la influencia de las propiedades del material en el comportamiento dinámico del biofiltro. Además en este modelo se consideró un tiempo de adaptación para el crecimiento de los microorganismos, mediante una ecuación empírica. Este modelo nuevamente incluye un gran número de parámetros, algunos de los cuales fueron obtenidos experimentalmente y otros de la literatura.

Recientemente se han publicado dos modelos dinámicos (Zarook *et al.*, 1997 y Zarook *et al.*, 1997b) donde se realizaron modificaciones del modelo planteado por Shareefdeen *et al.* (1993). Ambos incorporan el fenómeno de mezclado mediante coeficientes de dispersión, evaluado por una correlación propuesta por Ruthven (1984) para flujo a través de lechos porosos. En el primer modelo (Zarook *et al.*, 1997) se usa una isoterma Freundlich para representar la adsorción y a pesar de que se trata una mezcla de contaminantes (benceno y tolueno), no se consideran interacciones de los compuestos en los fenómenos de adsorción y reacción. Estos últimos aspectos si son considerados en el segundo modelo (Zarook *et al.*, 1997b). Las cinéticas de consumo son representadas en el caso del benceno como una expresión tipo Monod considerando la interacción con el tolueno y para el consumo de tolueno una cinética inhibitoria tipo Andrews considerando la interacción con el benceno. Para representar la adsorción usaron isotermas binarias de Langmuir.

2.8 Justificación y objetivos

De todo lo anteriormente expuesto podemos ver una clara tendencia a profundizar en el conocimiento fundamental de los biofiltros, mediante implementación de técnicas que permitan conocer la dinámica y evolución de las poblaciones microbianas, los requerimientos nutricionales y la configuración de las biopelículas. Ultimamente, también se ha utilizado a la biofiltración para el tratamiento de nuevos compuestos. En el ámbito operacional se están desarrollando nuevos arreglos de biofiltros que permiten mantener la homogeneidad de los sistemas y la búsqueda de nuevos materiales de empaque que permitan mejorar las características estructurales y microambientales. Sin embargo las capacidades de eliminación continúan siendo bajas lo cual implica grandes volúmenes de reactor y esto es una gran desventaja de los sistemas biológicos. La reducción en el volumen implica el tener sistemas con altas capacidades de eliminación sin embargo este aspecto no ha sido analizado. La mayoría de los estudios reportan la operación en estados estacionarios de baja eliminación, lo cual no da una idea clara de los aspectos que pueden mejorarse para aumentar la remoción de los contaminantes en los biofiltros. La respuesta dinámica de los biofiltros cuando se realizan algunas manipulaciones puede dar idea de los aspectos a ser considerados para la obtención de sistemas con altas capacidades de eliminación. Por otro lado, se ha notado un gran avance en el desarrollo de modelos, los cuales representan la respuesta dinámica de los biofiltros considerando los fenómenos de adsorción y eliminación de mezclas. Sin embargo, todavía existen aspectos que no han sido abordados como son la introducción de balances de energía en la representación de los fenómenos que ocurren en los biofiltros y el efecto de la evolución de las condiciones ambientales en el funcionamiento de estos sistemas. Si se logra avanzar en este último aspecto se pueden implementar acciones de control que permitan el mantenimiento de sistemas con alta capacidad de eliminación.

Objetivos:

El presente trabajo tiene los siguientes objetivos:

- 1) Analizar las implicaciones a nivel proceso de tener sistemas con alta capacidad de eliminación.

- 2) Estudiar la respuesta dinámica del biofiltro ante ciertas manipulaciones lo cual puede indicar el camino hacia la obtención y mantenimiento de sistemas con altas capacidades de eliminación.
- 3) Formular un modelo matemático que incorpore balances de materia y energía, representando la evolución de variables fundamentales y su repercusión en la operación del biofiltro.

2.9 Estrategia de la investigación.

La estrategia del estudio en esta tesis se presenta en la figura 2.2. El primer paso es poner en marcha un biofiltro con una población microbiana especializada para la degradación de tolueno y se harán las manipulaciones necesarias como la adición de nutrientes, el mezclado y restablecimiento del nivel de humedad para tener sistemas con capacidades de eliminación altas. Siendo el contenido de agua un aspecto fundamental se estudia la respuesta dinámica del biofiltro ante las posibles fuentes de variación del contenido de humedad como son: una corriente gaseosa con una humedad relativa menor a la saturación y una capacidad de eliminación alta. Estos resultados sirven para validar el modelo matemático planteado que representa el decaimiento de la actividad de un biofiltro ante el problema de secado.

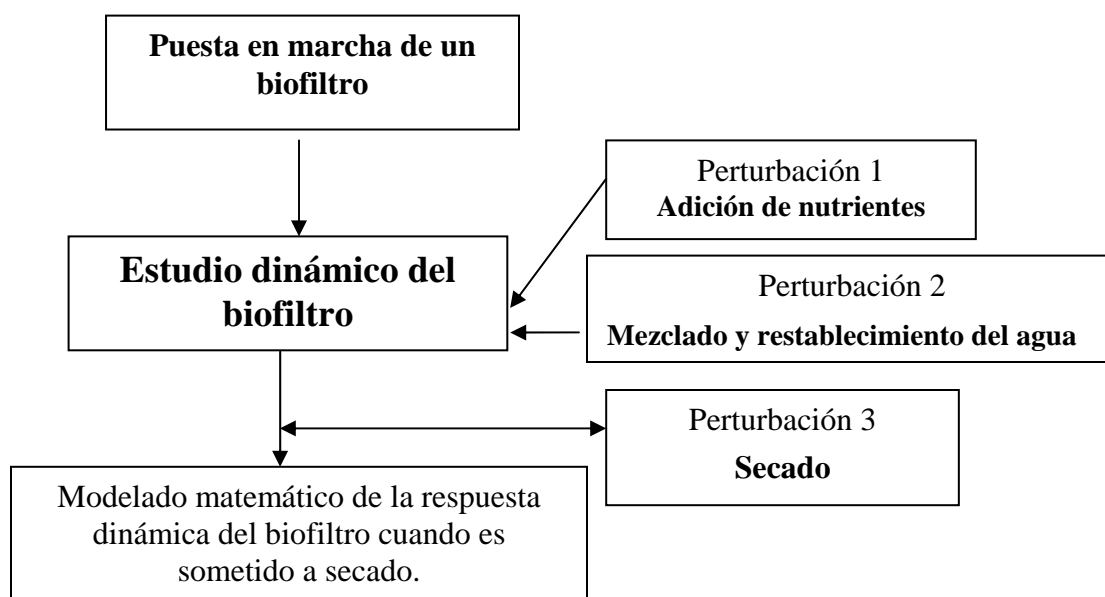


Figura 2.2 Estrategia de estudio en esta investigación.

PARTE II

Metodologías

3. Materiales y métodos

En este capítulo se mostrará los materiales utilizados, se hará una descripción de los sistemas experimentales y de los biofiltros, se establecerán condiciones de operación, y los experimentos realizados. También se mostrará la terminología utilizada en biofiltración y los balances de carbono, agua, y energía.

3.1. Definiciones

Capacidad de eliminación del biofiltro. La capacidad de eliminación del sistema para cualquier contaminante se define como la masa del contaminante eliminada por volumen de biofiltro por unidad de tiempo.

$$\text{Capacidad de eliminación} = \frac{\text{Flujo de aire}}{\text{Volumen de lecho}} (C_{g_{\text{entrada}}} - C_{g_{\text{salida}}}) \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \text{h}} \right] \quad (3.1)$$

Carga de contaminante. Es la cantidad de contaminante alimentado al biofiltro por unidad de volumen de lecho en la unidad de tiempo.

$$\text{Carga} = \frac{\text{Flujo de aire}}{\text{Volumen de lecho}} (C_{g_{\text{entrada}}}) \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \text{h}} \right] \quad (3.2)$$

Eficiencia de eliminación. La eficiencia de eliminación de un contaminante en el biofiltro es una medida relativa a la entrada, indica el grado de conversión o remoción del compuesto contaminante.

$$\text{Eficiencia de eliminación} = \left(1 - \frac{C_{g_{\text{salida}}}}{C_{g_{\text{entrada}}}} \right) \left[\frac{\text{g}_{\text{contaminante eliminado}}}{\text{g}_{\text{contaminante alimentado}}} \right] \quad (3.3)$$

Producción de CO₂. La producción de CO₂ se define como la diferencia de concentraciones de dióxido de carbono, dividido entre el tiempo de residencia.

$$\text{CO}_2 = \frac{\text{Flujo de aire}}{\text{Volumen de lecho}} (C_{g_{\text{CO}_2 \text{ entrada}}} - C_{g_{\text{CO}_2 \text{ salida}}}) \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \text{h}} \right] \quad (3.4)$$

En las ecuaciones anteriores C_g es la concentración en fase gaseosa del compuesto al que se hace referencia.

Contenido de agua en base húmeda (W_H). Es la masa de agua contenida en el material de empaque húmedo.

$$W_H = \frac{\text{masa de agua}}{\text{masa de agua} + \text{masa de soporte seco}} \left[\frac{g_{\text{agua}}}{g_{\text{soporte húmedo}}} \right] \quad (3.5)$$

Contenido de agua en base seca (W). Es la cantidad de masa de agua con respecto al soporte seco

$$W = \frac{\text{masa de agua}}{\text{masa de soporte seco}} \left[\frac{g_{\text{agua}}}{g_{\text{soporte seco}}} \right] \quad (3.6)$$

Los contenidos de agua o humedades definidas anteriormente pueden expresarse como porcentajes simplemente multiplicando por 100 las expresiones anteriores.

3.2 Materiales

3.2.1 Contaminante

El tolueno fue seleccionado como compuesto de estudio, debido a que es muy utilizado en la industria además existen muchos reportes de su eliminación en biofiltros, lo cual permitirá comparar los resultados obtenidos.

El tolueno es un líquido incoloro, con un olor picante, es muy poco soluble en agua y soluble en todas las proporciones en alcohol etílico, éter etílico y benceno. Se obtiene a partir del alquitrán, rara vez se encuentra en estado puro y generalmente contiene una cierta proporción de benceno. El tolueno posee una capacidad como solvente parecida a la del benceno, por lo que a veces se usa como sustituto de éste en muchas operaciones. Se utiliza también como solvente de aceites, resinas, caucho natural y caucho sintético, alquitrán de hulla, asfalto, brea y acetilcelulosa, también como diluyente de pinturas, barnices y tintas de fotograbado.

3.2.2 Soporte

El material usado como soporte en el biofiltro fue turba. La turba se forma por la desaparición y descomposición incompleta de la vegetación pantanosa en condiciones de excesiva humedad y deficiencia de aire. Toda turba se compone de restos vegetales no humificados y de inclusiones minerales. La turba fue seleccionada como material de empaque debido a que se sabe que posee un alto contenido en materia orgánica (entre 85-95%), como lignina, bitumen, brea, cera, ácidos grasos, que la hacen muy resistente a la

descomposición microbiana. Este material tiene una alta capacidad de retención de humedad, gran porosidad y poca densidad. La turba utilizada para empacar el biofiltro es un producto Canadiense envasado en México por Peat-Moss de México S.A. de C.V.. La turba se usa como acondicionador orgánico de tierra ya que aumenta el contenido de humedad absorbiendo y reteniendo muchas veces su peso, disminuye el cocimiento (resequedad) de las tierras, aísla a la tierra de temperaturas extremas y mejora su aireación.

Las características de la turba (Hernández, 1998) son las siguientes:

- pH = 3.65
- Humedad inicial en base húmeda: 13%
- Humedad de equilibrio en base húmeda: 65%
- Porcentaje de cenizas: 1.76%
- Porcentaje de materia orgánica: 85-95%
- Densidad aparente: $0.105 \text{ g}_{\text{seco}}/\text{cm}^3$
- Densidad de empaque: $0.3 \text{ g}_{\text{húmedo}}/\text{cm}^3$

La turba fue esterilizada previamente por radiación gamma con ^{60}Co en una dosis de 2.0 Mrad. Debido a su naturaleza ácida fue necesario agregarle un agente neutralizante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en una relación de $0.04 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}_{\text{turba seca}}$.

3.2.3 Inóculo y medios de cultivo

El inóculo consistió de un cultivo mixto de 5 bacterias y 2 levaduras (Acuña *et al.*, 1996). El cultivo se pre-adaptó mediante adiciones sucesivas de tolueno ($300 \text{ g}/\text{m}^3$) y se transfirió cada 3 semanas. De acuerdo a la caracterización microbiológica realizada al cultivo (Acuña *et al.* 1999) se pudieron identificar establecer 4 bacterias del cultivo mixto: *Acinetobacter Iwoffi*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida* y *Clavibacter michigenense*. No se conoce la clasificación de bacteria y las levaduras restantes

Se usaron dos medios minerales:

Medio I. (g/L) KH_2PO_4 , 0.6; K_2HPO_4 , 2.4; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.5; CaSO_4 , 0.15; FeSO_4 , 0.03; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3.0.

Medio II. (g/L) : K_2HPO_4 , 2.38; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.67; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.376; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.487; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.22; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 7.5; NH_4Cl , 4.1. El pH de este medio fue ajustado a 7 con una solución NaOH 1N.

El medio de cultivo II se reformuló a partir del medio I, ya que se en este se detectó una

limitación por nitrógeno, la relación N:P adecuada es 4, este valor se obtuvo de acuerdo a la composición celular de las bacterias (Stainer *et al.*, 1986 y Gaudy y Gaudy, 1988) mientras que en el medio I esta relación fue de 1.1, en el medio II la relación N:P fue de 3.5.

El inóculo y el medio de cultivo fueron agregados a la turba, de tal manera que el contenido de agua inicial fue 65% en base húmeda, en este valor no se presentan fenómenos de escurrimiento de agua. El pH inicial fue de 7.

3.3 Sistemas experimentales

Tres sistemas fueron usados, básicamente todos los sistemas experimentales están formados por tres partes, la primera es una sección donde la corriente gaseosa se satura con agua, la segunda es la etapa donde se adiciona el compuesto contaminante y la última es el biofiltro. Se usaron diferentes sistemas experimentales ya que cada uno de ellos permitió alojar a biofiltros de diferentes tamaños y realizar control de diferentes aspectos, facilitando el muestreo y análisis. A continuación se describe cada uno de ellos.

Sistema experimental I.

En la figura 3.1 se describe el sistema experimental I. El flujo de aire se suministró mediante un compresor (1). Este flujo fue controlado con un sensor-controlador electrónico de flujo másico (2) (FMA-773-V, Omega, Stamford, CT, USA). Posteriormente la corriente se divide en dos. El flujo principal pasa a través de un prehumidificador (3) y posteriormente a un saturador de agua (4). La humedad relativa del aire se midió con un sensor capacitivo (Humicor 6100, Coreci, Lyon, France), y normalmente se obtuvieron valores mayores a 98%. El flujo de la segunda corriente se fijó con un controlador de flujo másico (2) (FMA-767-V, Omega, Stamford, CT, USA) y se burbujeó a través de un recipiente de 0.5 L conteniendo tolueno líquido (6) este recipiente se conectó a una bomba de jeringa (7) con una jeringa de 50 mL que alimentaba continuamente tolueno para mantener el nivel constante y compensar el tolueno que se evaporaba. El flujo de aire que arrastra los vapores de tolueno se une en una cámara de mezclado (8) con la corriente saturada con agua y la corriente resultante se homogeneiza en un mezclador estático (9) antes de ser alimentado al biofiltro (10) mediante un difusor. El aire contaminado con tolueno fluye de manera descendente a través del biofiltro (10).

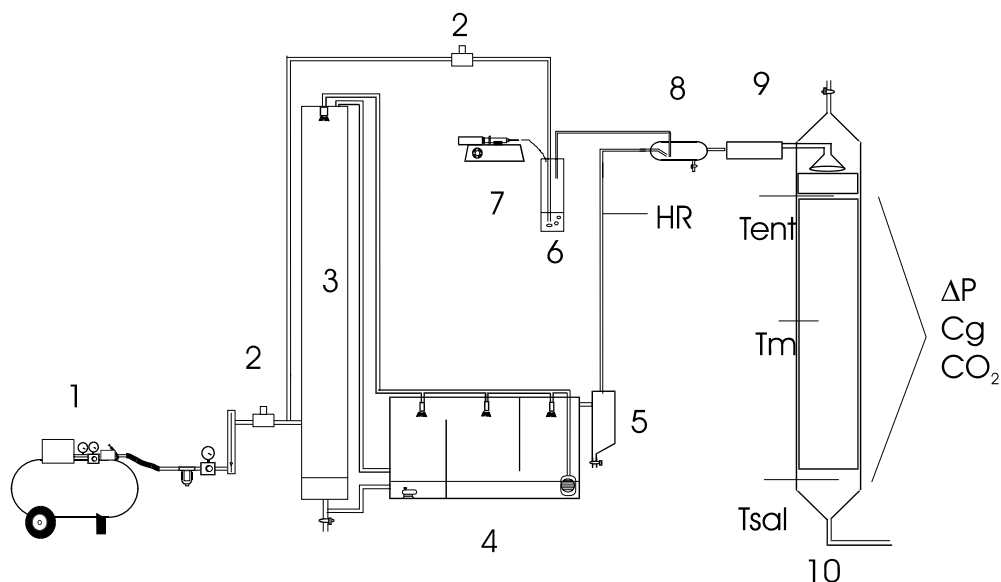


Figura 3.1. Sistema experimental I. 1. Compresor de aire, 2. Sensor electrónico de flujo másico, 3. Prehumidificador, 4. Humidificador, 5. Ciclón, 6. Recipiente de tolueno, 7. Bomba de jeringa, 8. Cámara de mezclado, 9. Mezclador estático, 10. Biofiltro.

HR: Humedad relativa, **T:** temperatura (**ent:** entrada, **m:** medio, **sal:** salida), **ΔP:** caída de presión, **CO₂:** concentración de dióxido de carbono, **Cg:** concentración de tolueno gaseoso.

Para realizar el análisis del tolueno en la fase gaseosa, se extrajo una muestra con una bomba de succión. Esta pasa a través de una válvula de 6 puertos y llena un loop de 0.25 mL. La muestra gaseosa contenida en el loop se inyectó de manera automática en un cromatógrafo de gases FID (Series 580, Gow-Mac, Bridgewater, NJ, USA) equipado con una columna de acero inoxidable de 1/8 in x 6 ft. (Silar 10 C en GRAPHPAC-GC 80/100, Alltech, Deerfield, IL, USA). Las condiciones de operación fueron: inyector, 190°C; columna, 180°C; detector, 200°C; el flujo del gas acarreador (N₂), 25 mL/min, el aire 300 mL/min y el hidrógeno 30 mL/min. Se realizaron curvas estándar de tolueno, para ello se inyectó, con una jeringa de líquidos de 10 μL, un volumen conocido de tolueno a un bulbo calibrado de 500 mL. Para la determinación de la concentración de CO₂, se utilizó un analizador infrarrojo (1A-AA1, MIRAN A Foxboro, Bridgewater, MA, USA) donde la longitud de onda fue 4.3 μm con una longitud de celda de 0.75 m. El mismo analizador infrarrojo fue usado para cuantificar la concentración de NH₃ a una longitud de onda de 10.4 μm y la longitud de celda de 20.25 m. Las temperaturas en el biofiltro (Tent, Tm y Tsal) fueron medidas por termopares tipo T (CPSS-186G-12, Omega, Stamford, CT, USA) en la entrada, salida y en el medio con una precisión de ± 0.1°C. Un transductor de presión

(7352-16, Cole Palmer, Chicago, IL, USA) fue usado para obtener la caída de presión (ΔP) en el lecho.

El almacenamiento de datos, se hizo mediante un sistema de adquisición de datos (RTI-820 Analog Devices, Norwood, MA, USA) descrito previamente (Morales *et al.*, 1994) y una computadora personal. Los parámetros almacenados fueron: flujo de aire, las temperaturas (aire: entrada, salida del biofiltro y a la mitad del lecho empacado), caída de presión, la humedad relativa del aire y la concentración de CO_2 a la salida del biofiltro.

Sistema experimental II

El sistema experimental II se presenta en la figura 3.2. En este sistema se colocaron dos biofiltros (10). El aire fue suministrado por una compresora (1). Para cada biofiltro, la corriente de aire contaminado se obtuvo como se describe a continuación. La corriente de aire se dividió en dos corrientes. El flujo principal se burbujeó en dos recipientes de 4L con agua conectados en serie, los cuales sirvieron para saturar la corriente gaseosa con agua. El segundo flujo de aire se pasó a través de una botella de 0.5L (8) que contiene tolueno líquido.

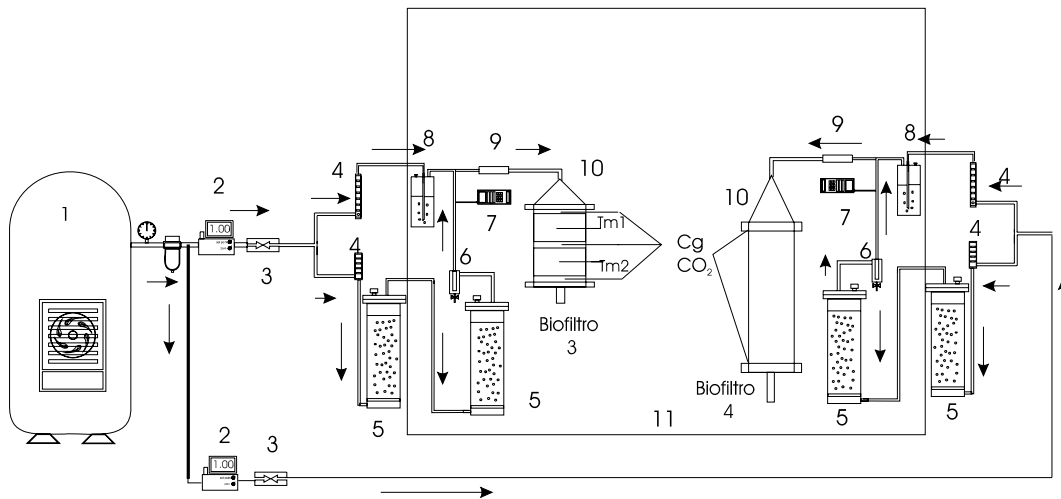


Figura 3.2. Sistema experimental II con Biofiltros 3 y 4. 1. Compresora, 2. Controlador electrónico de flujo másico, 3. Válvulas check, 4. Rotámetros, 5. Humidificadores, 6. Ciclones, 7. Sensor de humedad relativa, 8. Recipientes de tolueno, 9. Mezcladores estáticos, 10. Biofiltros, 11. Cámara de temperatura controlada.

T: temperatura (**m1:** lecho 1, **m2:** lecho 2), **CO₂:** concentración de dióxido de carbono, **Cg:** concentración de tolueno gaseoso.

La corriente de aire contaminada se obtuvo al mezclar el aire saturado con agua y el aire con vapores de tolueno y se alimentó de manera descendente en el biofiltro (10). Los flujos

de aire fueron registrados y mantenidos por controladores de flujo másico (2) de 0-5 LPM (Modelo 33116-20 Cole Palmer). Las temperaturas se midieron con termopares tipo K con una precisión de ± 0.1 °C. La humedad relativa de la corriente de la entrada se midió con un sensor capacitivo con una precisión de $\pm 3\%$ (Humicor 6100, Coreci, Francia).

El análisis del gas (tolueno, CO₂) se hizo utilizando líneas de muestreo de acero inoxidable que fueron instaladas en diferentes puntos de los biofiltros. Estas líneas se unieron a una válvula neumática de 16 posiciones (A16, 22-95, VICI, Valco Instrument Co., Texas) y que se encontró conectada a un módulo electrónico selector de la posición de la válvula (MCM, VICI, Valco Instrument Co., Texas). Una vez seleccionado el punto de muestreo, el gas se succionó con una bomba y se inyectó al sistema de cromatografía de gases descrito anteriormente. Para la determinación de la concentración de CO₂ se usó un analizador infrarrojo (Modelo 3300 Digital display California instrument, USA) calibrado hasta 2000 ppmV. Este dispositivo experimental contó con un sistema de adquisición de datos (Mac14) con una tarjeta (Cole-Palmer 8338-50, Chicago IL, USA) que registró en línea las temperaturas y el CO₂.

Sistema experimental III

El sistema experimental II se modificó para poder realizar los experimentos de secado. (Ver figura 3.3). El flujo de aire que es alimentado por la compresora (1) y su valor fue fijado con un controlador de flujo másico (2) se divide en dos corrientes, la primera va hacia el recipiente de tolueno (8) y la segunda corriente pasa a través de un recipiente rodeado por una resistencia (3) para elevar la temperatura de la corriente gaseosa, y posteriormente pasa a través de un recipiente relleno con anillos de vidrio (4) que sirve como mezclador. Después de este punto, el flujo se dividió en dos corrientes, una de las cuales pasó a través de un cartucho de silicagel (6) para secar la corriente gaseosa, el otro flujo pasó a través de los humidificadores (7). Después las corrientes se unieron y se midió la humedad relativa de entrada (9). Los flujos de las corrientes se regularon con rotámetros (5), lo cual permitió variar la humedad relativa de entrada. Esta corriente, más adelante se mezcló con el flujo con tolueno y fueron introducidos con flujo ascendente, a una canastilla removible que permite, mediante la determinación del peso (AcculabV-1200, Chicago IL., USA), cuantificar el agua perdida. El mismo sistema sin adición de tolueno fue usado para realizar

los experimentos de cinéticas de secado de la turba. En los experimentos de secado acoplados a la biofiltración, se midieron las concentraciones de entrada y salida mediante el sistema de cromatografía descrito anteriormente en el sistema experimental II.

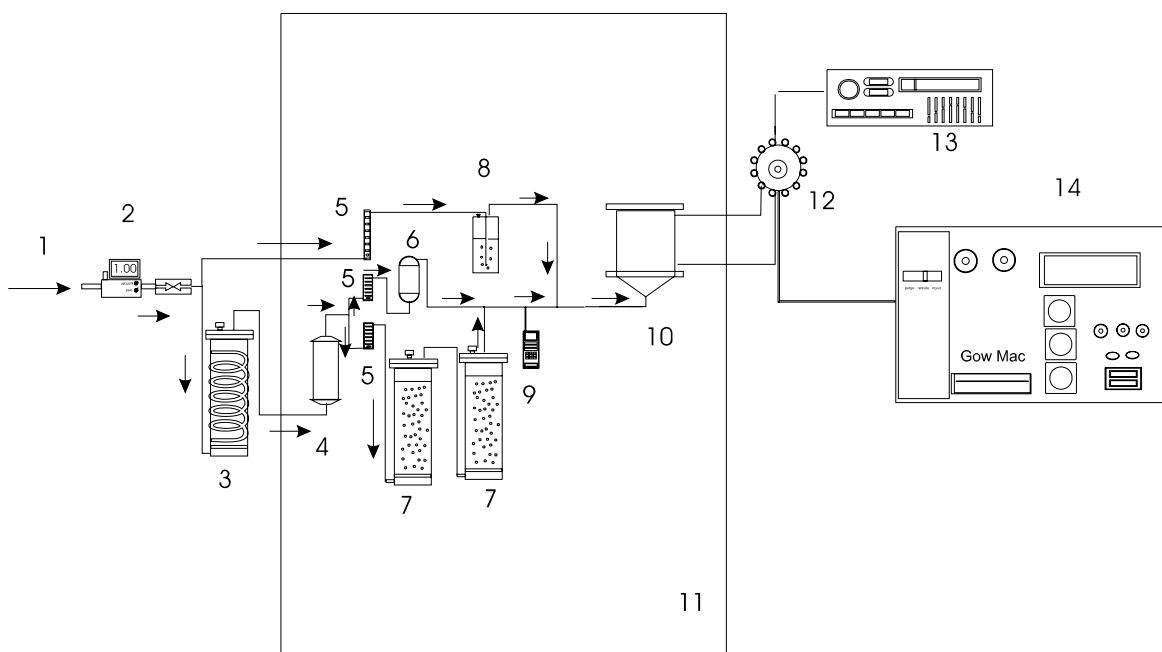


Figura 3.3. Sistema experimental III para estudios de secado. **1.** Flujo de aire, **2.** Controlador de flujo másico, **3.** Resistencia, **4.** Mezclador, **5.** Rotámetros, **6.** Cartucho de sílica-gel, **7.** Humidificadores, **8.** Recipiente de tolueno, **9.** Sensor de humedad relativa, **10.** Lecho empacado, **11.** Cámara de temperatura controlada, **12.** Válvula de 16 puertos, **13.** Módulo selector de posición, **14.** Cromatógrafo de gases.

3.4 Biofiltros

En cada sistema experimental se utilizaron diferentes biofiltros, en esta sección se describen las características de cada uno de ellos. En esta investigación se usaron 5 biofiltros.

Biofiltro 1.

Este estuvo presente en el sistema experimental I (ver figura 3.2). Las dimensiones del biofiltro fueron a escala piloto, con una columna cilíndrica de acrílico de 150 cm de largo con un diámetro interno de 14.3 cm equipado con puertos axiales de muestreo de la fase gaseosa. La masa de turba seca fue 1083 g. El biofiltro fue empacado en un solo módulo de 0.64 m de altura, equivalente a un volumen de 10.3 L. Como fuente de nutrientes se utilizó el Medio I.

Biofiltro 2.

El biofiltro 2 se encontró en el sistema experimental I y fue el mismo biofiltro 1 pero el lecho empacado se dividió en tres módulos, con el fin de determinar de una mejor manera, la actividad local en el biofiltro. Se agregó un sensor de temperatura al módulo 1 y se hicieron mediciones locales de concentración de tolueno y de CO_2 . En la figura 3.4 se observan las mediciones realizadas en el sistema descrito anteriormente. El material de empaque que se utilizó en este biofiltro fue el que se usó en el Biofiltro I después de que se realizaron los experimentos.

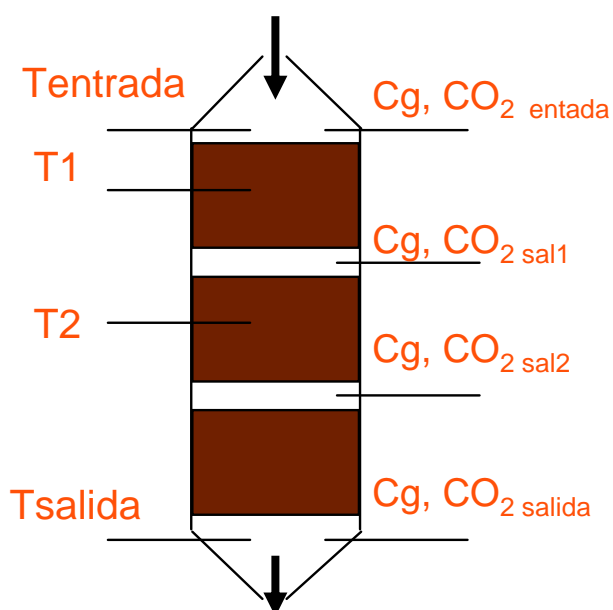


Figura 3.4. Mediciones realizadas en el biofiltro para el estudio del efecto de las homogeneizaciones. **T:** temperatura, **CO₂:** concentración de dióxido de carbono, **Cg:** concentración de tolueno gaseoso.

Biofiltro 3.

Este biofiltro se colocó en el sistema experimental II. El material de construcción fue acrílico. Su diámetro fue de 14 cm y la altura total fue de 16 cm dividido en dos módulos de 8 cm. Contó con termopares en la entrada, salida y en la fase gaseosa intermedia, así mismo se introdujo un termopar en cada lecho. En la fase gaseosa, se analizó tanto el tolueno como el dióxido de carbono a la entrada, a la salida y el punto intermedio, entre los lechos. El arranque de este biofiltro se hizo con el medio mineral II, con turba y el cultivo mixto

descrito en la sección 3.2.3.

Biofiltro 4.

Al igual que el anterior, este biofiltro estuvo colocado en el sistema experimental II. El material de construcción fue de vidrio. Su diámetro fue de 8 cm y la altura fue de 60 cm, empacado en un solo módulo. Se hicieron mediciones entrada y salida exclusivamente. El arranque de este biofiltro se hizo con el medio II, y el inóculo descrito en la sección 3.2.3.

Biofiltro 5.

Este biofiltro estuvo fabricado de acrílico. Con un cuerpo interior de nylon simulando una canasta, en la base de tal recipiente se colocó una malla metálica para colocar la turba húmeda. Esta canasta fue removible, su diámetro fue de 13 cm y la altura del módulo fue de 8 cm. Este biofiltro se encontró en el Sistema experimental III. El material de empaque, biológicamente activo, provino de los Biofiltros 3 y 4 y se realizaron mediciones de tolueno a la entrada y salida de este biofiltro.

3.5 Condiciones de operación

En la tabla 3.1 se resumen las características y condiciones de operación de cada uno de los biofiltros utilizados, se especifican los volúmenes de reactor, tiempos de residencia, concentración de tolueno a la entrada y temperatura de operación.

	Biofiltro 1	Biofiltro 2	Biofiltro 3	Biofiltro 4	Biofiltro 5
Material	Acrílico	Acrílico	Acrílico	Vidrio	Nylon
Módulos	1	3	2	1	1
Diámetro	14.3 cm	14.3 cm	13.5cm	8.0 cm	13 cm
Altura	64 cm	48.5 cm	16 cm	54 cm	8 cm
Volumen	10.3 L	7.8 L	2.3 L	2.71 L	1.06 L
Densidad de empaque	0.3 g/cm ³	0.39 g/cm ³	0.34 g/cm ³	0.33 g/cm ³	0.33 g/cm ³
Turba seca	1083 g	1075 g	258.21 g	311.63 g	113.82 g
Humedad	65%*	65%*	66.74%*	65%*	67.53%*
Flujo de aire	20-9.8 L/m	7.84 L/m	2.28 L/m	3.46 L/m	1.3 L/m
Tiempo de residencia	30.8-63 seg	60 seg	60 seg	47 seg	49 seg
Temperatura	20±5 °C	24±4 °C	33±2 °C	33±2 °C	Varias
Humedad relativa	100%	100%	90%	90%	Varias
Cg tolueno	1.5 g/m ³	1.8 g/m ³	1.6 g/m ³	1.8 g/m ³	3 g/m ³

Tabla 3.1. Características y condiciones experimentales de los diferentes biofiltros. *Humedad en base húmeda.

3.6 Experimentación.

3.6.1 Arranque y adición de nitrógeno en el biofiltro.

Este estudio se realizó en el sistema experimental I con el biofiltro I. La carga de tolueno fue $190 \text{ g/m}^3/\text{h}$ en los primeros 14 días y posteriormente fue cambiada a $80 \text{ g/m}^3/\text{h}$, manteniendo la concentración y aumentando el tiempo de residencia de 30 segundos a 1 minuto. Los experimentos fueron realizados en un cuarto de temperatura controlada. No se adicionó agua durante la operación del biofiltro para estudiar el efecto del aumento de temperatura y secado. Se siguió la evolución de la capacidad de remoción del biofiltro, la concentración de CO_2 y los gradientes de temperatura.

Se realizaron dos adiciones de amoníaco, la primera adición de nitrógeno se hizo en el día 21 y la segunda en el día 41. Para los experimentos con adición de nitrógeno, se inyectó una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) a la corriente de aire. En cada inyección, 30 mL de NH_4OH fueron agregados durante 14 h, la velocidad de adición de NH_4OH fue $0.43 \text{ mg/g turba húmeda/h}$ esto fue aproximadamente 5 veces la cantidad de nitrógeno inicial en el medio de cultivo. Los vapores de NH_3 y la corriente de aire humidificada fueron mezclados antes de entrar al biofiltro. Durante este período, se suspendió la alimentación de tolueno al biofiltro.

Se extrajeron muestras de turba en diferentes niveles del biofiltro. Para cada muestra se midió tanto el contenido de agua como el pH, usando una termobalanza (LP15B, Mettler, Greifeensee-Zurich, Germany-Switzerland) y un potenciómetro (Conductronic 20, México, México), respectivamente.

3.6.2 Balances globales

Balance de carbono. El balance de carbono puede realizarse determinando la cantidad de tolueno degradado, esto haciendo una integración de la capacidad de remoción del biofiltro en el tiempo y multiplicando ese valor por el volumen de reactor. Con el tolueno degradado se puede calcular el dióxido de carbono que se produciría por la reacción de oxidación de tolueno (ecuación 3.7).

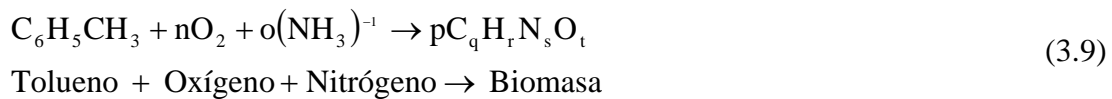


Con la cantidad de CO₂ detectada experimentalmente. Se tendría uno de los elementos hacia los cuales se puede dirigir el consumo de tolueno y se podría establecer cuánto carbono se estaría acumulado en el sistema.

Una parte del carbono acumulado se puede encontrar en fase líquida como carbonatos, como resultado de la solubilización de una parte del CO₂ producido por la reacción de oxidación:



Otra parte del tolueno puede transformarse y dirigirse (ecuación 3.9) a la producción de biomasa:



y polímeros extracelulares necesarios para la fijación de las bacterias al soporte.



La complejidad de las ecuaciones anteriores radica en la definición de la composición de la biomasa y de los polímeros extracelulares.

De manera global se puede observar en la figura 3.5 el esquema básico de distribución del carbono proveniente del tolueno degradado. En este balance no se consideran las posibles fuentes de carbono provenientes del material de empaque (turba), ya que a pesar de tener material orgánico (ver sección 3.2.2), estos son materiales lignocelulósicos difíciles de degradar (Hernández, 1998)

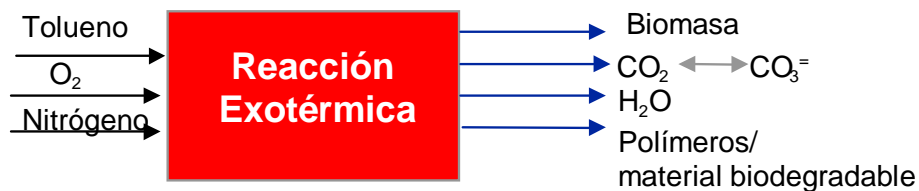


Figura 3.5. Representación esquemática de la distribución del carbono del tolueno degradado.

Para cuantificar el carbono acumulado como polímeros extracelulares y/o cualquier otro material biodegradable (biomasa muerta o compuestos intermediarios) y carbonatos en el material de empaque se paro la operación del biofiltro y se analizaron muestras después de 88 días de operación después de la puesta en marcha del biofiltro.

Para cuantificar el material biodegradable (polímeros/intermediarios) se sometió una muestra homogénea extraída del biofiltro a un proceso de digestión en el día 88 de operación. Para ello se tomó 1 g de turba húmeda y se le agregaron 100 mL de agua destilada. Dos mL de esta mezcla se colocaron en una botella de vidrio de 125 mL, sellada con una válvula Mininert (VICI Precision Sampling, Baton-Rouge, USA). Esta botella estuvo sometida a agitación y temperatura controlada a 30°C. El proceso de digestión fue registrado durante 5 días, sin que ninguna otra fuente de carbón fuera introducida al sistema. El material biodegradable se cuantificó siguiendo la evolución del CO₂ producido, este se midió en un cromatógrafo de gases TCD (Series 550 Gow-Mac Bridgewater, NJ, USA) equipado con una columna concéntrica (CTR-1 Alltech, Deerfield, IL, USA). Las condiciones de operación fueron: inyector, 70°C; horno, 30°C; detector, 60°C; el gas acarreador fue helio a un flujo de 60 mL/min.

El carbono acumulado como carbonatos se cuantificó mediante un experimento realizado acidificando una muestra de turba. La preparación de la muestra del biofiltro fue la misma que para la determinación de material biodegradable. Los carbonatos se determinaron como CO₂ en fase gaseosa, adicionando HCl concentrado para bajar el pH a 1.0. El CO₂ liberado, fue medido por cromatografía de gases, como se describió anteriormente. Las muestras y mediciones fueron hechas por duplicado.

Balance de agua. El agua total evaporada del biofiltro se calculó por un balance de masa usando el flujo de aire, las temperaturas a la entrada y salida del biofiltro obtenidas durante la operación del biofiltro que fueron almacenados por el sistema de adquisición de datos. Para este cálculo se midió la humedad relativa en la entrada y salida siendo su valor 100%. Con esta información, se evaluó la cantidad de agua presente en la corriente gaseosa a la entrada y salida de biofiltro. Calculando la diferencia de ambos se obtuvo la tasa de evaporación-condensación de agua [Ecuación (A.1), Apéndice A]. Para calcular el agua total evaporada, fue necesario integrar en el tiempo. El agua producida por la degradación de tolueno fue determinada por la estequiometría de la reacción considerando el CO₂ gaseoso determinado experimentalmente y como carbonatos [ver Apéndice A, Ecuación (A.6)]. El cambio global del agua se calculó a partir del agua evaporada y el agua producida. Restando este valor al contenido de agua inicial en el material de empaque en el biofiltro, se obtuvo el contenido de agua final después de un período determinado. Con esto y la masa del soporte fue posible determinar la humedad final del soporte mediante la ecuación 3.5.

Balance de calor. El balance de calor se realizó para obtener una estimación del calor metabólico generado durante la operación del biofiltro. En el balance de calor, se adoptaron las consideraciones teóricas desarrolladas por Gutiérrez-Rojas *et al.* (1996). Se planteó que el calor acumulado en el medio es igual a la suma de los diferentes mecanismos de transporte de calor (conectivo, convectivo, y evaporativo) y la generación del calor metabólico (ecuación A.7, Apéndice A). Para realizar el cálculo de cada uno de los términos se utilizaron el flujo de aire y las temperaturas en la entrada, en el medio y en la salida registrados y almacenados en el sistema de adquisición de datos (ver sección 3.3, Sistema experimental I). La acumulación total de calor (término del lado izquierdo en la ecuación A.8, Apéndice A) fue calculada usando los datos de temperatura del lecho y la capacidad calorífica del medio (ecuación A.9, Apéndice A). La remoción de calor por convección (segundo término del lado derecho de la ecuación A.8) se cuantificó evaluando el contenido de calor de la corriente gaseosa a la entrada y salida del biofiltro, esto fue determinado mediante la evaluación de la entalpía y la densidad en dichos puntos, y calculado a partir de mediciones de temperatura y humedad relativa. El calor asociado a la

evaporación de agua (tercer término del lado derecho de la ecuación A.8) se calculó a partir de la determinación de la tasa de evaporación (ecuación A.1) multiplicándola por el calor latente de evaporación. La pérdida de calor por conducción se determinó mediante el cálculo de un coeficiente global de transferencia de calor U, (ecuación A.10, apéndice A) con la finalidad de cuantificar las pérdidas de calor del sistema por las paredes del biofiltro. El calor metabólico se obtuvo despejándolo de la Ecuación (A.8). Los valores de los diferentes calores se obtuvieron de manera puntual y la contribución global de cada uno de ellos se obtuvo mediante su integración con respecto al tiempo de operación del biofiltro

3.6.3 Homogeneizaciones

Las homogeneizaciones (H), las cuales consistieron de mezclado y adición de agua a la turba, fueron realizadas en tres biofiltros, (BF2, BF3 y BF4). El sistema escala piloto (biofiltro 2) se describió anteriormente. Dos biofiltros (biofiltro 3 y 4) estuvieron localizados en una cámara de temperatura controlada. En el biofiltro 2 se hicieron análisis globales y modulares, en los biofiltros 3 y 4 sólo se muestran las mediciones de las condiciones de la entrada y salida.

Varias homogeneizaciones se realizaron en cada biofiltro, a continuación se especifica cada una de ellas y la historia previa de cada uno de los biofiltros.

Homogeneizaciones de los biofiltros.

En la tabla 3.2 se pueden observar las condiciones experimentales para el estudio de las homogeneizaciones.

Biofiltro 2. Este biofiltro fue el utilizado para el estudio del arranque y adición de nitrógeno. Operó por un período de 3 meses y se alcanzó una capacidad de remoción estable de $20 \text{ g/m}^3/\text{h}$. Después de este período, se interrumpió la operación del biofiltro y se desempacó el soporte. El soporte se mezcló mecánicamente y se restableció el contenido de agua a aproximadamente 65% en base húmeda (tabla 5.2). Una vez realizado esto, se empacó nuevamente a la turba en el biofiltro, se restableció la alimentación de tolueno y se siguió el comportamiento del biofiltro. Durante los 4 meses de operación, se realizaron 4 homogeneizaciones del material de empaque.

	H1	M1	M2	M3	H2	H3	H4
Biofiltro 2							
Duración	58 días	--	--	--	25 días	27.1 días	26.2 días
Turba seca	1075 g	--	--	--	1050 g	1025.21 g	1012.2
Humedad inicial	65%*	--	--	--	65.5%*	64.55%*	66.8%*
Altura	48.5 cm				51 cm	48 cm	44.5 cm
Volumen	7.79 L				8.19 L	7.71 L	7.47 L
Biofiltro 3							
Duración	8 días	--	--	--	8 días	8 días	--
Turba seca	258.21 g	--	--	--	295.7	228.18 g	--
Humedad inicial	66.7%	--	--	--	65%	65%	--
Altura	16 cm				14 cm	13 cm	
Volumen	2.29 L				2.00 L	1.86 L	
Biofiltro 4							
Duración	5 días	2 días	6 días	2 días	26 días	8 días	--
Turba seca	311.6 g	300.8 g	290 g	279.17 g	268.35 g	257.5 g	--
Humedad inicial	65%*	50%*	48%*	46.4%*	65%*	65%*	--
Altura	54 cm	52 cm	50 cm	37 cm	46 cm	42 cm	
Volumen	2.71 L	2.61 L	2.51 L	1.86 L	2.31 L	2.11 L	

Tabla 3.2. Condiciones iniciales de los experimentos de homogeneizaciones (H) y mezclado (M).*Humedad en base húmeda.

Biofiltros 3 y 4. Después de un período de dos semanas que correspondió al período de adaptación microbiana, la operación del biofiltro fue suspendida y se desempacó el soporte. Los estudios con los biofiltros 3 y 4 se realizan para confirmar y comparar el comportamiento de las homogeneizaciones en el biofiltro escala piloto y para ponderar el peso del mezclado (M) y del mezclado recuperando el nivel de agua (H). En el biofiltro 3, durante los 50 días del experimento, se realizaron 3 homogeneizaciones con restablecimiento del contenido de agua, mientras que en el biofiltro 4 se mezcló tres veces sin adición de agua (Mezclado sin adición de agua, M) seguido de dos homogeneizaciones (H) con restauración del contenido de agua a 65% en base húmeda.

Se siguió la evolución de la capacidad de eliminación del biofiltro, producción de CO₂ y temperaturas. Al inicio y final de cada homogeneización se realizaron mediciones de contenido de agua. De acuerdo a los datos experimentales de temperaturas se establecieron los balances de agua y calor. Se compararon los valores de humedad calculados mediante el balance de agua (sección 3.1.2) y el valor experimental.

3.6.4 Experimentos de secado

Los experimentos de secado fueron realizados con el fin de:

- 1) Representar la cinética de secado en función de la velocidad del aire, humedad relativa y temperatura.
- 2) Estudiar la influencia del contenido de agua en el biofiltro sobre la capacidad de eliminación del tolueno.

A continuación se describe el sistema experimental donde se realizaron ambos estudios.

Determinación de la cinética de secado

Diseño de experimentos

En general dos estrategias permiten describir la evolución de cualquier proceso en función de diferentes factores:

La primera aproximación consiste en plantear una ecuación que describa los fenómenos y someterla a una verificación posterior. Esta ecuación se construye a partir del análisis de los fenómenos involucrados y se resuelve de manera que se pone en evidencia la influencia de los diferentes factores.

La segunda aproximación, empírica y experimental, consiste en considerar al sistema como una caja negra y evaluar su comportamiento por medio de una serie de experimentos planeados.

El primer método es el más satisfactorio. Sin embargo, dada la naturaleza de la turba, la cual tiene una gran variabilidad, las teorías de secado que pudieran aplicarse de manera general, no garantizan la representación adecuada de este fenómeno. La segunda opción aporta una solución rápida para obtener un punto dentro del método.

Para este estudio se seleccionó la segunda opción. Normalmente, cuando se trata de determinar la influencia de la variación de varios parámetros sobre la respuesta de un sistema, se estudia de manera separada cada parámetro manteniendo todos los demás constantes. Desde hace tiempo se han desarrollado métodos que permiten la selección de parámetros importantes de un procedimiento y optimizarlo. Estos métodos son el diseño de experimentos, cuyos principios permiten estudiar simultáneamente todos los factores teniendo en cuenta sus interacciones.

En nuestro caso, los factores que influyen son las condiciones del aire (temperatura, velocidad y humedad relativa) y la respuesta se representa por la velocidad de secado. Para modelar las condiciones de secado se recurrió a un sistema experimental, donde se cubren convenientemente las variaciones en las propiedades del aire en el dominio de estudio y se realizó un diseño experimental.

Para modelar el secado de la turba, fue necesario hacer un barrido de las variaciones de temperatura (T), humedad relativa (HR) y velocidad (V) lo más extenso posible. De esta manera, se estableció al dominio experimental como:

- Las temperaturas se encuentran entre el rango de 28-40 °C.
- El rango de la humedad relativa está entre 50-75%
- Las velocidades del gas se encontraron entre 2.94-29.42 m/h

Estas condiciones fueron fijadas de acuerdo a las condiciones de operación de los sistemas utilizados y a las condiciones de operación de los biofiltros, representando algunos accidentes como lo sería introducir una corriente gaseosa con una HR menor de la saturación.

En este caso el diseño de experimentos se realizó mediante un plan factorial 2^n donde n es el número de factores experimentales a estudiar y son la temperatura (T), velocidad del gas

(v_g) y la humedad relativa (HR). En nuestro caso $n=3$, de aquí que 8 experimentos correspondan a los puntos factoriales.

Se realizaron 3 experimentos adicionales con diferentes condiciones para observar las predicciones del ajuste hecho con los demás experimentos (Ver tabla 3.3).

Experimento	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Velocidad del gas (m/h)
1	40	75	29.42
2	40	75	2.94
3	40	50	29.42
4	40	50	2.94
5	28	75	29.42
6	28	75	2.94
7	28	50	29.42
8	28	50	2.94
9	34	65	14.71
10	34	50	29.42
11	28	93	2.94

Tabla 3.3. Diseño de experimentos. Estudio de la cinética de secado.

Cinéticas de secado

Los experimentos para determinar las cinéticas de secado se obtuvieron en el sistema experimental III descrito anteriormente. En una canastilla removible, con un diámetro de 13 cm se colocó 132.4 g de turba húmeda (69.3%) con una altura de 4 cm y a una densidad de empaque de 0.25 g/cm^3 . Una vez empacado el biofiltro se impusieron las condiciones experimentales expuestas en la tabla 3.3, y se siguió la evolución del contenido de agua en la canasta por pérdida de peso considerando que esto se debe únicamente a la pérdida de agua. Las cinéticas de secado se traducen en la variación del contenido de agua (W) en función del tiempo (t) obtenidos de 8 ensayos.

Una cinética de secado presenta la velocidad de secado ($Re=-dW/dt$) en función de W. La velocidad para un valor de W se determinó a partir de los datos de la evolución de W con el

tiempo, calculando la regresión de segundo orden en 5 puntos, obteniendo la derivada y evaluándola para el tiempo correspondiente. Con el análisis de las curvas resultantes, es posible determinar las etapas características, o relevantes. Normalmente en este tipo de medios se observan tres etapas una fase de velocidad constante, una fase de velocidad decreciente y una fase difusional (para más detalle ver Apéndice D).

Representación de la velocidad de secado.

Para la representación de la velocidad de secado dentro del dominio de los parámetros T , v_g , HR, se consideró el método de la curva característica donde se efectúan ciertos cambios de variables:

$$W_A = \frac{W - W_{eq}}{W_{crit} - W_{eq}} \quad \phi = \frac{Re}{Re_{max}} \quad (3.10)$$

donde:

W_A : variable reducida asociada al contenido de agua.

ϕ : variable reducida asociada a la velocidad de secado.

W_{eq} : contenido de agua de equilibrio correspondiente a las condiciones termodinámicas del aire que seca.

W_{crit} : contenido de agua crítico.

Re_{max} : velocidad de secado durante la fase de velocidad constante.

La representación de ϕ en función de W_A , resulta en una curva única, la cual llamaremos curva característica. Esta se hace por un análisis de regresión.

Máxima velocidad de secado

Una función propuesta por (Cousin, 1990; Naon, 1994) fue tomada para representar la máxima velocidad de secado Re_{max} como función de la temperatura, humedad relativa de entrada y velocidad de gas. La funcionalidad está basada en los potenciales químicos del agua y en el análisis de secado en lechos porosos:

$$R_{vmax} = a v_g^b T^c [\ln(HR)] \quad (3.11)$$

La obtención de los parámetros: a, b, c se realizó en el programa Statistics de statsoft.

Humedad crítica

Es el contenido de agua que diferencia las etapas de velocidad constante y la fase de velocidad decreciente. Este valor se obtuvo por observación de las cinéticas de secado (ver Apéndice D)

Humedad de equilibrio

Es la humedad final que alcanza el material de empaque es el valor en equilibrio y depende de las condiciones termodinámicas del aire. Esta se obtiene de la isoterma de desorción del agua en la turba mostrada en la figura 3.6 (Hernández, 1998).

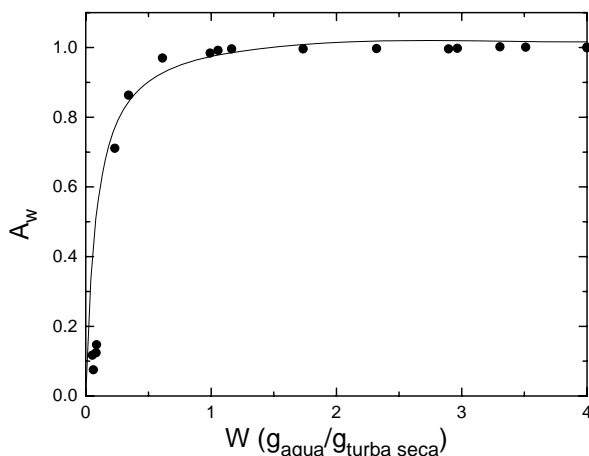


Figura 3.6. Isoterma de desorción de agua en turba (Hernández, 1998)

Una vez conociendo la máxima velocidad de secado y la funcionalidad de la curva característica, es posible conocer la velocidad de secado a diferentes condiciones de humedad relativa, velocidad de gas, temperatura y el contenido de agua del soporte.

Biofiltración con secado.

Estos experimentos fueron realizados en los biofiltros 4 y 5. Se estableció un contenido de agua inicial en la turba de 69% en base húmeda y las condiciones óptimas de operación 30

°C y humedad relativa del gas cercana al 100% para evitar secado. En la tabla 3.4 se muestran las condiciones bajo las cuales se realizaron los 4 experimentos.

	Exp 1	Exp2	Exp3	Exp4
Cg (g/m ³)	3	3	3	3
Humedad relativa (%)	70	45	98.3	50
Temperatura (°C)	32	32	32	38.5
Máxima CE (g/m ³ /h)	30	30	100	60
W (g agua/g turba seca)	1.89	2.09	1.44	1.89

Tabla 3.4. Condiciones experimentales para los experimentos de secado

En cada uno de estos experimentos, diferentes capacidades de eliminación máximas fueron observadas y son presentadas en la tabla 3.4.

En este estudio se utilizó el material de empaque de los biofiltros 3 y 4 provenientes de los experimentos de homogeneizaciones. Con el fin de aumentar la actividad microbiana, se le agregó inóculo y medio de cultivo II. Los experimentos 1-4 fueron realizados en el biofiltro 5.

PARTE III

Resultados

4. Resultados.

4.1 Arranque y adición de amoniaco

4.1.1 Arranque.

Esta etapa fue estudiada en el biofiltro 1 que se instaló en el sistema experimental I. El arranque del biofiltro estuvo caracterizado por un período corto (aproximadamente 20 minutos) de adsorción de tolueno en el material de empaque (Figura 4.1.1). Como resultado de tal fenómeno, la concentración a la salida fue aumentando hasta que prácticamente igualó la concentración de entrada. En este período se sorbieron aproximadamente 0.4 g de tolueno. Posterior a esto, se presentó un período de aproximadamente 6 horas, durante la cual no se observó remoción de tolueno.

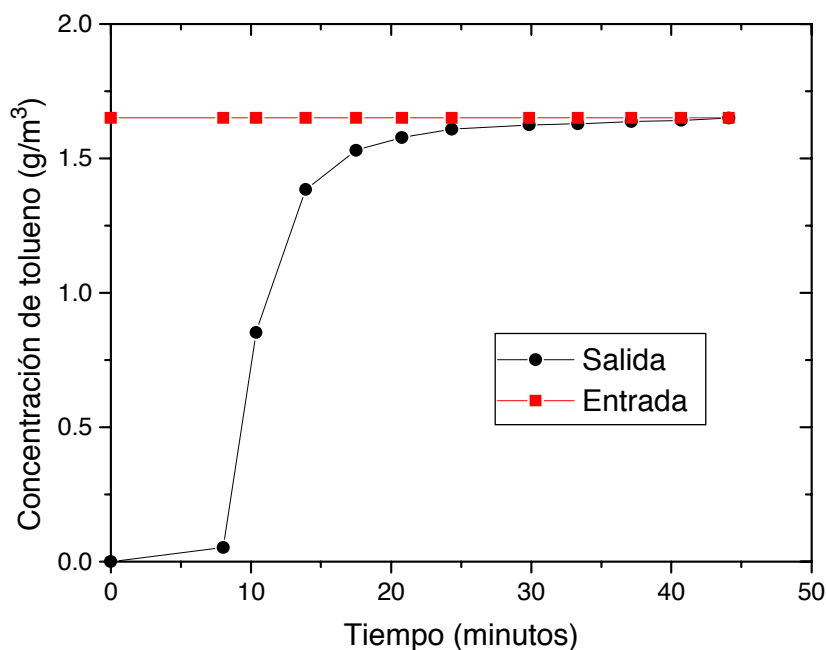


Figura 4.1.1 Período de adsorción de tolueno. Evolución de la concentración a la entrada y salida.

Después de este período, la capacidad de eliminación empezó a aumentar rápidamente hasta alcanzar un máximo de 190 g/m³/h (100% de eficiencia de eliminación) a las 24 h (Figura 4.1.2).

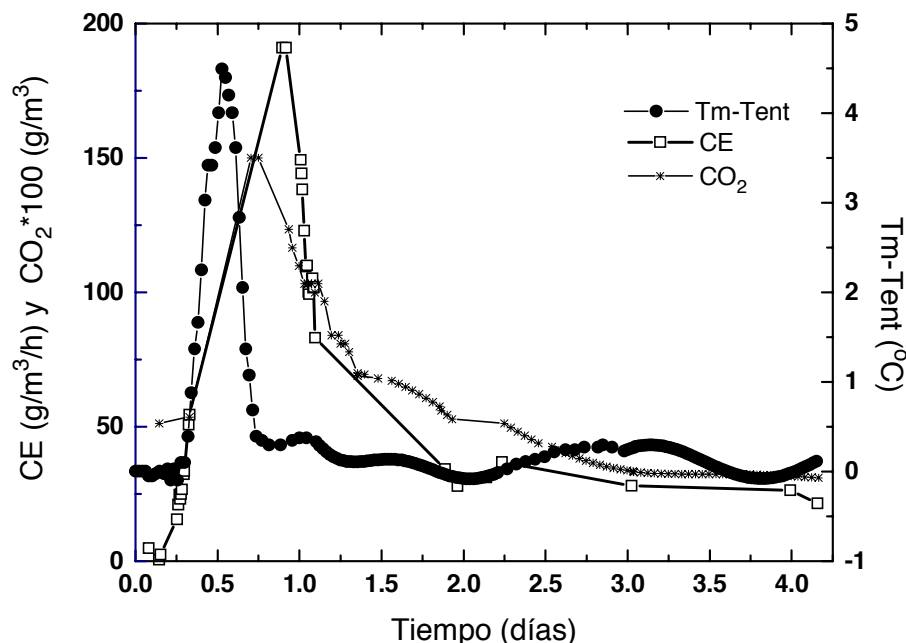


Figura 4.1.2. Arranque del biofiltro. Evolución de la capacidad de eliminación de tolueno en el biofiltro (CE), concentración de CO₂ y gradiente de temperatura entre el medio y la entrada (Tm-Tent).

Este evento estuvo fuertemente relacionado con incrementos en la concentración de CO₂ y de temperatura en el material de empaque. La máxima concentración de CO₂ observada fue 1.5 g/m³ y la máxima diferencia de temperatura entre el lecho empacado y la entrada (Tm-Tent) fue 4.5°C (Figura 4.1.2). Este comportamiento pudo estar asociado con una fase de crecimiento de la población microbiana, donde se notó un alto consumo de tolueno y generación de calor metabólico. Después de este período, la capacidad de eliminación disminuyó lentamente y hasta alcanzar un valor de 8 g/m³/h (Figura 4.1.3) en el décimo día de operación. En este punto, no se detectó un gradiente de temperatura (Tm-Tent), y la concentración de CO₂ fue alrededor de 0.2 g/m³. En el día 13, la carga de tolueno se bajó a 80 g/m³/h aumentando el tiempo de residencia, sin embargo la CE permaneció en 8 g/m³/h hasta el día 21 de operación (Figura 4.1.3). A este tiempo y debido que la capacidad de eliminación del biofiltro no variaba, se consideró que se había alcanzado un estado estacionario.

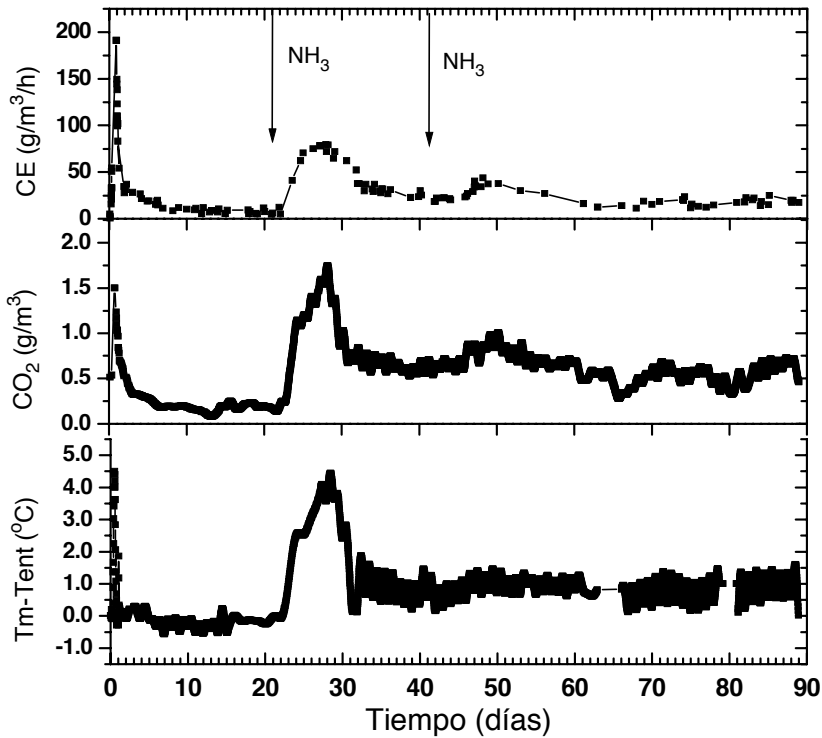


Figura 4.1.3. Evolución de la capacidad de eliminación del biofiltro, gradientes de temperatura y concentración de CO₂.

Estudios sobre la biofiltración de vapores de tolueno con poblaciones no adaptadas han reportado que los estados estacionarios son alcanzados en 2-3 semanas (Morales *et al.*, 1994; Ottengraf y van den Oever, 1983; Shareefdeen y Baltzis, 1994). Durante este tiempo, la capacidad de remoción aumenta lentamente hasta que se alcanza un estado estacionario. En este trabajo, el comportamiento del biofiltro fue diferente. El período de aclimatación probablemente fue más corto debido a la adaptación previa de la población microbiana a la degradación de tolueno. Este comportamiento ha sido observado para compuestos con azufre (Cho *et al.*, 1992) y COV (Deshusses *et al.*, 1996; van Groenestijn y Hesselink, 1993). Altas eficiencias de eliminación durante el arranque han sido atribuidas a la interacción física y química entre el material de empaque húmedo y el contaminante (Deshusses, 1997; Zilli *et al.*, 1993). En este trabajo, la sorción de tolueno en el material de empaque, hasta alcanzar la saturación, fue observado rápidamente (<1 h). De acuerdo a la isoterma de sorción de tolueno en turba (Acuña *et al.*, 1998), el tolueno sorbido en el material de empaque sería de 0.54 g. Esta cantidad se introdujo al biofiltro en aproximadamente 17 minutos. Después de esto, se observó evidencia de aumento en la

actividad microbiana con incrementos en la CE, la producción de CO₂, y la temperatura del lecho. La máxima temperatura obtenida con un gradiente de 4.5°C no fue inhibitoria para estos microorganismos (Acuña *et al.*, 1998). La CE de 8 g/m³/h, alcanzada en estado estacionario es baja comparado con los otros valores reportados de 20-70g/m³/h (Hwang y Tang, 1997; Kinney *et al.*, 1996; Morales *et al.*, 1994; Ottengraf y van den Oever, 1983; Shareefdeen y Baltzis, 1994) y podrían probablemente ser atribuidos a la limitación por nutrientes.

La limitación por nitrógeno se sospechó a partir de un análisis de la composición de la turba (Martin *et al.*, 1989) donde se establece la baja cantidad de nitrógeno en este material. Adicionalmente el nitrógeno agregado en el medio mineral fue bajo, ya que la relación de N:P fue de 1.33. Diversos estudios han observado la limitación de nitrógeno en biofiltros (Kinney *et al.*, 1996; Morgenroth *et al.*, 1996), lo cual hace necesaria la suplementación de nutrientes. Recientemente, en una investigación realizada por Gribbins y Loehr (1998) se establece la importancia de la disponibilidad de nitrógeno en términos del funcionamiento del biofiltro. Los resultados mostraron que el nitrógeno microbiológicamente disponible (amonio y nitrato) se agotó cuando la carga de tolueno fue de 30 g/m³/h o más alta. Este agotamiento dirigió a una marcada reducción en el funcionamiento en términos de la eliminación de COV del biofiltro. La cantidad de nitrógeno disponible para los microorganismos se puede agotar por el consumo del nitrógeno soluble para generar biomasa nueva, por la remoción de amoniaco, la denitrificación de nitrato, y por lavado. El nitrógeno puede estar disponible por: mineralización de biomasa, mineralización de nitrógeno orgánico y adición de fertilizantes con nitrógeno, sin embargo la liberación de nitrógeno no es un proceso muy rápido. La mineralización de biomasa a amoniaco resulta en el reciclaje del nitrógeno a través del sistema. Aún pensando que el nitrógeno orgánico en el medio estuviera presente en altas concentraciones, su mineralización a amoniaco no es lo suficientemente rápida para mantener al medio sin limitación por nitrógeno durante períodos de alta carga de tolueno. Por lo tanto, si los biofiltros están diseñados para operar a altas cargas de COV durante largos períodos, se debe tener cuidado de asegurar que cantidades adecuadas de nitrógeno estén microbiológicamente disponibles.

4.1.2 Adiciones de amonio

En el día 12, se tomaron muestras de turba en el biofiltro. Se detectaron sólo pequeñas variaciones de las condiciones iniciales con respecto al pH (6.8) y contenido de agua (64%), sugiriendo que estos dos parámetros no eran limitantes. Las tasas de degradación de tolueno obtenidas en microcosmos usando muestras del biofiltro con una solución acuosa de nutrientes mostró que los nutrientes eran los factores limitantes por un aumento en la degradación de tolueno (Acuña *et al.*, 1998). Para mejorar la capacidad de eliminación del biofiltro, se probó la adición de una fuente asimilable de nitrógeno. El amonio fue introducido en el día de operación 21, por un período de 14 horas sin adición de tolueno. En el momento en que se suspendió la inyección de amoniaco, se observó un aumento en el pH (pH = 9) del material de empaque cerca de la entrada (8.25 cm). Debido a que el amoniaco es muy soluble, este fue retenido en los primeros centímetros. La desorción del amoniaco provocó un desplazamiento en el frente y se observó un aumento de pH en la región media en el biofiltro (pH = 7.2). Sin embargo, no se detectaron variaciones en el pH en la salida del mismo. Al tercer día después de la inyección de amonio, el pH en las zonas de la entrada y media, había recuperado sus valores normales (pH = 6.8), esto reflejó, tanto la desorción como el consumo microbiano. Este regreso a los valores de pH normales coincidió con la máxima capacidad de eliminación (Figura 4.1.3). Después de 48 horas de que se realizó la inyección de amoniaco, se observó un incremento en la capacidad de eliminación del biofiltro, alcanzando un valor máximo de $80 \text{ g/m}^3/\text{h}$ (100% de eficiencia). Eficiencias de eliminación mayores a 90% se mantuvieron por un período de 4 días (Figura 4.1.3). En este caso, la CE máxima fue menor comparada con el valor obtenido durante arranque debido a que la carga fue menor. La mejora en la CE coincidió con aumentos en los gradientes de temperatura ($T_m - T_{ent}$) y el CO_2 producido. Como se puede observar en la Figura 4.1.3, existen picos en ($T_m - T_{ent}$) y concentración de CO_2 , los valores fueron $4.2 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2.0 g/m^3 , respectivamente. La CE disminuyó a $30 \text{ g/m}^3/\text{h}$, 15 días después de la inyección de amoniaco. Este nuevo estado estacionario del biofiltro estuvo correlacionado con un gradiente de temperatura ($T_m - T_{ent}$) y producción de CO_2 de $1.2 \text{ }^\circ\text{C}$ y 0.5 g/m^3 , respectivamente.

Al día de operación 41, se realizó una segunda adición de amoniaco. La respuesta fue observada en 5 días con una CE máxima de $40 \text{ g/m}^3/\text{h}$ (50% de eficiencia). El biofiltro

alcanzó un nuevo estado estacionario a un valor de 25 g/m³/h, después de 20 días de la segunda adición de amoníaco. En este caso, la concentración de CO₂ y los incrementos de temperatura fueron más bajos que la primera adición (Figura 4.1.3).

Después de las adiciones de amoníaco, la concentración de tolueno fue medida a varias alturas en el biofiltro a diferentes tiempos y se determinó la CE por zonas. En la tabla 4.1.1, se presentan la capacidad de eliminación de tolueno y producción de dióxido de carbono. Estas mediciones se obtuvieron en los días 48, 74 y 88. Se observaron capacidades de eliminación crecientes en la zona de la entrada y media del biofiltro. Como se puede ver, prácticamente sólo 2/3 partes del biofiltro estuvieron removiendo tolueno. Este patrón estuvo correlacionado con la evolución en la producción de CO₂ en diferentes zonas del biofiltro (Tabla 4.1.1).

	Día 48		Día 74		Día 88	
Zonas	CE (g/m ³ /h)	CO ₂ (g/m ³ /h)	CE (g/m ³ /h)	CO ₂ (g/m ³ /h)	CE (g/m ³ /h)	CO ₂ (g/m ³ /h)
Entrada	29.9 ± 3.25	40.6 ± 4.6	37.55 ± 6.2	48.08 ± 5.8	59.34 ± 12	72.69 ± 11
Media	77.4 ± 13.7	81.6 ± 13.2	21.51 ± 4.0	25.27 ± 3.8	11.57 ± 1.3	15.64 ± 3
Salida	11.1 ± 1.74	4.39 ± 2.8	4.67 ± 0.8	1.58 ± 0.07	0.74 ± 2.6	3.64 ± 0.5

Tabla 4.1.1. Capacidad de eliminación y producción de CO₂ en las 3 zonas del biofiltro.

El comportamiento tanto de la CE como del CO₂ por zonas en el biofiltro mostró que, mientras la zona de la entrada mejoró con respecto al tiempo, la zona media disminuyó y la zona de la salida en el biofiltro mantuvo muy bajos valores en la CE. Probablemente, la mejora en el funcionamiento del biofiltro en la zona de la entrada se debió a que fue la región que recibió más amoníaco. Al principio, la capacidad de eliminación fue baja debido a un aumento en el pH, pero lentamente un aumento y/o adaptación de la población microbiana mejoró el funcionamiento. Al día 48, casi la totalidad de la remoción de tolueno se realizó en la zona media, donde el incremento en el pH no fue importante. La elevada producción de calor y evaporación de agua asociada con una alta CE, podría haber provocado el eventual decaimiento en el funcionamiento de esta zona (este punto será discutido en la siguiente sección). Una explicación probable del bajo funcionamiento de la zona de la salida fue que no recibió suficiente nitrógeno. Puede observarse que los valores

en la zona de la salida son similares aquellos obtenidos en el primer estado estacionario (día 12). Una mayor capacidad de eliminación podría haberse obtenido si la zona de la salida no hubiera estado limitada por nutrientes como se confirmó por experimentos en microcosmos (Acuña *et al.*, 1998).

El comportamiento durante el arranque y el aumento de la capacidad de eliminación por adición de nitrógeno puede explicarse de acuerdo a Cherry y Thompson (1997) quienes establecen que un cambio en el metabolismo puede explicar la disminución en la actividad que se presenta en el período de arranque. El cambio en el metabolismo es de condiciones de crecimiento a mantenimiento. La suspensión del crecimiento puede ser causada por un agotamiento de nutrientes en el lecho. La adición de nutrientes aumenta la actividad, principalmente porque permite el regreso a las altas tasas de consumo de sustrato, por permitir a las células seguir creciendo y sólo secundariamente ayuda a aumentar la actividad del lecho debido a un aumento en la cantidad de biomasa en el lecho (Cherry y Thompson, 1997). Conforme los nutrientes presentes son consumidos, los microorganismos llegan otra vez a estar limitados y la actividad cae. Sin embargo, el aumento de una cantidad creciente de células significa que el nivel de mantenimiento de la actividad es mucho más alto, así que la concentración en el efluente es menor al valor de estado estacionario previo. En nuestro caso, el nitrógeno introducido después de las dos adiciones fue 5 veces el presente en el medio de cultivo inicial, con esto la capacidad de remoción en estado estacionario aumentó de $8 \text{ g/m}^3/\text{h}$ a aproximadamente $20 \text{ g/m}^3/\text{h}$. De acuerdo a esto, se hubiera esperado que aumentará a un valor más alto, sin embargo, este valor pudo deberse a que otro nutriente pudo ser limitante, o a que existía ya una alta heterogeneidad en el biofiltro, tanto de distribución del contenido de agua como de la actividad debido a que el nitrógeno no se distribuyó de manera homogénea.

La adición de nutrientes a los biofiltros es un tema de discusión (Deshusses, 1997), un suministro continuo de nutrientes no es deseable por el taponamiento del lecho del biofiltro por crecimiento excesivo de biomasa. El suministro de nutrientes o reformulación de medios balanceados ayudaría al establecimiento de una población microbiana adecuada y posteriormente únicamente asegurar las condiciones ambientales adecuadas para su mantenimiento.

4.1.3 Balance de carbono

Durante los 88 días de operación, se consumieron 518.4 g de tolueno. El dióxido de carbono que tendría que haberse producido por la completa oxidación de tolueno [Ecuación (A.6)] es 1735.5 g. Sin embargo, el CO₂ medido experimentalmente fue solo de 772 g, que corresponde a un 44.5% del valor teórico. Esta diferencia puede atribuirse a varias formas de acumulación de carbón en el biofiltro como: (1) generación de biomasa, (2) CO₂ retenido en el medio como carbonatos por equilibrio iónico, (3) la producción de compuestos intermediarios y (4) material polimérico extracelular necesario para la formación de biopelícula. Valores bajos similares han sido obtenidos por otros autores (Medina *et al.*, 1995) para la eliminación de tolueno en un biofiltro empacado con carbón activado granular donde sólo 38% del tolueno oxidado fue convertido a dióxido de carbono mientras que el carbono restante fue reportado que fue incorporado como biomasa por síntesis celular. Por otro lado, otros estudios, tal como el trabajo reportado por Deshusses (1997), han encontrado mejores recuperaciones de dióxido de carbono.

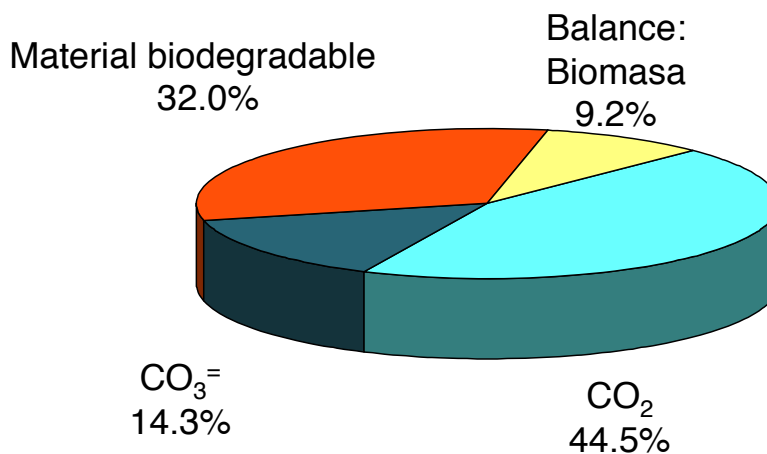


Figura 4.1.4. Distribución del carbono del tolueno transformado en el biofiltro por 88 días de operación.

La distribución del tolueno consumido se muestra en la Figura 4.1.4. Como se puede ver, una cantidad significativa del carbono consumido ($0.44 \text{ g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$) fue encontrado como productos acumulados, el material biodegradable (polímeros e intermediarios) fue aproximadamente 32% ($0.141 \text{ g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$) y los carbonatos fueron 14.3% ($0.063 \text{ g}_{\text{carbono}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$). Evidencia de la formación de polímeros fue observada por Acuña *et al.* (1998). Se ha reportado que algunas cepas de *Pseudomonas* producen exopolisacáridos

como alginato para proteger las bacterias de las condiciones ambientales y para mejorar su fijación a superficies sólidas (Boyd y Chakrabarty, 1995; Conti *et al.*, 1994) y que estos pueden ser degradados cuando se suspende la alimentación de la fuente de carbono. También se ha reportado la producción de polímeros como el poli- β -hidroxibutirato, o como dextrán o xantano (Stainer *et al.*, 1986).

Sumando cantidades anteriores al 44.5% de CO₂ gaseoso (0.196 g_{carbono}/g turba seca), el balance es aproximadamente 90.8% del carbón total (0.44 g_{carbono}/g turba seca). Por diferencia, un estimado de la biomasa producida globalmente durante la operación del biofiltro mostró que 9.2% del carbono fue transformado a biomasa (0.04 g_{carbono}/g turba seca). La producción global de CO₂, fue emitida como CO₂ gaseoso y retenido como carbonatos, globalmente esto fue 58.8% del valor teórico correspondiente a la oxidación total de tolueno [Ecuación (A.6)]. Este valor será útil para calcular el agua producida y comparar el calor generado en los balances de agua y calor.

Estudios futuros deberán realizarse para identificar y cuantificar el carbono al que se le denominó de manera global polímeros e intermediarios. Con respecto a esto, recientemente, una técnica ha sido propuesta para estudiar el destino del carbono en un biofiltro en estado estacionario. Consiste de introducir un pulso de un compuesto marcado radiactivamente ¹⁴C (Deshusses 1998) y cuantificar de manera dinámica a la salida, el CO₂, el contaminante que no reaccionó y por pruebas destructivas cuantificar carbonatos, lípidos totales, proteínas y polisacáridos. La cuantificación del ¹⁴C se hace por luminiscencia en líquido, una vez que la radiación ha sido absorbida en una solución líquida. Esta técnica asegura que el carbono cuantificado en las formas mencionadas anteriormente provenga del contaminante introducido y no de otras fuentes de carbono presentes en el biofiltro.

4.1.4 Balance de calor

Se realizó el balance de energía del experimento de biofiltración [Ecuación (A.7) Apéndice A]. El calor acumulado, conductivo, evaporativo y convectivo fueron calculados, y el calor metabólico fue deducido resolviendo la Ecuación (A.8) (Apéndice A).

En la Figura 4.1.5, se muestra la evolución del calor metabólico. Se observó una producción de calor alta durante el arranque y la primera adición de amoníaco en el día 21. Durante las primeras 48 horas del arranque, se produjo calor metabólico ($- 16.25 \times 10^3$

Kcal/m³) asociado a la alta remoción de tolueno. Posteriormente, entre los días 10 y 21, la CE disminuyó a valores muy bajos (Figura 4.1.3), y los gradientes de temperatura fueron despreciables (Figura 4.1.3). Después, se realizó la primera adición de amoníaco. De los días 21 a 41, el calor generado fue -61.1×10^3 Kcal/m³, manteniéndose una capacidad de remoción de 30 g/m³/h y los gradientes de temperatura (T_m-T_{ent}) de -1.2°C . La segunda adición de amoníaco no tuvo un efecto sobre los gradientes de temperatura.

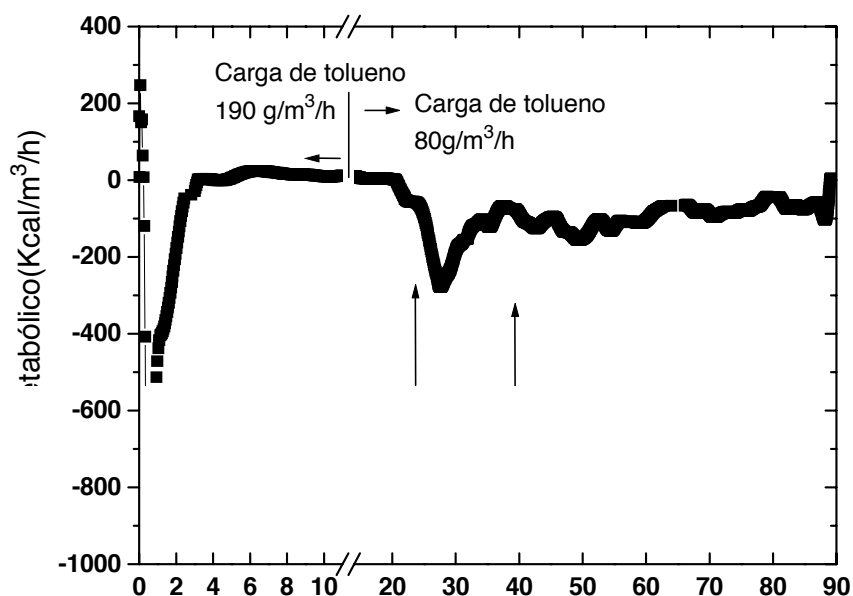


Figura 4.1.5. Evolución del calor metabólico.

Los datos integrados de las diferentes contribuciones son mostrados en la Tabla 4.1.2. El balance de energía fue hecho usando las Ecuaciones (A.7-13) y las Tablas B.1 y B.2 (Apéndice B).

El calor metabólico total generado durante la operación del biofiltro fue -181.2×10^3 Kcal/m³. Globalmente, este valor es sólo el 61% del valor teórico de -297.1×10^3 Kcal/m³ calculado a partir del calor de combustión de tolueno (-10.1 Kcal/g) y la producción total de CO₂ [Ecuación (A.6)]. Esta desviación podría estar asociada con el hecho de que la temperatura del lecho fue sólo medida en un punto y el medio fue considerado como homogéneo. Otra fuente de desviación podría ser la estimación del coeficiente global de

transferencia de calor, U, que fue calculado a partir de correlaciones en la literatura. Con estas consideraciones, se puede observar que (Tabla 4.1.2) los mecanismos convectivo (40.7%) y evaporativo (41.3%) son los principales mecanismos de extracción del calor en exceso del biofiltro.

Calor	Kcal/m ³
Acumulado	22.5x 10 ³
Convectivo	- 64.5 x 10 ³
Conductivo	- 28.7 x 10 ³
Evaporativo	- 65.5 x 10 ³
Metabólico	- 181.2 x 10 ³

Tabla 4.1.2. Resultados integrados del balance de energía hasta el día 88.

La acumulación de calor en los biofiltros es un problema asociado a la alta actividad de los mismos, mientras más alta sea su capacidad de eliminación mayor será el calor producido. La generación de gradientes de temperatura implica variaciones en el contenido de agua del material de empaque y por lo tanto uno de los principales aspectos ambientales que afectan a los microorganismos. Existen pocos reportes (Pinnette *et al.*, 1995) sobre las implicaciones de los balances de calor y humedad en los biofiltros y su diseño. Sin embargo en ese estudio se hace más énfasis en las variaciones de la temperatura del ambiente y su efecto sobre el contenido de agua y la actividad de los microorganismos que trabajan en un rango dado. Establecen que las pérdidas por conducción son ignoradas debido a alta capacidad aislante del medio. El calor generado por la oxidación del contaminante lo asumen como el calor de combustión.

4.1.5 Balance de agua

En biofiltración, agregar agua es una práctica común para compensar las pérdidas por evaporación. En este estudio, no se agregó agua para examinar el efecto del calor asociado a la degradación de tolueno sobre el secado en el biofiltro. La tasa de evaporación de agua puede ser evaluada usando las Ecuaciones (A.1-5). Se usó una simple relación estequiométrica [Ecuación (A.6)] para calcular la producción de agua. En la Figura 4.1.6 se muestra el agua evaporada del biofiltro y el agua producida por la oxidación de tolueno.

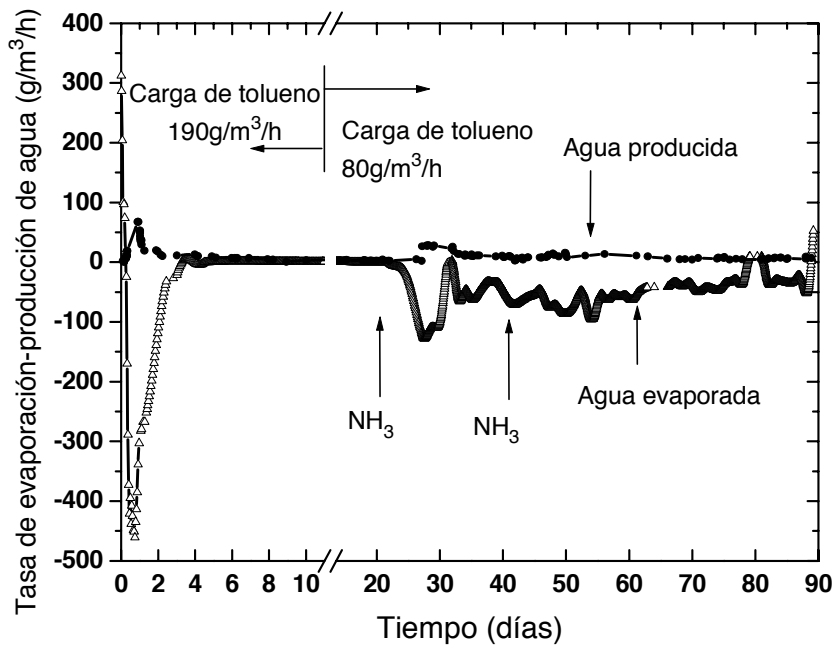


Figura 4.1.6 Evolución de las tasas de evaporación y producción de agua

Como puede observarse durante el arranque del biofiltro, la tasa de remoción de agua alcanzó valores muy altos $-450 \text{ g/m}^3/\text{h}$, que produjo una evaporación total de agua de 98 g durante las primeras 48 horas de operación del biofiltro. Acoplado con esto, se produjo agua por la reacción a una tasa de $82.4 \text{ g/m}^3/\text{h}$, que corresponde a la producción de 17.7 g de agua en el mismo período. Después de este período, la actividad del biofiltro fue muy baja, y no existió evaporación de agua. A partir de la primera adición de amoníaco y hasta el final de la operación del biofiltro, se detectó secado en el material de empaque. Durante esta etapa, 745 g de agua se evaporaron y 190 g fueron producidos.

La cantidad total de agua evaporada en el biofiltro durante la operación del biofiltro fue de 792.2 g y el agua producida por la reacción fue 235.3 g . El agua evaporada (56.5 kg/m^3) produjo un cambio global en la humedad del biofiltro de 65 a 57.2% . La tasa promedio de cambio de agua fue de $26.41 \text{ g/m}^3/\text{h}$. En el caso de biofiltración del vapor de etanol (Auria *et al.*, 1998), la tasa de cambio total de agua fue medida como $38 \text{ g/m}^3/\text{h}$. Este valor fue mayor debido a que la humedad relativa (91%) fue menor que aquella usada en este experimento (cercano al 100% de HR). van Lith *et al.* (1997) sugirieron diversos métodos de control de humedad para los diferentes rangos de pérdida de agua. Para valores menores

de 50 g/m³/h, un control de humedad manual es recomendado, sin embargo valores más altos fueron observados durante etapas específicas en la operación del biofiltro. Así un monitoreo periódico y restablecimiento del agua evaporada deberían ser necesarios para mantener una humedad global adecuada. Al final de la operación del biofiltro, el soporte fue desempacado, homogeneizado y se midió la humedad. El valor promedio fue 62%. Este valor fue ligeramente mayor que el valor calculado mediante el balance.

En la Tabla 4.1.3 se muestra el contenido de humedad en diferentes posiciones. A pesar de que el contenido global no cambió notablemente, como se mostró anteriormente, se observó una distribución en la humedad del material de empaque.

Zona	Altura (cm)	Humedad (%)
Superior	0-10	55
	10-20	45
Media	20-30	40
	30-40	61
Inferior	40-50	75
	50-60	75

Tabla 4.1.3. Humedad en diferentes niveles en el biofiltro en el día 88.

Como resultado de los gradientes de temperatura, la zona más seca estuvo localizada entre 10-30 cm mientras que la zona cercana a la salida tuvo un exceso de agua. En la zona media, 20-40 cm, se presentaron algunas zonas muy secas con contenidos de agua cercanos a 35%. Se observó una heterogeneidad en esta zona. Estos eventos estuvieron relacionados a la alta remoción de tolueno en las zonas de la entrada y media, lo cual generó una alta producción de calor y gradientes de temperatura. El aumento en la temperatura provoca aumentos en la evaporación de agua. La zona de la salida tuvo una remoción de tolueno muy baja y debido a esto, el calor producido también lo fue, por lo mismo la corriente gaseosa se enfrió y existió condensación de agua. Consecuentemente, el contenido de agua aumentó en esta zona. Probablemente, la disminución en la eliminación de tolueno y producción de CO₂ en la zona media del biofiltro (Tabla 4.1.1) puede estar relacionada con el secado. Una disminución notable en la remoción asociada con problemas de secado ha sido observada en otros trabajos realizador por Auria *et al.* (1998) y Kiared *et al.* (1996). En el primer estudio, la eficiencia de remoción de tolueno disminuyó 50% cuando el

contenido de humedad pasó del 70% al 40%. Los estudios realizados por Acuña *et al.* (1998) demostraron que existe una fuerte relación entre las condiciones ambientales y actividades microbianas locales, como se reporta en (Acuña *et al.*, 1999).

Debido a la presencia de heterogeneidad y secado se decidió estudiar el efecto del restablecimiento del nivel de humedad mediante adición de agua esto es explorado en la siguiente sección.

4.2 Homogeneizaciones

4.2.1 Efecto de las homogeneizaciones sobre CE, CO₂ y ΔT

Comportamiento global.

La primera homogeneización en el biofiltro 2 se hizo después de un período de tres meses de operación continua del biofiltro, correspondientes al estudio mostrado en la sección anterior. A este tiempo, la capacidad de eliminación fue de 20 g/m³/h. El biofiltro se desempacó y se observaron heterogeneidades en el contenido de agua del material de empaque. Por lo que se restableció el contenido de agua a aproximadamente 65%, se mezcló y se introdujo nuevamente al biofiltro.

En la figura 4.2.1 se muestra la evolución de la capacidad de eliminación del biofiltro durante las cuatro homogeneizaciones sucesivas. Los valores correspondientes a los tiempos negativos, muestran el comportamiento del biofiltro antes de que se realizaran las homogeneizaciones. En el período comprendido entre los días 20 y 57 no se pudo seguir el comportamiento del biofiltro, por problemas en la Universidad, pero el sistema siguió operando y se hizo una interpolación de datos, con base en las mediciones en el día 58. Este período es representado como una línea punteada en la figura 4.2.1. Como puede apreciarse, el patrón de la CE para las cuatro homogeneizaciones fue similar. En todos los casos se observó un aumento en la capacidad de eliminación aunque la intensidad del incremento fue disminuyendo. Después de un período de 10 días, posterior a la realización de cada homogeneización, la eficiencia de eliminación de tolueno disminuyó lentamente. Al inicio de cada homogeneización, se observó un intervalo de sorción corto (< 1 hora) seguido por un período donde la eliminación de tolueno fue prácticamente cero (concentraciones en la entrada y salida iguales). De esta manera, el fenómeno de adsorción física y la actividad microbiana pudieron distinguirse fácilmente.

La duración de la primera homogeneización (H1) fue de 58 días. Después de un período de aproximadamente 5 horas, la CE aumentó hasta alcanzar su valor máximo en 127 g/m³/h (100% de eficiencia de eliminación) pero disminuyó lentamente y en el día 20 era de 85 g/m³/h. Para el día 58, la CE fue 30 g/m³/h y a este tiempo se realizó una segunda homogeneización (H2). La máxima capacidad de eliminación alcanzada en este caso fue de 120 g/m³/h y se alcanzó un valor en estado estacionario de 35 g/m³/h, 20 días después de la segunda homogeneización. El aumento, en la capacidad de eliminación, fue menor en la

tercera homogeneización (H3) realizada en el día 85. El máximo valor de la CE fue 57 $\text{g/m}^3/\text{h}$ y se alcanzó un estado estacionario 20 días después a 35 $\text{g/m}^3/\text{h}$. En la cuarta homogeneización (H4) realizada en el día 120, no se observó un aumento notable en la capacidad de eliminación siendo su valor máximo 40 $\text{g/m}^3/\text{h}$.

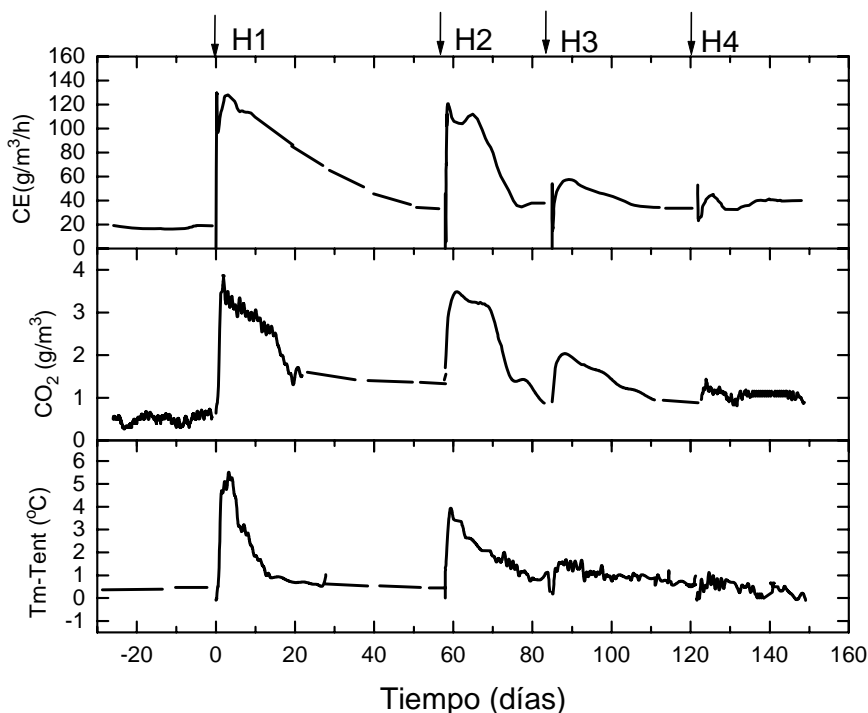


Figura 4.2.1. Evolución de la capacidad de eliminación, concentración de CO₂ y gradientes de temperaturas en el biofiltro 2 durante las cuatro homogeneizaciones sucesivas. (H: mezclado con adición de agua).

El valor máximo de la CE en las diferentes homogeneizaciones estuvo relacionado a la intensa actividad metabólica de la población microbiana, representada por medio de una alta concentración de CO₂ a la salida y altos gradientes de temperatura en el biofiltro (figura 4.2.1). Los valores máximos en la concentración de CO₂ fueron 3.8, 3.5, 2.0 y 1.4 g/m^3 , correspondientes a las cuatro homogeneizaciones. Después, estos valores disminuyeron hasta una concentración de aproximadamente 1 g/m^3 . Los máximos gradientes de temperatura entre la entrada y la zona media del biofiltro (Tm-Tent) fueron 5.5, 3.9, 1.5 y 1 °C. Después de un período de aproximadamente dos semanas, el gradiente de temperatura en cada caso fue de 1 °C pero con tendencia hacia cero.

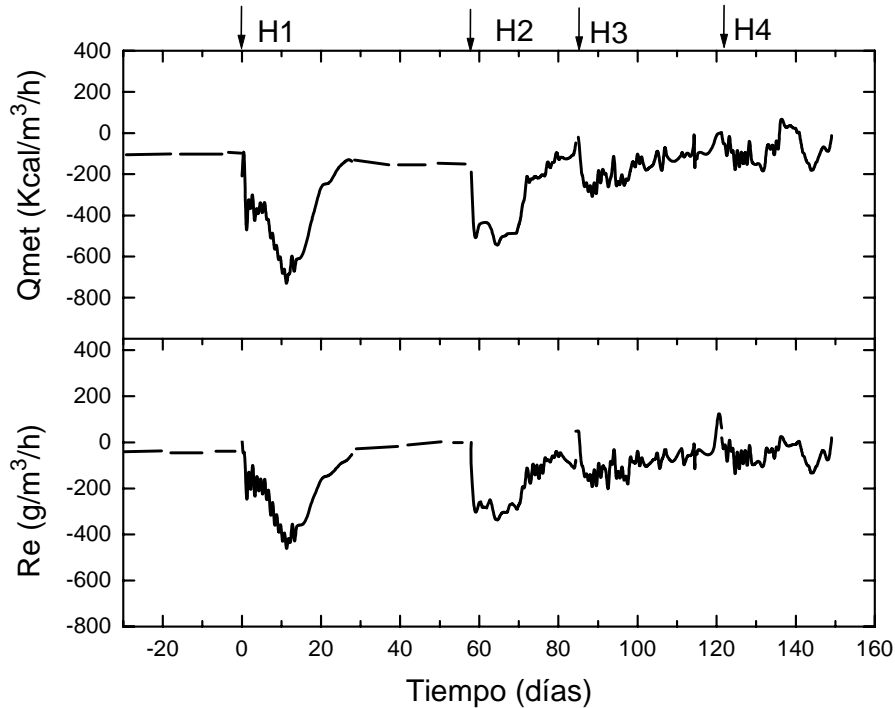


Figura 4.2.2. Evolución del calor metabólico producido y la tasa de evaporación de agua en el biofiltro 2 durante las 4 homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua).

La Figura 4.2.2 muestra la evolución del calor metabólico a lo largo de la operación del biofiltro, este se calculó a partir de mediciones de temperatura (ver sección de 3.6.2 y apéndice A). En la primera homogeneización, el calor metabólico aumentó durante los primeros 12 días a un máximo de $-725 \text{ Kcal/m}^3/\text{h}$. Disminuyendo posteriormente a un valor en estado estacionario de $-150 \text{ Kcal/m}^3/\text{h}$. Se observaron comportamientos similares para la segunda y tercera homogeneización. Los valores máximos fueron -525 y $-300 \text{ Kcal/m}^3/\text{h}$, respectivamente. Para la cuarta homogeneización, el aumento en la producción de calor no fue tan notorio y el valor máximo fue $-150 \text{ Kcal/m}^3/\text{h}$.

En la misma figura 4.2.2, se muestra la tasa de evaporación de agua biofiltro (los cálculos se mostraron en la sección 3.6.2 y el apéndice A). En la primera homogeneización el agua evaporada aumentó durante los primeros 12 días hasta $-475 \text{ g/m}^3/\text{h}$ y un valor en estado estacionario de $-50 \text{ g/m}^3/\text{h}$. Las tasas máximas de evaporación de agua fueron -475 , -300 , -200 y $-100 \text{ g/m}^3/\text{h}$, respectivamente.

En la tabla 4.2.1 se muestran los valores integrados del tolueno eliminado y CO₂ producido para cada homogeneización. Los valores fueron calculados durante los primeros 20 días después de cada homogeneización con el fin de poder compararlos, ya que la duración de cada una fue diferente. Los porcentajes indican cuánto del tolueno eliminado o CO₂ producido a lo largo de estos experimentos correspondió a cada homogeneización.

	H1	%	H2	%	H3	%	H4	%
Tolueno degradado	394.29 g	34.6	320.99 g	33.73	171.84 g	18.06	129.56 g	13.61
CO ₂ producido	644.06 g	35.23	576.51 g	31.53	368.31 g	20.14	229.35 g	12.54

Tabla 4.2.1. Valores integrados durante 20 días en cada homogeneización (H: mezclado con adición de agua) realizada en el biofiltro 2.

Estos resultados mostraron una caída en la actividad del biofiltro. La cantidad de tolueno eliminado durante cada homogeneización fue disminuyendo. Se puede observar una clara disminución en los porcentajes de tolueno degradado en cada una de las homogeneizaciones, eliminándose 34.6, 34, 18 y 13.6% del tolueno durante H1, H2, H3 y H4 respectivamente; esta relación fue similar a la obtenida en la producción de CO₂. Esto indica que a pesar de tolueno y el CO₂ se miden independientemente tienen una relación directa. De igual manera, los balances de calor reflejaron el mismo comportamiento. Como se puede observar en la tabla 4.2.2, se presentó un decaimiento en la producción de calor metabólico pasando de -1796.39 Kcal en la primera homogeneización a sólo -212.27 Kcal en la cuarta homogeneización. Lo mismo pudo observarse en la evaluación de los mecanismos de extracción de calor.

	H1	%	H 2	%	H3	%	H4	%
Q cond	-149.64 Kcal	41.5	-111.03 Kcal	30.8	-74.49 Kcal	20.7	-25.28 Kcal	7
Q conv	-768.85 Kcal	42.2	-650.85 Kcal	35.7	-296.71 Kcal	16.3	-104.76 Kcal	5.8
Q ev	-872.48 Kcal	42.4	-735.73 Kcal	35.7	-334.81 Kcal	16.3	-116.39 Kcal	5.6
Q acum	5.4 Kcal		44.64 Kcal		11.367 Kcal		-35.34 Kcal	
Q met	-1796.39 Kcal	42.1	-1542.8 Kcal	36.1	-717.65 Kcal	16.8	-212.27 Kcal	5

Tabla 4.2.2. Valores integrados del balance de calor en el biofiltro 2.

El hecho de que los porcentajes de los calores producidos o extraídos sean similares a los obtenidos para la producción de CO₂ y consumo de tolueno indica, que a pesar de que son calculados a partir de mediciones independientes, todas tienen relación con la actividad microbiana.

En la tabla 4.2.3 se presentan los valores del tolueno consumido y CO₂ producido durante el período total correspondiente a cada homogeneización. El valor del porcentaje de recuperación del dióxido de carbono sirvió para calcular el agua producida como resultado de la reacción de oxidación de tolueno, aunque vale la pena mencionar que no se determinó la cantidad de carbonatos acumulados (CO₂ en equilibrio con el líquido).

	H 1	H2	H3	H4
Tolueno consumido	776 g	357.1 g	252.9 g	172.7 g
CO ₂ experimental	1267.5 g	705.3 g	556.9 g	309.1 g
CO ₂ recuperado.	48.8%	59%	65.8%	53.5%
Turba seca	1075 g	1050 g	1025.2 g	1012.16 g
Humedad inicial	65%	65.5%	64.55	66.80%
Agua inicial	1996.4 g	1910.7 g	1866.8 g	2036.5 g
Agua producida	287 g	164.9 g	130.3 g	72.3 g
Agua evaporada	-1300.36 g	-966.7 g	-531.03 g	-232.75 g
Humedad final	38.8%**	53.9%	58.8%	63%
Humedad final (balance)	47.8%	51.35%	58.85%	65%

Tabla 4.2.3. Balance de agua en el biofiltro para las 4 homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua) en el biofiltro 2.

** Problema con el sistema de saturación durante la huelga.

A partir de los resultados presentados en la tabla 4.2.3 acerca del balance de agua, el secado fue evidente. El agua evaporada fue mayor que el agua producida. El contenido de agua inicial (restablecido a aproximadamente 65%) disminuyó durante el período de cada homogeneización. El contenido de agua en base húmeda medido experimentalmente al final de cada homogeneización fue 38.8, 53.9, 58.8 y 63%, respectivamente. Los contenidos de agua calculados mediante el balance (ecuaciones A.1-5) fueron 47.8, 51.35, 58.85 y 65%. La diferencia entre el valor calculado y medido en la primera homogeneización se debió a

que hubo problemas con el sistema de saturación de la fase gaseosa y esto no fue considerado en los cálculos del balance. La desviación máxima introducida por no considerar los carbonatos sería de 2.4% del valor de la humedad final.

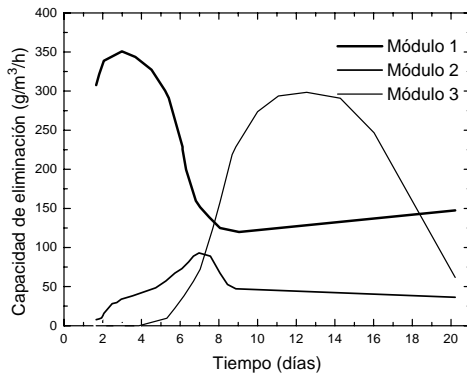
El efecto de las homogeneizaciones sucesivas en la capacidad de eliminación fue importante. Durante las 4 homogeneizaciones, el tolueno eliminado fue 1558.63 g. La remoción de tolueno en los biofiltros usualmente es de 25 g/m³/h lo cual correspondería a una degradación de 683.6 g. Por lo tanto, se obtuvo un aumento de aproximadamente 228% por las homogeneizaciones.

Comportamiento local del biofiltro en cada homogeneización.

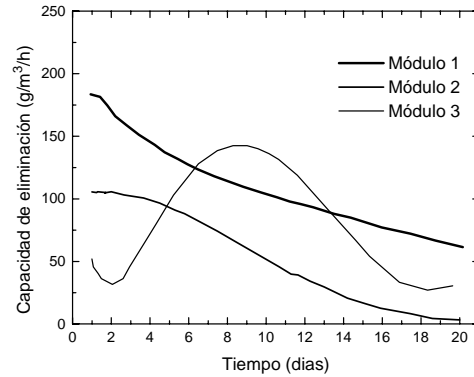
En esta sección se muestra el comportamiento de la capacidad de eliminación, CO₂ y gradientes de temperaturas en los tres módulos del biofiltro para cada una de las homogeneizaciones realizadas. Se presentan los primeros 20 días de cada homogeneización para poderlas comparar entre sí. Los resultados presentados permitirán entender mejor el comportamiento global del biofiltro.

Eliminación de tolueno por módulos en las homogeneizaciones. En la figura 4.2.3 se muestra la capacidad de eliminación por módulos durante las 4 homogeneizaciones realizadas. En estas gráficas, el tiempo cero corresponde al inicio de cada homogeneización.

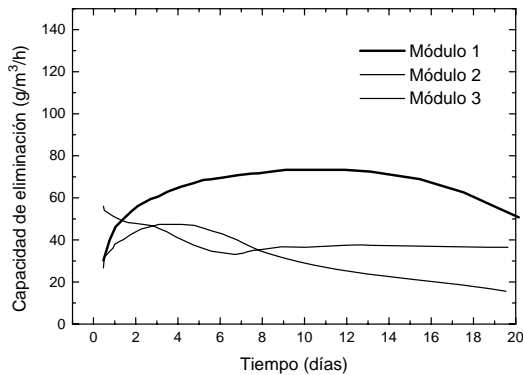
Como puede observarse, durante los primeros 5 días de la primera homogeneización, el primer módulo eliminó casi la totalidad del tolueno introducido alcanzando una CE máxima de 350 g/m³/h, como consecuencia de esto, la concentración de tolueno a la entrada del módulo 2 era muy baja y al módulo 3 prácticamente no le llegaba tolueno. Esto se vio reflejado en las CE observadas siendo 50 y 0 g/m³/h para los módulos 2 y 3, respectivamente. Conforme el módulo 1 bajo su eliminación, la remoción en los otros módulos aumentó por un incremento en la concentración del tolueno. En el séptimo día la capacidad de eliminación del segundo módulo alcanzó su valor máximo (100 g/m³/h) y el módulo 3 empezó a aumentar su actividad. Para el día 12, el módulo 3 alcanzó su máximo (300 g/m³/h) pero cayó a un valor de 60 g/m³/h ocho días después. Entre los días 9 y 20, los módulos 1 y 2 mantuvieron sus capacidades de eliminación constantes a 120 y 40g/m³/h.



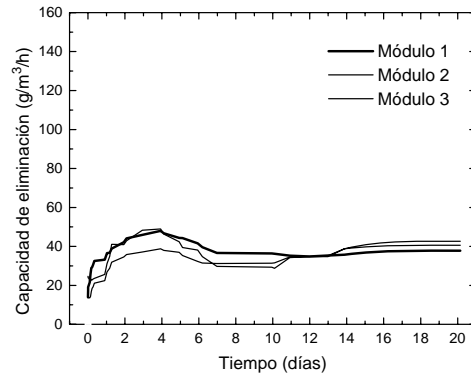
Homogeneización 1



Homogeneización 2



Homogeneización 3



Homogeneización 4

Figura 4.2.3. Capacidades de eliminación por módulos para las 4 homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua) realizadas en el Biofiltro 2.

Al inicio de la segunda homogeneización, los módulos 1 y 2 alcanzaron sus valores máximos en 180 y 105 $\text{g/m}^3/\text{h}$, respectivamente; mientras que la eliminación del módulo 3 fue de 50 $\text{g/m}^3/\text{h}$ y alcanzó su máximo (140 $\text{g/m}^3/\text{h}$) en el día 9. Las remociones en el día 20 fueron, 60, 0 y 30 $\text{g/m}^3/\text{h}$ para los módulos 1, 2 y 3, respectivamente.

En la homogeneización 3 inicialmente el módulo que presentó una remoción más alta fue el tercero con un valor máximo de 58 $\text{g/m}^3/\text{h}$, disminuyendo posteriormente su capacidad y estabilizándose en 40 $\text{g/m}^3/\text{h}$. Las eliminaciones en los módulos 1 y 2 que al principio fueron 25 $\text{g/m}^3/\text{h}$ aumentaron hasta 70 $\text{g/m}^3/\text{h}$ en el día 8, en el caso del primer módulo, y hasta 45 $\text{g/m}^3/\text{h}$ en el cuarto día, para el segundo módulo. En el día 20 las remociones fueron 50, 18 y 38 $\text{g/m}^3/\text{h}$ para los módulos 1, 2 y 3, respectivamente.

Para la homogeneización 4, el comportamiento de los módulos fue más homogéneo, la capacidad de eliminación inicial fue de 15 g/m³/h, alcanzando sus valores máximos en el día 5 y estabilizándose en aproximadamente en 40 g/m³/h en el día 20.

De manera global podemos observar que la capacidad de eliminación por módulos fue bajando conforme se realizaron las homogeneizaciones. La evolución de la capacidad de eliminación por módulos fue la misma que la observada globalmente en el biofiltro, alcanzando valores máximos y estabilizándose a valores más bajos. Durante H1 y H2 pudieron observarse desplazamientos en los máximos relacionados con la alta eliminación en el biofiltro y las bajas concentraciones que les llegaban a los módulos posteriores, así cuando el primer módulo alcanza su máxima capacidad de eliminación, a los módulos 2 y 3 la cantidad de tolueno que les llega es muy baja; conforme el módulo 1 baja su actividad, el tolueno que les llega a los demás módulos será mayor, permitiéndoles aumentar su capacidad de eliminación, y este mismo comportamiento puede observarse entre los módulos 2 y 3. El mismo efecto estuvo presente durante la homogeneización 2 aunque el efecto del desplazamiento fue más marcado para el módulo 3. En las homogeneizaciones posteriores el comportamiento tendió a ser más homogéneo, esto puede explicarse con base en el hecho de las remociones fueron mucho más bajas y no existió la limitación por la concentración de tolueno en los módulos. En todos los casos el módulo 2 tuvo una menor actividad, esto podría deberse a efectos de secado ocasionados por la alta actividad del primer módulo, provocando que el gas que llega a este módulo se encuentre más caliente y más seco. Este módulo serviría como un humidificador, reduciendo los efectos de secado en el tercer módulo y permitiendo que su actividad fuera comparable a la del primer módulo.

	H1	H2	H3	H4
Módulo 1	53.97%	46.72%	45.18%	33.1%
Módulo 2	14.42%	20.77%	24.34%	36.8%
Módulo 3	31.60%	32.51%	30.48%	30.1%

Tabla 4.2.4. Eficiencia de eliminación de los módulos en cada homogeneización homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua) realizada en el biofiltro 2.

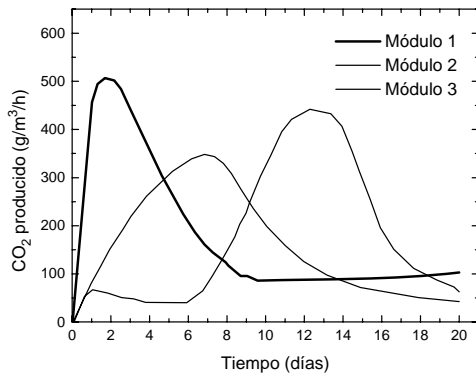
En la tabla 4.2.4 se muestran las eficiencias de los módulos, con respecto al tolueno total eliminado (presentado anteriormente en la tabla 4.2.1). Estos resultados se obtuvieron para

los primeros 20 días de cada homogeneización. Se puede observar que en todas las homogeneizaciones el módulo 1 tuvo una mayor eliminación, siguiendo el módulo 3 y finalmente el módulo 2. De la misma manera, puede observarse como los módulos fueron homogeneizándose, ya que para H4 la eficiencia de eliminación de los módulos fue prácticamente la misma

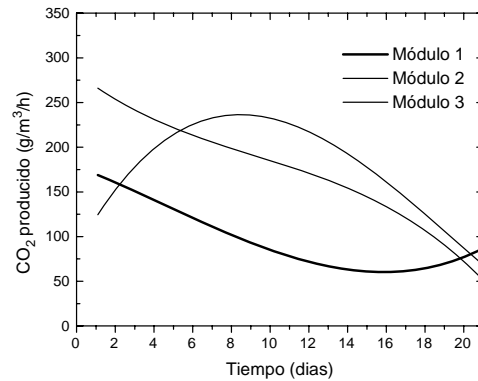
El tolueno degradado durante la primera y segunda homogeneización pudo ser más alto. Esta situación fue claramente observada en la primera homogeneización donde el primer módulo degradó prácticamente todo el tolueno introducido durante 4 días (figura 4.2.3). En este período, la capacidad de eliminación global podría haber sido 3 veces más alta, considerando que el fenómeno de estrés por el aumento de temperatura y el secado no afectaran la actividad microbiana de los otros módulos. Sin embargo, se sabe que el secado afecta severamente la actividad del biofiltro (Auria *et al.*, 1998).

Producción de CO₂ por módulos en las homogeneizaciones. La figura 4.2.4 presenta la producción de CO₂ para cada módulo en las diferentes homogeneizaciones.

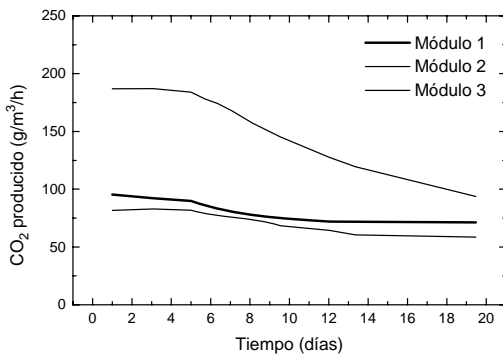
El comportamiento de la producción de dióxido de carbono por módulos fue similar al que presentó la capacidad de eliminación. Así, en la primera homogeneización la producción fue máxima a valores de 550, 320, 440 g/m³/h alcanzados a los 2,7 y 12 días para los módulos 1, 2 y 3 respectivamente. En la segunda homogeneización, se alcanzaron las máximas producciones de CO₂ para los módulos 1 y 2 a valores de 175 y 275 g/m³/h, respectivamente, en el primer día, posterior a la realización de la homogeneización. El módulo 3 alcanzó su máximo 9 días después con un valor de 240 g/m³/h. Para la tercera homogeneización el módulo que presentó una producción más alta fue el tercero con 185 g/m³/h, siendo los máximos 90 y 80 g/m³/h para los módulos 1 y 2, respectivamente. En la cuarta homogeneización la producción de los tres módulos fue similar 55, 57 y 70 g/m³/h, aunque al igual que la homogeneización anterior, el módulo 3 presentó una producción ligeramente más alta.



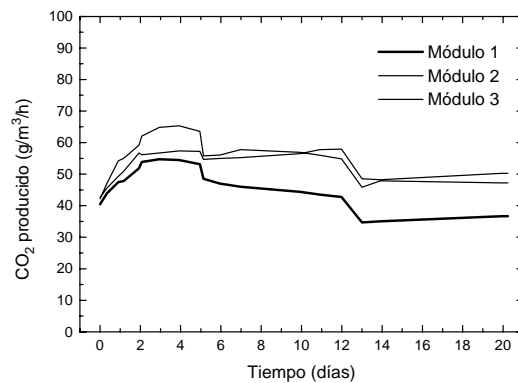
Homogeneización 1



Homogeneización 2



Homogeneización 3



Homogeneización 4

Figura 4.2.4. Producción de CO₂ por módulos para las diferentes homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua) realizadas en el biofiltro 2.

En la tabla 4.2.5 se presentan los porcentajes de producción de dióxido de carbono, con respecto al global presentado en la tabla 4.2.1, durante los primeros 20 días. Como puede observarse, en la mayoría los casos, el módulo que tuvo una producción menor fue el segundo, sin embargo, los valores para los diferentes módulos fueron más parecidos entre sí, que en el caso de los porcentajes de eliminación de tolueno. Esto pudo deberse a que los microorganismos pueden consumir otra fuente de carbono (como se pudo observar en el balance de carbono presentado en el capítulo anterior) diferente al tolueno. Esto puede explicar el aumento en los porcentajes de recuperación presentados en la tabla 4.2.3.

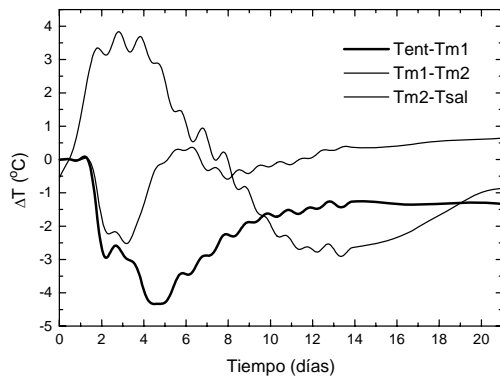
	H1	H2	H3	H4
Módulo1	34.26%	27.74%	27.09%	33.84%
Módulo 2	31.85%	37.81%	23.05%	32.32%
Módulo 3	33.89%	34.44%	49.85%	33.83%

Tabla 4.2.5. Porcentaje de CO₂ producido por módulos en cada homogeneización homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua) realizadas en el biofiltro 2.

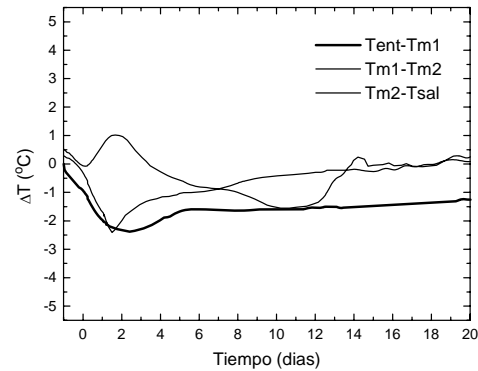
Gradientes de temperatura producidos durante las homogeneizaciones. El comportamiento de los gradientes de temperatura es otro indicativo de la actividad de los módulos. Para representar la actividad del primer módulo se determinó el gradiente de temperatura entre la entrada y el primer lecho ($T_{ent}-T_{m1}$), para indicar las diferencias de actividades entre el primer y segundo módulo se representó el gradiente entre el lecho 1 y el 2 ($T_{m1}-T_{m2}$), por último para representar la actividad del tercer módulo se muestra el gradiente de temperatura entre el lecho 2 y la salida ($T_{m2}-T_{sal}$), debido a que no se contó con un termopar en el tercer módulo, sin embargo la actividad del tercer módulo provoca un aumento en la temperatura de la salida.

Como se puede observar en la figura 4.2.5, al inicio de la primera homogeneización todos los gradientes fueron cero. El máximo de gradiente ($T_{ent}-T_{m1}$) para el primer módulo fue de -4.5 °C y se alcanzó en el cuarto día de operación. Este valor coincide con los máximos observados en tanto en el consumo de tolueno como en la producción de CO₂. Posteriormente, el valor de este gradiente tendió a estabilizarse -1.5 °C. La diferencia de temperaturas entre el módulo 1 y módulo 2 alcanzó su máximo negativo (-2.5 °C) a los 3 días, en este punto se puede decir que la diferencia de actividades entre los módulos fue máxima, el módulo 1 se encontraba en su máxima actividad y el módulo 2 apenas empezaba a remover. El hecho de que el valor sea negativo indica que T_{m2} es mayor que T_{m1} , esto no es congruente con la actividad del módulo 2, la cual fue baja, sin embargo el incremento en esta temperatura pudo deberse al transporte convectivo de calor, ya que el aire en su paso a través del módulo 1 se calentó por la alta actividad existente ahí y debido a la baja conductividad térmica de la turba se acumuló calor en el módulo 2. Posteriormente, este gradiente ($T_{m1}-T_{m2}$) disminuye, hasta que en el día 7 alcanzó un valor de 0.5 °C, esto coincide con el hecho de que el módulo 1 se encontraba en su mínima capacidad de eliminación y el módulo 2 en su valor máximo, sin embargo al ser mayor la

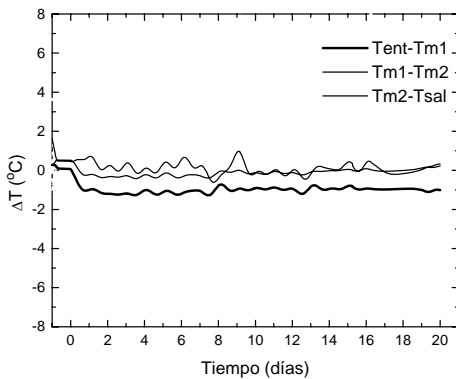
CE del módulo 1, el valor de este gradiente fue positivo, posteriormente el gradiente tendió a ser cero. Con respecto al gradiente de temperatura entre el módulo 2 y la salida, se puede decir que mantuvo su valor máximo ($3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) entre los días 2 y 5, coincidiendo con la mínima actividad del módulo 3. Posteriormente este gradiente se hace negativo alcanzando su máximo valor negativo (-3°C) en el día 12 correspondiendo a la máxima actividad del módulo 3. En el día 20 los gradientes, $T_{ent}-T_{m1}$ y $T_{m2}-T_{sal}$ presentaron valores de -1.5 y -1°C respectivamente indicando que los módulos 1 y 3 eran los más activos.



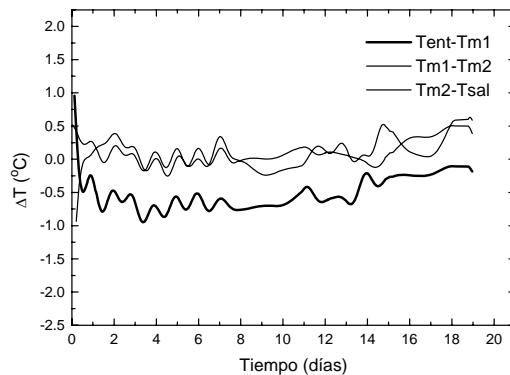
Homogeneización 1



Homogeneización 2



Homogeneización 3



Homogeneización 4

Figura 4.2.5. Gradientes de temperatura en los módulos para las diferentes homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua) realizadas en el biofiltro 2.

Un comportamiento similar al anteriormente descrito pudo observarse durante la homogeneización 2 pero de una menor intensidad, el máximo gradiente en $T_{ent}-T_{m1}$ y $T_{m1}-T_{m2}$ ($-2.25\text{ }^{\circ}\text{C}$) indicando que a este tiempo (1.5 días), la actividad del primer módulo

era máxima, el máximo en el gradiente $T_{m2}-T_{sal}$ fue de $(-1.5\text{ }^{\circ}\text{C})$ en el día 10 coincidiendo con la máxima actividad del módulo 3.

Como puede observarse en esta misma figura para la tercera homogeneización los gradientes de temperatura fueron menores, el gradiente $T_{ent}-T_{m1}$ aumentó y se mantuvo en un valor de -1°C cuando el módulo 1 alcanzó su máxima eliminación. El gradiente $T_{m1}-T_{m2}$ fue nulo al igual que $T_{m2}-T_{sal}$. En la cuarta homogeneización el valor de $T_{ent}-T_{m1}$ se redujo a $-0.75\text{ }^{\circ}\text{C}$ indicando una disminución en la actividad del primer módulo con respecto a las homogeneizaciones anteriores. Como puede observarse conforme va disminuyendo la actividad del biofiltro, las temperaturas se va haciendo más homogéneas y los gradientes son menores.

Estos gradientes de temperatura originaron los problemas de secado que fueron mostrados en la tabla 4.2.3, las humedades finales fueron 38.8, 53.9, 58.8 y 63% para H1, H2, H3 y H4 respectivamente. La relación entre el contenido de humedad final y la actividad del biofiltro es inversa, a mayor actividad del biofiltro, los problemas de secado son mayores y por tanto la humedad final del soporte es más baja. Una eliminación menor del contaminante provoca un secado menor y por tanto un contenido de agua final más alto.

Conforme se realizaron las homogeneizaciones, los valores de las humedades finales fueron más altas, esto se debió a la pérdida global de actividad del biofiltro generando menos problemas de gradientes de temperatura y por tanto un secado menos severo, sin embargo la cantidad de tolueno eliminado fue menor.

4.2.2 Efecto de la homogeneización del biofiltro con adición de agua

Al realizarse la homogeneización del material de empaque en realidad se están realizando dos acciones, el mezclado y la adición de agua. En esta sección se explora el efecto de cada acción en dos biofiltros (3 y 4), a uno de ellos se le restablece el contenido de agua y en el otro se mezcla el material de empaque.

El arranque de estos dos biofiltros no se presenta. Sólo mencionaré que se obtuvieron remociones máximas de hasta $100\text{ g/m}^3/\text{h}$ y que después de un período de dos semanas bajó hasta $10\text{ g/m}^3/\text{h}$, este valor probablemente se debió a los problemas de secado. La humedad final en la etapa de arranque fue de 50%, este valor no es bajo, sin embargo, durante esta

etapa, hubo crecimiento y ambos fenómenos acoplados generaron zonas con biomasa apelmazada seca generando zonas inactivas en el biofiltro.

Posterior a esta etapa se realizaron las homogeneizaciones. En el biofiltro 3 se realizaron 3 homogeneizaciones mezclando el material de empaque y adicionando agua hasta restablecer su nivel a 65%. En la figura 4.2.6 puede apreciarse la evolución de la capacidad de eliminación, CO_2 y gradiente de temperatura $T_m - T_{ent}$.

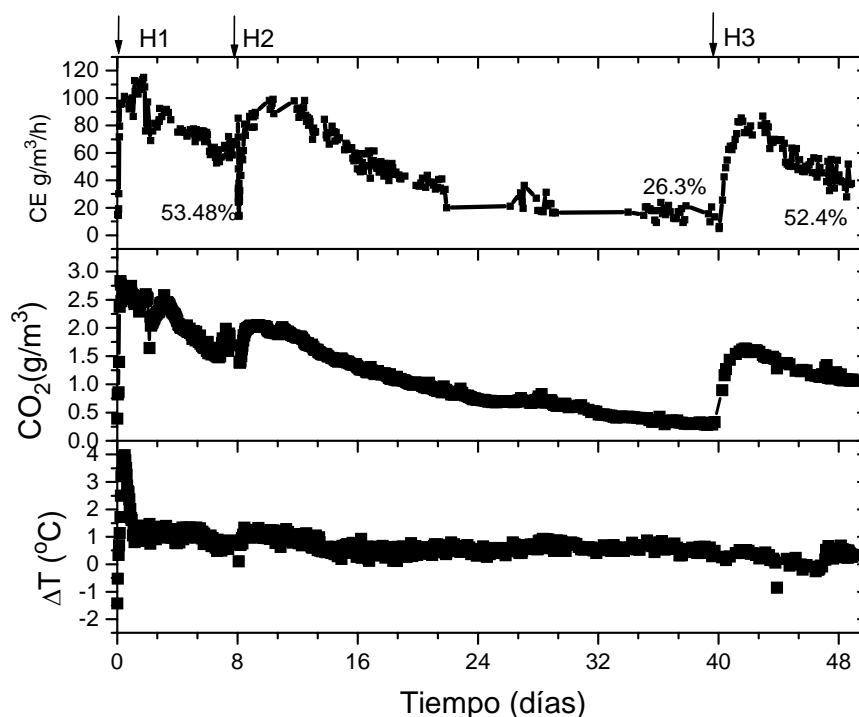


Figura 4.2.6. Evolución de la CE, CO_2 y ΔT en el biofiltro 3. homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua)

Se puede observar (Figura 4.2.6) que el comportamiento del biofiltro fue similar al del biofiltro a escala piloto, la capacidad de eliminación alcanza máximos 120, 100 y 85 $\text{g/m}^3/\text{h}$ y posteriormente empieza a decaer. Este comportamiento coincide con la evolución del CO_2 y de los gradientes de temperatura ($T_m - T_{ent}$). La cantidad de tolueno consumido durante los primeros 8 días fue de 34, 34.65 y 20.56 g, y la producción de CO_2 fue 52, 50 y 34.3 g para H1, H2 y H3 respectivamente. También se puede observar que las humedades finales antes de realizar cada homogeneización, fueron 53.5, 26.3 y 52.6%. Las humedades en la primera y tercera homogeneizaciones no fueron tan bajas, sin embargo se presentó un

ligero decaimiento en la actividad del biofiltro podría explicarse con base en evolución de la población microbiana (ver sección de discusión global).

4.2.3 Efecto del mezclado sin adición de agua.

La figura 4.2.7 presenta la variación de la CE del biofiltro 4 para varias homogeneizaciones con (Hi) o sin adición de agua (Mi).

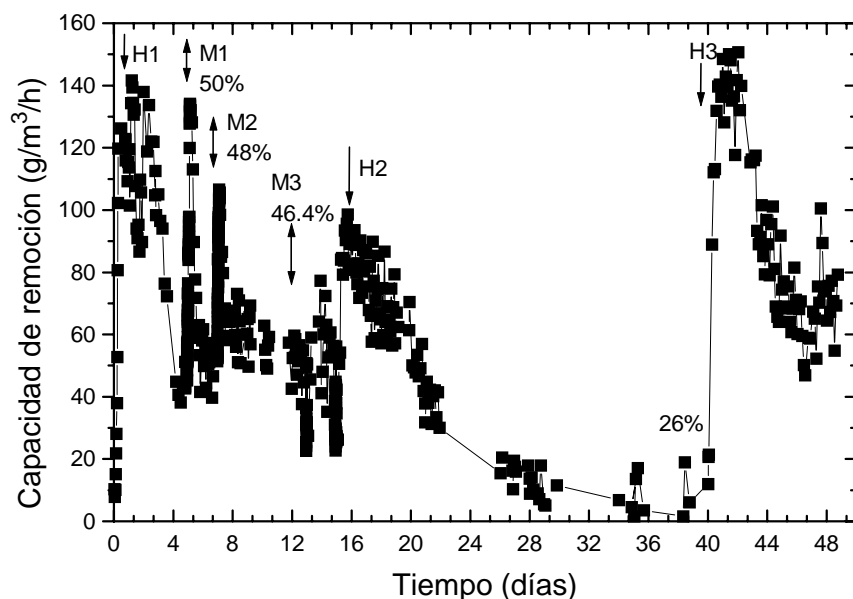


Figura 4.2.7. Capacidad de eliminación en el biofiltro 4 homogeneizaciones (H: mezclado con adición de agua, M: mezclado sin adición de agua)

Después de la primera homogeneización más adición de agua (H1), la capacidad de eliminación aumentó de 15 g/m³/h a 140 g/m³/h en el segundo día y disminuyó a 40 g/m³/h dos días después. Entonces se realizaron homogeneizaciones sucesivas sin adición de agua (M1, M2 y M3) lo cual promovió un incremento de la CE menor de un día. En los días que duraron estas homogeneizaciones el contenido de agua cayó de 65 a 46.4%. A este tiempo, se hizo una homogeneización (H2) con restablecimiento de humedad al 65%. Un pico de hasta 100 g/m³/h (100 % eficiencia) se alcanzó en el primer día. En los 25 días que duró esta homogeneización, el contenido de agua cayó hasta 26% lo cual estuvo asociado con un fuerte decaimiento en la eficiencia del biofiltro. Sin embargo, esta baja eficiencia no fue

irreversible y una nueva homogeneización (H3) permitió un nuevo aumento en la CE. Los valores integrados durante los primeros 5 días después de cada homogeneización indican que se consumieron 28.6, 19.8 y 27.7 g de tolueno en H1, H2 y H3 respectivamente. En este caso, no se observó una caída en la actividad del biofiltro. En este experimento pudo notarse que tiene el mezclado con adición de agua tiene mayor efecto sobre la capacidad de eliminación, que cuando sólo se realiza únicamente el mezclado, esto se debe a que el contenido de humedad es cada vez menor y afecta a la actividad microbiana.

4.2.4 Discusión global. El efecto de la realización de las homogeneizaciones fue provocar un aumento en la capacidad de eliminación. Esto puede explicarse sobre la base del hecho de que el mezclado reduce, hasta cierto punto, las heterogeneidades del empaque disminuyendo las zonas inactivas que surgen como resultado de la misma operación del biofiltro. Al realizar el mezclado se aumenta el área de contacto entre las fases gas, sólido y biopelícula. De la misma manera, el mezclado elimina zonas apelmazadas con biomasa que provocan el taponamiento del material de empaque y originan zonas muertas en el biofiltro. La generación de heterogeneidades en biofiltro fue inherente a la operación con altas capacidades de eliminación ya se genera una alta producción de calor metabólico y surgen problemas de secado. El secado ha sido reportado como uno de los problemas que afectan la operación del biofiltro. En el trabajo realizado por Cox *et al.* (1996) se reporta una disminución del 50% en la remoción como resultado de un cambio en el contenido de humedad de 67 a 30%, a pesar de que en este rango de humedades, el valor la actividad de agua es cercano a 1. Resultados semejantes fueron reportados por Auria *et al.* (1998), en ese trabajo se mostró que un secado rápido del soporte desactiva completamente al biofiltro aún cuando el contenido de agua final no fue tan bajo (40%). En este trabajo el funcionamiento del biofiltro no se recuperó aunque las condiciones de secado fueron suprimidas, esto hace pensar en una alta heterogeneidad en el sistema, existiendo zonas muy secas o acanalamiento del flujo de aire. También hace pensar en la necesidad del restablecimiento de agua y mezclado del material de empaque, pero estas acciones no fueron realizadas en esa investigación. Los dos últimos estudios ponen en relevancia el secado en biofiltración. Como consecuencia del secado, el contenido de agua en estos sistemas baja. Entre los aspectos que esto ocasiona es una disminución en la actividad de la

población microbiana (Leson y Winer, 1991; van Groenestijn y Hesselink, 1993; Devinny *et al.*, 1999) y la reducción en la sorción del contaminante (Hodge y Devinny 1993, Devinny *et al.*, 1999) en el líquido, lo cual provoca que el contaminante sea menos accesible a los microorganismos.

Al realizarse homogeneizaciones sucesivas, el fenómeno de secado se repite cada vez. Esto a la larga puede provocar evolución o selección de la población microbiana. Esto podría explicar el decaimiento global en la eliminación de tolueno observado conforme se realizaron las homogeneizaciones. El estudio sobre la evolución de población microbiana en los biofiltros fue realizado por Acuña (1998). Inicialmente los biofiltros fueron inoculados con un cultivo mixto de 5 bacterias y dos levaduras. En el biofiltro 2 existió una clara disminución en las cuentas microbianas durante las homogeneizaciones pasando de 1.1×10^{11} a 6.03×10^8 ufc/g turba seca (Acuña, 1998), en el caso de las bacterias y de 5.8×10^9 a 1.7×10^7 ufc/g turba seca, en el caso de las levaduras. Aunado a esto se observó una pérdida en la diversidad de las especies bacterianas detectándose al final de la cuarta homogeneización sólo 1 especie de las 5 introducidas inicialmente. Esto podría explicar el decaimiento en la eliminación de tolueno conforme se realizaron las homogeneizaciones. Adicionalmente se detectó la presencia de un hongo filamentoso identificado (Acuña, 1998) como *Cladosporium sp.*, este provino del aire y fue colonizando el biofiltro. Sin embargo no se conoce su participación en la degradación de tolueno y sobre las especies microbianas inoculadas. El aparente predominio del hongo podría relacionarse con las condiciones ambientales en el biofiltro, ya que los choques térmicos y el estrés de agua pudieron provocar la reducción de las cuentas de bacterias y de levaduras, pero los hongos están mejor adaptados para trabajar a esas condiciones. La colonización del hongo a lo largo del biofiltro se favoreció por la realización del mezclado del material de empaque ya que el hongo en un principio sólo fue detectado en la zona de la entrada (Acuña, 1998). Este fue un efecto desfavorable en la realización de las homogeneizaciones aunque el papel del hongo no es claro, en algunos casos (Thalasso, 1998) se ha visto que los hongos pueden inhibir a las bacterias.

En los biofiltros 3 y 4 también se detectó la presencia de hongos antes de la primera homogeneización (10^5 ufc/g turba seca) y 10 días después, su cuenta ya había aumentado notablemente (5×10^9 ufc/g turba seca) (Acuña 1998). Sin embargo, la población de bacterias

se mantuvo en promedio en 5.73×10^9 ufc/g turba seca. Esto podría explicar el hecho de que durante las homogeneizaciones realizadas a esos biofiltros, el decaimiento en la capacidad de remoción del biofiltro no fue tan marcada como en el caso del biofiltro 2.

Este último resultado indicaría una clara relación entre la población de bacterias y la actividad del biofiltro. En el biofiltro 2 disminuye la eliminación de tolueno debido a la disminución en la cuenta de bacterias mientras que en los biofiltros 3 y 4 la eliminación de tolueno se mantiene debido a que la cuenta de bacterias no disminuye. La diferencia en cuanto a la disminución en la cuenta de bacterias en los biofiltros podría explicarse con base en los siguientes aspectos: a) Un sistema agotado de nutrientes y b) el período de exposición a condiciones de secado. El biofiltro 2 es un sistema muy agotado (operación durante 3 meses) en cuanto a nutrientes y altamente selectivo en cuanto a las bacterias existentes (ya que ha existido una selección de aquellas más resistentes a las condiciones ambientales). Sin embargo, en los biofiltros 3 y 4 podría existir una mayor disponibilidad ya que el medio mineral empleado fue más rico en nitrógeno y el sistema había sido puesto en marcha sólo unas semanas antes. Bajo estas condiciones las bacterias a pesar de que sufren el estrés del secado tienen todavía nutrientes disponibles pueden utilizar manteniendo la actividad o remoción del biofiltro. Sin embargo hacen falta estudios que permitan verificar esta explicación. Otro aspecto podría ser considerado es la duración de los experimentos, ya que en el biofiltro 2 se realizaron homogeneizaciones durante aproximadamente 4 meses y los estudios en los biofiltros 3 y 4 duraron sólo 48 días, por lo cual los períodos de estrés a los que estuvieron sometidos los microorganismos en los biofiltros fueron diferentes.

4.3 Conclusiones parciales

Los resultados presentados en las secciones de arranque de un biofiltro y realización de homogeneizaciones permitieron establecer que se pueden obtener biofiltros con altas capacidades de eliminación. Esto fue posible mediante la inoculación de un cultivo mixto especializado para la degradación de tolueno. De la respuesta dinámica del biofiltro se pudo establecer que entre los aspectos a cuidar para obtener y mantener altas capacidades de eliminación se encuentran: la disponibilidad de nitrógeno y un adecuado contenido de agua. Los últimos aspectos repercuten en la cantidad de microorganismos y en su actividad. Si bien en este estudio no se realizaron cuantificaciones directas de estos aspectos, los balances de carbono permitieron establecer que sólo una fracción pequeña del tolueno consumido se va hacia producción de biomasa (9%), pero que esta es capaz de provocar altas remociones en los biofiltros ($190 \text{ g/m}^3/\text{h}$). Sin embargo, asociado a las etapas de altas capacidades de eliminación el fenómeno de secado fue evidente. El restablecimiento del contenido de agua mediante la realización de homogeneizaciones permitió tener aumentos en la eliminación de tolueno (globalmente se produjeron incrementos mayores al 200%), sin embargo los sistemas tendieron a estados estacionarios de baja eliminación. Esto como resultado de la generación de heterogeneidad en el biofiltro, lo cual fue, en parte, una consecuencia de los fenómenos de secado y evolución de la población microbiana. El balance de agua planteado y evaluado mediante mediciones de temperatura y humedad relativa de la fase gaseosa permitió representar de una manera adecuada, el cambio en el contenido de agua en el material de empaque. Sin embargo fue una herramienta de evaluación más que de predicción por lo que se sería útil el planteamiento de un modelo que permita predecir del decaimiento en la actividad de los biofiltros como resultado en las variaciones del contenido de agua.

PARTE IV

Modelo Matemático

5.1 Planteamiento del modelo matemático.

En esta parte se desarrollará un modelo matemático que represente el decaimiento de la actividad del biofiltro como resultado de reducción en el contenido de agua en el material de empaque, incorporando balances de energía y que tenga el mínimo de parámetros a ajustar. La mayoría de los modelos desarrollados a la fecha, se basan en la representación micro-macro cinética planteada por Ottengraf y van Den Oever (1983). En ese trabajo la microcinética se refiere a aspectos de biopelícula, difusión, reacción, lo cual sirve para establecer los perfiles en las biopelículas y calcular el flux del contaminante gaseoso hacia la biopelícula, con base a eso se van a una descripción macro de los fenómenos que ocurren en la fase gaseosa. Con esto tratan de explicar de una mejor manera los fenómenos microbiológicos. Sin embargo, estos modelos contienen una gran cantidad de parámetros que son ajustados. En el estudio presentado por Hodge y Devanny (1993) se presenta un estudio detallado de los fenómenos de transferencia de masa, simplificando los fenómenos microbiológicos. Y se han desarrollado modelos (Zarook *et al.*, 1997; Zarook *et al.*, 1997b) más completos y complejos que al mismo tiempo tienen una gran cantidad de parámetros a ajustar. Sin embargo en ninguno de los modelos desarrollados a la fecha involucran balances de energía. De esta manera, en el modelo desarrollado se abordará de una manera simplificada tanto los aspectos microbiológicos como los de transferencia de masa, a fin de explorar los efectos térmicos del sistema, aspecto que no ha sido abordado anteriormente.

Para ello es necesaria, la selección adecuada de la escala con la que se realiza el estudio. Bennet (1981) propone que entre la dimensión microscópica y la macroscópica se puede situar a un volumen intermedio apropiado para este tipo de estudios. Este volumen intermedio se denomina Volumen Elemental Representativo (VER). Un VER, por definición, es un volumen de magnitud intermedia dentro del cual es posible realizar mediciones macroscópicas representativas y confiables de una cierta variable de estado. El VER existe dentro de una región limitada y la validez del modelo se circunscribe a esta región, en donde las fluctuaciones de medición de una variable son mínimas. En donde se supone que cada fase del sistema se puede definir como un medio continuo y que cada constituyente de la fase se puede considerar también como un medio continuo. El concepto supone que a cada uno de estos medios es posible asociarle uno o varios campos de variables intensivas fenomenológicas. Las variables asociadas son capaces de definirlo en todo el tiempo y en todo punto espacial mediante el uso de promedios de magnitudes reales macroscópicas o microscópicas. Finalmente, la macroscopización de la escala intermedia

de un VER se logra extrapolando las predicciones obtenidas dentro del dominio espacial del mismo, hasta el dominio macroscópico del bioreactor.

El modelo involucrará por lo tanto, la definición de propiedades volumétricas o densidades aparentes (ρ_i) referidas a ese volumen elemental representativo y tasas de cambio volumétricas (j_i). A continuación se presenta el desarrollo del modelo expresado en función de estas variables

5.1.1 Definición de las diferentes fases.

El biofiltro es un lecho empacado constituido por:

- a) Una fase sólida-líquida donde el soporte es indeformable y el líquido está impregnado al soporte sólido.
- b) Una fase gaseosa que pasa de manera forzada a través del lecho empacado.

5.1.2 Constituyentes.

Los compuestos que se encuentran en las diferentes fases son los siguientes:

Tres constituyentes para la fase sólida-líquida: el agua, el contaminante disuelto, el soporte y la biomasa.

Tres constituyentes para la fase gaseosa: aire seco, vapor de agua y el tolueno.

5.1.3 Notación.

Se adopta la siguiente notación que concierne a los subíndices:

- i: para una fase o constituyente cualquiera.
- c: para el constituyente de la fase sólida
- e: para el líquido
- ce: para la fase sólida-líquida
- a: para el aire
- v: para el vapor de agua
- g: para la fase gaseosa
- t: para el contaminante
- b: para la biomasa

Propiedades volumétricas

- ρ_i : densidad aparente de una fase o constituyente cualquiera.
- ρ_c : densidad aparente para fase sólida y para la fase sólida.
- ρ_e : densidad aparente para la fase líquida.
- ρ_a : densidad aparente del aire
- ρ_v : densidad aparente del vapor de agua
- ρ_t : densidad aparente del contaminante
- ρ_{sorb} : densidad aparente del contaminante sorbido en la fase sólida-líquida

Tasas volumétricas

- j_i : Tasa volumétrica de producción o consumo del constituyente i ($\text{g/m}^3 \text{ VER/h}$)
- i : Vapor de agua(v), agua líquida (e), contaminante gaseoso (t), contaminante sorbido (sorb), aire seco(a), soporte seco (c), biomasa (b)

5.1.4 Suposiciones.

Un modelo que comprenda todos los fenómenos que se producen durante el curso del secado sería muy complejo. De esta manera se proponen las siguientes suposiciones:

- H1. Se consideran coordenadas rectangulares.
- H2. No se consideran fenómenos de dispersión en la fase gaseosa.
- H3. Los componentes de la fase gaseosa se mueven a la velocidad del gas.

$$v_a = v_t = v_v = v_g$$

- H4. Flujo pistón.

$$\frac{\partial v_g}{\partial x} = 0$$

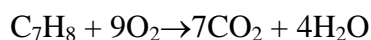
- H5. La caída de presión en el lecho es muy baja, así variaciones en la velocidad del gas, a lo largo del lecho, no son consideradas.
- H6. Los componentes de la fase sólida-líquida no tienen movimiento, esto implica que el sólido es indeformable y que el líquido no presenta escurrimiento.

$$v_e = v_{sorb} = v_c = 0$$

- H7. El sólido es estable y no existe compactación ni degradación del mismo.

$$j_c=0$$

- H8. La degradación del compuesto es representada por una reacción de oxidación simple, donde los productos son agua y dióxido de carbono.



- H9. La cantidad o actividad de la biomasa permanece constante a lo largo de la biofiltración. No existirá crecimiento neto, ya que existirá un equilibrio entre los microorganismos que viven y los que mueren.
- H10. Se considera reacción superficial, de esta manera la expresión de degradación de tolueno puede expresarse en la ecuación planteada para la fase gaseosa ($j_t=j_b$) y no se considera tolueno sorbido (r_{sorb} y j_{sorb} igual a cero).
- H11. La eliminación del contaminante será considerada como una propiedad volumétrica.
- H12. El efecto de los parámetros como la temperatura, humedad y concentración del contaminante son independientes, de esta manera, el efecto global sobre la capacidad de remoción puede representarse como el producto de estos factores.
- H13. La fase líquida es superficial y no forma meniscos entre las partículas de soporte. Así, el agua líquida no ocupa un volumen entre las partículas de soporte.
- H14. La variación en el contenido de agua afecta la porosidad del sistema aumentando el volumen en la fase gaseosa, sin embargo esto no afectará la concentración gaseosa de tolueno.
- H15. Conforme el soporte se seca se necesita más calor diferencial de desorción del agua que ya no se encuentra libre. Sin embargo esto se da a humedades bajas, donde la actividad microbiana es baja o no existe y por tanto esto se considera despreciable.
- H16. Se considera que la influencia de la temperatura sobre la isoterma de adsorción y desorción de agua es despreciable.
- H17. Existe equilibrio térmico entre las fases sólida y líquida
- H18. La presión total de la fase gaseosa es igual a la presión atmosférica.
- H19. Calor de solubilización y de sorción del tolueno en el agua es despreciable.

5.2 Ecuaciones del modelo.

Las ecuaciones utilizadas para el modelo son de dos tipos: las ecuaciones de balance de masa y las de energía interna. En ellas, la masa del contaminante, el sólido y el agua están

relacionados a un volumen elemental representativo (VER) dado por la fracción de lecho ($VER=V_g+V_l+V_s$) que incluyen el volumen del gas, fases sólida y líquida. Así en el modelo, las variables de estado utilizadas son:

La densidad aparente del contaminante:	ρ_t [g _{tolueno} /m ³ _{VER}]
La densidad aparente del agua líquida:	ρ_e [g _{agua} /m ³ _{VER}]
La densidad aparente del vapor de agua:	ρ_v [g _{agua} /m ³ _{VER}]
La temperatura del sistema:	T[°C]

Las cuales están relacionadas con las siguientes variables medibles en el sistema: La concentración del contaminante en la fase gaseosa (C_i), el contenido de agua líquida en el soporte (W), el contenido de vapor de agua en el aire seco (X) y la temperatura (T).

5.2.1 Ecuaciones de balance de masa.

Las ecuaciones de balance comprenderán un balance por cada constituyente en cada fase de esta manera se tiene:

A) Fase sólido-líquido.

- A.1) Una ecuación para el sólido.
- A.2) Una ecuación para el líquido.

B) Fase gaseosa.

- B.1) Una ecuación para el contaminante gaseoso.
- B.2) Una ecuación para el vapor de agua.
- B.3) Una ecuación para el aire seco.

El balance de masa general usado es:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} (\rho_i v_i^z) + j_i \quad (5.1)$$

donde:

- ρ_i : Densidad aparente del constituyente *i* (g/m³_{VER})
- v_i^z : Velocidad del constituyente *i* en la posición *z* (m/h)
- j_i : Tasa volumétrica de producción o consumo del constituyente *i* (g/m³_{VER}/h)
- i*: Vapor de agua(v), agua líquida (e), contaminante gaseoso (t), contaminante

aire seco(a), soporte seco (c)

t: tiempo (h)

Esta ecuación considera flujo pistón, como consecuencia la expresión anterior puede expresarse como:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -v_i \frac{\partial \rho_i}{\partial z} + j_i \quad (5.2)$$

Las ecuaciones del modelo comprenderán un balance por cada constituyente en cada fase, como se muestra a continuación:

A) Balance de masa de los constituyentes de la turba.

A.1) Balance del sólido.

Del balance de masa del sólido en el sistema, planteado por la ecuación 5.2, y de la suposición de que no existe variación en la densidad aparente del sólido en el volumen elemental representativo se llega a:

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = 0 \Rightarrow \rho_c = \text{cte.} \quad (5.3)$$

A.2) Balance de masa de la fase líquida.

La expresión que define el balance de masa del líquido se expresa como:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = -j_e + j_{er} \quad (5.4)$$

y establece que la variación en la densidad aparente del líquido en la fase sólida-líquida es el resultado del agua que se evapora de esta fase (j_e) más el agua producida por la reacción de oxidación del tolueno (j_{er}).

Expresión del balance de la masa líquida en función de W.

Se sabe que la cantidad de agua en la turba está dada por:

$$W = \frac{\rho_e}{\rho_c} \quad (5.5)$$

Sustituyendo se tiene que:

$$\rho_c \frac{\partial W}{\partial t} = -j_e + j_{er} \quad (5.6)$$

si se define a R_e y R_{er} como:

$$R_e = \frac{j_e}{\rho_c} \text{ y } R_{er} = \frac{j_{er}}{\rho_c} \quad (5.7)$$

donde :

R_e : Tasa de evaporación de agua por g turba seca por unidad de tiempo.

R_{er} : Tasa de producción de agua por g turba seca por unidad de tiempo.

Despejando dW/dt de la ecuación 5.6 y sustituyendo las expresiones anteriores se llega a:

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial t} = -R_e + R_{er}} \quad (5.8)$$

B) Ecuaciones de balance de los constituyentes de la fase gaseosa.

B.1) Balance de masa del contaminante gaseoso.

Este balance puede escribirse de acuerdo a la ecuación 5.2 como:

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = -v_g \frac{\partial \rho_t}{\partial z} - j_t \quad (5.9)$$

Haciendo caso de H10 se llega a:

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = -v_g \frac{\partial \rho_t}{\partial z} - j_b \quad (5.10)$$

Expresión en función de la concentración de tolueno C_t .

La densidad aparente del contaminante está dada por:

$$\rho_t = \frac{M_t}{V_{ER}} \quad (5.11)$$

La concentración del contaminante viene dada como:

$$C_t = \frac{M_t}{V_g} \quad (5.12)$$

Expresando esta cantidad en función de las densidades se tiene que:

$$C_t = \frac{M_t}{\text{VER}} \frac{\text{VER}}{V_g} = \rho_t \frac{\text{VER}}{V_g} \quad (5.13)$$

La concentración del contaminante también se puede expresar como:

$$C_t = \rho_t \frac{\text{VER}}{V_g} = \rho_t \frac{\rho_a^*}{\rho_a} \quad (5.14)$$

donde:

$$\rho_a^* = \frac{M_a}{V_g} \quad \text{y} \quad \rho_a = \frac{M_a}{\text{VER}} \quad (5.15)$$

El desarrollo de las siguientes expresiones (Ecuaciones 5.16–5.19) puede observarse en el apéndice C:

$$\rho_a = \rho_a^* \eta_g \quad (5.16)$$

$$C_t = \rho_t \eta_g \quad (5.17)$$

$$\eta_g = \frac{v_g}{\text{VER}} = 1 - \frac{V_c}{\text{VER}} - \frac{V_e}{\text{VER}} = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_c^*} - \frac{\rho_e W}{\rho_e^*} \quad (5.18)$$

La cantidad de vapor de agua en el aire seco se puede expresar como:

$$\rho_v = X \rho_a \quad (5.19)$$

En esta expresión, X es la masa de vapor de agua por unidad de masa de aire seco, esto es, la humedad absoluta de la fase gaseosa.

Si se introducen las definiciones anteriores en la ecuación 5.10 del balance del contaminante en la fase gaseosa se tendría:

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = \frac{\partial \eta_g C_t}{\partial t} = -v_g \frac{\partial (\eta_g C_t)}{\partial z} - j_b \quad (5.20)$$

Desarrollando la ecuación 5.20 se llega a:

$$C_t \frac{\partial \eta_g}{\partial t} + \eta_g \frac{\partial C_t}{\partial t} = -v_g C_t \frac{\partial \eta_g}{\partial z} - v_g \eta_g \frac{\partial C_t}{\partial z} - j_b \quad (5.21)$$

A partir de la ecuación 5.18, se ve que el valor de la derivada de η_g con respecto al tiempo es:

$$\frac{\partial \eta_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_c^*} - \frac{\rho_c}{\rho_e^*} W \right) = - \frac{\rho_c}{\rho_e^*} \frac{\partial W}{\partial t} \quad (5.22)$$

Ya que se sabe que ρ_c y ρ_c^* son constantes.

De la misma manera, desarrollando el término de la variación de η_g con respecto a la posición sólo en posición axial:

$$\frac{\partial \eta_g}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_c^*} - \frac{\rho_c}{\rho_e^*} W \right) = - \frac{\rho_c}{\rho_e^*} \frac{\partial W}{\partial z} \quad (5.23)$$

Si se sustituyen los valores de las derivadas en la ecuación 5.21 se obtiene:

$$-C_t \frac{\rho_c}{\rho_e^*} \frac{\partial W}{\partial t} + \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_c^*} - \frac{\rho_c}{\rho_e^*} W \right) \frac{\partial C_t}{\partial t} = -v_g C_t \frac{\rho_c}{\rho_e^*} \frac{\partial W}{\partial z} - v_g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_c^*} - \frac{\rho_c}{\rho_e^*} W \right) \frac{\partial C_t}{\partial z} - j_b \quad (5.24)$$

De acuerdo a la H14 no existe transporte del contaminante debido a variación local de W y que la variación en el tiempo de esta variable no ocasiona cambios en la concentración de tolueno entonces la ecuación queda:

$$\boxed{\left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_c^*} - \frac{\rho_c}{\rho_e^*} W \right) \frac{\partial C_t}{\partial t} = -v_g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_c^*} - \frac{\rho_c}{\rho_e^*} W \right) \frac{\partial C_t}{\partial z} - j_b} \quad (5.25)$$

B.2) Ecuaciones de balance del aire seco.

La ecuación de balance para el aire seco es:

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = -v_g \frac{\partial \rho_a}{\partial z} \quad (5.26)$$

B.3) Ecuaciones de balance del vapor de agua.

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = -v_g \frac{\partial \rho_v}{\partial z} + j_v \quad (5.27)$$

De la relación de X dada por la ecuación 5.19 entonces la ecuación anterior puede expresarse como:

$$\frac{\partial(X\rho_a)}{\partial t} = -v_g \frac{\partial}{\partial z}(X\rho_a) + j_v \quad (5.28)$$

Desarrollando los términos se llega a

$$X \frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial X}{\partial t} = -v_g X \frac{\partial \rho_a}{\partial z} - v_g \rho_a \frac{\partial X}{\partial z} + j_v \quad (5.29)$$

Sustituyendo el valor de la ecuación 5.26 en la 5.29 se obtiene:

$$-X v_g \frac{\partial \rho_a}{\partial z} + \rho_a \frac{\partial X}{\partial t} = -v_g X \frac{\partial \rho_a}{\partial z} - v_g \rho_a \frac{\partial X}{\partial z} + j_v \quad (5.30)$$

simplificando, entonces la ecuación queda:

$$\rho_a \frac{\partial X}{\partial t} = -\rho_a v_g \frac{\partial X}{\partial z} + j_v \quad (5.31)$$

Si se define al flux del aire seco como Kg aire seco/m²/tiempo :

$$F_a = \rho_a v_g \quad (5.32)$$

se tendría que:

$$\rho_a \frac{\partial X}{\partial t} = -F_a \frac{\partial X}{\partial z} + j_v \quad (5.33)$$

y si se define a R_v como la cantidad de vapor de agua producida por masa de sólido seco, por unidad de tiempo, esta puede expresarse como:

$$R_v = \frac{j_v}{\rho_c} \quad (5.34)$$

Sustituyendo el valor de ρ_a por su valor con respecto a la densidad real ρ_a^{*} y el valor de j_v en la ecuación 5.33 se llega a:

$$\rho_a^* \eta_g \frac{\partial X}{\partial t} = -F_a \frac{\partial X}{\partial z} + \rho_c R_v \quad (5.35)$$

$$\boxed{\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{F_a}{\rho_a^* \eta_g} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{\rho_c}{\rho_a^* \eta_g} R_v} \quad (5.36)$$

Se debe recordar que en todos estos casos v_g=v_{superficial}/η_g

5.2.2 Ecuaciones de balance de energía.

La formulación general del balance de energía es:

$$\sum_i^n \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u_i) = - \sum_i^n \frac{\partial}{\partial z} (\rho_i u_i v_i^z) - \sum_i^n \frac{\partial}{\partial z} (j_{qi}^z) + \sum_i^n (\ddot{u}_i + j_i u_i) + \sum_i^n \frac{\partial}{\partial z} (p_i v_i^z) \quad (5.37)$$

aquí:

u_i : Energía másica interna del constituyente i (cal/g^oK)

v_i^z : Velocidad del constituyente i (m/h)

J_{qi}^z : Densidad de flux de calor por conducción a través del constituyente i
(cal/m³_{VER}/h)

p_i : Presión de i (atm)

\ddot{u}_i : Tasa volumétrica de calor recibido por el constituyente i de los otros constituyentes
(cal/m³_{VER}/h)

El primer término del lado derecho representa el flux de energía del constituyente i por unidad de volumen. El segundo término es el flux de calor conductivo a través del constituyente i , y el tercer término representa la suma de intercambio de calor entre las diferentes fases. El cuarto término es el trabajo por fuerzas de presión y es despreciable ya que los cambios de presión son muy bajos. De acuerdo a los datos de balance de calor presentados en el capítulo 4.1.4, las principales contribuciones en el balance de calor son la evaporación de agua, el flux convectivo y el calor de oxidación. El balance de energía entonces queda:

$$\sum_i^n \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u_i) = - \sum_i^n \frac{\partial}{\partial z} (\rho_i u_i v_i^z) + \sum_i^n (\ddot{u}_i + j_i u_i) \quad (5.38)$$

Esta expresión tiene que ser desarrollada para cada componente en cada fase, quedando dos ecuaciones, una para la fase gaseosa y otra para la sólida-líquida.

Los componentes para la fase gaseosa, en este caso serían, aire seco (a), vapor de agua (v) y tolueno gaseoso (t), y $\ddot{u}_g = \ddot{u}_a + \ddot{u}_v + \ddot{u}_t$, de esta manera, la expresión anterior queda:

$$\sum_{i=a,v,t} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u_i) = - \sum_{i=a,v,t} \frac{\partial}{\partial Z} (\rho_i u_i v_i^z) + \ddot{u}_g + j_a u_a - j_b u_b + j_v u_v \quad (5.39)$$

Se sabe que no hay producción de aire seco ($j_a=0$) entonces:

$$\sum_{i=a,v,t} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u_i) = - \sum_{i=a,v,t} \frac{\partial}{\partial Z} (\rho_i u_i v_i^z) + \ddot{u}_g - j_b u_b + j_v u_v \quad (5.40)$$

Para la fase sólida-líquida se tiene que los constituyentes son agua (e), sólido (c) y que $\ddot{u}_{ce} = \ddot{u}_c + \ddot{u}_e$ entonces la ecuación quedaría:

$$\sum_{i=c,e} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u_i) = - \sum_{i=c,e} \frac{\partial}{\partial Z} (\rho_i u_i v_i^z) + \ddot{u}_{ce} + j_c u_c - j_e u_e \quad (5.41)$$

Recordando que $j_c=0$

Del primer principio de la termodinámica se establece que la suma de calor generado en las fases debe ser igual a cero:

$$\sum_i^n (\ddot{u}_i + j_i u_i) = 0 \quad (5.42)$$

Sumando estos términos de ambas ecuaciones se tiene que:

$$\ddot{u}_g + j_v u_v - j_b u_b + \ddot{u}_{ce} - j_e u_e = 0 \quad (5.43)$$

por lo tanto la expresión para \ddot{u}_{ce} es:

$$\ddot{u}_{ce} = -(\ddot{u}_g + j_v u_v - j_e u_e - j_b u_b) \quad (5.44)$$

Sabiendo que $j_v=j_e$

$$\ddot{u}_{ce} = -(\ddot{u}_g + j_v (u_v - u_e) - j_b u_b) \quad (5.45)$$

y que \ddot{u}_g esta definido como:

$$\ddot{u}_g = -h(T_g - T_{ce}) \quad (5.46)$$

Sin embargo se considera que $T_g=T_{ce}=T$, por la existencia de equilibrio térmico.

Desarrollando el primer término de la ecuación 5.38 se llega a la siguiente ecuación:

$$\sum_i^n \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u_i) = \sum_i^n \rho_i \frac{\partial}{\partial t} u_i + \sum_i^n u_i \frac{\partial}{\partial t} \rho_i \quad (5.47)$$

Sustituyendo la expresión del balance de masa (Ecuación 5.2) en la ecuación anterior:

$$\sum_i^n \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u_i) = \sum_i^n \rho_i \frac{\partial}{\partial t} u_i + \sum_i^n u_i \left(-v_i \frac{\partial}{\partial z} \rho_i + j_i \right) = \sum_i^n \rho_i \frac{\partial}{\partial t} u_i + \sum_i^n -u_i v_i \frac{\partial}{\partial z} \rho_i + \sum_i^n u_i j_i \quad (5.48)$$

Desarrollando el primer término del lado derecho de la ecuación 5.38 se tiene que:

$$-\sum_i^n \frac{\partial}{\partial z} (\rho_i u_i v_i^z) = -\sum_i^n \rho_i v_i \frac{\partial u_i}{\partial z} - \sum_i^n u_i v_i \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \quad (5.49)$$

De manera global la ecuación quedaría:

$$\sum_i^n \rho_i \frac{\partial}{\partial t} u_i = -\sum_i^n -u_i v_i \frac{\partial}{\partial z} \rho_i + \sum_i^n u_i j_i \quad (5.50)$$

En el desarrollo del modelo se considera equilibrio térmico entre la fase gas y la sólida-líquida, de esta manera las ecuaciones pueden reducirse a una sola:

$$\sum_{i=a,v,t,c,e} \rho_i \frac{\partial}{\partial t} u_i = -\sum_{i=a,v,t,c,e} \rho_i v_i \frac{\partial u_i}{\partial z} - j_v (u_v - u_e) + j_b u_b \quad (5.51)$$

El primer término puede expresarse como:

$$\sum_{i=a,v,t,c,e} \rho_i \frac{\partial}{\partial t} u_i = \rho_a \frac{\partial}{\partial t} u_a + \rho_v \frac{\partial}{\partial t} u_v + \rho_c \frac{\partial}{\partial t} u_c + \rho_e \frac{\partial}{\partial t} u_e \quad (5.52)$$

Desarrollando de igual manera:

$$-\sum_{i=a,v,t,c,e} \rho_i v_i \frac{\partial u_i}{\partial z} = -\rho_a v_g \frac{\partial u_a}{\partial z} - \rho_v v_g \frac{\partial u_v}{\partial z} - \rho_t v_g \frac{\partial u_t}{\partial z} \quad (5.53)$$

En la ecuación anterior no se expresan los términos de la fase sólida-líquida ya que $v_c=v_e=0$.

Sustituyendo las expresiones desarrolladas con las ecuaciones 5.52 y 5.53 en la ecuación 5.51 se tiene que:

$$\rho_a \frac{\partial}{\partial t} u_a + \rho_v \frac{\partial}{\partial t} u_v + \rho_t \frac{\partial}{\partial t} u_t + \rho_c \frac{\partial}{\partial t} u_c + \rho_e \frac{\partial}{\partial t} u_e = -\rho_a v_g \frac{\partial u_a}{\partial z} - \rho_v v_g \frac{\partial u_v}{\partial z} - \rho_t v_g \frac{\partial u_t}{\partial z} - j_v (u_v - u_e) + j_b u_b \quad (5.54)$$

Por otro lado, las energías internas de los diferentes constituyentes expresados en función de las capacidades caloríficas:

$$u_a = C_{va}(T - T_o) \quad (5.55)$$

$$u_c = C_{pc}(T - T_o) \quad (5.56)$$

$$u_e = C_{pe}(T - T_o) \quad (5.57)$$

$$u_t = C_{pt}(T - T_o) \quad (5.58)$$

$$u_b = \Delta H_{rx} = \text{calor de combustión del tolueno} \quad (5.59)$$

$$u_v = C_{pe}(T - T_o) + L(T) - \frac{RT}{PM_e} \quad (5.60)$$

$L(T)$ es el calor latente de evaporación de agua. Si se toma como valor de referencia de temperatura $T_o=273.13$ °K, el calor latente de evaporación estaría dado por:

$$L(T) = A + B(T - T_o) \quad (5.61)$$

$A=584.5$ cal/g y $B=-0.69$ cal/g/°K

Expresando, de forma desarrollada, las derivadas de cada una y considerando que las capacidades caloríficas son constantes para el rango de temperaturas de trabajo y la $T_o=0^\circ\text{C}$ entonces quedarían:

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial u_a}{\partial t} = C_{v_a} \frac{\partial T}{\partial t} & \frac{\partial u_a}{\partial z} = C_{v_a} \frac{\partial T}{\partial z} \\ \frac{\partial u_c}{\partial t} = C_{p_c} \frac{\partial T}{\partial t} & \frac{\partial u_c}{\partial z} = C_{p_c} \frac{\partial T}{\partial z} \\ \frac{\partial u_t}{\partial t} = C_{p_t} \frac{\partial T}{\partial t} & \frac{\partial u_t}{\partial z} = C_{p_t} \frac{\partial T}{\partial z} \\ \frac{\partial u_e}{\partial t} = C_{p_e} \frac{\partial T}{\partial t} & \frac{\partial u_e}{\partial z} = C_{p_e} \frac{\partial T}{\partial z} \\ \frac{\partial u_v}{\partial t} = C_{p_e} \frac{\partial T}{\partial t} + B \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{R}{PM_e} \frac{\partial T}{\partial t} & \frac{\partial u_v}{\partial z} = C_{p_e} \frac{\partial T}{\partial z} + B \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{R}{PM_e} \frac{\partial T}{\partial z} \end{array} \quad (5.62)$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación 5.54 se obtiene:

$$\begin{aligned}
& \rho_a C_{v_a} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_v \left(C_{pe} \frac{\partial T}{\partial t} + B \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{R}{PM_e} \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \rho_t C_{p_t} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_c C_{p_c} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_e C_{p_e} \frac{\partial T}{\partial t} = \\
& - \rho_a v_g C_{v_a} \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_v v_g \left(C_{pe} \frac{\partial T}{\partial z} + B \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{R}{PM_e} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \rho_t v_g C_{p_t} \frac{\partial T}{\partial z} \\
& - j_v (C_{pe} (T - T_o) + L(T) - \frac{RT}{M_e} - C_{pe} (T - T_o)) + j_b \Delta H_{rx}
\end{aligned} \tag{5.63}$$

Haciendo uso de las expresiones representadas en las ecuaciones 5.5 y 5.19 con el fin de expresar todo en función de las variables de estado X y W, y reagrupando los términos, la ecuación queda:

$$\boxed{
\begin{aligned}
& \rho_a \left\{ \left[C_{v_a} + X \left(C_{pe} + B - \frac{R}{Me} \right) \right] + C_t \eta_g C_{p_t} + \rho_c (C_{p_c} + WC_{p_e}) \right\} \frac{\partial T}{\partial t} = \\
& \left\{ - \rho_a \left[C_{v_a} + X \left(C_{pe} + B - \frac{R}{Me} \right) \right] - C_t \eta_g C_{p_t} \right\} v_g \frac{\partial T}{\partial z} - j_v (L(T) - \frac{RT}{M_e}) + j_b \Delta H_{rx}
\end{aligned}
} \tag{5.64}$$

En la expresión anterior se puede definir a γ como:

$$\gamma = \rho_a \left\{ \left[C_{v_a} + X \left(C_{pe} + B - \frac{R}{Me} \right) \right] + C_t \eta_g C_{p_t} + \rho_c (C_{p_c} + WC_{p_e}) \right\} \tag{5.65}$$

Esta representaría aportación calorífica de cada componente en el medio y junto con la variación de temperatura sería el término de acumulación de calor.

$$Q_{acum} = \gamma \frac{\partial T}{\partial t} \tag{5.66}$$

El primer término del lado derecho representa en transporte convectivo de calor:

$$Q_{conv} = \left\{ - \rho_a \left[C_{v_a} + X \left(C_{pe} + B - \frac{R}{Me} \right) \right] - C_t \eta_g C_{p_t} \right\} v_g \frac{\partial T}{\partial z} \tag{5.67}$$

El segundo término de ese mismo lado representa el calor evaporativo:

$$Q_{ev} = -j_v \left(L(T) - \frac{RT}{M_e} \right) \quad (5.68)$$

Y el tercer término es el calor de reacción:

$$Q_{rx} = j_b \Delta H_{rx} \quad (5.69)$$

5.3 Relaciones involucradas

Las relaciones involucradas en el modelo planteado son:

Del balance de masa del contaminante

La tasa volumétrica de consumo de tolueno	j_b [g _{tolueno} /m ³ _{VER} /h]
---	--

Del balance de agua

La tasa de evaporación de agua	R_e [g _{agua} /g _{turba seca} /h]
--------------------------------	---

La tasa de producción de agua	R_{er} [g _{agua} /g _{turba seca} /h]
-------------------------------	--

El agua ganada en la fase gaseosa R_v (ver ecuaciones 5.7, 5.34) es igual al agua que se evapora de la fase sólida R_e .

5.3.1 Expresión para j_b

El término de reacción biológica vendría dado por una expresión del tipo:

$$j_b = CE_{max}^{obs} \beta_1(T) \beta_2(W) \beta_3(C_t) \quad (5.70)$$

donde:

CE_{max}^{obs} : La máxima CE observada en condiciones óptimas ambientales

$\beta_1(T)$: Funcionalidad del efecto de la temperatura

$\beta_2(W)$: Funcionalidad del efecto del contenido de agua del soporte

$\beta_3(C_t)$: Funcionalidad del efecto de la concentración de tolueno gaseoso.

Esta expresión es usada para simular el efecto de las condiciones ambientales sobre el consumo de tolueno en el sistema y no considera el efecto de la edad o evolución de la población microbiana. La ecuación anterior es análoga a la presentada por Rosso *et al.* (1995) para representar el efecto de la variación de pH y temperatura sobre la máxima tasa

de crecimiento. Para el uso de esta expresión se asume que el efecto de cada una de las variables es independiente, y por lo tanto puede representarse como el producto de tales funciones. Es decir, que si se tienen condiciones de temperatura que reduzcan la tasa de consumo en un 50% pero W y C_t se encuentra en condiciones óptimas, la tasa de consumo será un 50% menor que su máximo valor. Pero si W es tal, que reduce en un 25% la eliminación, en este caso j_b será sólo el 12.5% de su máximo valor.

$CE_{\text{máximo}}^{\text{observado}}$ tiene unidades de $\text{g}_{\text{tolueno}}/\text{m}^3_{\text{VER}}/\text{h}$. Las funciones β son adimensionales y su valor está entre 0-1.

Capacidad de eliminación máxima.

La tasa de remoción máxima es función de dos aspectos: a) las condiciones ambientales y b) el estado de la población microbiana. El efecto de las condiciones ambientales fue representado por la ecuación 5.70. El segundo aspecto depende de la historia del biofiltro, cuantas veces el sistema se ha sometido a condiciones ambientales estresantes, lo cual pudo haber ocasionado evolución, muerte o desactivación de la población microbiana. La técnica de microcosmos desarrollada por Acuña *et al.* (1999), consiste en evaluar, a una muestra homogénea del biofiltro, la tasa de consumo de tolueno. En ese trabajo se estableció una forma sencilla de predecir la capacidad de eliminación del biofiltro, convirtiendo la tasa específica de consumo de tolueno ($\text{g}_{\text{tolueno consumido}}/\text{g}_{\text{turba seca}}/\text{h}$) en la capacidad de eliminación. Esto mediante la multiplicación de esta cantidad por la densidad de empaque. Se encontró una buena concordancia entre los valores evaluados en microcosmos y las capacidades de remoción observadas en el biofiltro, cuando este opera en condiciones óptimas de temperatura, humedad y pH (Acuña *et al.*, 1999). Con base en lo anterior, la máxima capacidad de eliminación, fue el valor observado en el biofiltro en etapas iniciales de su operación cuando el sistema es homogéneo y las condiciones ambientales (C_t , W y T) son óptimas. Los máximos valores de CE se reportan en cada caso, en la sección de predicciones del modelo.

Funcionalidades de T , W y C_t .

Las funciones de temperatura y contenido de agua en el soporte fueron obtenidas a partir de experimentos por Acuña (1998), en ellos se reporta la tasa específica de consumo de

tolueno a diferentes valores de T y W. Las funciones $\beta_1(T)$ y $\beta_2(W)$ se obtuvieron al dividir los valores de las tasas de consumo entre la máxima tasa obtenida a en el valor óptimo de la variable. De esta manera el máximo valor será 1. La función de la concentración $\beta_3(C_i)$ fue obtenida de experimentos en un biofiltro (Ortíz *et al.*, 1998), siguiendo el mismo procedimiento anterior el valor máximo de β_3 es 1.

Funcionalidad de la temperatura. La influencia de la temperatura sobre la tasa de remoción puede observarse en la figura 5.1:

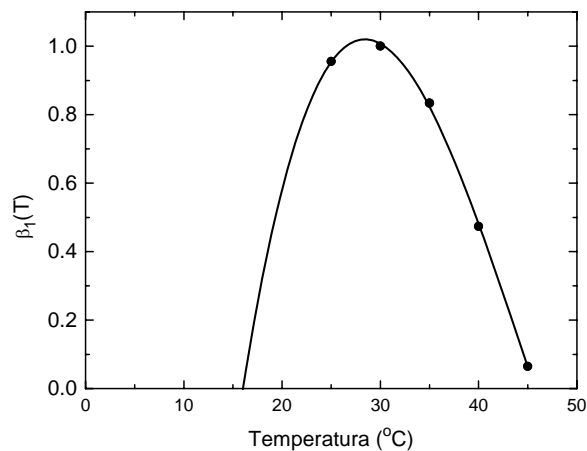


Figura 5.1. Funcionalidad de temperatura. Gráfica a partir de datos de Acuña (1998)

Como puede observarse la temperatura de operación óptima se encuentra en aproximadamente 30 °C. A una temperatura de 45°C el valor de la funcionalidad es aproximadamente 0.06. En el trabajo reportado por Acuña (1998), no se realizaron determinaciones a temperaturas menores de 25°C. Como se puede observar esta funcionalidad predice que a aproximadamente 15 °C la población puede desactivarse por completo. Este punto puede refutarse, sin embargo no se contó con otros datos experimentales.

Estos datos fueron ajustados por un polinomio de tercer orden:

$$\beta_1(T) = -5.72254 + 0.56164T - 0.01448T^2 + 0.00011T^3 \quad (5.71)$$

con un $R^2 = 0.9996$

Esta función tuvo las siguientes restricciones

Si $\beta_1(T)_{\text{estimado}} > 1$ entonces $\beta_1(T) = 1$ para el rango de $26 \leq T \leq 32$ °C

Si $\beta_1(T)_{\text{estimado}} < 0$ entonces $\beta_1(T) = 0$ para $T \leq 16$ °C y $T > 46$ °C

Funcionalidad del contenido de agua. En la figura 5.2, se presenta la función del contenido de agua sobre el valor del parámetro $\beta_2(W)$ calculado a partir de datos de Acuña (1998). Como se puede observar, $\beta_2(W)$ es igual a 1, a valores mayores de 1.5 $\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$ y disminuye a contenidos de agua menores. Así para una $W = 1$ $\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$ el valor de $\beta_2(W)$ es 67% del máximo valor. Sin embargo el rango de humedad fue pequeño, por lo tanto se definió una humedad mínima a la cual puede existir actividad biológica y este valor fue 0.2 $\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$, de acuerdo a los experimentos de homogeneización a una humedad de 26% o 0.35 $\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$ todavía existía actividad, aunque muy baja.

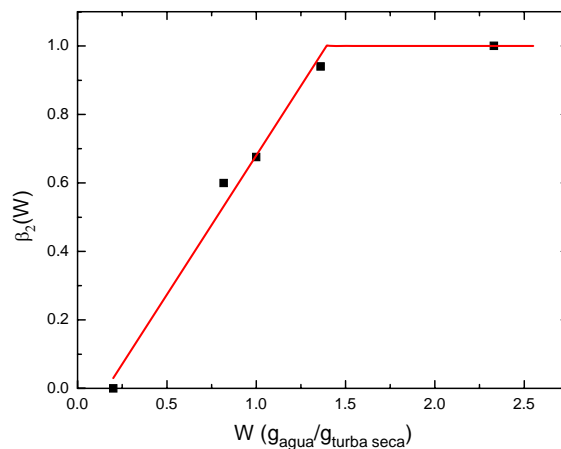


Figura 5.2. Funcionalidad del contenido de agua en la turba. Gráfica obtenida a partir de datos proporcionados por Acuña (1998).

Dado lo pronunciado de la curva se decidió ajustarlo en dos partes

$$\begin{aligned}
 \beta_2(W) &= 1 & W > 1.4 \\
 \beta_2(W) &= -0.13251 + 0.8126W & 1.4 \geq W \geq 0.2 \\
 \beta_2(W) &= 0 & W < 0.2 \\
 W_{\min} &= 0.2 \\
 W_{\text{critc}} &= 1.4
 \end{aligned} \tag{5.72}$$

Funcionalidad de la concentración. La funcionalidad de la concentración es mostrada en la figura 5.3. Esta gráfica muestra una concentración crítica en aproximadamente 1.5 g/m^3 para concentraciones mayores de este valor la $\beta_3(C_t)$ es igual a 1. Para concentraciones menores del valor crítico se estableció una relación lineal cuyo origen estuvo en cero.

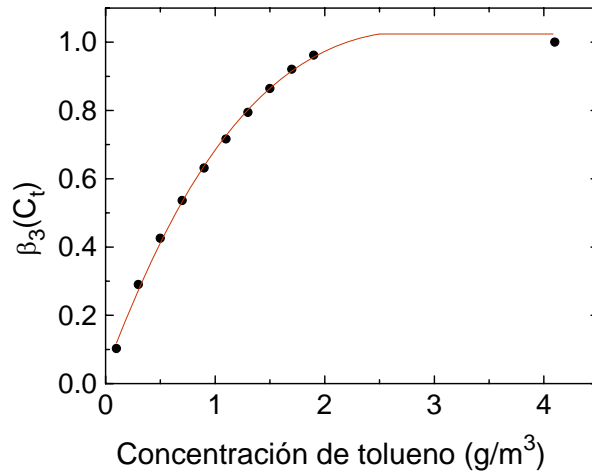


Figura 5.3. Funcionalidad de la concentración de tolueno en la fase gaseosa. Funcionalidad calculada a partir de datos proporcionados por Ortíz *et al.*, 1998.

5.3.2 Tasa de producción de agua R_{er} .

La tasa de producción de agua debida a la reacción biológica (R_{er}) está dada por la estequiometría de la reacción de oxidación del tolueno y se define como:

$$R_{er} = \frac{72}{92} \frac{j_b}{\rho_c} \quad (5.73)$$

5.3.3 Tasa de evaporación de agua R_e .

La expresión de R_e está asociada al balance de agua en la fase gaseosa, es decir, que la cantidad de agua que se pierda en la fase sólido-líquido (R_e) será la que se gane en la fase vapor (R_v).

Este término representa la velocidad de cambio asociada a las condiciones termodinámicas de la fase gaseosa y está influenciada por la temperatura, humedad relativa y velocidad de gas. Este término se evaluó a partir de cinéticas de secado de turba húmeda a diferentes condiciones de temperatura, humedad relativa y velocidad del gas (ver apéndice D). A

partir de esos resultados se obtuvo una curva característica, la cual representó la variación de $\phi = R_e/R_{e_{max}}$ en función de la humedad adimensional W_A . Esta fue definida por la ecuación 3.10 y es función del contenido de agua crítico (W_{crit}) y el contenido de agua en equilibrio (W_{eq}). La forma de la curva muestra (ver figura 5.4) un período de velocidad de secado constante hasta que se alcanza un W_{crit} (1.5 g_{agua}/g_{turba seca}), seguido de un período de velocidad de secado decreciente hasta que se alcanza el contenido de humedad de equilibrio (este depende de la humedad relativa del aire).

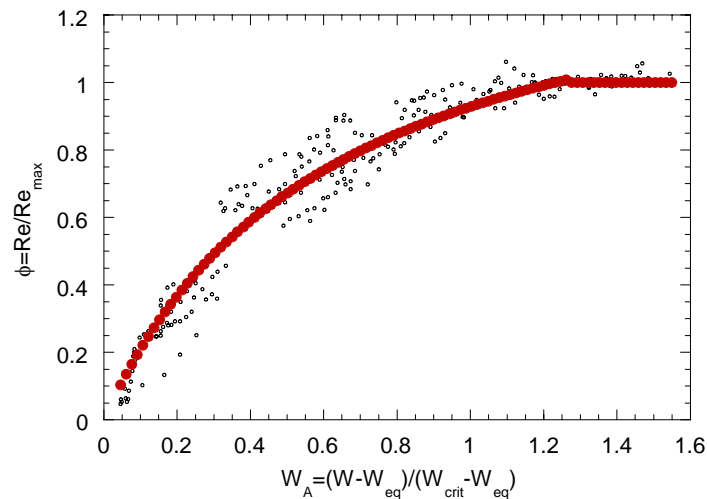


Figura 5.4. Curva característica para la representación de la cinética de secado.

De esta manera, para ciertas condiciones de temperatura (T), humedad relativa (HR) y velocidad de gas (v_g) fue obtenida una relación que representa la Re_{max} , la cual viene dada por la siguiente expresión:

$$Re_{max} = -0.000717 v_g^{0.414} T \ln(HR) \quad (5.74)$$

Esta expresión fue propuesta por (Cousin 1990 y Naon, 1994) basada en los potenciales químicos del agua y en el análisis de secado en lechos porosos y las constantes se obtuvieron a partir del ajuste de los datos experimentales (ver Apéndice D).

Una vez obtenida este valor mediante el uso de la curva característica se puede conocer R_e bajo cualquier condición de contenido de agua sabiendo que

$$R_e = R_{\text{emax}} \phi. \quad (5.75)$$

Y que ϕ viene dado como:

$$\phi = \frac{1.5024 W_A}{0.61763 + W_A} \quad \text{para } W_A \leq 1.229$$

$$\phi = 1 \quad \text{para } W_A > 1.229 \quad (5.76)$$

y que W_A está dado por:

$$W_A = \frac{W - W_{\text{eq}}}{W_{\text{crit}} - W_{\text{eq}}} \quad (5.77)$$

donde $W_{\text{crit}} = 1.5 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$ y W_{eq} viene dado por:

$$W_{\text{eq}} = \frac{0.08697 \text{ HR}}{1.0589 - \text{HR}} \% \quad (5.78)$$

De la expresión anterior podemos ver que para una $\text{HR} = 100\%$ $W_{\text{eq}} = 1.5 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$.

En el apéndice D se muestran los resultados completos, que fueron presentados de forma resumida en esta sección.

De esta manera queda definido el modelo matemático. A continuación se presenta el esquema de solución del modelo, así como un resumen de las ecuaciones, funcionalidades y relaciones termodinámicas involucradas.

5.4 Esquema de solución del modelo

Las ecuaciones diferenciales parciales fueron discretizadas con respecto a la posición (z) definiendo un incremento en la posición (Δz). El conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias fue integrado en el tiempo con un método Gear que tiene un paso de integración variable, lo que facilita la solución y tiene una reducción notable en el tiempo de simulación. Adicionalmente este método es adecuado para ecuaciones rígidas, es decir, donde hay variables que tiene cambios notables con respecto al tiempo junto con variables que cambian muy poco.

5.4.1 Resumen de ecuaciones

Las ecuaciones discretizadas fueron las siguientes:

Balance de masa

Contaminante

$$\frac{\partial C_{t,z}}{\partial t} = \frac{-v_g \eta_{g,z} \frac{C_{t,z} - C_{t,z-1}}{\Delta z} - j_{b,z}}{\eta_{g,z}} \quad (5.79)$$

Humedad del sólido

$$\frac{\partial W_z}{\partial t} = -R_{e,z} + R_{er,z} \quad (5.80)$$

Humedad absoluta de la fase gaseosa

$$\frac{\partial X_z}{\partial t} = -\frac{F_{a,z}}{\rho_{a,z}^* \eta_{g,z}} \frac{X_z - X_{z-1}}{\Delta z} + \frac{\rho_c}{\rho_{a,z}^* \eta_{g,z}} R_{e,z} \quad (5.81)$$

Recordando que:

- $\eta_g (W_z)$ Ecuación (5.18)
- $j_b(T_z, W_z, C_{t,z})$ Ecuación (5.70)
- $R_{er} (j_{bz})$ Ecuación (5.73)
- $R_e (T_z, HR_z, v_g, W_z)$ Ecuación (5.74-78)

Balance de energía

$$\frac{\partial T_z}{\partial t} = \frac{\left\{ -\rho_{a,z} \left[C_{v_a} + x_z \left(C_{p_e} + B - \frac{R}{Me} \right) \right] - C_{t,z} \eta_{g,z} C_{p_t} \right\} v_g \frac{T_z - T_{z-1}}{\Delta z} - j_{v,z} (L(T_z) - \frac{RgT_z}{M_e}) + j_{b,z} \Delta H_{rx,z}}{\alpha_z}$$

$$\alpha_z = \rho_{a,z} \left\{ \left[C_{v_a} + x_z \left(C_{p_e} + B - \frac{R}{Me} \right) \right] + C_{t,z} \eta_{g,z} C_{p_t} + \rho_c (C_{p_c} + w_z C_{p_e}) \right\} \quad (5.82)$$

Recordando que:

- $\rho_a(\rho_a^*, \eta_{gz})$ Ecuación (5.16)
- $\rho_a^*(P, X)$ Ecuación (5.83)
- $L(T_z)$ Ecuación (5.61)

5.4.2 Relaciones termodinámicas

Adicionalmente se hizo uso de algunas relaciones termodinámicas, las cuales están definidas a continuación.

Densidad real del aire expresada como masa de aire seco por unidad de volumen (g/m^3) viene dado por:

$$\rho_a^* = \frac{P}{\left(\frac{1}{29} + \frac{x}{18}\right) R_g T} \quad (5.83)$$

Presión de vapor. Es función de la humedad absoluta del aire, los pesos moleculares del agua y el aire seco y la presión total del sistema (atm)

$$P_v = \frac{x \frac{29}{18} P}{1 + \frac{29}{18} x} \quad (5.84)$$

Humedad relativa, es función de la presión de vapor y la presión de vapor del agua pura. (adimensional)

$$HR = \frac{P_v}{P_{vs}} \quad (5.85)$$

Presión de saturación. Es función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y se representa por medio de la ecuación de Antoine.

$$P_{vs} = \frac{10^{(8.10765 - \frac{1750.2860}{T+235})}}{760} \quad (5.86)$$

Los valores de las constantes usadas en el modelo se muestran en la tabla 5.1 y en la tabla 5.2 se muestran las características, condiciones de operación e iniciales para el modelo.

Parámetro	Símbolo	Valor y unidades
Parámetro de cinética de secado	K	0.00071
Cinética de secado	α	0.414
Humedad crítica	W_c	1.5 g/g
Humedad mínima	W_m	0.2 g/g
Conc. Tol. Crítica	C_{tc}	1.5 g/m ³
Presión local	P	0.76825 atm
Constante gral. de gases	R	8.21 10 ⁻⁵ atm·m ³ /mol °K
Peso molecular del agua	PM _e	18 g/gmol
Capacidad calorífica agua	C _{p_e}	1 cal/g°C
Capacidad cal. Tolueno	C _{p_t}	0.279 cal/g°C
Capacidad cal. Aire	C _{p_a}	0.24 cal/g°C
Capacidad cal. Turba	C _{p_c}	0.3 cal/g°C
Calor de oxid. de tolueno	ΔH_{rx}	10157.61 cal/g
Constante en L(T)	A	584.2 cal/g
Constante en L(T)	B	-0.69 cal/g°C

Tabla 5.1 Valores de los parámetros y constantes utilizados en el modelo

Parámetro	Símbolo	Valor y unidades
Características del biofiltro		
Area transversal	A _w	0.0132 m ²
Altura	H	0.08 m
Volumen biofiltro		1.05 10 ⁻³ m ³
Densidad aparente turba	ρ_c	1.05 10 ⁵ g/m ³
Densidad real turba	ρ_{c^*}	1.1 10 ⁶ g/m ³
Densidad real agua	ρ_{e^*}	1 10 ⁶ g/m ³
Condiciones de operación		
Flujo de aire	-	m ³ /h
Temperatura	-	°C
Humedad relativa	-	-
Concentración de tol	C_t	g/m ³
CE máxima	CE max	g/m ³ /h
Condiciones iniciales		
Temperatura	T(0,z)=T _{entrada}	°C
Contenido de agua	W(0,z)=W _{inicial}	g/g
HR	HR(0,z)=1.00	-
Concentración de tolueno	C _t (0,z)=0	g/m ³

Tabla 5.2 Características y condiciones de operación

5.4.3 Diagrama de flujo para solucionar el modelo.

En la figura 5.5 se presenta el diagrama de flujo que representa el esquema básico del funcionamiento del modelo.

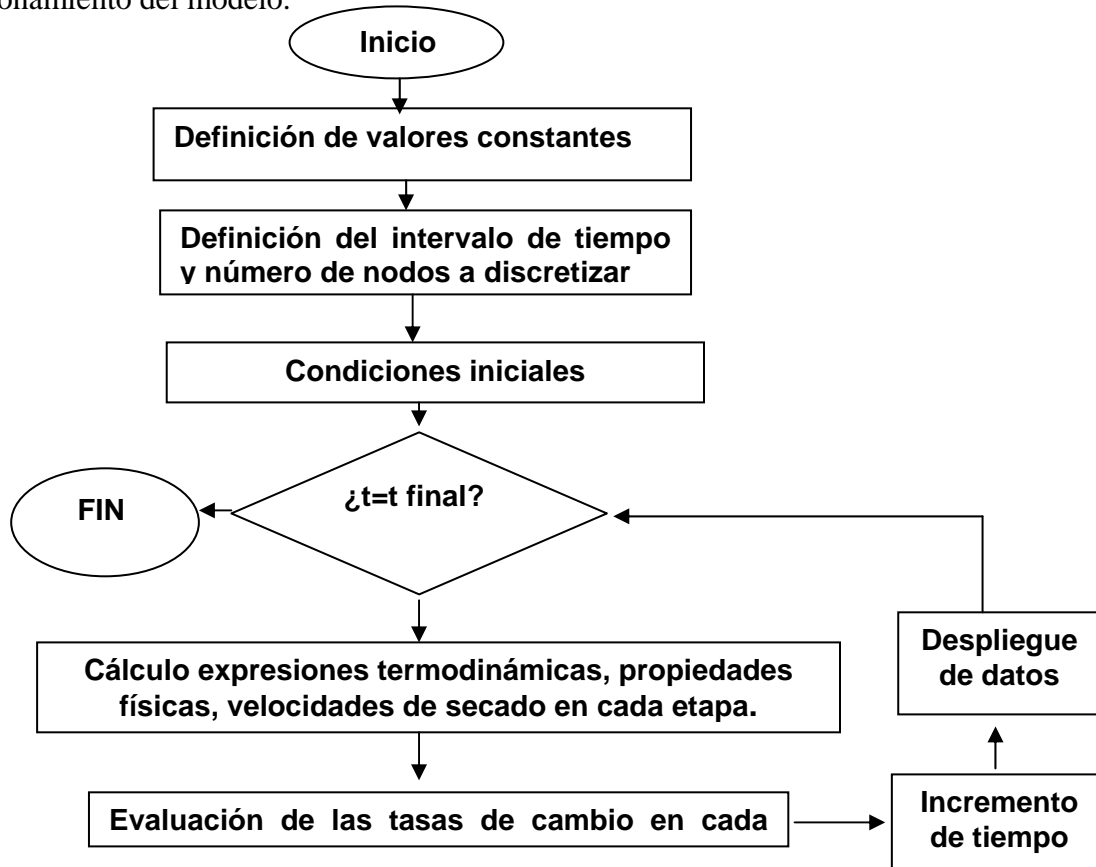


Figura 5.5 Diagrama de flujo para la solución del modelo.

La primera etapa en la solución del modelo es la definición de valores y constantes, estos fueron mostrados en la tabla 5.1, posteriormente se fijan las condiciones iniciales (la tabla 5.2). Una vez realizado esto, se especifica el intervalo de la simulación, el número de nodos para discretizar las ecuaciones diferenciales y se inicia el ciclo de interacción en el tiempo. Dentro de este ciclo, el primer paso es la evaluación de las expresiones termodinámicas, propiedades físicas y velocidad de secado para cada etapa. Luego se evalúan las tasas de cambio y los nuevos valores de las variables. Posteriormente, se hace un incremento en el tiempo, se despliegan los datos obtenidos y se vuelve a iniciar el ciclo. El programa termina cuando el tiempo alcanza el valor final fijado al inicio del programa.

En las siguientes secciones se muestran los resultados obtenidos de la simulación del modelo.

5.5 Resultados de los experimentos de secado

En esta sección se presentarán los resultados de los experimentos realizados donde se siguió la capacidad de eliminación de los biofiltros y la evolución del contenido de agua global del biofiltro. Los experimentos se realizaron en biofiltros pequeños (biofiltro 5) con el fin de obtener un sistema lo más homogéneo posible. La experimentación fue planteada con el fin de comprobar si el decaimiento en la capacidad de eliminación del biofiltro observado durante una homogeneización está relacionado directamente con la disminución del contenido de agua en el soporte. Para provocar las variaciones en el contenido de agua en la turba, el secado fue inducido de dos maneras: a) una humedad relativa de entrada menor a la saturación y b) con una corriente saturada pero con una alta capacidad de eliminación. Para segunda opción, el incremento en la capacidad de eliminación se logró por inoculación y adición de medio de cultivo. Se realizaron dos experimentos a una temperatura de 32 °C con bajas capacidades de eliminación (30 g/m³/h) y diferentes humedades relativas de entrada (45 y 75%). Se hizo otro experimento con una eliminación del doble (60 g/m³/h) a una temperatura mayor (38.5 °C) sin que llegara a ser inhibitoria. Y por último un experimento con alta capacidad de eliminación (100 g/m³/h) y con una humedad cercana a la saturación.

5.5.1 Capacidad de eliminación con diferentes humedades relativas.

En la figura 5.6 se presentan los resultados de la evolución del contenido de agua y capacidad de eliminación para el biofiltro con una capacidad máxima de eliminación de 30 g/m³/h y temperatura de operación de 32 °C con diferentes humedades relativas de entrada (70 y 45%).

Como se puede observar, el contenido de agua empieza a decaer inmediatamente. En el caso del experimento con una humedad relativa del 45%, el contenido de humedad había sido reducido a la mitad a las 100 horas de iniciado el experimento. Mientras que en el experimento con una humedad relativa del 70% esta reducción se dio en un período de 140 horas alcanzando la humedad de equilibrio en 260 y 320 horas, respectivamente. La capacidad de eliminación se mantuvo sin variación en su máximo durante aproximadamente 100 horas para el caso del experimento con HR=45% mientras que este período fue más largo (200 horas) para la corriente con HR=70%, a ese tiempo la humedad

tenía valores de $1 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$. Posteriormente, en ambos casos la capacidad de eliminación de los biofiltros empieza a decaer hasta su completa desactivación a las 260 y 420 horas, respectivamente.

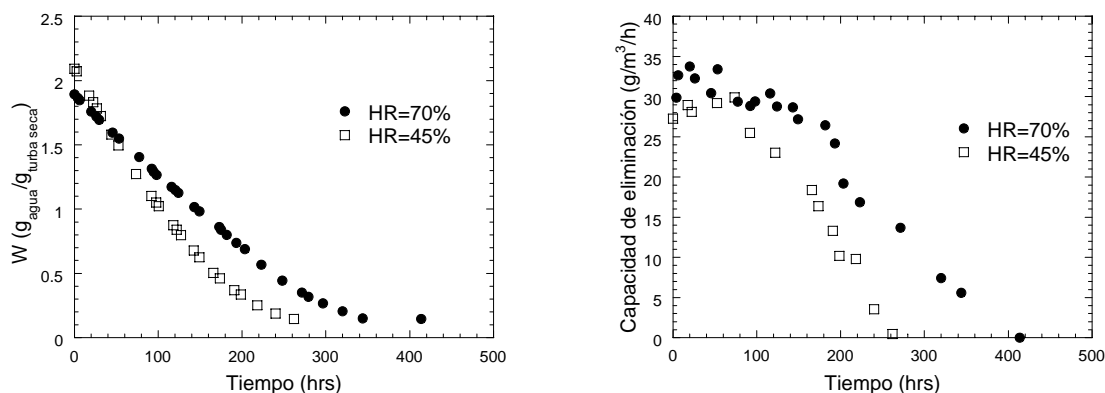


Figura 5.6. Evolución del contenido de agua y capacidad de eliminación para los una $T=32^{\circ}\text{C}$, $Ct=3 \text{ g}/\text{m}^3$, $v_g=5.88 \text{ m}/\text{h}$ y $HR=70$ y 45% .

En el experimento con una capacidad de eliminación máxima de $60 \text{ g}/\text{m}^3/\text{h}$, una temperatura de 38°C y una humedad relativa de 50% (figura 5.7), la capacidad de eliminación se mantuvo constante durante aproximadamente 70 horas. Para este tiempo, la humedad había nuevamente alcanzado un valor de aproximadamente $1 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$, al igual que en el caso visto anteriormente.

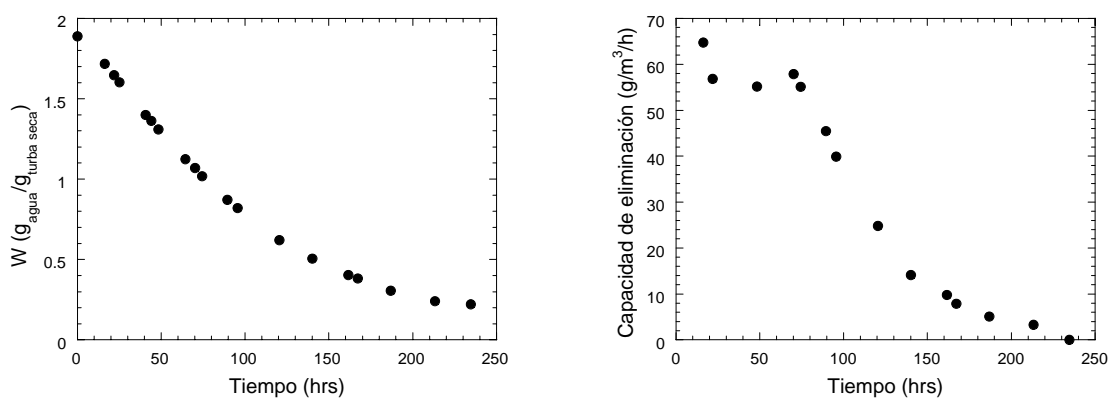


Figura 5.7. Evolución del contenido de agua y capacidad de eliminación. Experimento realizado a una $T=38.5^{\circ}\text{C}$, $Ct=3 \text{ g}/\text{m}^3$, $v_g=5.88 \text{ m}/\text{h}$ y $HR=50\%$.

Posteriormente, el biofiltro bajó notablemente su capacidad de eliminación y para las 200 horas su capacidad de eliminación era menor de $10 \text{ g}/\text{m}^3/\text{h}$, a este tiempo el biofiltro se

encontraba muy seco $0.2 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$. Comparando estos resultados con los anteriores se puede notar que en este caso, la caída en la actividad del biofiltro se dio más rápidamente ya que en este caso la actividad del biofiltro fue del doble que en caso anterior.

5.5.2 Saturación de la fase gaseosa y alta capacidad de eliminación.

En los resultados presentados anteriormente, el secado se debió a que la corriente de aire tenía una humedad relativa baja. En la figura 5.8 se muestran los resultados del experimento realizado con una actividad alta ($100 \text{ g}/\text{m}^3/\text{h}$) y una humedad relativa cercana a la saturación. En este caso, la capacidad de eliminación se mantuvo constante durante aproximadamente 100 horas, a este tiempo empezó a disminuir hasta que se encontró completamente inactivo a las 290 horas. Como se puede observar, la disminución en el contenido de agua fue constante durante aproximadamente 200 horas y posteriormente empezó a decaer, al final del experimento se había alcanzado una humedad de $0.6 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$. Para este contenido de humedad, en los otros biofiltros se tenía todavía eliminación de tolueno. La diferencia probablemente se deba a la generación de heterogeneidades, ya que los procesos son más rápidos y pueden generar zonas muertas más rápidamente. Adicionalmente, se observó que una parte del agua evaporada se condensó en las paredes. Debido a que la determinación del contenido de agua se hizo por pérdida de peso global en el recipiente, es posible que la medición no represente, en este caso, el contenido de agua en el soporte. Un decaimiento en la capacidad de eliminación de un biofiltro sin que haya una reducción notable en el contenido de agua ha sido reportado por Auria *et al.*, (1998) donde establece que un secado rápido hace que se pierda la actividad de los biofiltros aunque la reducción en el contenido de agua no sea tan drástica de 60 a 40% (en base húmeda). Esto puede apreciarse en la figura 5.9, mientras más alta es la capacidad de eliminación, la humedad a la cual se desactiva el biofiltro es más alta.

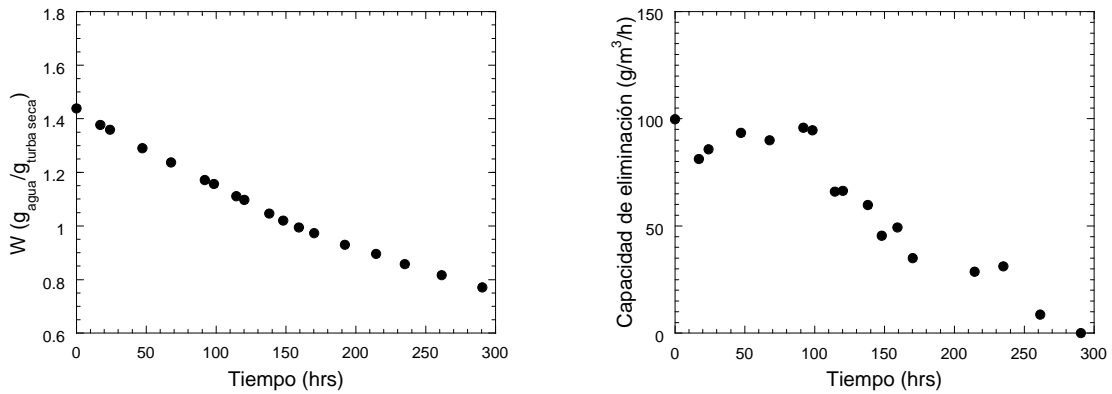


Figura 5.8 Evolución del contenido de agua y capacidad de eliminación. $T=32^{\circ}\text{C}$, $Ct=3$ g/m^3 , $v_g=5.88$ m/h y $HR=98\%$.

Independientemente de lo discutido, se observó que para un contenido de humedad de 1.3 $\text{g}_{\text{agua}} / \text{g}_{\text{turba seca}}$ se presentó un decaimiento en la actividad. De esta manera, en todos los experimentos se observó que existe un valor crítico de humedad. Este valor es muy cercano al valor crítico en el que se presenta un cambio en el régimen de velocidad de secado (ver en el apéndice D los resultados de las cinéticas de secado). Este valor es alcanzado en diferentes tiempos según sean las condiciones a las cuales se realizó el secado.

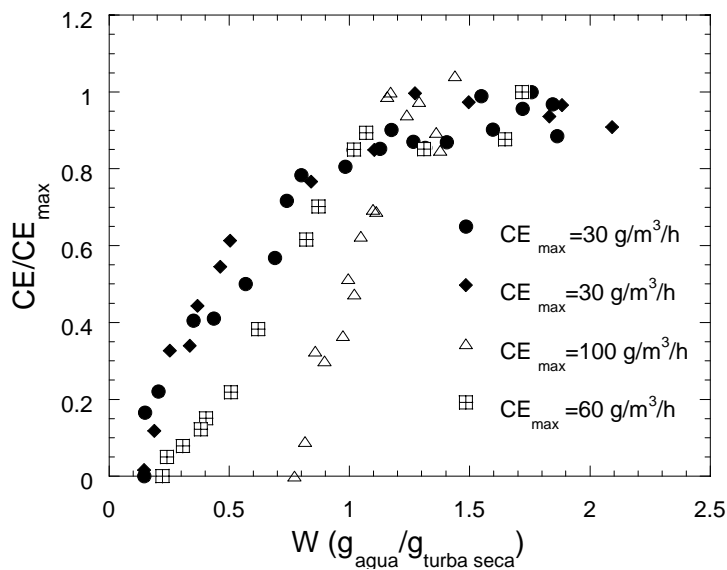


Figura 5.9 Relación entre la capacidad de eliminación y la humedad en base seca en el soporte para cada uno de los experimentos.

5.6 Predicciones del modelo

Los resultados presentados en la sección anterior sirvieron para evaluar el funcionamiento del modelo desarrollado. No se consideraron los datos experimentales del sistema con alta capacidad de eliminación debido que no existe una buena relación entre el contenido de agua y la capacidad de eliminación y el modelo no representa la formación de heterogeneidades. Sin embargo, se realizó la simulación para tratar de entender el secado que se presenta bajo esas condiciones. Por otro lado, a pesar de que las mediciones de temperatura son fáciles de realizar y hubieran sido de utilidad para compararlos con las predicciones del modelo, debido a limitaciones en el sistema experimental, estas no se realizaron. A continuación se presentan los resultados de las simulaciones del modelo.

5.6.1 Evolución de la capacidad de eliminación y contenido de agua.

En la figura 5.10 se puede observar tanto los resultados experimentales como las predicciones del modelo para experimentos con la misma capacidad de eliminación máxima ($30 \text{ g/m}^3/\text{h}$) y diferentes humedades relativas de entrada (70 y 45%).

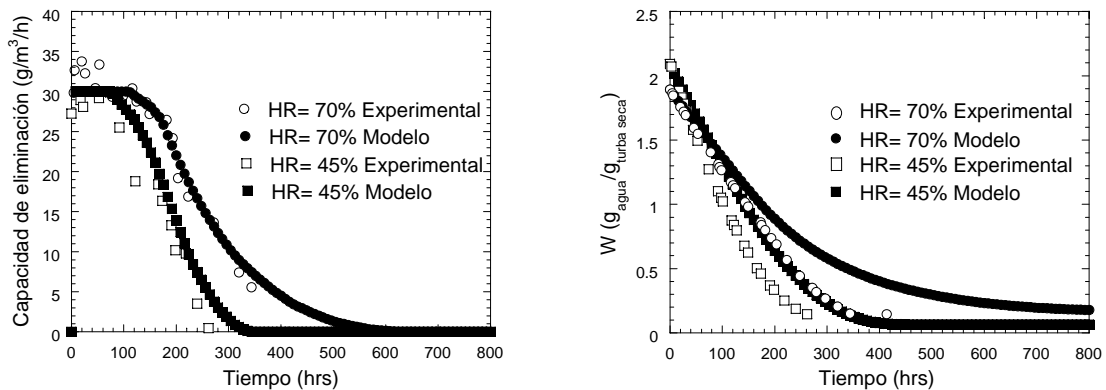


Figura 5.10. Comparación de resultados experimentales y simulaciones del modelo para las condiciones: $CE_{\max}=30 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $C_t=3 \text{ g/m}^3$, $v_g=5.88 \text{ m/h}$, $T=32 \text{ }^\circ\text{C}$ y HR=45 y 70 %.

El modelo predice adecuadamente el decaimiento en la capacidad de eliminación en el tiempo como resultado de la disminución del contenido de agua. Sin embargo las predicciones en cuanto a la evolución del contenido de agua no fueron tan buenas, llegándose a presentar desviaciones mayores del 100% para contenidos de agua menores de $0.5 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{soporte seco}}$. Estas desviaciones se pueden observar, de igual manera, en la figura

5.11 donde se presenta la relación entre la remoción del biofiltro y el contenido de agua en el material de empaque.

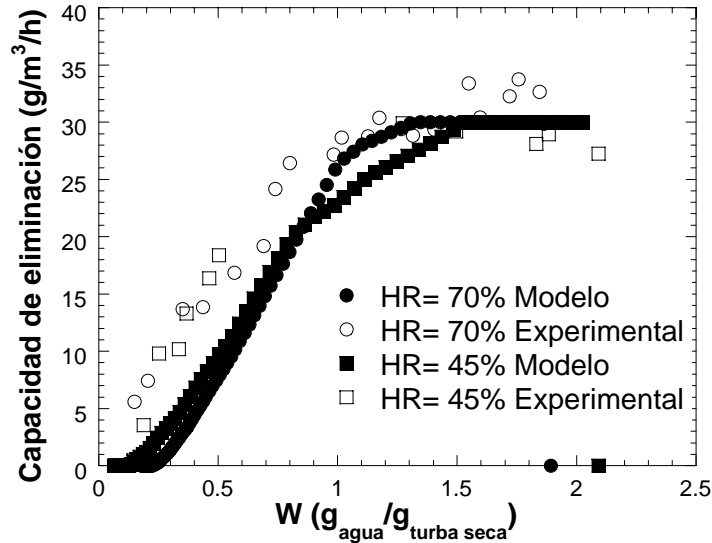


Figura 5.11. Relación entre el contenido de agua y la capacidad de eliminación del biofiltro. Para las condiciones: $CE_{\max}=30 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $C_t=3 \text{ g/m}^3$, $v_g= 5.88 \text{ m/h}$, $T=32 \text{ }^\circ\text{C}$ y HR=45 y 70 %.

En la figura 5.12 se muestran las predicciones del modelo para el experimento realizado a una humedad relativa del 50%, con una capacidad de eliminación máxima de $60 \text{ g/m}^3/\text{h}$. Como se puede observar, existe buena predicción tanto en la evolución de la capacidad de eliminación como en el contenido de agua en el biofiltro.

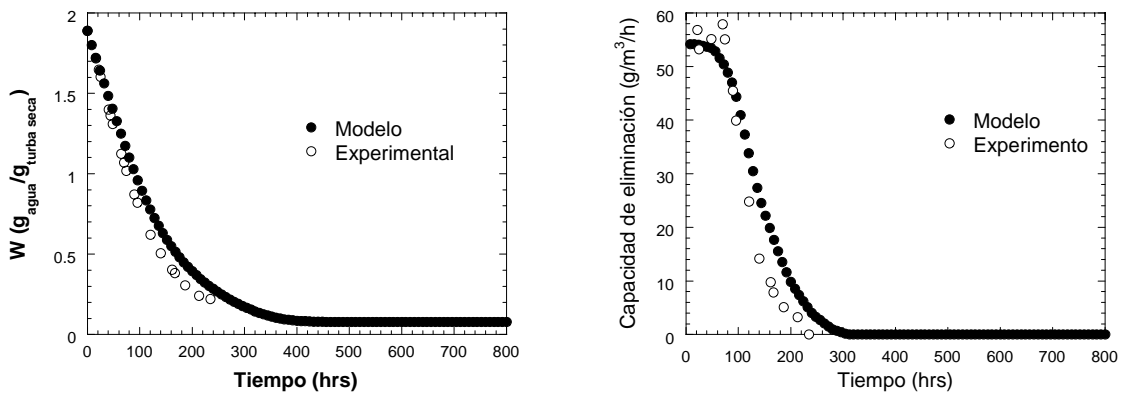


Figura 5.12. Comparación de resultados experimentales y simulaciones del modelo para el caso de una $CE_{\max}=60 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $T=38.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y HR=50%.

5.6.2 Perfiles de Humedad absoluta.

En la figura 5.13 se muestran los perfiles en la humedad absoluta a lo largo del biofiltro. Donde se puede observar, que el contenido de agua en la fase gaseosa aumenta a lo largo del biofiltro como resultado de la evaporación del agua en el soporte. Los valores de la humedad absoluta permanecen constantes durante las primeras 80 horas, posteriormente, la cantidad de agua empieza a disminuir hasta que el sistema alcanza las condiciones de la entrada. Inicialmente el contenido de agua en la fase gaseosa permanece constante ya que la velocidad de secado también lo es, sin embargo en la medida que se va evaporando agua del material de empaque, la cantidad que se transfiere a la fase gaseosa es menor. Esto ocasiona que la humedad en la fase gaseosa también vaya disminuyendo, hasta que ya no existe evaporación de agua y la turba alcanza una humedad de equilibrio, así la fase gaseosa no remueve más agua del soporte.

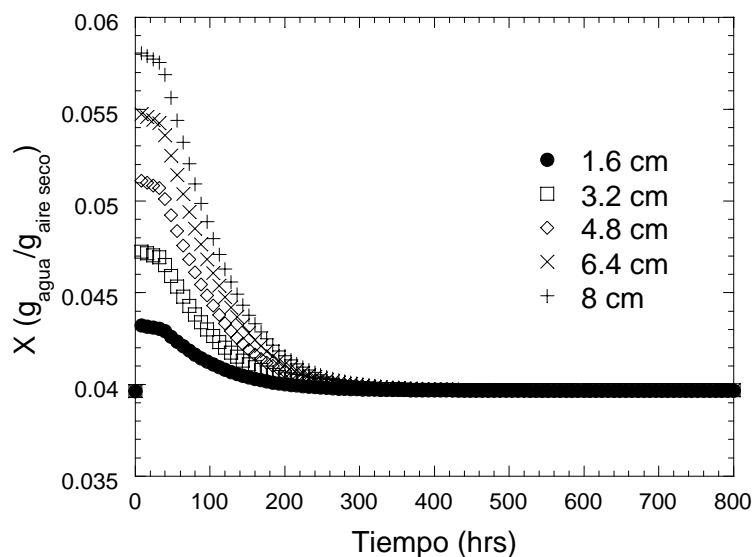


Figura 5.13. Evolución de los perfiles de humedad absoluta para las condiciones: $C_{E_{\max}}=60 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $C_t=3 \text{ g/m}^3$, $v_g= 5.88 \text{ m/h}$, $T=38.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{HR}=50 \%$.

5.6.3 Perfiles de temperatura

En la figura 5.14 se puede observar el perfil de temperatura predicho por el modelo para las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Como se puede observar, existe un fuerte enfriamiento a lo largo del biofiltro. En este caso, las temperaturas son menores a la de la entrada $38.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Las temperaturas a lo largo del biofiltro aumentan, siendo la zona cercana

a la entrada la que presenta un mayor enfriamiento (4.5 °C), debido a que es la zona que está expuesta a la humedad más baja y por tanto es la que experimenta un mayor secado inicialmente. En las demás posiciones la temperatura es mayor, ya que el enfriamiento por la evaporación de agua es menor. Después 100 horas, las temperaturas disminuyen hasta sus niveles más bajos y posteriormente la temperatura a largo del biofiltro se incrementa hasta alcanzar la temperatura de alimentación. Para poder entender, de una forma más clara, los fenómenos térmicos que ocurren se presenta un análisis de los diferentes mecanismos de generación y extracción de calor, predichos por el modelo.

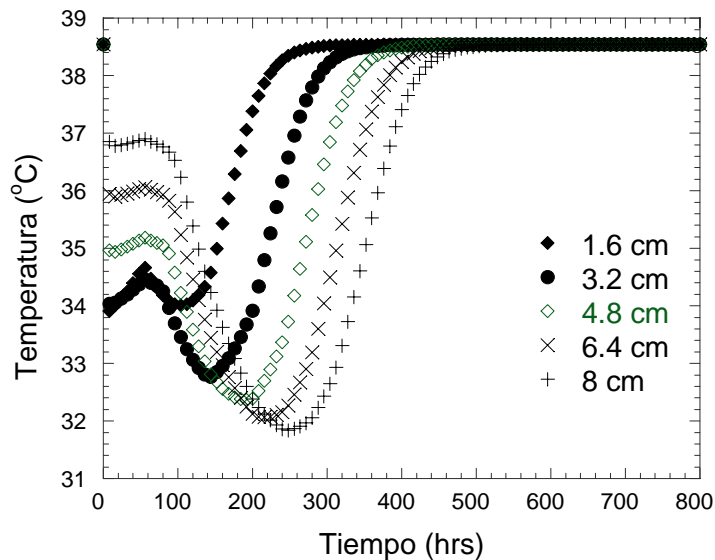


Figura 5.14. Perfil de temperaturas a lo largo del biofiltro para las condiciones: $C_{E_{max}}=60$ $g/m^3/h$, $C_t=3$ g/m^3 , $v_g=5.88$ m/h , $T=38.5$ °C y $HR=50$ %.

En la figura 5.15 se muestra la evolución el calor de reacción, el transporte de calor por convección y el de evaporación (latente) y su efecto en la temperatura de un punto dentro del biofiltro. Debido a la baja humedad relativa de la corriente alimentada al biofiltro, se puede observar que al principio, el mecanismo predominante es la evaporación de agua, por esta razón se observó un enfriamiento global del biofiltro. Conforme el agua del material de empaque va siendo removida se presentan dos efectos: el primero es una reducción en la capacidad de eliminación y como consecuencia en la generación de calor metabólico; por otro lado, la velocidad de secado va siendo menor, es decir, que el calor de evaporación va

diminuyendo también. Sin embargo se presenta un mayor decaimiento en la producción de calor debido la reacción de oxidación, por esta es la razón, el modelo predice un mayor enfriamiento después de 80 horas. En la medida que el sistema se va secando, el calor extraído por evaporación de agua es menor y la temperatura del sistema se incrementa. La contribución del transporte de calor por convección, en esta etapa, es muy importante ya que hace que el sistema alcance el equilibrio con las condiciones de la entrada.

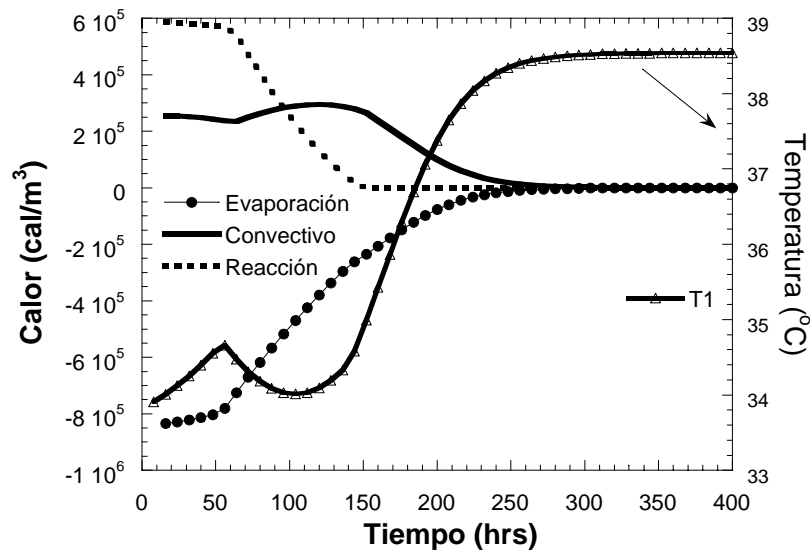


Figura 5.15. Representación de los diferentes mecanismos de transferencia de calor representados en el modelo y su efecto sobre la temperatura.

Las temperaturas a lo largo del biofiltro inicialmente se incrementan, esto es porque se presenta un frente de secado en el sistema y este fenómeno es de menor magnitud en las zonas más alejadas a la entrada del biofiltro. Sin embargo, conforme se van secando el material de empaque en la zona de entrada, en estas zonas se presentan diferentes situaciones. Primero es que les está llegando una temperatura menor, debido al secado que se presenta en las zonas más cercanas a la entrada. Por otro lado, estas zonas ya no contienen suficiente agua para saturar la fase gaseosa, esto provoca un mayor secado de las zonas posteriores y por tanto se provoca que se baje la temperatura. El incremento en las temperaturas, en la etapa final del biofiltro, se presenta a diferentes tiempos, esto se debe a las diferencias en los tiempos en que se secan las diferentes zonas en el biofiltro.

5.6.4 Evolución de la capacidad de eliminación y contenido de agua con alta humedad relativa y una alta capacidad de remoción.

Cuando la corriente gaseosa se encuentra saturada o muy cercana al punto de saturación, el comportamiento es ligeramente diferente. En la figura 5.16 se muestra la evolución de la capacidad de eliminación y el contenido de agua en un biofiltro con una alta remoción de tolueno y una corriente de entrada cercana a la saturación.

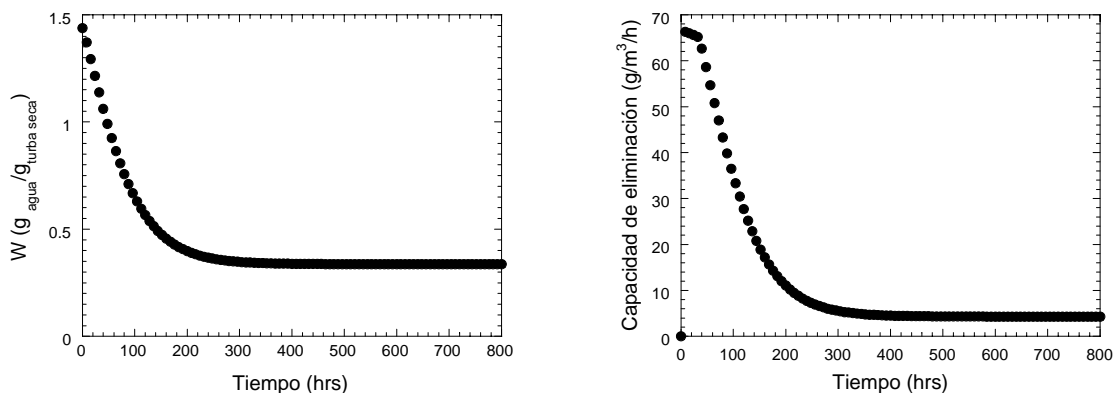


Figura 5.16 Evolución del contenido de agua en el soporte y la capacidad de eliminación predichas por el modelo para $CE_{\max}=100 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $C_i=3 \text{ g/m}^3$, $V_g=5.88 \text{ m/h}$, $T=32^\circ\text{C}$ y $HR=98.5\%$.

Como se puede observar, el modelo predice un decaimiento en la actividad del biofiltro como resultado de la variación en el contenido de humedad en el soporte.

Sólo que en este caso, el secado es el resultado de la disminución en la humedad relativa de la fase gaseosa por incremento en la temperatura debido a la alta actividad microbiana. En la figura 5.17 se pueden observar los perfiles de temperatura predichos por el modelo y la humedad absoluta de la fase gaseosa. Al principio del experimento, el contenido de agua es adecuado para sustentar una remoción alta, por lo mismo las temperaturas a lo largo del biofiltro aumentan. En la medida que el agua va siendo removida del soporte, el calor generado por la reacción de oxidación disminuye y por lo mismo las temperaturas a lo largo del biofiltro. Sin embargo, en este caso y debido a la forma en que se planteó el modelo, la disminución en el contenido de agua soporta todavía cierta actividad microbiana que genera cierto calor, por lo mismo la humedad relativa de la entrada no puede alcanzarse. Cuando la actividad microbiana baja, el sistema llega a un estado estacionario ya que la humedad relativa de entrada no es tan baja para provocar secado. Esto es difícil de observar

experimentalmente debido a la generación de heterogeneidades, pero si demuestra como los sistemas con alta capacidad de eliminación tienden hacia un estado estacionario de baja remoción.

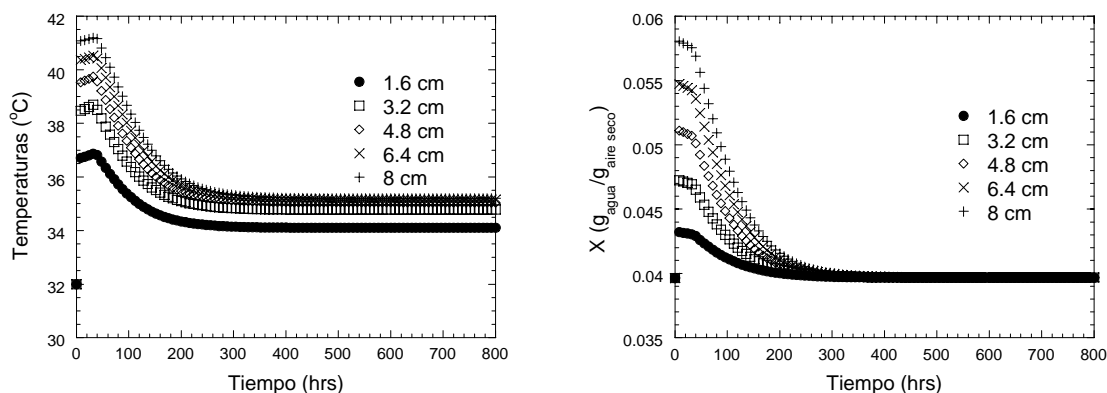


Figura 5.17. Evolución de los perfiles de temperatura y de humedad a lo largo del biofiltro. $CE_{max}=100 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $C_t= 3\text{g/m}^3$, $v_g=5.88 \text{ m/h}$, $T=32^\circ\text{C}$ y $HR=98.5\%$.

5.7 Conclusiones parciales.

El modelo planteado permitió representar adecuadamente, a nivel cualitativo, el decaimiento en la actividad del biofiltro como resultado del fenómeno de secado. Se pudo establecer el punto crítico de contenido de agua abajo del cual la capacidad de eliminación empieza a disminuir. Así mismo, las predicciones acerca de las temperaturas y humedades absolutas ayudaron en el entendimiento del secado en el sistema. El modelo no fue capaz de representar la reducción en la capacidad de eliminación cuando se tiene una alta actividad microbiana y la corriente de aire a la entrada del biofiltro es cercana a la saturación. Pero a nivel experimental se observó que en el experimento bajo esas condiciones, el nivel de humedad global no estuvo correlacionado directamente con la reducción en la capacidad de eliminación del biofiltro. De igual manera se estableció que mientras mayor es la capacidad de eliminación la desviación en su relación con el contenido de agua es mayor. Esto pudo deberse a efectos físicos como generación de zonas muertas, secado de la biopelícula, etc., los cuales no fueron considerados en la formulación del modelo.

COMENTARIOS FINALES

Comentarios finales

El estudio desarrollado en esta tesis permitió hacer un análisis de las implicaciones para obtener sistemas con altas capacidades de eliminación. Mediante el estudio dinámico del biofiltro, se comprobó que altas capacidades de eliminación pudieron obtenerse cuando se inocula un cultivo especializado para la degradación del tolueno. Sin embargo, el mantenimiento de altas capacidades de eliminación conlleva a un cuidado especial sobre factores nutricionales y ambientales para los microorganismos. Durante etapas iniciales del biofiltro, el alto consumo de tolueno podría estar asociado a la etapa de crecimiento de la población microbiana. Sin embargo, la operación por largos períodos implica un cambio en el metabolismo de la población presente en el biofiltro. Hasta el momento no se conocen a ciencia cierta los mecanismos, se ha sugerido que los biofiltros operan por una cinética de mantenimiento de la población microbiana. En esta etapa la capacidad de eliminación del biofiltro depende tanto del número de microorganismos presentes como de su actividad y especificidad para degradar el compuesto contaminante. Si existe algún problema con alguno de estos factores, se reduce la capacidad de eliminación. Esto fue observado durante el arranque de uno de los biofiltros donde se presentó una limitación por nitrógeno. Esta limitación se solucionó al introducirse un amoníaco. Ante esta acción, la capacidad de eliminación aumentó, sin embargo se observaron problemas de heterogeneidad en las actividades locales del biofiltro como resultado tanto de la mala distribución de la fuente de nitrógeno como de diferencias en el contenido de humedad del soporte. La limitación por nitrógeno inicial del biofiltro se pudo superar reformulando el medio de cultivo y sistemas con altas capacidades de eliminación pudieron obtenerse. Relaciones entre el consumo de tolueno, producción de CO₂ y gradientes de temperatura estuvieron asociados al estado operacional del biofiltro. Por lo mismo, la utilización de balances de carbón, agua y calor sirvió para representar de una manera adecuada la evolución de estos parámetros dentro del biofiltro, proporcionando información de la forma como se consume el tolueno, la variación en el contenido de agua y el calor producido como resultado de la degradación exotérmica del tolueno. Las altas capacidades de eliminación obtenidas en los biofiltros produjeron variaciones en el contenido de agua del soporte y al ser este uno de los parámetros ambientales más importantes se produjo decaimiento en la actividad de los biofiltros. Debido a las características del material de empaque, la adición directa de agua no fue

posible debido a los problemas de mala distribución y apelmazamiento de la turba, por lo tanto se realizaron homogeneizaciones, que consistieron de restablecimiento de agua y mezclado del material de empaque tuvieron que realizarse. Con la realización de esta acción se presentaron incrementos en la capacidad de eliminación durante la operación del biofiltro después de cada homogeneización. A pesar de esto, se presentaron decaimientos globales de la cantidad de tolueno removido durante las homogeneizaciones, como consecuencia del secado y de la evolución de la población microbiana. Se piensa que en la medida que se puedan mantener las condiciones ambientales adecuadas para los microorganismos, este fenómeno podrá evitarse. Analizando las homogeneizaciones se pudo observar como el biofiltro tiende a un estado estacionario de baja remoción ($25 \text{ g/m}^3/\text{h}$), sin embargo por la realización de homogeneizaciones la eliminación de tolueno puede aumentarse en un 235% aproximadamente con respecto a la que se obtendría con la operación del biofiltro en estado estacionario. Se observó que el contenido de agua es la acción que tiene un mayor efecto en las homogeneizaciones. El efecto del secado en sistemas con altas capacidades es importante, por lo que se representó mediante el desarrollo de un modelo matemático, las variaciones que pueden ocurrir en el contenido de agua y su influencia sobre la degradación de tolueno en el biofiltro. La representación del secado en el modelo implicó el conocimiento de la cinética de secado en turba húmeda, y la cual fue obtenida mediante experimentos realizados a diferentes condiciones de temperatura, humedad relativa y velocidad de gas. La representación de la influencia de factores ambientales como contenido de humedad del soporte, concentración de tolueno y temperatura sobre la actividad microbiana también fueron incluídos en el planteamiento del modelo. El modelo representó de manera cualitativa, los experimentos realizados simulando condiciones de secado, mediante variación de la humedad relativa de entrada. Sin embargo, los experimentos con altas capacidades de eliminación involucran otros fenómenos no considerados en el modelo, como la generación de heterogeneidades, acanalamiento de la fase gaseosa, etc. El modelo constituyó una primera aproximación al entendimiento de los fenómenos térmicos involucrados en los biofiltros, los fenómenos de secado y la representación de su influencia en la actividad de los biofiltros.

Los resultados obtenidos en estudio permitieron demostrar que los sistemas biológicos pueden alcanzar mayores capacidades de eliminación pero que existen retos en el diseño,

optimización y control de este tipo de reactores. Cambios en las configuraciones de los reactores utilizados hasta la fecha, tal vez sean necesarios y esto conlleva un análisis de optimización del sistema que permita reducir los espacios muertos en los biofiltros ya que en la configuración actual, 70% del reactor es espacio vacío, 30% está ocupado por el sólido, dentro de éste el líquido constituye sólo un 19% y sólo una pequeña fracción corresponde a los microorganismos. Constituye un gran reto, por tanto, aumentar la población microbiana y lograr el mantenimiento de condiciones ambientales adecuados para su desarrollo, mediante arreglos que permitan el control del contenido de agua, nutrientes y población microbiana. A nivel ingeniería esto constituye un campo de investigación interesante.

NOMENCLATURA

Nomenclatura

A_s	Area específica de transf. de calor, ortogonal al flujo (m^2/m^3 lecho empacado)
A_t	Area específica de transf. de calor, paralela al flujo (m^2/m^3 lecho empacado)
A_w	Actividad de agua (m^2/m^3 lecho empacado)
C_{p_i}	Capacidad calorífica del medio (Kcal/kg $^{\circ}$ K)
C_g	Concentración en fase gaseosa (g/m 3)
C_t	Concentración de tolueno (g/m 3)
D	Coefficiente de difusión de en la fase gaseosa (m 2 /s)
D_e	Diámetro externo del biofiltro (m)
CE	Capacidad de eliminación del biofiltro(g/m 3 /h)
F_a	Flux de aire seco (Kg $_{\text{aire seco}}$ /m 2 /h)
F_{air}	Flujo de aire (m 3 /s)
G	Velocidad másica de aire (kg/m 2 /s)
G'	Tasa volumétrica de flujo de aire (m 3 /m 3 lecho empacado/s)
h	Coefficiente volumétrico de transferencia de calor (Kcal/m 3 / $^{\circ}$ K)
h'	Entalpía del aire (Kcal/Kg $_{\text{aire seco}}$)
h_o	Coefficiente de película externa (Kcal/m 2 /s/ $^{\circ}$ K)
h_e	Coefficiente de película interna (Kcal/m 2 /s/ $^{\circ}$ K)
H	Altura total del biofiltro (m)
H	Coefficiente de Henry (atm-m 3 /mol)
HTU	Altura de las unidades de transferencia ($HTU = \varepsilon/6(1-\varepsilon) \Phi N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{2/3}$)
HR_i	Humedad relativa del aire
j_i	Tasa volumétrica de producción o consumo del componente i (Kg/m 3 /h)
J_q	Densidad de flujo de calor por conducción (Kcal/Kg/ $^{\circ}$ K)
k	Conductividad térmica de la pared del biofiltro (Kcal/m/s/ $^{\circ}$ K)
$L(T)$	Calor latente de vaporización (Kcal/Kg)
m	Coefficiente de partición $m=C_g/C_l=H/RT$
M_i	Masa del componente i (Kg)
N_{Pe}	Número adimensional Peclet ($N_{Pe} = v_g H/D\eta_g$)
N_{Pr}	Número adimensional Prandt ($N_{Pr} = C_{p_a} \mu_g/k$)

N_{Re}	Número adimensional Reynolds ($N_{Re}=\Phi G/\mu_g \epsilon$)
N_{Sc}	Número adimensional Schmidt ($N_{Sc}=\mu_g/\rho D$)
P	Presión atmosférica local (Atm.)
Po	Presión atmosférica estándar (Atm.)
PM _i	Peso molecular del compuesto i (Kg/Kg-mol)
Pvi	Presión parcial del vapor de agua (Atm.)
Pvsi	Presión de saturación del vapor de agua (Atm.)
Pv	Presión de vapor de agua (atm)
Pvs	Presión de vapor de saturación del agua (atm)
Q _{acum}	Tasa volumétrica de acumulación de calor en el biofiltro (Kcal/m ³ /h)
Q _{cond}	Tasa volumétrica de pérdida de calor por conducción (Kcal/m ³ /h)
Q _{conv}	Tasa volumétrica de pérdida de calor por convección (Kcal/m ³ /h)
Q _{ev}	Tasa volumétrica de pérdida de calor por evaporación (Kcal/m ³ /h)
Q _{met}	Tasa volumétrica de producción de calor metabólico microbiano (Kcal/m ³ /h)
R	Constante general de los gases (atm-L/mol/°K)
R _e	Tasa de evaporación de agua (Kg/Kg /h)
R _{er}	Tasa de producción de agua por reacción (Kg/Kg /h)
R _v	Tasa de evaporación de agua (Kg/Kg/h)
T	Temperatura (°K)
t	Tiempo (h)
Tm	Temperatura del medio (°K)
U	Coefficiente global de transferencia de calor (Kcal/m ² /s/°K)
Ü	Tasa volumétrica de calor recibido por el constituyente i de los otros Constituyentes (Kcal/Kg/m ³)
ui	Energía másica interna del constituyente (Kcal/g/°K)
V	Volumen de las diferentes fases (m ³)
VER	Volumen elemental representativo (m ³)
v	Velocidad superficial (m/h)
Vr	Volumen del lecho empacado (m ³)
W	Humedad en base seca (Kg _{agua} /Kg _{turba seca})
W _H	Humedad en base húmeda (Kg _{agua} /Kg _{turba húmeda})

X	Humedad absoluta del aire ($\text{Kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{aire seco}}$)
x_c	Fracción másica de turba en el medio húmedo ($\text{kg}_{\text{turba}}/\text{kg}_{\text{turba húmeda}}$)
z	Posición axial (m)

Símbolos griegos

β	Funcionalidad de T, C_t , W
δ	Espesor de la pared del biofiltro (m)
ΔH_{rx}	Calor de combustión del tolueno (Kcal/Kg)
ε	Porosidad del lecho
ϕ	Relación entre Re/Re_{max}
Φ	Diámetro medio de las partículas de turba (m)
η_g	Volumen de la fase gas referido al VER
λ_g	Conductividad térmica del aire ($\text{Kcal}/\text{m}/\text{s}/^\circ\text{K}$)
μ_g	Viscosidad del aire a temperatura standard ($\text{kg}/\text{m}/\text{s}$)
ρ	Densidad aparente de cualquier sustancia (kg/m^3)
ρ_m	Densidad de empaque del soporte húmedo en el reactor (kg/m^3)
ρ^*	Densidad real de cualquier sustancia (kg/m^3)

Subíndices

a:	para el aire
b:	para la biomasa
c:	para el constituyente de la fase sólida turba
ce:	para la fase sólida-líquida
crit:	crítico
e:	para la fase líquida
ent:	entrada
er:	agua de reacción.
eq:	equilibrio
g:	para la fase gaseosa
i:	para una fase o constituyente cualquiera.
o:	condiciones estándar

sal: salida
t: para el contaminante
v: para el vapor de agua
sorb: contaminante sorbido

APÉNDICES

APENDICE A. Balance de agua y de calor

Balance de agua

La tasa de evaporación de agua (j_e) fue calculada usando las siguientes ecuaciones:

$$j_e = (X_{ent} \rho_{a_{ent}}^* - X_{sal} \rho_{a_{sal}}^*) \frac{F_{air}}{V_r} \quad (A.1)$$

La humedad absoluta o fracción másica de agua contenida en el aire está dada por: (Houberechts, 1968)

$$X = 0.622 \frac{P_v}{P - P_v} \quad (A.2)$$

La presión de vapor del agua (P_v) puede expresarse en función de la humedad relativa y la presión de vapor de saturación:

$$P_v = HR P_{vs} \quad (A.3)$$

y la presión de saturación del vapor de agua (P_{vs}) en atm, pueden representarse por la siguiente ecuación:

$$P_{vs} = \frac{10^{(8.10765 - \frac{1750.2860}{T+235})}}{760} \quad (A.4)$$

Y la variación por presión y temperatura en la densidad del aire fue calculada como sigue:

$$\rho_{ia}^* = \rho_{a0}^* \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (A.5)$$

Para estimar la tasa de producción de agua, se usó una relación elemental estequiométrica. En este balance, el agua formada a partir de la producción de biomasa, intermediarios y polímeros, se considera despreciable en comparación con el agua formada por la oxidación total de tolueno. El balance simplificado puede ser escrito como:



Esta ecuación fue usada en los balances de calor y agua considerando la producción total de CO_2 (el CO_2 en el efluente del biofiltro más los carbonatos retenidos en el soporte),

en lugar del consumo de tolueno, medido experimentalmente, que también refleja la conversión a biomasa, intermediarios o polímeros.

Balances de calor

Durante el experimento de biofiltración, la acumulación de calor (Q_{acum}) en el biofiltro puede ser expresado como la suma de diferentes contribuciones de calor como: conductivo (Q_{cond}), convectivo (Q_{conv}), evaporativo (Q_{ev}), y metabólico ($-Q_{met}$).

$$Q_{acum} = Q_{cond} + Q_{conv} + Q_{ev} - Q_{met} \quad (A.7)$$

Los diferentes términos de la Ecuación (A.7) pueden ser escritos como (Gutiérrez et al., 1996):

$$\rho_m C_p \frac{dT_m}{dt} = UA_t (T_{ent} - T_m) + G'(\rho_{ent} h'_{ent} - \rho_{sal} h'_{sal}) + GA_s L(T)(y_{ent} - y_{sal}) - Q_{met} \quad (A.8)$$

La capacidad calorífica del medio (C_p) fue evaluada como sigue:

$$C_p = W_H C_{p_e} + x_c C_{p_c} \quad (A.9)$$

El coeficiente global de transferencia de calor fue estimada como (Gutiérrez et al., 1996):

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_0} + \frac{\delta}{k}} \quad (A.10)$$

Con

$$h_e = 3.6 \frac{\lambda_g}{\Phi} \left(\frac{\Phi G}{\mu_g \varepsilon} \right)^{0.365} \quad (A.11)$$

y

$$h_0 = 0.91 \frac{\lambda_g}{D_c} N_{Re}^{0.365} N_{Pr}^{1/3} \quad (A.12)$$

La entalpía del aire (h') fue estimada usando la siguiente ecuación:
(Houberechts, 1968)

$$h' = C_{p_a}T + X(C_{p_v}T + L(T)) \quad (\text{A.13})$$

APENDICE B. Valores de los parámetros involucrados

Los valores de los parámetros usados para resolver los balances de agua y calor, son mostrados en las tablas B.1 y B.2.

Símbolo	Definición	Valor	Unidades
C_{va}	Capacidad calorífica del aire seco	0.24	Kcal/kg/°K
C_{pc}	Capacidad calorífica de la turba	0.30	Kcal/kg/°K
C_{pv}	Capacidad calorífica del vapor de agua	0.44	Kcal/kg/°K
C_{pe}	Capacidad calorífica del agua	0.99	Kcal/kg/°K
L(T)	Calor latente de evaporación	586	Kcal/kg
λ_g	Conductividad térmica del aire	6.21×10^{-6}	Kcal/m/s/°K
ρ_{a*o}	Densidad del aire en condiciones estándar	1.29	kg/m ³
μ_g	Viscosidad del aire a temperatura estándar	1.85×10^{-5}	kg/m/s
	Temperatura de referencia	293	°K

Tabla B.1. Valores de los parámetros usados en el balance de calor

Símbolo	Definición	Valor	Unidadess
k	Conductividad térmica de la pared del biofiltro	1.4×10^{-5}	Kcal/m/s/°K
P	Presión atmosférica de México	0.74	atm
P_O	Presión atmosférica estándar	1	atm
x_c	Fracción másica de turba en el medio	0.35	kg turba/ kg
W_H	Fracción másica de agua en el medio	0.35	kg agua/ kg
H	Altura del biofiltro	0.64	m
	Diámetro interno del biofiltro	0.14	m
δ	Espesor de la pared del biofiltro	0.004	m
ε	Porosidad del lecho	0.715	-
Φ	Diámetro de las partículas de turba	0.004	m
ρ_m	Densidad de empaque	300	kg/m ³
A_s	Area específica de transferencia de calor (ortogonal)	1.56	m ² /m ³
A_t	Area especifica de transferencia de calor (paralelo)	26.5	m ² /m ³
HR	Humedad relativa del aire a la salida	1	-

Tabla B.1. Valores de los parámetros característicos del sistema donde se estudió el arranque

APENDICE C. Desarrollo de ecuaciones.

DENSIDAD APARENTE DEL AIRE SECO ρ_a

La ley de Dalton establece que.

$$P_g^* = P_a^* + P_v^* + P_t^* = P \quad (C.1)$$

La presión de la fase gaseosa, de acuerdo a (H18) es igual a la presión atmosférica.

Suponiendo que el aire seco, el vapor de agua y el tolueno se comportan como gases ideales tenemos que:

$$\rho_a^* = \frac{P_a^* PM_a}{R T} \quad \rho_v^* = \frac{P_v^* PM_v}{R T} \quad \rho_t^* = \frac{P_t^* PM_t}{R T} \quad (C.2)$$

Asumiendo equilibrio térmico entre los diferentes componentes de la fase gaseosa.

Si se despeja la presión parcial de cada uno de los componentes de la ecuación C.2 tenemos que:

$$P_a^* = \frac{RT\rho_a^*}{PM_a} \quad P_v^* = \frac{R T\rho_v^*}{PM_v} \quad P_t^* = \frac{R T\rho_t^*}{PM_t} \quad (C.3)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación C.1 tenemos:

$$P_g^* = RT \left(\frac{\rho_a^*}{PM_a} + \frac{\rho_v^*}{PM_v} + \frac{\rho_t^*}{PM_t} \right) \quad (C.4)$$

La cantidad de vapor de agua en el aire seco se puede expresar como:

$$\rho_v = X\rho_a \quad (C.5)$$

donde X=masa de vapor de agua/masa de aire seco, sería la humedad absoluta.

Introduciendo la definición anterior en la ecuación C.5 a la C.4 obtenemos:

$$P_g^* = RT \left(\frac{\rho_a^*}{PM_a} + \frac{\rho_a^* X}{PM_e} + \frac{\rho_t^*}{PM_t} \right) \quad (C.6)$$

Entonces agrupando términos tenemos que:

$$P = RT \rho_a^* \left(\frac{1}{PM_a} + \frac{X}{PM_e} \right) + R T \frac{\rho_t^*}{PM_t} \quad (C.7)$$

Despejando de esta expresión ρ_a^* tenemos que:

$$\rho_a^* = \frac{\left(P - \frac{RT \rho_t^*}{PM_t} \right)}{R T \left(\frac{1}{PM_a} + \frac{X}{PM_v} \right)} \quad (C.8)$$

Recordando la ecuación 5.15 tenemos que:

$$\rho_a \text{ VER} = \rho_a^* V_g \quad (C.9)$$

despejando ρ_a tenemos:

$$\rho_a = \rho_a^* \frac{V_g}{\text{VER}} \quad (C.10)$$

si definimos a η_g como la relación de volumen gaseoso con respecto al volumen elemental representativo esto es:

$$\eta_g = \frac{V_g}{\text{VER}} \quad (C.11)$$

Entonces tenemos que:

$$\rho_a = \rho_a^* \eta_g \quad (C.12)$$

también sabemos que el volumen en fase gaseosa (conteniendo aire seco, tolueno y vapor de agua) está dado por:

$$V_g = \text{VER} - V_c - V_e \quad (C.13)$$

Entonces tenemos que:

$$\eta_g = 1 - \frac{V_c}{VER} - \frac{V_e}{VER} \quad (C.14)$$

De la definición dada en la ecuación 5.19 y aplicando la ecuación C.12 tenemos que, la concentración en la fase gaseosa de tolueno puede expresarse como:

$$C_t = \rho_t \eta_g \quad (C.15)$$

También sabemos que:

$$\rho_c^* = \frac{M_c}{V_g} \quad y \quad \rho_c = \frac{M_c}{VER} \quad (C.16)$$

Entonces:

$$\frac{V_c}{VER} = \frac{\rho_c}{\rho_c^*} \quad (C.17)$$

De igual manera sabemos que:

$$\rho_e^* = \frac{M_e}{V_e} \quad y \quad \rho_e = \frac{M_e}{VER} \quad (C.18)$$

Entonces:

$$\frac{V_e}{VER} = \frac{\rho_e}{\rho_e^*} \quad (C.19)$$

Sustituyendo el valor de ρ_e de la ecuación 5.5 en la expresión anterior tenemos que:

$$\frac{V_e}{VER} = \frac{W\rho_c}{\rho_e^*} \quad (C.20)$$

Sustituyendo todos estos valores en la expresión de η_g tenemos que:

$$\eta_g = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_c^*} - \frac{\rho_c W}{\rho_e^*} \quad (C.21)$$

APENDICE D. Resultados de las cinéticas de secado.

En este apéndice se exponen los resultados de los experimentos realizados para determinar la cinética de secado. Así como la obtención de una forma general para representar la velocidad de secado ante diferentes condiciones de humedad relativa, temperatura y velocidad de aire. Estos resultados fueron utilizados en la sección de modelado.

Cinéticas de secado.

En los experimentos de secado, se obtuvieron curvas mediante la representación de la humedad del sólido frente al tiempo, como se muestran en las figuras D.1.

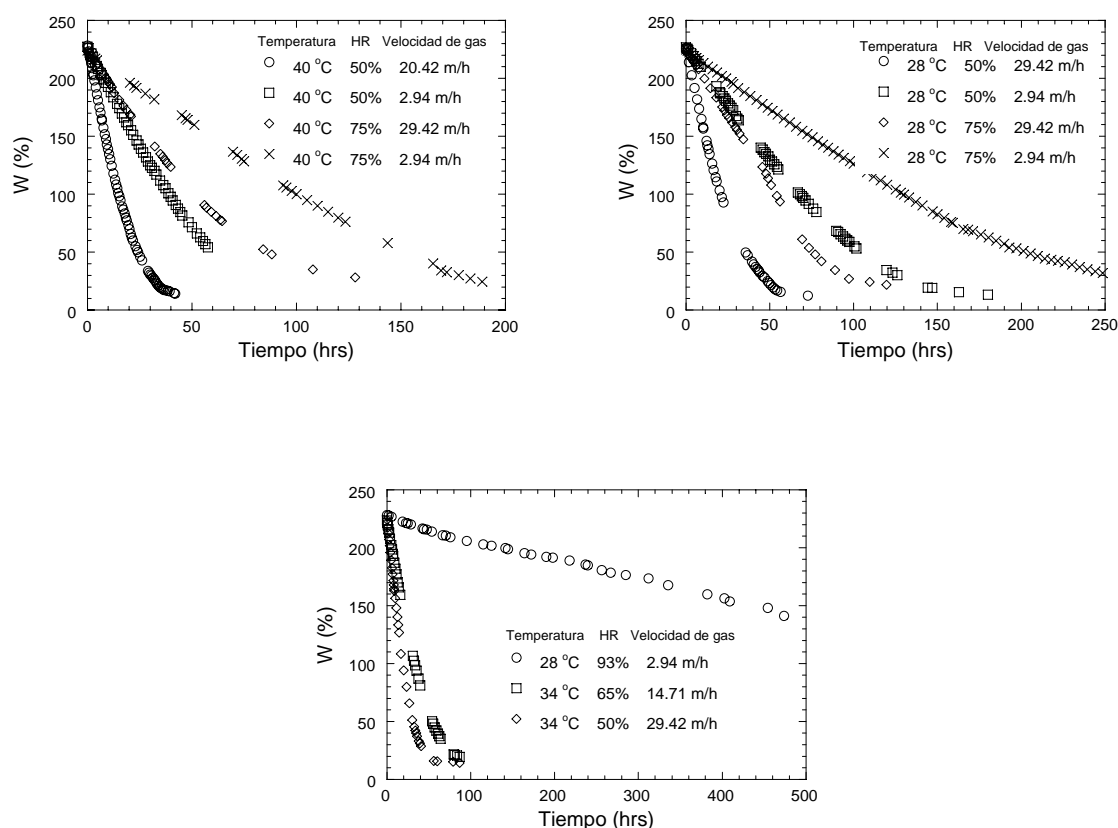


Figura D.1. Evolución del contenido de agua a diferentes condiciones de temperatura, humedad relativa y velocidad del gas.

En ellas, se puede observar que al principio, la humedad del lecho disminuye linealmente con el tiempo de secado (porción recta de las gráficas). Esto significa que durante este período la velocidad de secado permanece constante. Posteriormente la pérdida de agua se

hace más lenta hasta que llega a ser cero. Esto se presenta cuando la humedad del sólido alcanza el valor de equilibrio con el aire a las condiciones constantes de operación.

A partir de los datos de secado empleados en la construcción de las gráficas anteriores, se pueden obtener los datos de velocidad de secado con respecto a la humedad tal como se muestra en la figura D.2. En estas figuras se pueden distinguir dos etapas: a) un período de velocidad de secado constante y b) un período de velocidad decreciente. El período de velocidad constante va desde la humedad inicial a la humedad crítica (W_{crit}). El período de velocidad decreciente se extiende desde la humedad crítica hasta la humedad final del sólido cuyo valor es W_{eq} .

Diferentes explicaciones se han presentado para justificar estas zonas, la más común establece que:

- La fase de velocidad constante. En esta etapa la superficie del grano está saturada, de modo que la evaporación superficial es el único factor limitante.
- La fase de velocidad decreciente, en esta etapa existe una competencia entre la transferencia interna y la evaporación superficial del agua del grano. Esta fase intermedia está limitada tanto por la transferencia interna como por la evaporación superficial.
- La fase difusional es aquella etapa limitada por el proceso de difusión del agua a través de los poros y la fuerza motriz es insuficiente para alimentar de manera continua la superficie externa.

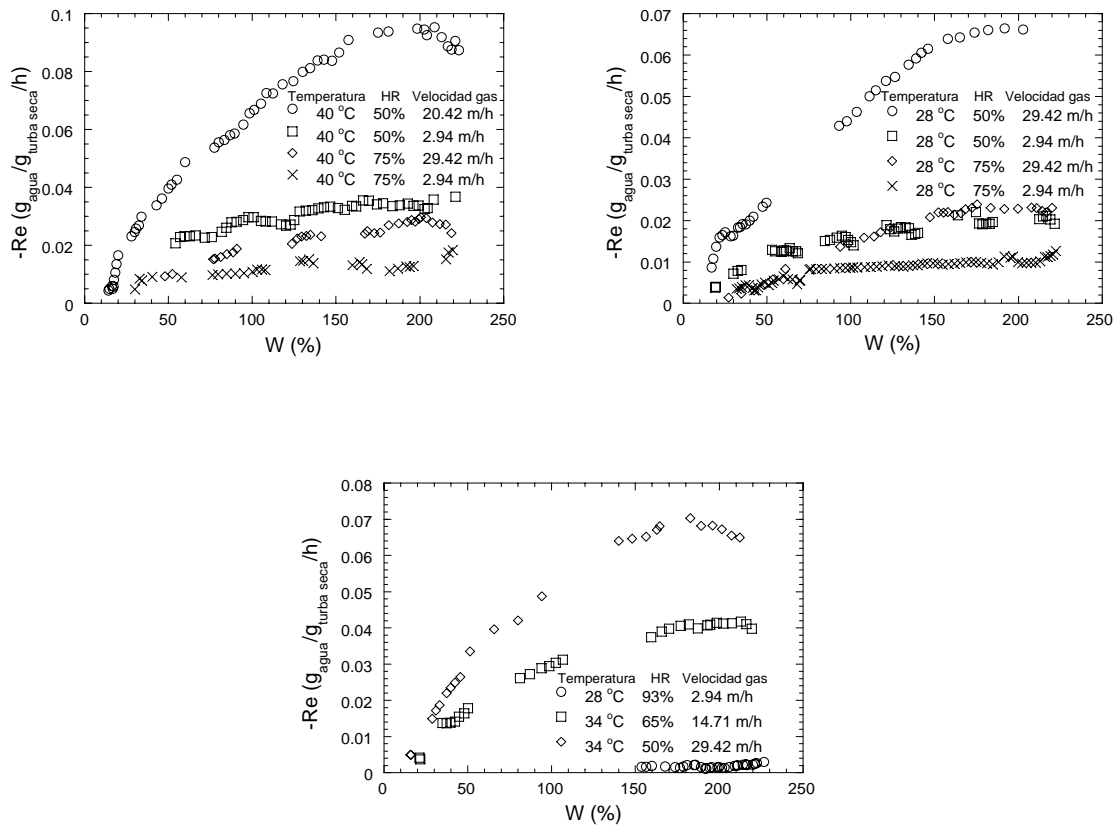


Figura D.2. Velocidad de secado para las diferentes condiciones.

Modelamiento de la velocidad de secado

Para el modelamiento de la velocidad de secado dentro del dominio de los parámetros T, V, HR explorados, se pueden considerar tres métodos:

- a) Método estadístico basado en el diseño de experimentos.
- b) Modelamiento de la cinética por partes.
- c) Investigación de la curva característica

El primer método involucraría realizar un análisis de los experimentos en función de los factores controlantes (T, V, HR) y dilucidar tendencias en cuanto a la influencia de estos

factores sobre la velocidad de secado. Esto nos indica en particular el efecto de cada factor según la zona de secado en que este situado.

Cinética por partes

Esta implica la división de la cinética de secado en etapas y la representación de cada una de ellas por modelado. En realidad este sería el método a adoptar si la investigación de la curva característica no fuera adecuada ya que implica el modelado de cada una de las zonas.

Curva característica

Un método particularmente utilizado para modelar la cinética de secado es investigar la curva característica, efectuando ciertos cambios de variables, este cambio de variables involucra la determinación de tres aspectos 1) La humedad o punto crítico, b) la humedad de equilibrio y c) la máxima velocidad de secado.

a) Determinación de la humedad crítica

Para cada uno de los experimentos se hicieron observaciones del punto donde la velocidad de secado decrece. El valor crítico fue determinado ser 150%.

b) Determinación de la humedad de equilibrio

Para ello se hizo uso de la fórmula de ajuste para la isoterma de desorción, mostrada en la sección de materiales y métodos. Esta gráfica representa la humedad del sólido con respecto a la actividad de agua. La actividad de agua se define como el cociente de la presión de vapor en la fase gaseosa de cualquier muestra húmeda de sólido con respecto a la presión de vapor del agua pura. Esta sería la definición de humedad relativa en equilibrio. Entonces la isoterma representa la humedad del sólido en equilibrio con la humedad relativa de la fase gaseosa.

La formula de ajuste de la isoterma fue:

$$W_{eq} = \frac{0.08697 \text{ HR}}{1.0589 - \text{HR}} \%$$

donde el máximo valor de HR=1 y por tanto el máximo valor de $W_{eq} = 1.5 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{turba seca}}$.

En la tabla D.1 se presentan los valores de las humedades de equilibrio para los experimentos

T (°C)	HR	Vg (m/h)	Weq (%)
40	0.5	29.42	7.78
40	0.5	2.94	7.78
28	0.5	29.42	7.78
28	0.5	2.94	7.78
40	0.75	29.42	7.78
40	0.75	2.94	7.78
28	0.75	29.42	7.78
28	0.75	2.94	7.78
34	0.65	14.71	13.825
34	0.5	29.42	7.780
28	0.93	2.94	62.75

Tabla D.1. Valores de la humedad de equilibrio.

c) Máxima velocidad de secado

Para la representación de la máxima velocidad de secado, para cada experimento se promediaron los valores en la velocidad de secado correspondientes al período de velocidad constante desde la humedad inicial hasta 150%. Estos valores son presentados en la tabla D.2.

T (°C)	HR (%)	v _g (m/h)	Re _{max} Experimental	Re _{max} Ajuste
40	0.5	29.42	9.344	8.685
40	0.5	2.94	3.347	3.342
28	0.5	29.42	6.537	6.079
28	0.5	2.94	2.005	2.339
40	0.75	29.42	2.434	3.604
40	0.75	2.94	1.297	1.387
28	0.75	29.42	2.253	2.523
28	0.75	2.94	0.976	0.971
34	0.65	14.71	4.050	3.442
34	0.5	29.42	6.666	7.382
28	0.93	2.94	0.184	0.245

Tabla D.2. Valores de la máxima velocidad de secado.

Con esto valores se propuso la siguiente forma y se hizo un análisis de regresión para determinar los valores de los parámetros:

$$Re_{max} = \alpha V^{\beta} T \ln(HR)$$

donde los resultados fueron:

$$\alpha = -0.000717$$

$$\beta = 0.414$$

La fórmula de ajuste fue similar a la propuesta por Cousin (1990) y Naon (1994). La representación de los datos predichos por la fórmula de ajuste y los datos experimentales es mostrada en la tabla D.2 y en la figura D.3. Esta fórmula tuvo un coeficiente de correlación de 0.9957.

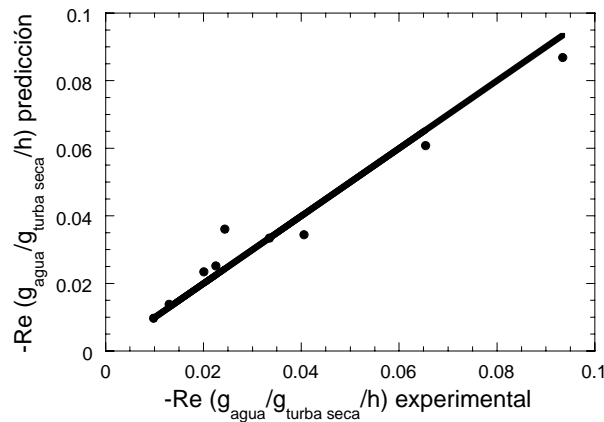


Figura D.3. Velocidad máxima de secado experimental y predicha por el modelo propuesto.

Curva característica

Con los datos obtenidos experimentales se procedió a representar la curva característica (figura D.4), en el eje x se representó una humedad adimensional (W_A) y en el eje y a ϕ que es la forma adimensional de la velocidad de secado con respecto a la máxima velocidad de secado. Esta curva a su vez fue ajustada a una expresión del tipo:

$$\phi = \frac{1.5024W_A}{0.61763 + W_A} \quad \text{para } W_A \leq 1.229$$

$$\phi = 1 \quad \text{para } W_A > 1.229$$

El coeficiente de correlación fue de 0.97, el cual es bajo. Sin embargo, a pesar de la dispersión de los datos, la forma de la curva es marcada. Desde un punto de vista estricto

W_A debería ser igual a 1 cuando $W=W_{crit}$ esto muestra la dispersión en cuanto a la humedad crítica seleccionada.

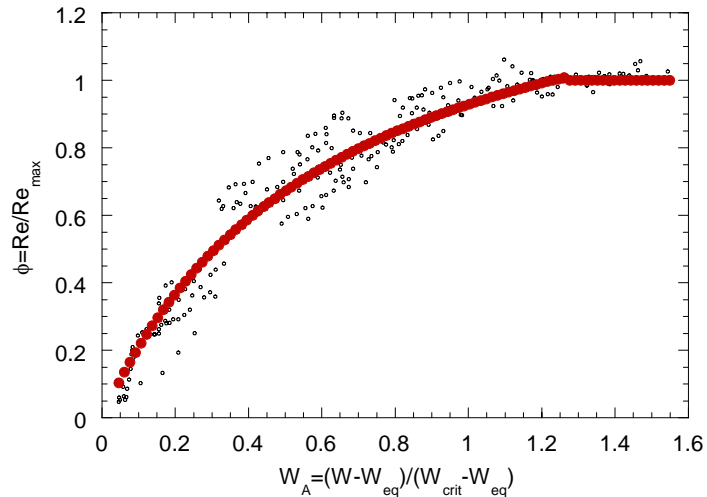


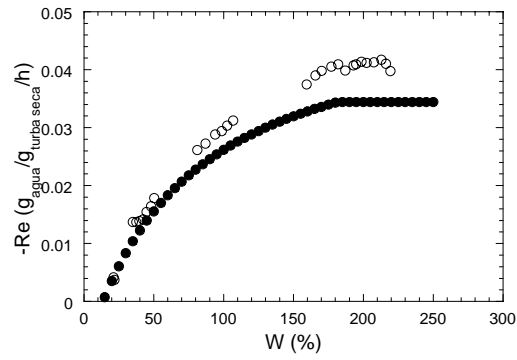
Figura D.4. Representación de la curva característica.

Reproducción de las cinéticas de secado

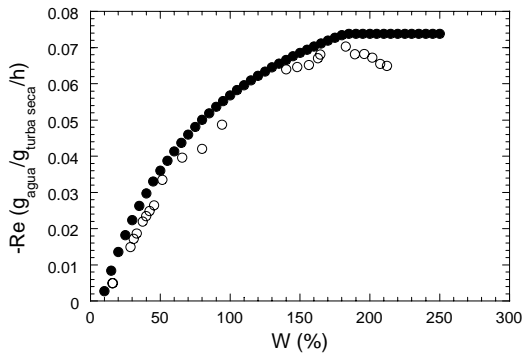
Con el uso de la fórmula de ajuste para la curva característica y la máxima velocidad de secado calculada a partir las condiciones de secado, es posible la velocidad de secado para cualquier condición de Humedad relativa, velocidad y temperatura dentro del rango establecido.

En la figura D.5 se representan las cinéticas de secado obtenidas con la metodología antes mencionada. En las tres últimas gráficas se representan condiciones experimentales diferentes a las que se realizó el ajuste y las predicciones de la metodología empleada.

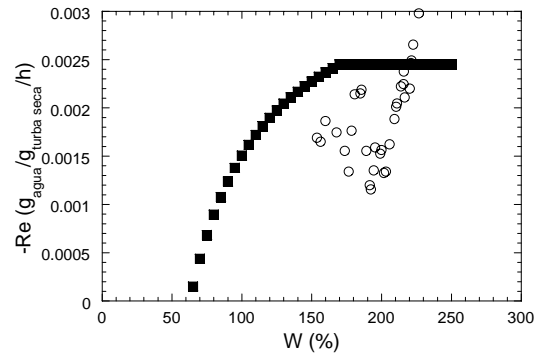
Como se puede observar en esa figura, los resultados predichos por el uso de la curva característica y la Re_{max} concuerdan con los resultados experimentales para el caso de las humedades relativas bajas. En el caso de la humedad relativa alta, se observó una gran variabilidad en los datos de peso de agua en la turba.



$T=34^{\circ}\text{C}$, $\text{HR}= 65\%$, $V_g= 14.7 \text{ m/h}$



$T=34^{\circ}\text{C}$, $\text{HR}= 50\%$, $V_g= 29.42 \text{ m/h}$



$T=28^{\circ}\text{C}$, $\text{HR}= 93\%$, $V_g= 2.94 \text{ m/h}$

Figura D.5. Representación de las cinéticas de secado.

Los resultados presentados en esta sección se utilizarán dentro de la parte del modelo matemático que representará la disminución en la actividad del biofiltro como resultado del secado en el material de empaque.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- Acuña M. 1998. Bases microcinéticas de la biodegradación aeróbica de hidrocarburos aromáticos y su aplicación en un sistema de biofiltración. Tesis de Doctorado en Ciencias realizada en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. En proceso.
- Acuña, M., Pérez, F., Auria, R., Revah, S. 1999. Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. *Biotechnol. Bioeng.* Submitted.
- Auria, R., Aycaguer, A.C., Devigny, J. 1998. Influence of water content on the degradation capacity of ethanol in biofiltration. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **48**: 65-70.
- Backer K., Herson. 1994. *Bioremediation*. McGraw-Hill. United States of America.
- Bennet J.C 1981. Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase. USTL. Thèse Doctorat d'état. France
- Bohn H. 1992. Consider Biofiltration for decontaminating gases. *Chemical Engineering Progress.*, 34-40.
- Bohn H.L. 1993. Biofiltration: Design principles and pitfalls. Paper presented at the 86th. AWMA Annual Meeting, Denver, CO.
- Bohn H. 1996. Biofilter media. Paper presented at the 89th. AWMA Annual Meeting, Nashville, TEN.
- Boyd A., Chakrabarty A.M. 1995. *Pseudomonas aeruginosa* biofilm: role of the alginate exopolysaccharide. *J. of Industrial Microbiology*, **15**: 162-168.
- Buisman C., De Boer J., Boonstra J, Paaschens C. y Spojes 1993. A. "New biotechnological method for H₂S removal from biogas". *Proceedings of Environmental Conference*, 773-775.
- Carlson D., Leiser C. 1966. Soil beds for the control of sewage odors. *J. Water Pollut. Control. Fed.*, **38**: 829-840
- Cardenas B., Ergas S., Switzenbaum M. 1998. Correlation of biofilter media characteristics to biofilter performance. Paper presented at the 91th. AWMA Annual San Diego, CA.
- Corsi R., Seed L. 1995. Biofiltration of BTEX. Media, substrate and loading effects. *Environmental progress*, **14**: 151-158.
- Conti E., Flaibani A., O'Regan M., Sutherland W., 1994. Alginate from *Pseudomonas fluorescens* and *P. putida*: production and properties. *Microbiology*, **140**: 1125-1132.

- Cousin B. 1990. Sechage du caoutchouc naturel sous forme de granules, analyse theorique et experimentale des processus internes. These Doctorat. Universite Montpellier II.
- Cox, H.H.J., Doddema, H.J., Harder, W., Magielsen, F. J. 1996. Influence of the water content and water activity on styrene degradation by *Exophiala jeanselmei* in biofilters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **45**: 851-856.
- Cox H., Deshusses M. 1997. The use of protozoa to control biomass in biotrickling filters for waste air treatment. Paper presented at the 90th. AWMA Annual Meeting, Toronto, Canada.
- Cherry R., Thompson D. 1997. Shift from growth to nutrient-limited maintenance kinetics during biofilter acclimation. *Biotechnol. Bioeng.*, **56**: 330-339.
- Cho, K.S., Hirai, M., Shoda, M. 1992. Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44. *J. Ferment. Bioeng.*, **73**: 46-50.
- Chou M., Cheng W., 1997. Screening of biofiltering material for VOC treatment. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **47**: 674-681.
- Chou M., Shiu W. 1997. Bioconversion of methylamine in biofilters. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **47**: 58-65.
- Chou M., Wu S. 1998. Bioconversion of dimethylformamide in biofilters. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **48**: 306-316.
- De Castro A., Allen G., Fulthorpe R. 1997. Characterization of microbial population during biofiltration and the influence of inoculum source. Paper presented at the 90th. AWMA Annual Meeting. Toronto, Canada.
- Deshusses M.A. 1994. Biodegradation of mixtures of ketones vapors in biofilters for the treatment of waste air. PhD. Thesis in Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Deshusses, M.A., Hammer, G., Dunn, I.J. 1995. Transient state behavior of a biofilter removing mixtures of vapors of MEK and MIBK from air. *Biotechnol. Bioeng.*, **49**: 587-598.
- Deshusses, M.A. 1997. Transient behavior of biofilters: Start-up, carbon balance and interactions between pollutants. *J. Environ. Eng.*, **123**: 563-568.
- Deshusses, M.A. 1997b. Biological waste air treatment in biofilters. Current opinion in *Biotechnology*, **8**: 335-339.

- Deshusses, M.A. 1998. The UCR-UAM Collaboration Project. Comunicación personal.
- Deshusses, MA., Cox H., Miller D. 1998. The use of CAT scanning to characterize bioreactors for waste air treatment. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting. San Diego, CA.
- Devinny, J., Hodge D. 1995. Formation of acidic and toxic intermediates in overloaded ethanol biofilters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **45**: 125-1232.
- Devinny J., Deshusses M., Webster T. 1999. *Biofiltration for air pollution control*. Lewis Publishers. First edition. Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.
- Diks R., Ottengraf S. 1991. Process Engineering aspects of biological waste purification. International Symposium of Environmental Biotechnology. 66th event of the European Federation of Biotechnology.
- Du Plessis Ch., Kinney K., Shroeder E., Chang D., Scow K. 1998. Denitrification and nitric oxide reduction in an aerobic toluene-treating biofilter. *Biotechnol. Bioeng.*, **58**: 408-415.
- Dupasquier D. 1998. Biofiltration of MTBE vapors by cometabolism with pentane. Final report. Ecole Natyionale Suprieur de Chimie de Paris. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y ORSTOM.
- Dyer, J., Mulholland, K. 1994. Toxic air emissions. What is the full cost your business?. *Chem. Eng.*, **2**: 4-8.
- Ergas S., Schroeder E., Chang D., 1993. Control of air emissions of dichloromethane, trichloroetene and toluene by biofiltration. Paper presented at the 86 th. AWMA Annual Meeting, Denver, CO.
- Ergas S., Kinnery K., Fuller M., Scow K. 1994. Characterization of a compost biofiltration system degrading dichlorometane. *Biotechnol. Bioeng.*, **44**: 1048-1054.
- Ergas S., Shoeder E., Chang D., Morton R. 1995. Control of volatile organic compound emission using a compost biofilter. *Water Environ. Res.*, **67**: 816-821.
- Ergas S., Shumway L., Fitch M., Neeman J. 1998. Membrane process for biological treatment of contaminated airstream. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting San Diego, CA.

- Eweis J., Chang D., Schoeder E., Scow K., Morton R., Caballero R. 1997. Meeting the challenge on MTBE biodegradation. Paper presented at the 90th. AWMA Annual Meeting. Toronto, Canada.
- Fan L., Leyva-R. R., Wisecarver K., Zehner B., 1990. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft tube three-phase-fluidized bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.*, **35**: 270-286.
- Fortin N., Deshusses M., 1999. Treatment of MTBE vapors in biotrickling filters: 1. Reactor startup, steady state performance and culture characteristics. En proceso de evaluación.
- Gaudy A., Gaudy E. 1988. *Elements of Bioenvironmental Engineering*. Engring Press. Inc San José California 50-145.
- Gostomski, P., Sisson J., Cherry R. 1997. Water content, dynamics in biofiltration: the role of humidity and microbial heat generation. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **47**: 936-944.
- Gribbins M., Loehr R. 1998. Effect of Media Nitrogen Concentration on biofilter performance. *J. Air and Waste Manage. Assoc.* **48**: 216-226.
- Gutiérrez-Rojas, M., Amar Aboul Hosn, S., Auria, R., Revah, S., Favela Torres E. 1996. Heat transfer in citric acid production by solid state fermentation. *Process Biochem.*, **31**: 363-369.
- Hartikainen T., Ruuskanen J., Vanhatalo M., Martikainen P. 1996. Removal of ammonia from air by peat biofilter. *Environmental Technology*, **17**: 45-53.
- Hernández S 1998. Estudio microbiológico y caracterización de un soporte para la eliminación de COV en un biofiltro. Tesis de maestría en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. En proceso.
- Heslinga D. 1993. Biofiltration technology. *Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Biologische Abgasreinigung*. Heidelberg, 13-18.
- Hodge D. 1993. Biofiltration: Application for treatment of ethanol vapors. Dissertation presented to the Faculty of Graduate school. University of Southern California.
- Hodge, D., Devinny, J. 1993. Modeling removal of air contaminants by biofiltration. *J. Environ. Eng.* **12**: 21-32.
- Holubar P., Andorfer C., Braun R. 1995. Prevention of clogging in trickling filters for purification of hydrocarbon-contaminated waste air. pp. 115-122. In: Hodge and

- Reynolds (eds.), Proceedings of the 1995 Conference on Biofiltration. University of Southern California, Los Angeles, CA.
- Houbrechts A. 1968. Thermodynamique technique. Tome II, troisieme edition. Librairie universitaire, Dunod. Louvain, Paris.
- Hwang, S.J., Tang, H-M. 1997. Kinetic behavior of the toluene biofiltration process. J. Air Waste Manage. Assoc., **47**: 664-673.
- INE, SEMARNAP 1998. Instituto Nacional de Ecología y Secretaria del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. consulta en hoja de Internet. <http://www.ine.gob.mx>
- Jennings P., Snoeyink V., Chian, S. 1976. Theoretical model for a submerged biological filter. Biotechnol. Bioeng. **23**: 1249-1273.
- Jones W., Dockery J., Voguel C. 1993. Diffusion and reaction within porous packing media: A phenomenological model. Biotechnol. Bioeng., **41**: 947-956.
- Kellner C., Flauger M. 1998. Reduction of VOCs in exhaust gas coating machines with a bioscrubber. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting. San Diego, CA.
- Kiared K., Heitz M., Bibeau, R., Brezinski, R., Viel, G. 1996. Biological elimination of VOCs in Biofilters. Environmental Progress, **15**: 148-152.
- Kinney K.A., Chang D.P.Y., Schoeder E.D., Scow K.M. 1996. Performance of a directionally-switching biofilter treating toluene contaminated air. Paper presented at the 89th. AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- Kirchner K., Gossen C., Rehm H. 1991. Purification of exhaust air containing organic pollutants in a trickle-bed reactor. Appl. Microbiol. Biotechnol., **35**: 396-400
- Kosteltz A., Finkelstein., Sears G. 1996. What are the real oportunities in biological gas cleaning for north america. Paper presented at the 89th. AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- Lacy R. 1993. La calidad del aire en el valle de México. Programa de estudios avanzados de desarrollo sustentable y medio ambiente. Editado por el Colegio de Mexico. Primera edición. México.
- Laurenzis A., Heits H., Wübker S., Heinze U., Friedrich C., Werner U. 1998. Continuous biological waste gas treatment in stirred trickle-bed reactor with discontinuos removal biomass. Biotechnol. Bioeng., **57**: 497-503.

- Lee B., Apel W., Walton M., Miller A., Gabrylczyk L. 1998. Comparison of anaerobic biofilters and anaerobic biotrickling filters for carbon tetrachloride removal from synthetic off gas stream. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting. San Diego, CA.
- Leson, G., Winer, A.M. 1991. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **41**: 1045-1054.
- Loy J., Hofmann A., Egerer B., 1998. Troubleshooting in Industrial bioscrubbers and biotrickling plants in the elimination of odors and VOC. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting. San Diego, CA.
- Luttighuis H. 1998. Improvement of biofilter technology by a new type of packing material. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting. San Diego, CA.
- Mallakin A., Ward O. 1996. Degradation of BTEX compounds in liquid media in peat biofilters. *Journal of Industrial Microbiology*, **16**: 309-318.
- Martin, G., Le Cloirec, P., Lemasle, M., Cabon, J. 1989. Retention de produits sur tourbes. In *Proceedings of the 8th World Clean Air Congress: The Hague, The Netherlands*, 373-378.
- Martin A., Nolen S., Gess P., Baessen. 1992. Control Odors from Chemical Process Industries. *Chemical Engineering Progress*, **12**: 53-61.
- Medina, V., Deviny, J.S., Ramaratnam, M. 1995. Treatment of toluene vapors using a GAC-based biofilter results of a controlled pilot scale study. In *situ and On site Bioremediation. Third symposium. Batelle, San Diego, CA.*
- Moller S., Pedersen A., Ppulsen L., Arvin E., Molin E. 1996. Activity and three-dimensional distribution of toluene degrading *Pseudomonas putida* in a multiespecies biofilm assessed by quantitative in situ hybridization and scanning confocal laser. *Appl. Environ. Microbiol.*, **12**:4632-4640.
- Morales M. 1994. Implementación y caracterización de un biofiltro para la eliminación de vapores de tolueno. Tesis Maestría en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa.
- Morales, M., Pérez, F., Auria, R., Revah, S. 1994. Toluene removal from air stream, pp. 405-411. In: E. Galindo and T. Ramírez (eds), *Advances in Bioprocess Engineering* Kluwer Academic Press. The Netherlands.

- Moretti E. y Mukhopadhyay. 1993. VOC control: Current practices and future trends. *Chemical Engineering Progress*, 20-26.
- Morgenroth, E., Schroeder, E.D., Chang, D.P.Y., Scow, K.M. 1996. Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, **46**: 300-308.
- Mpanias C., Baltzis B. 1998. An experimental and modeling study on the removal of mono-chlorobenzene vapor in biotrickling filters. *Biotechnol. Bioeng.*, **59**: 328-343.
- Múgica V., Ruíz M., Aguirre R. 1997. Determinación de los perfiles de emisión de diversas fuentes y su aplicación en los modelos receptores. *Ecoquímica*, **4**: 87-93.
- Naon B., 1994. Séchage du caoutchouc naturel sous forme de granulés: cinétiques, modélisations, applications. Tesis de Doctorado en Ecole Doctorale Sciences pour l'Ingénieur. Université Montpellier II.
- Olguín E., Sánchez G., Ramírez M., Mercado G. 1994. Desarrollo sustentable: retos y prioridades de la biotecnología. Documento interno Insituto de Ecología Xalapa, Ver. Recopilado como parte de las memorias del VII Curso avanzado sobre procesos biotecnológicos "Biotecnología Ambiental", UAEM, IBT.
- Ortíz, I., 1998. Eliminación de vapores de benceno, tolueno y xilenos (BTX) mediante biofiltración. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
- Ortíz I., Morales M., Gobeé C., Revah S., Guerrero V., Auria R. 1998. Biofiltration of gasoline VOC with different support media.. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting. San Diego, CA.
- Ottengraf, S.P.P., van den Oever, A.H.C. 1983. Kinetics of organic compounds removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnol. Bioeng.*, **25**: 3089-3102.
- Ottengraft, S.P.P., Meesters, J.J.P., van den Oever, A.H.C., Rozema, H.R. 1986. Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters. *Bioprocess Eng.*, **1**: 61-69.
- Paca J., Koutsky B., Marek J. 1996. Waste cleaning from xylene and toluene in a biofilter. *Odours VOC J.*, **1**: 306-309.
- Paca J., Marek P., Weigner P., Koustsky B. 1997. Effect of the packing material properties on biofilter characteristics. In *Proceedings of International Symposium of Environmental Biotechnology*, 41-44.

- Parvatiyar M., Govind R., Bishop D. 1996. Treatment of trichloroethylene (TCE) in a membrane biofilter. *Biotechnol. Bioeng.*, **50**: 57-64.
- Pinnette, J.R., Dwinal, C.A., Giggey, M.D., Hendry, G.E. 1995. Design implications of the biofilter heat and moisture balance. pp. 85-98. In: Hodge and Reynolds (eds.), *Proceedings of the 1995 Conference on Biofiltration*. University of Southern California, Los Angeles, CA.
- Pomeroy R. 1957. De-odorizing of gas stream by the use of microbial growths. U.S. patent 2,793,096.
- Rehm H.J. Gossen C.A., y Kirchner K. 1991. Purification of exhaust air containing organic pollutants in a trickled-bed reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **31**: 629-632
- Revah, S., Hinojosa, A., Marroquin, E., Morales, V. 1995. Air Pollution: Biotreatment strategies and their environmental impact. pp.407-417. In *OECD documents, Wider application and diffusion of bioremediation technologies, The Amsterdam 1995 Workshop*. Paris Cedex, France.
- Rosso L., Lobry J., Bajard S., Flandrois J. 1995. Convenient Model to describe the combined effects of temperature and pH on Microbial growth. *Appl. Environ. Microbiol.*, **2**: 610-616.
- Ruthven D.M. 1994. *Principles of adsorption and absorption processes*. John Wiley and Sons, New York. Second edition.
- Sabo, F., Schneider T., Motz U. 1996. Latest Development and Industrial Applications of Biofiltration. pp. 63-68. In: Hodge and Reynolds (eds.), *Proceedings of the 1996 Conference on Biofiltration*. University of Southern California, Los Angeles, CA.
- Shareefdeen, Z., Baltzis, B., Oh, Y-S., Bartha R. 1993. Biofiltration of methanol vapor. *Biotech. Bioeng.*, **41**: 512-524.
- Shareefdeen, Z., Baltzis, B. 1994. Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions: theory and experimental results. *Chem. Eng. Sci.*, **49**: 4347-4360.
- Shen T., Nelson T., Schmidt C. 1990. Assessment and control of VOC from waste disposal facilities. *Critical Reviews in Environmental Control*, **20**: 43-76
- Smith F., Sorial G., Suidan M., Prandit A., Biswas P. 1998. Evaluation of a trickle bed air biofilter performance as function of inlet VOC concentration and loading, and biomass control. *J. Air Waste Manage Assoc.*, **48**: 627-636.

- Stainer R. Y., Ingraham J.L., Wheelis M.L., Painter P.R. 1986. *The Microbial world*, 5^a edición, p.176. Prentice Hall. Englewood Cliffs, N.J.
- Tang H., Hwang S. 1997. Transient behavior of the biofilters for toluene removal. *J. Air Easte Manage. Assoc.*, **47**: 1142-1151.
- Thalasso F. 1998. Comunicación personal.
- Torres E., Basrai Sh. 1998. Evaluation of two technologies: biofiltration and biotrickling filtration for controlling air emissions from POTWS. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting. San Diego, CA.
- van Groenestijn, J.W., Hesselink, P.G.M. 1993. Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation*, **4**: 283-301.
- van Lith C. 1996. Long term experiences with biofilter material stabilized with inert additives. Paper presented at the 89th. AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- van Lith, C., Leson, G., Michelsen, R. 1997. Evaluating design options for biofilters. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **47**: 37-48.
- Vernier J. 1992. *¿Qué se? El medio ambiente*. Publicaciones Cruz. Primera Edición. México
- Weber F., Hartmans S. 1997. Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air. *Biotechnol. Bioeng.*, **50**: 91-97.
- Webster T., Deviny J., Torres M., Basrai S. 1997. Microbial ecosystems in compost and granular activated carbon biofilters. *Biotechnol. Bioeng.*, **53**: 296-303.
- Weckhuysen, B., Vriens, L., Hverachtert, V. 1993. Effect of nutrient supplementation on the biofiltration removal of butanal in contaminated air. *Appl. Microbial Biotechnol.*, **30**: 395-399.
- Williams, T.O., Miller, F.C. 1992. Biofilter and facility operations. *Biocycle magazine*, **33**: 75-78.
- Wright W., Schoeder E., Chang D. 1998. Characterization of regular transient loading response of a flow direction switching vapor phase biofilter. Paper presented at the 91th. AWMA Annual Meeting. San Diego, CA.
- Wübker S., Laurenzis A., Werner U., Friedrich C., 1997 Controlled biomass formation and kinetics of toluene degradation in a bioscrubber and in a reactor with a periodically moved trickled bed. *Biotechnol. Bioeng.*, **55**: 686-692.

- Zarook S., Shaikh A., Ansar Z. 1997. Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model. *Chemical Engineering. Science*, **52**: 759-773.
- Zarook S., Shaikh A., Ansar Z., Baltzis B. 1997b. Biofiltration of volatile organic compound (VOC) mixtures under transient conditions. *Chemical Engineering Science*, **52**: 4135-4142.
- Zilli, M., Converti, A., Lodi, A., Del Borghi, M., Ferraiolo, G. 1993. Phenol removal from waste gases with a biological filter by *Pseudomonas putida*. *Biotechnol. Bioeng.*, **41**: 693-699.
- Zuber L., Dun I., Deshusses M. 1997. Comparative scale-up and cost estimation of a biological trickling filter and a three-phase airlift bioreactor for the removal of methylene chloride from polluted air. *J. Air Waste Manage.*, **47**: 969-975.

PARTE V

Acta de Examen y
Artículos publicados



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

DENOMINACION DE LA TESIS
 ESTUDIO SOBRE LA
 OPERACION Y MODELADO
 DE UN BIOFILTRO PARA
 LA ELIMINACION DE
 VAPORES DE TOLUENO.

En México, D. F. se presentaron a las 12:00 horas del
 día 12 del mes de MARZO del año 1999
 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma
 Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

- DR. OCTAVIO TONATIUH RAMIREZ REIVICH;
DR. RICHARD AURIA;
DR. FREDERICK THALASSO SIRET;
DR. MARIANO GUTIERREZ ROJAS Y



DR. RAFAEL CHAVEZ RIVERA
 bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario
 el último se reunieron para proceder al examen de grado de
 Doctor en: CIENCIAS

de MARCIA GUADALUPE MORALES IBARRIA
 quien presentó una comunicación de resultados, cuya deno-
 minación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78
 fracciones I, II, IV y V del Reglamento de Estudios Superiores
 de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

— Aprobarla —

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al interesa-
 do el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue
 tomada la protesta.

MARCIA GUADALUPE MORALES I.
 FIRMA DEL INTERESADO

REVISO

 DR. ANTONIO AGUILAR AGUILAR
 DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

El suscrito Director de División de
CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
 hace constar que las firmas que apare-
 cen son auténticas y corresponden a
 los señores Miembros del Jurado cu-
 yos nombres aparecen en esta acta.

 DRA. MARIA JOSE ARROYO P.
 FIRMA

DR. OCTAVIO TONATIUH RAMIREZ
 PRESIDENTE

DR. RAFAEL CHAVEZ RIVERA
 SECRETARIO

DR. RICHARD AURIA
 VOCAL

DR. FREDERICK THALASSO SIRET
 VOCAL

DR. MARIANO GUTIERREZ ROJAS
 VOCAL

Start-Up and the Effect of Gaseous Ammonia Additions on a Biofilter for the Elimination of Toluene Vapors

Marcia Morales,¹ Sergio Revah,¹ Richard Auria²

¹Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, 09340, México, D.F., México; telephone: (52-5) 7-24-46-48; fax: (5) 7-24-49-00; e-mail: srevah@xanum.uam.mx

²ORSTOM (Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération), Cicerón 609, Los Morales 11530, México D.F., México

Received 24 October 1997; accepted 30 April 1998

Abstract: Biotechnological techniques, including biofilters and biotrickling filters are increasingly used to treat air polluted with VOCs (Volatile Organic Compounds). In this work, the start-up, the effect of the gaseous ammonia addition on the toluene removal rate, and the problems of the heat accumulation on the performance of a laboratory scale biofilter were studied. The packing material was sterilized peat enriched with a mineral medium and inoculated with an adapted consortium (two yeast and five bacteria). Start-up showed a short adaptation period and an increased toluene elimination capacity (EC) up to a maximum of 190 g/m³/h. This was related to increased CO₂ outlet concentration and temperature gradients between the packed bed and the inlet (T_m-T_{in}). These events were associated with the growth of the microbial population. The biofilter EC decreased thereafter, to attain a steady state of 8 g/m³/h. At this point, gaseous ammonia was added. EC increased up to 80 g/m³/h, with simultaneous increases on the CO₂ concentration and (T_m-T_{in}). Two weeks after the ammonia addition, the new steady state was 30 g/m³/h. In a second ammonia addition, the maximum EC attained was 40 g/m³/h, and the biofilter was in steady state at 25 g/m³/h. Carbon, heat, and water balances were made through 88 d of biofilter operation. Emitted CO₂ was about 44.5% of the theoretical value relative to the total toluene oxidation, but accumulated carbon was found as biomass, easily biodegradable material, and carbonates. Heat and water balances showed strong variations depending on EC. For 88 d the total metabolic heat was -181.2×10^3 Kcal/m³, and water evaporation was found to be 56.5 kg/m³. Evidence of nitrogen limitation, drying, and heterogeneities were found in this study. © 1998 John Wiley & Sons, Inc. *Biotechnol Bioeng* 60: 483–491, 1998.

Keywords: biofiltration; toluene; start-up; nitrogen limitation; heat and carbon balances; water evaporation

INTRODUCTION

Biofiltration is the most frequently used biological Air Pollutant Control (APC) system. Initially, biofilters were ap-

plied to remove odors and inorganic substances (H₂S) from air (Leson and Winer, 1991). Recent studies have shown that biofiltration can be used successfully to reduce or eliminate Volatile Organic Compound (VOC) emissions (Ottengraf et al., 1986). Of the installed biofilters 78% have been used for odor control, 14% for VOC removal, and in 8% of the applications there was a mixed purpose (van Lith, 1996). In Europe, biofilters are used extensively, where as many as 500 full-scale biofilters are installed treating waste gas streams from diverse sources (Leson and Winer, 1991). Linked with stringent regulations of air emissions, the application of biofiltration has appeared in other countries such as the United States (Hodge and Devanny, 1993; Shaarefdeen et al., 1993; van Lith et al., 1997) and México (Morales et al., 1994; Revah et al., 1995).

The principle of biofiltration consists of a biologically active bed through which the contaminated off-gas is vented. Filter beds are based on peat, compost, bark, or soil and mixtures of these with added organic or inorganic inert materials, that serve as carriers for the microorganisms, nutrients, and water. The pollutants are transferred from the air into a wet biologically active layer (biofilm), which develops on the filter particles. Aerobic biodegradation of organic pollutants occurs with the formation of CO₂, H₂O and biomass.

Long-term operation of high efficiency biofilters is associated with the control of key conditions such as: water content of the support (Auria et al., 1998; Bohn, 1993; Cox et al., 1996; Pinnette et al., 1995; van Lith et al., 1997), temperature (Bohn, 1993; Medina et al., 1995; Pinnette et al., 1995; Williams and Miller, 1992), nutrient addition (Bohn, 1993; Kinney et al., 1996; Morgenroth et al., 1996; Weckhuysen et al., 1993), and media pH (Leson and Winer, 1991; Williams and Miller, 1992).

The biodegradation processes in the biofilter, being exothermic oxidation reactions, increase the bed temperature (Medina et al., 1995; Pinnette et al., 1995; van Lith et al., 1997) which, in turn, promotes drying of the packing material and the development of heterogeneous zones. Drying

Correspondence to: Revah Sergio

Contract grant sponsors: CONACyT (Mexican Council of Science and Technology, project 3004-P-B9608); Grupo CYDSA Monterrey (Mexico)

of the biofilter contributes to numerous effects such as non-homogeneous flow distribution, reduction of the biological activity, and variations in the sorption of gaseous pollutants (Auria et al., 1998; Williams and Miller, 1992).

Availability of inorganic nutrients plays a role in the performance of biofilters. In general, the necessary nutrients for microbial survival are present in sufficient concentrations (Leson and Winer, 1991). However, to maintain or improve biological degradation rates, for high loading rate and treatment of specific pollutants, the biofilter may require the addition of nutrients (Bohn, 1993; Kinney et al., 1996; van Groenestijn and Hesselink, 1993; Weckhuysen et al., 1993). Morgenroth et al. (1996) have observed that nitrogen addition to compost can improve the media life and removal capacity of the biofilter. Addition is generally done by periodic spraying of nutrients in liquid solution from the top of the biofilter. However, supports like compost and peat do not promote a homogeneous distribution of the liquid phase in the biofilter. An excess of water may result in the development of anaerobic zones, headloss, and reduction of gas-solid contact area (Williams and Miller, 1992).

All of the above-mentioned operational parameters influence microbial activity, however, few studies have performed a quantitative determination of these aspects and the state of the microbial population. A very important stage is the biofilter start-up. Only a limited number of publications (Deshusses et al., 1996) report details concerning the start-up period of biofilters. This situation probably exists because start-up is usually considered not to influence future performance. A detailed analysis of the microbial state (growth and nutritional aspects), during this stage, has not been presented. Reports about carbon balance in biofilters are scarce (Deshusses, 1997; Medina et al., 1995) and few publications determine the metabolic heat and water evaporation rate (van Lith et al., 1997). Studies of these aspects would help in the understanding of biofilter behavior to increase performance.

From the information noted and based on previous studies with biofilters to eliminate toluene (Morales et al., 1994), this work was performed to study the start-up and the effect of the addition of gaseous ammonia on the steady-state behavior of a biofilter adapted for toluene elimination. Furthermore, the toluene removal capacity, CO₂ production, accumulated carbon, and temperature gradients were employed to estimate metabolic heat production and the water inventory which, in turn, have a strong effect on the biofilter performance.

MATERIALS AND METHODS

Mixed Culture and Media

Filter material consisted of peat previously sterilized by gamma-irradiation with 60 Co at a dose of 2.0 Mrad and neutralized with 0.04 g Ca(OH)₂/g dry peat. A mineral medium containing (g/L) KH₂PO₄, 0.6; K₂HPO₄, 2.4;

MgSO₄ · 7H₂O, 1.5; CaSO₄, 0.15; FeSO₄, 0.03; (NH₄)₂SO₄, 3.0, and a stable population formed of five bacteria and two yeast (Acuña et al., 1998) were added. The inoculum was pre-adapted in the same mineral media with successive daily toluene additions (300 g/m³) and transferred every 3 weeks. The initial water content and pH were 65% and 7.0, respectively.

Experimental Equipment and Operating Conditions

Gaseous toluene elimination experiments were conducted in a laboratory scale biofilter (Fig. 1), which consisted of a 150 cm long cylindrical acrylic column with an inner diameter of 14.3 cm equipped with a number of axial sampling ports. The height of the biofilter bed was 0.64 m, equivalent to a volume of 10 L. The dried peat mass was 1190 g. For sampling, toluene was drawn through a six-port valve with a 0.250 mL loop connected to a pump. The sample was injected from this valve into a FID gas chromatograph (Series 580, Gow-Mac, Bridgewater, NJ, USA) equipped with a 1/8 in. × 6 ft. stainless steel column (Silar 10 C, GRAPAC GC 80/100, Alltech, Deerfield, IL, USA). Operating conditions were: injector, 190°C; oven, 180°C; detector, 200°C; carrier gas (N₂), 25 mL/min. Standard curves were obtained by injecting a known amount of toluene into a 500 mL calibrated glass bottle using a 10 µL liquid syringe. For the determination of the CO₂ concentration, an IR gas analyzer (1A-AA1, MIRAN A Foxboro, Bridgewater, MA, USA) at 4.3 µm with a 0.75 m pathlength was used. The same IR gas analyzer at 10.4 µm with a 20.25 m pathlength was also used to quantify NH₃ concentration in the biofilter. Temperatures were measured by thermocouples T (CPSS-186G-12, Omega, Stamford, CT, USA) at the inlet, outlet and in the medium with a precision of ±0.1°C. A pressure transducer (7352-16, Cole Palmer, Chicago, IL, USA) was used to obtain the pressure drop through the bed.

The air containing toluene vapor was supplied to the biofilter by a compressor. The polluted air stream was obtained as follows: Air was divided into two flows. The main stream passed through a spray prehumidifier and water saturator in

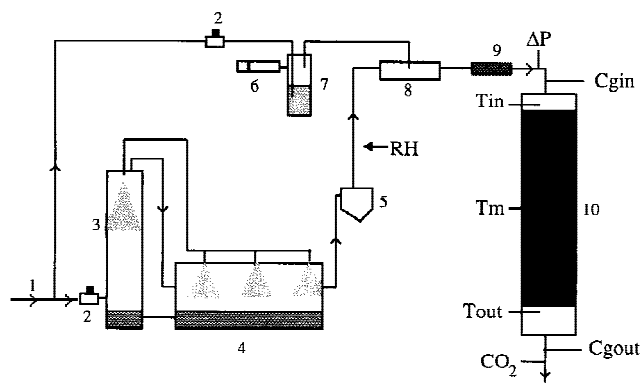


Figure 1. Experimental system. 1. air flow, 2. electronic mass flow sensor, 3. prehumidifier, 4. humidifier, 5. cyclone, 6. syringe pump, 7. toluene vessel, 8. mixing chamber, 9. static mixer, 10. biofilter.

a second stage. Air relative humidity was measured with a capacitive sensor (Humicor 6100, Coreci, Lyon, France), values higher than 98% were routinely obtained. Air flow was controlled with an electronic mass flow controller sensor (FMA-773-V, Omega, Stamford, CT, USA). The second air flow was bubbled through a 0.5 L bottle containing liquid toluene and was measured and controlled with a mass flow controller (FMA-767-V, Omega, Stamford, CT, USA). A syringe pump with a 50 mL syringe containing liquid toluene connected to the vessel allowed maintenance of a constant level. The two streams were mixed with a static mixer before passing to a diffuser located at the top of the biofilter. The polluted air flowed downwards through the biofilter. For data logging, an acquisition system (RTI-820 Analog Devices, Norwood, MA) and a personal computer were used.

During the experiment, the inlet toluene concentration was maintained constant ($1.5 \text{ g/m}^3 \pm 0.2 \text{ g/m}^3$). The toluene load was $190 \text{ g/m}^3/\text{h}$ for the first 14 d and was changed to $80 \text{ g/m}^3/\text{h}$ thereafter. Experiments were performed at room temperature. No water was added during the operation of the biofilter to study the effect of temperature increase and drying. For the experiments with ammonia addition, an ammonium hydroxide (NH_4OH) solution was injected into air stream line. For each injection, 30 mL of NH_4OH were added over 14 h, the ammonia addition rate was $0.43 \text{ mg/g}_{\text{humid peat}}/\text{h}$. The NH_3 vapors and the humidified air stream were mixed before entering the biofilter. During this period, toluene was not injected into the biofilter.

Samples of peat were periodically withdrawn at different levels of the bioreactor. For each sample, the water content and pH were measured using a thermobalance (LP15B, Mettler, Greifensee-Zurich, Germany-Switzerland) and a potentiometer (Conductronic 20, México, México).

Elimination capacity (EC) of the biofilter was determined as the concentration difference between the inlet and exit divided by the empty bed residence time. Efficiency is defined as the ratio between the concentration difference and the inlet concentration.

Accumulated Carbon

Experiments were carried out to determine the carbon accumulated as biodegradable material and carbonates in the packing material on the 88th day.

The biodegradable material was measured by taking 1 g of humid peat sample, which was diluted to 100 mL with distilled water and homogenized. Two mL of this mixture were introduced into a 125 mL glass bottle, sealed with a Mininert valve (VICI precision Sampling Inc., Baton Rouge, LA, USA). The evolution of CO_2 was monitored by a gas chromatograph TCD-GC (Series 550 Gow-Mac, Bridgewater, NJ, USA) equipped with a concentric column (CTR-1, Alltech, Deerfield, IL, USA). Operating conditions were: injector, 70°C ; oven, 30°C ; detector, 60°C ; the carrier gas was helium at 60 mL/min . The digestion process was registered during 5 d at 30°C . No other carbon source was introduced to the system.

The same system and sample size was used to measure carbonates by adding enough concentrated HCl to lower the pH to 1.0 and measuring the evolved CO_2 by TCD gas chromatography as described above. Samples and measurements were made in duplicate.

Water and Heat Balance

The total water evaporated from the biofilter was calculated by a mass balance using the air flow rate, the inlet and exit temperature obtained during the biofilter operation which had been stored by the data acquisition system. In this calculation, it was assumed that both inlet and exit air stream were saturated. With this information, the water evaporation-condensation rate was obtained [Equation (A.1), Appendix A]. To calculate the total water evaporated, it was necessary to integrate with the time. The water produced by the toluene degradation was determined by the stoichiometry of the reaction considering the experimentally produced CO_2 obtained as gas and as carbonates [see Appendix A, Equation (A.6)]. The global water change rate is calculated from the evaporated water by the balance and the produced water.

The heat balance was made using air flow and inlet, exit and medium temperature from the data acquisition system. In the heat balance, the theoretical considerations developed by Gutiérrez-Rojas et al. (1996) were adopted. The accumulated heat is obtained as a result of the sum of the different heat transport mechanisms (conductive, convective, and evaporative) and the metabolic heat. The total heat accumulation was calculated using the medium temperature data, left-hand side in Equation (A.8) (Appendix A). Point values were obtained using the differences in the conditions along the length of the biofilter, and finally were numerically integrated within the biofiltration time domain. Conductive, convective and evaporative heat removals were calculated with the first, second, and third members of the right-hand side in the Equation (A.8) and also integrated. Metabolic heat was calculated by solving Equation (A.8).

RESULTS AND DISCUSSION

Start-up

The biofilter start-up was characterized by a short period ($<1 \text{ h}$) of toluene adsorption on the packing material, followed by an adaptation of the microbial population for approximately 6 h. After this period, during which no removal was observed, the elimination capacity (EC) started to increase rapidly up to a maximum of $190 \text{ g/m}^3/\text{h}$ (100% efficiency) after 21 h (Fig. 2). This event was strongly related to CO_2 production and bed-packing temperature increases. The maximum CO_2 concentration observed was 1.5 g/m^3 and the temperature difference between the packed bed and the inlet ($T_m - T_{in}$) was 4°C (Fig. 2). These events could be associated with a vigorous growth phase of the microbial population, where a high toluene consumption and metabolic heat generation were noted. After this period, the

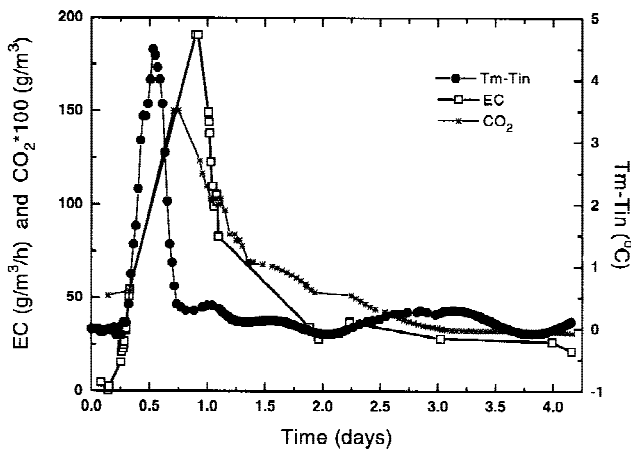


Figure 2. Biofilter start-up. Evolution of the toluene elimination capacity, CO₂ concentration and (Tm-Tin).

elimination capacity decreased slowly and a steady state was attained on the 10th day with an EC of 8 g/m³/h (Fig. 3). At this point, there was undetectable temperature gradient (Tm-Tin), and the CO₂ concentration was about 0.2 g/m³. On the 13th day, the toluene load was decreased to 80 g/m³/h by increasing the residence time, however the EC remained at 8 g/m³/h until the 21th day of operation (Fig. 3). At this time, it was assumed that a steady state had been attained.

Studies of biofiltration of toluene vapors with non-adapted microbial populations reported that steady states were reached in about 2–3 weeks (Morales et al., 1994; Ottengraf and van den Oever, 1983; Shareefdeen and Baltzis, 1994). During this time, the removal capacity increased slowly until a steady state was achieved. In this work, the behavior of the biofilter was different. The shorter acclimation period was probably due to the previous adap-

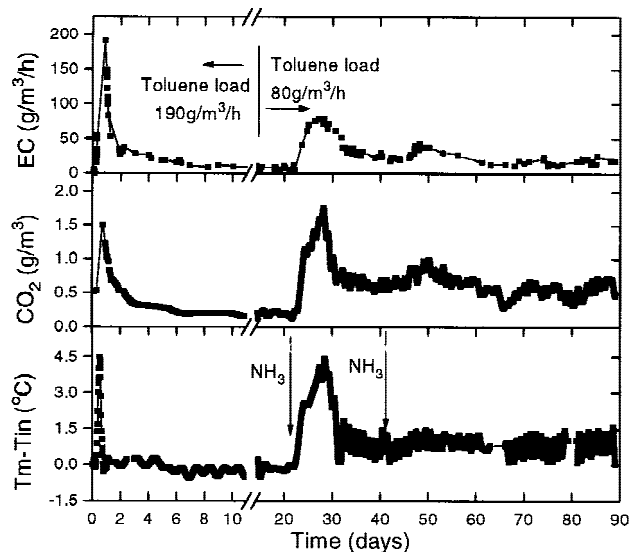


Figure 3. Evolution of the elimination capacity of the biofilter, temperature gradient, and CO₂ concentration.

tation of the microbial population to toluene degradation. This behavior has been observed for sulfides (Cho et al., 1992) and VOCs (Deshusses et al., 1996; van Groenestijn and Hesselink, 1993). High elimination efficiencies during the start-up have been attributed to the physical and chemical interaction between the wet packing material and the pollutant (Deshusses, 1997; Zilli et al., 1993). In this work, the toluene breakthrough was observed rapidly (<1 h). According to the sorption isotherm (Acuña et al., 1998) the sorbed toluene in the packing material would be 0.54 g. This amount of toluene was introduced to the biofilter in approximately 17 min. After that, evidence of the increased microbial activity was evidenced by increases in EC, CO₂ production, and the bed temperature. The maximum temperature obtained with a gradient of 4°C was not inhibitory for these microorganisms as reported by Acuña et al. (1998). The EC of 8 g/m³/h, reached in steady state is low compared with the other reported values of 20–100 g/m³/h (Hwang and Tang, 1997; Kinney et al., 1996; Morales et al., 1994; Ottengraf and van den Oever, 1983; Shareefdeen and Baltzis, 1994) and could probably be attributed to nutrient limitation. Nitrogen limitation was suspected from information on the composition of peat (Martin et al., 1989) with the added mineral medium. Also the possibility that some of the initial nitrogen could have been volatilized cannot be ruled out. Diverse studies have observed nitrogen limitations on biofilters (Kinney et al., 1996; Morgenroth et al., 1996), which made supplementation necessary.

Ammonia Additions

At 12th day, samples of the peat were taken from the biofilter. Only small variations from the initial conditions of pH (6.8) and water content (64%) were measured, suggesting that these two parameters were not limiting. Toluene degradation rates in batch culture using biofilter packing samples with aqueous nutrient solution and water as control showed that nutrients were the limiting factor for an increased toluene degradation (Acuña et al., 1998). To improve the elimination capacity of the biofilter, the addition of a gaseous assimilable nitrogen source was tested. Ammonia was introduced on the 21st operating day, for a period of 14 h with no simultaneous toluene addition. At the moment that the ammonia injection was stopped, a pH increase (pH = 9) was observed in the packing material near the inlet (8.25 cm). Because the ammonia is very soluble, it was retained in the first few centimeters. The desorption of the ammonia provoked a displacement front and a pH increase (pH = 7.2) towards the middle region of the biofilter. However, no variations in pH at the biofilter outlet were detected. On the third day after ammonia injection the inlet and middle zones had recovered their normal pH values (pH = 6.8) reflecting both desorption and microbial uptake. This return to normal pH values corresponded to the maximum removal capacity (Fig. 3). A new biofilter start-up was observed after 48 h from the ammonia injection. The removal capacity reached a maximum value of 80 g/m³/h

(100% efficiency) and efficiencies greater than 90% were maintained over a period of 4 d (Fig. 3). In this case the maximum was lower compared to the start-up because the toluene load was decreased. The improved EC coincided with increases of the (Tm-Tin) temperature gradient and the produced CO₂. As may be seen in the Figure 3, (Tm-Tin) and CO₂ concentration peak values were 4.2°C and 1.75 g/m³, respectively. The EC then decreased to 30 g/m³/h on the 15th day after the ammonia injection. This new steady state of the biofilter was correlated with a constant (Tm-Tin) temperature gradient and CO₂ production of 1.2°C and 0.5 g/m³, respectively.

On the 41st operation day, a second ammonia addition was performed. The system response was observed within 5 d with a maximum removal rate of 40 g/m³/h (50% efficiency). The biofilter attained a new steady-state value of 25 g/m³/h, after 20 d from the second ammonia addition. In this case, the CO₂ concentration and temperature increments were lower than the first addition (Fig. 3).

After the ammonia additions, the EC was measured at various heights in the biofilter at different times. In Table I, the toluene removal capacity and carbon dioxide production rate are presented. These measurements were obtained on the 48th, 74th, and 88th operation days. Increased elimination capacities were observed at the inlet and the middle zones of the biofilter. In practice, only two-thirds of biofilter was removing toluene. This pattern was correlated with the evolution of CO₂ production at different zones of the biofilter (Table I). The tendency of the biofilter zones showed that, while the inlet zone improved its efficiency as time proceeded, the middle decreased and the outlet zone in the biofilter maintained very low toluene EC. The improved performance of the inlet zone is probably because this region received more ammonia. At the beginning, the elimination capacity was low due to the large rise in pH, but slowly an increase and/or adaptation of the microbial population improved the performance. On the 48th day, almost the total toluene removal was carried out by the middle zone, where the increment on the pH was not as important. The elevated heat production and water evaporation, associated with the strong EC, might have provoked the eventual decay in the performance of this zone (this point will be discussed in the next section). A probable explanation of the poor performance of the outlet zone was that it received insufficient nitrogen. It may be observed that the values at the outlet zone are similar to those obtained at the first steady state (day 12). A higher removal capacity could be obtained if the outlet zone was not limited by nutrients as confirmed by microcosms experiments (Acuña et al., 1998).

Carbon Balance

After 88 d of biofilter operation, 518.4 g of toluene were consumed, and 1735.5 g of carbon dioxide would have been produced by a complete toluene oxidation [Equation (A.6)]. However, the experimentally measured total CO₂ was only 772 g, which corresponds to 44.5% of the theoretical value. This difference can be attributed to various forms of carbon accumulation in the biofilter such as: (1) biomass generation, (2) CO₂ retained on the media as carbonates by ionic equilibrium, (3) the production of intermediate compounds, and (4) extracellular polymer material necessary for the biofilm formation. Similar low recovery values have been obtained (Medina et al., 1995) with the toluene elimination on a biofilter packed with GAC where only the 38% of the oxidized toluene was converted into carbon dioxide while the remaining was reported to be incorporated into biomass by cell synthesis. On the other hand, other studies, such as the work reported by Deshusses (1997) have found better carbon dioxide recoveries. Further studies were made on this point to identify and quantify the unaccounted carbon.

The fate of the consumed toluene is shown in Figure 4. As may be seen, a significant amount of the consumed carbon (0.44 g_{carbon}/g_{dried peat}) was found as accumulated products, the biodegradable material (polymers and intermediates) was approximately 32% (0.141 g_{carbon}/g_{dried peat}) and the carbonates were 14.3% (0.063 g_{carbon}/g_{dried peat}). Evidence of the polymer formation was observed by SEM (Acuña et al., 1998). Summing these quantities to the 44.5% of gaseous CO₂ (0.196 g_{carbon}/g_{dried peat}), the balance is approximately 90.8% of the total carbon (0.44 g_{carbon}/g_{dried peat}). By difference, an estimate of the biomass produced globally during the biofilter operation showed that 9.2% of the carbon was transformed to biomass (0.04 g_{carbon}/g_{dried peat}). The global CO₂ production, as emitted gaseous CO₂ and as retained carbonates, was 58.8% of the theoretical value corresponding to the total oxidation of toluene [Equation (A.6)]. This value will be useful to calculate the produced water and to compare the generated heat in the water and heat balances.

Heat Balance

The energy balance of the biofiltration experiment was performed [Equation (A.7), Appendix A]. The accumulated, conductive, evaporative, and convective heats were calculated, and metabolic heat was deduced by solving Equation (A.8) (Appendix A). In Figure 5, the evolution of the metabolic heat is shown. Significant heat production was ob-

Table I. Elimination capacity and CO₂ production along biofilter zones at different time.

	48th day		74th day		88th day	
Zone	EC (g/m ³ /h)	CO ₂ (g/m ³ /h)	EC (g/m ³ /h)	CO ₂ (g/m ³ /h)	EC (g/m ³ /h)	CO ₂ (g/m ³ /h)
Inlet	29.95 ± 3.25	40.6 ± 4.65	37.55 ± 6.2	48.08 ± 5.8	59.34 ± 12	72.69 ± 11
Middle	77.42 ± 13.7	81.6 ± 13.17	21.51 ± 4.02	25.27 ± 3.84	11.57 ± 1.3	15.64 ± 3
Outlet	11.14 ± 1.74	4.39 ± 0.79	4.67 ± 0.8	1.58 ± 0.07	0.74 ± 2.6	3.64 ± 0.5

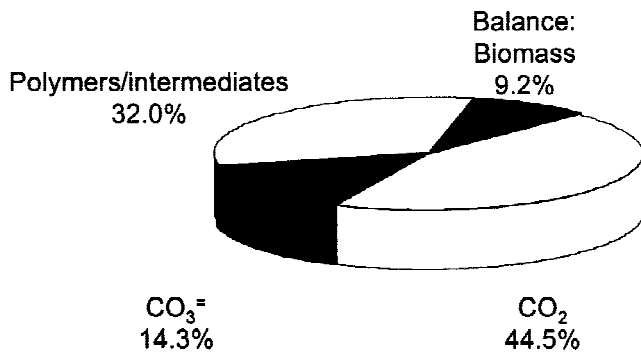


Figure 4. Fate of the transformed toluene carbon in the biofilter for 88 d of operation.

served during start-up and in the first addition of ammonia on the 21st day. During the first 48 h of start-up, metabolic heat (-16.25×10^3 Kcal/m³) was produced and linked with the high toluene removal. Later, between the 10th and 21st days, the EC decreased to very low values (Fig. 3), and there were negligible temperature gradients (Fig. 3). Subsequently, the first ammonia addition was made. From days 21 to 41, the generated heat was -61.1×10^3 Kcal/m³, maintaining a removal capacity of 30 g/m³/h and temperature gradients (T_m-T_{in}) of -1.2°C . The second ammonia addition had no effect on the temperature gradients.

Integrated data of different heat contributions are shown in Table II. The energy balance was made using the Equations (A.7–13) and Tables A.1 and A.2 (Appendix B).

The total metabolic heat generated throughout the biofilter operation was of -181.2×10^3 Kcal/m³. Globally, this value is only the 61% of the theoretical value of -297.1×10^3 Kcal/m³ calculated from the liquid toluene combustion heat (-10.1 Kcal/g) and the total CO₂ production [Equation (A.6)]. This deviation could be associated with the fact that bed temperature was only measured at one point and the media was considered homogenous. Another source of deviation could be the estimation of the global heat transfer coefficient, U, which was calculated from correlations in the

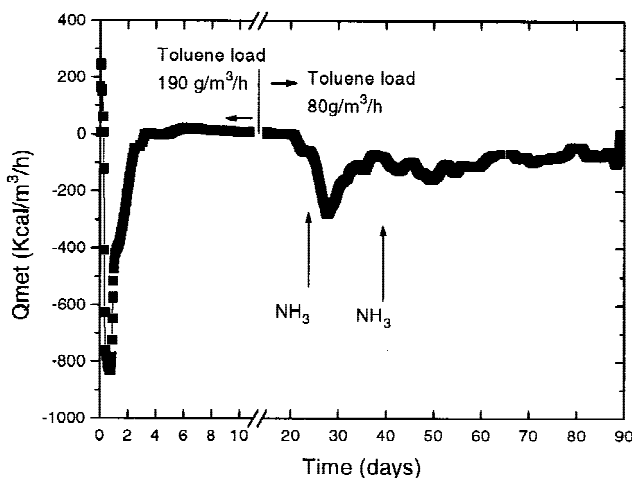


Figure 5. Evolution of the metabolic heat.

Table II. Integrated results of the energy balances for 88 days of operation.

Heat	Kcal/m ³
Accumulated	22.5×10^3
Convective	-64.5×10^3
Conductive	-28.7×10^3
Evaporative	-65.5×10^3
Metabolic	-181.2×10^3

literature. With these considerations, it may be seen (Table II) that convective (40.7%) and evaporative (41.3%) mechanisms were the main contributions to the excess heat removal in the biofilter.

Water Balance

Water is generally added to biofilters to compensate losses by evaporation. In this study, no water was added to examine the effect of the heat associated to the toluene degradation on the drying of the biofilter. The water evaporation rate can be evaluated using Equations (A.1–5). A simple stoichiometric relation [Equation (A.6)] was used to calculate the water production value. In Figure 6, the water evaporated from the biofilter and the water produced from the toluene oxidation are shown. As can be observed that during biofilter start-up, the water removal rate reached very high values of approximately -450 g/m³/h, which yields a total of 98 g of evaporated water for the first 48 h of biofilter operation. Coupled with the reaction, water was produced at a rate of 82.4 g/m³/h, which corresponds to the production of 17.7 g of water for the same period. After this period, the biofilter activity was very low, and no water evaporation existed. From the first ammonia addition and to the end of the biofilter operation, drying of the packing material was clearly observed. During this stage, 745 g of evaporated water and 190 g of produced water were calculated.

The total quantity of evaporated water in the biofilter

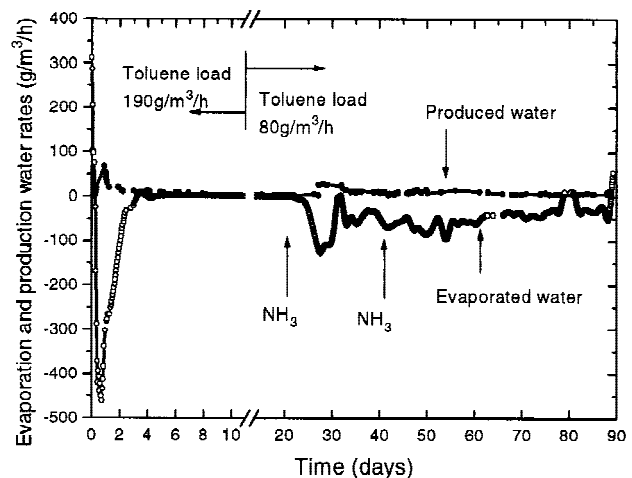


Figure 6. Evolution of the water evaporation and production rates.

during the operation was 792.2 g and the water produced by reaction was 235.3 g. The evaporated water (56.5 kg/m^3) produced a global change in the moisture content from 65 to 57.2%. The mean rate of change of the total water mass was $26.41 \text{ g/m}^3/\text{h}$. In the case of ethanol vapor biofiltration (Auria et al., 1998), the rate of change of the total water mass was measured at $38 \text{ g/m}^3/\text{h}$. This difference can be attributed to a lower air relative humidity (91%) than that used in this experiment (closer to 100% RH). van Lith et al. (1997) suggest diverse moisture control methods at different ranges of evaporative losses. For values less than $50 \text{ g/m}^3/\text{h}$, manual moisture control is recommended, however, in the present work, higher values were observed during specific stages of biofilter operation, so periodic monitoring and restoring of the evaporated water should be necessary to maintain an adequate global moisture content. At the end of the biofilter operation, the support was unpacked, homogenized, and the moisture content was measured. The average value was 62%. This value is slightly higher than the value calculated.

In Table III the moisture content at different positions is shown. Although the global moisture content did not change notably, as previously stated, a distribution in the humidity of the packing material was observed. As a result of temperature gradients, the drier zone was between 10–30 cm while the outlet zone had an excess of water. In the middle zone, 20–40 cm, some very dry zones with a moisture content close to 35% occurred. The heterogeneity in this zone was observable. These events may be related to the higher toluene removal in the inlet and middle zones, which brought the generation of high heat production and temperature gradients. The increase in the temperature provokes increased water evaporation. The outlet zone had a very low toluene removal and because of this, the produced heat was low, the air stream was cooler, and water condensation existed. Consequently, the water content was increased. Probably, the decrease in the toluene EC and CO_2 production in the middle of the biofilter (Table I) may be linked to the drying process. A notable decrease in the removal associated with drying problems has been observed in other works (Auria et al., 1998; Kiared et al., 1996). In the first study, the toluene removal efficiency decreased 50% when the moisture content changed from 70% to 40%. There is a strong relationship between these environmental conditions and the local microbial activities (Acuña et al., 1998).

Table III. Moisture content at different levels in the biofilter at 88th day.

Zone	Height (cm)	Moisture (%)
Top	0–10	55
	10–20	45
Middle	20–30	40
	30–40	61
Bottom	40–50	75
	50–60	75

CONCLUSIONS

In this work, a laboratory-scale biofilter was operated for 3 months. During this period diverse aspects were studied. A fast start-up was observed which was associated with the inoculation of adapted microorganisms. Stabilization at low EC values, due to nitrogen limitation, was subsequently attained. This limitation may have been partly caused by peat, which was selected over others, such as compost, that are more often used in biofilters. The nitrogen limitation was counteracted by gaseous ammonia injection. However, a new strategy of the addition must be implemented to reach a more even distribution throughout the biofilter. Studies on the carbon balance showed the presence of carbon accumulated in the packing material as biodegradable compounds and carbonates, however, more detailed studies about these accumulated byproducts related to the toluene consumption must be performed to understand the role they play on the biofilter performance.

The high toluene consumption related to the microbial growth stage during the start-up and ammonia addition had a great effect on temperature gradients and CO_2 production. It was important in this study to observe the effect of microbial growth on toluene consumption, at start-up, local EC were greater than $190 \text{ g/m}^3/\text{h}$, which are among the highest values reported for toluene degradation in biofilters. Sustainable high EC could be obtained under vigorous microbial growth conditions. While this is a very promising result, the problems of biomass clogging and drying would have to be addressed. Drying was experimentally detected and predicted by the water balance, giving an adequate representation of this phenomenon in the biofilter. Extensive drying of the packing material, heterogeneity problems, and slow deactivation of the biofilter are consequences of the temperature gradients present with high toluene removal rates. Slow deactivation was caused by low water content, which was caused by drying resulting from temperature gradients, a consequence of heat accumulation. In the future, the information from the heat and water balances should permit application of control strategies (adding water or mixing the packing material) to obtain an improved biofilter performance.

The authors acknowledge the useful comments of Dr. Fermín Pérez.

NOMENCLATURE

A_s	heat transfer specific area, orthogonal to the air flow (m^2/m^3 packing bed)
A_w	heat transfer specific area, parallel to the air flow (m^2/m^3 packing bed)
C_p	medium heat capacity ($\text{Kcal}/\text{kg}/^\circ\text{K}$)
C_{pa}	dry air heat capacity ($\text{Kcal}/\text{kg}/^\circ\text{K}$)
C_{pp}	peat heat capacity ($\text{Kcal}/\text{kg}/^\circ\text{K}$)
C_{pv}	water vapor heat capacity ($\text{Kcal}/\text{kg}/^\circ\text{K}$)
C_{pw}	water heat capacity ($\text{Kcal}/\text{kg}/^\circ\text{K}$)
D_e	biofilter external diameter (m)
EC	toluene elimination capacity ($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$)

F_{air}	volumetric air flow rate (m^3/s)
G	air mass velocity ($kg/m^2/s$)
G	volumetric air flow rate (m^3/m^3 packing bed/s)
h_o	external film coefficient ($Kcal/m^2/s/^\circ K$)
h_e	internal film coefficient ($Kcal/m^2/s/^\circ K$)
k	biofilter wall thermal conductivity ($Kcal/m/s/^\circ K$)
P	local atmospheric pressure (Atm)
P_o	standard atmospheric pressure (Atm)
Pv_i	partial pressure of water vapor (Atm)
Pvs_i	saturated pressure of water vapor (Atm)
Pr	dimensionless external Prandtl number
Q_w	latent heat of vaporization ($Kcal/kg$)
R'_e	dimensionless external Reynolds number
RH_i	air relative humidity
T_o	standard temperature ($^\circ K$)
T_i	air inlet or outlet temperature ($^\circ K$)
T_m	temperature of the medium ($^\circ K$)
U	overall heat transfer coefficient ($Kcal/m^2/s/^\circ K$)
Vr	volume of the packing bed (m^3)
x_p	peat mass fraction in the medium (kg peat/ kg)
x_w	water mass fraction in the medium (kg water/ kg)
y_i	water mass fraction of inlet or outlet air (kg water/ kg)

Greek symbols

δ	biofilter wall thickness (m)
ε	biofilter void fraction
ϕ	mean peat particle diameter (m)
λ_g	air thermal conductivity ($Kcal/m/s/^\circ K$)
μ_g	air viscosity at standard temperature ($kg/m/s$)
ρ	medium bulk density (kg/m^3)
ρ_i	inlet or outlet air density (kg/m^3)
ρ_o	air density at standard conditions (kg/m^3)

APPENDIX A

Theoretical Considerations

Water Balance

Water evaporation rate (W_{ev}) was calculated using the following equations:

$$W_{ev} = (y_{in}P_{in} - y_{out}P_{out}) \frac{F_{air}}{V_r} \quad (A.1)$$

Water mass fraction contained in air is given by (Houberechts, 1968):

$$y_i = 0.622 \frac{Pv_i}{P - Pv_i} \quad (A.2)$$

Partial pressure (Pv_i) and saturated pressure of water vapor (Pvs_i) can be written as:

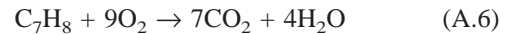
$$Pv_i = RH_i Pvs_i \quad (A.3)$$

$$Pvs_i = \exp\left(25.775 - \frac{5281.1}{T_i}\right) \quad (A.4)$$

And, air density was calculated as follows:

$$\rho_i = \rho_o \left(\frac{T_o}{T_i}\right) \left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (A.5)$$

To estimate water production rate, an elementary stoichiometric relation was used. In this balance, the water formed from biomass, intermediates, and polymer production was considered negligible as compared to the water formed by total toluene oxidation. The simplified balance can be written as:



This equation was used in the water and heat balance considering the total CO_2 production (CO_2 in the effluent plus carbonates retained in the support), instead of toluene consumption measured experimentally, which also reflects conversion to biomass, intermediaries, or polymers.

Heat Balances

During biofiltration experiment, heat accumulation (Q_{acum}) within the biofilter can be expressed as the sum of different heat contributions as: conductive (Q_{con}), convective (Q_{conv}), evaporative (Q_{ev}), and metabolic ($-Q_{met}$).

$$Q_{acum} = Q_{con} + Q_{conv} + Q_{ev} - Q_{met} \quad (A.7)$$

The different terms of the Equation (A.7) can be written as (Gutiérrez et al., 1996):

$$\rho C_p \frac{dT_m}{dt} = UA_w (T_{in} - T_m) + G'(\rho_{in}h'_{in} - \rho_{out}h'_{out}) + GA_s Q_w (y_{in} - y_{out}) - Q_{met} \quad (A.8)$$

The heat capacity of the medium (C_p) was evaluated as follows:

$$C_p = x_w C_{p_w} + x_p C_{p_p} \quad (A.9)$$

The overall heat transfer coefficient was estimated as (Gutiérrez et al., 1996):

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_o} + \frac{\delta}{k}} \quad (A.10)$$

With

$$h_e = 3.6 \frac{\lambda_g}{\phi} \left(\frac{\phi G}{\mu_g \varepsilon}\right)^{0.365} \quad (A.11)$$

and

$$h_o = 0.91 \frac{\lambda_g}{D_e} R'_e{}^{0.365} Pr^{1/3} \quad (A.12)$$

Air enthalpy (h'_i) was estimated using the following equation: (Houberechts, 1968)

$$h'_i = C_{p_a} T_i + y_i (C_{p_v} T_i + Q_w) \quad (A.13)$$

APPENDIX B

The parameter values using to solve the heat and water balance are shown in the Tables A.1 and A.2.

Table A.1. Parameter values used in the heat balance.

Symbol	Definition	Value	Units
C_{pa}	Dry air heat capacity	0.24	Kcal/kg/°K
C_{pp}	Peat heat capacity	0.30	Kcal/kg/°K
C_{pv}	Water vapor heat capacity	0.44	Kcal/kg/°K
C_{pw}	Water heat capacity	0.99	Kcal/kg/°K
Q_w	Latent heat of vaporization	586	Kcal/kg
λ_g	Air thermal conductivity	6.21×10^{-6}	Kcal/m/s/°K
ρ_o	Air density at standard condition	1.29	kg/m ³
μ_g	Air viscosity at standard temperature	1.85×10^{-5}	kg/m/s
	Reference temperature	293	°K

Table A.2. Characteristic parameter values of the system.

Symbol	Definition	Value	Units
k	Biofilter wall thermal conductivity	1.4×10^{-3}	Kcal/m/s/°K
P	México atmospheric pressure	0.74	atm
P_o	Standard atmospheric pressure	1	atm
x_p	Peat mass fraction in the medium	0.35	kg peat/kg
x_w	Water mass fraction in the medium	0.35	kg water/kg
	Biofilter height	0.64	m
	Biofilter internal diameter	0.14	m
δ	Width of the biofilter wall	0.004	m
ε	Bed porosity	0.715	—
ϕ	Diameter of peat particles	0.004	m
ρ	Packing density	300	kg/m ³
A_s	Heat transfer specific area (orthogonal)	1.56	m ² /m ³
A_w	Heat transfer specific area (parallel)	26.5	m ² /m ³
	Outlet air relative humidity	1	—

References

- Acuña, M. E., Pérez, F., Auria, R., Revah, S. 1998. Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. *Biotechnol. Bioeng.*, submitted.
- Auria, R., Aycaguer, A. C., Deviny, J. 1998. Influence of water content on the degradation capacity of ethanol in biofiltration. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **48**: 65–70.
- Bohn, H. L. 1993. Biofiltration: Design principles and pitfalls. Paper presented at the 86th AWMA Annual Meeting, Denver, CO.
- Cox, H. H. J., Doddema, H. J., Harder, W., Magielsen, F. J. 1996. Influence of the water content and water activity on styrene degradation by *Exophiala jeanselmei* in biofilters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **45**: 851–856.
- Cho, K. S., Hirai, M., Shoda, M. 1992. Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44. *J. Ferment. Bioeng.* **73**: 46–50.
- Deshusses, M. A., Hammer, G., Dunn, I. J. 1996. Transient-state behavior of a biofilter removing mixtures of vapors of MEK and MIBK from air. *Biotechnol. Bioeng.* **49**: 587–598.
- Deshusses, M. A. 1997. Transient behavior of biofilters: Start-up, carbon balance and interactions between pollutants. *J. Environ. Eng.* **123**(6): 563–568.
- Dyer, J., Mulholland, K. 1994. Toxic air emissions. What is the full cost your business? *Chem. Eng.* Feb. 4–8.
- Gutiérrez-Rojas, M., Amar Aboul Hosn, S., Auria, R., Revah, S., Favela Torres, E. 1996. Heat transfer in citric acid production by solid state fermentation. *Process Biochem.* **31**: 363–369.

- Hodge, D. S., Deviny, J. S. 1993. Modeling removal of air contaminants by biofiltration. *J. Environ. Eng.* **12**: 21–32.
- Houberechts, A. 1968. Thermodynamique technique. Tome II, troisième édition. Librairie universitaire, Dunod. Louvain, Paris.
- Hwang, S. J., Tang, H-M. 1997. Kinetic behavior of the toluene biofiltration process. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **47**: 664–673.
- Kiared, K., Heitz, M., Bibeau, R., Brezinski, R., Viel, G. 1996. Biological elimination of VOCs in biofilters. *Environmental Progress.* **15**: 148–152.
- Kinney, K. A., Chang, D. P. Y., Schoeder, E. D., Scow, K. M. 1996. Performance of a directionally-switching biofilter treating toluene contaminated air. Paper presented at the 89th AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- Leson, G., Winer, A. M. 1991. Biofiltration: An innovative air pollution control technology for VOC emissions. *J. Air & Waste Manag. Assoc.* **41**: 1045–1054.
- Martin, G., Le Cloirec, P., Lemasle, M., Cabon, J. 1989. Retention de produits sur tourbes, pp. 373–378. In: Proceedings of the 8th World Clean Air Congress, The Hague, The Netherlands.
- Medina, V. F., Deviny, J. S., Ramaratnam, M. 1995. Treatment of toluene vapors using a GAC-based biofilter results of a controlled pilot scale study. In situ and On site Bioremediation. Third symposium. Batelle, San Diego, CA.
- Morales, M., Pérez, F., Auria, R., Revah, S. 1994. Toluene removal from air stream, pp. 405–411. In: E. Galindo and T. Ramirez (eds.), Advances in bioprocess engineering. Kluwer Academic Press, The Netherlands.
- Morgenroth, E., Schroeder, E. D., Chang, D. P. Y., Scow, K. M. 1996. Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. *J. Air and Waste Manag. Assoc.* **46**: 300–308.
- Ottengraf, S. P. P., van den Oever, A. H. C. 1983. Kinetics of organic compounds removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnol. Bioeng.* **25**: 3089–3102.
- Ottengraf, S. P. P., Meesters, J. J. P., van den Oever, A. H. C., Rozema, H. R. 1986. Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters. *Bioprocess Eng.* **1**: 61–69.
- Pinnette, J. R., Dwinal, C. A., Giggey, M. D., Hendry, G. E. 1995. Design implications of the biofilter heat and moisture balance, pp. 85–98. In: D. Hodge and E. Reynolds (eds.), Proceedings of the 1995 Conference on Biofiltration. University of Southern California, Los Angeles, CA.
- Revah, S., Hinojosa, A., Marroquin, E., Morales, V. 1995. Air Pollution: Biotreatment strategies and their environmental impact, pp. 407–417. In: OECD documents, Wider application and diffusion of bioremediation technologies, The Amsterdam 1995 Workshop. Paris Cedex, France.
- Shareefdeen, Z., Baltzis, B., Oh, Y-S., Bartha, R. 1993. Biofiltration of methanol vapor. *Biotech. Bioeng.* **41**: 512–524.
- Shareefdeen, Z., Baltzis, B. 1994. Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions: Theory and experimental results. *Chem. Eng. Sci.* **49**: 4347–4360.
- van Groenestijn J. W., Hesselink P. G. M. 1993. Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation* **4**: 283–301.
- van Lith, C. 1996. Long-term experiences with biofilter material stabilized with inert additives. Paper presented at the 89th AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- van Lith, C., Leson, G., Michelsen, R. 1997. Evaluating design option for biofilters. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **47**: 37–48.
- Weckhuysen, B., Vriens, L., Hverachtert, V. 1993. Effect of nutrient supplementation on the biofiltration removal of butanal in contaminated air. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **30**: 395–399.
- Williams, T. O., Miller, F. C. 1992. Biofilter and facility operations. *Bio-cycle Mag.* **33**: 75–78.
- Zilli, M., Converti, A., Lodi, A., Del Borghi, M., Ferraiolo, G. 1993. Phenol removal from waste gases with a biological filter by *Pseudomonas putida*. *Biotechnol. Bioeng.* **41**: 693–699.

Influence of Mixing and Water Addition on the Removal Rate of Toluene Vapors in a Biofilter

R. Auria,^{1,3} G. Frere,² M. Morales,¹ M. E. Acuña,¹ S. Revah¹

¹Department of Chemical Engineering, UAM-Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, Mexico City CP 09340, Mexico; telephone: (52) 57 23 6338; fax: (52) 57 24 4900; e-mail: srevah@xanum.uam.mx

²ENSCP, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France

³IRD (Institut de Recherche pour le Développement), Ciceron 609, Los Morales, Mexico City CP 11530, Mexico

Received 19 June 1999; accepted 27 November 1999

Abstract: The effects of successive mixing (homogenization) of packing material (peat), with or without water addition, on the removal of toluene vapors in a biofilter were studied. Over a period of 50 days, an increase in the Elimination Capacity (EC) of approximately 240% was obtained by successive mixing and water additions. After each mixing, a high EC of toluene was maintained only for a short period of 3–4 days. After this time, decreased biofilter performance was observed, probably associated with the development of dried and/or clogged zones. In the long-term experiments, an attenuation of the EC recovery was observed after successive mixing. In this case, an increase of 110% over 4 months of experiment was obtained. The global reduction of EC over time could be explained by the colonization of the biofilter by filamentous fungi which was facilitated by the mixing of the packing material. The most frequently observed fungi were identified as *Scedosporium* sp. and *Cladosporium* sp. © 2000 John Wiley & Sons, Inc. *Biotechnol Bioeng* 68: 448–455, 2000.

Keywords: mixing; water addition; toluene vapors; fungi; biofilter

INTRODUCTION

Biofiltration has proven to be an effective and economical technology among the different air pollution control (APC) techniques to reduce volatile organic compounds (VOCs) and odors in air (Deviny et al., 1998). Biofiltration provides significant advantages over conventional techniques such as absorption, condensation, activated carbon adsorption, and thermal and catalytic oxidation for large air volumes and low gaseous pollutant concentrations (van Groenestijn and Hesselink, 1993; Deviny et al., 1998). Biofiltration has been applied mainly to control odor (78% of the applications) and VOC pollution (14%) (van Lith, 1996). It is considered a clean technology with minimal energy requirements and low waste production.

Biofiltration may be represented as a three-phase system that consists of (i) a gas phase which flows through (ii) a water-insoluble solid support which contains (iii) an aqueous static phase where the soluble substrates (pollutants, oxygen) are dissolved and microorganisms grow. In this heterogeneous medium, complex heat (convective, evaporative, and conductive) and mass transport (diffusion, convection) associated with oxidation of the pollutant occur. In general, metabolic heat production and overall heat transport are considered negligible due to the low load of pollutants (Van Lith et al., 1997). However, during steady state operation, metabolic heat due to substrate oxidation is continuously produced, which increases temperature as well as the rate of water evaporation (Van Lith et al., 1997). These phenomena may be amplified during start up, with continuous high inlet gas loads and/or with shock loads of pollutant (Morales et al., 1998a; Pinette et al., 1995). A more frequent problem originates when the humidity of the incoming air is low (i.e., less than 95%), slowly and constantly drying out the filter material. Inefficient water control has been reported to be the factor responsible for 75% of the failures of biofilters. Lower water content might reduce the survival and metabolic activity of resident microorganisms and the sorption of gaseous pollutants (Cox et al., 1996; Auria et al., 1998; Hodge, 1993). Different authors (Cox et al., 1996; Auria et al., 1998) have reported that a decrease of the average water content from 70 to 30% resulted in a loss of about 50% in biofilter performance. Simple water and heat balances show that high water evaporation rates can occur for VOC concentrations and elimination capacities about 0.5 g/m³ and 50 g/m³/h, respectively (van Lith et al., 1997). To reduce this water loss, manual or automatic moisture monitoring is often necessary. In general, water supply is maintained by water spraying. Unfortunately, good biofiltration supports like peat, compost and soil do not promote a homogeneous water distribution which can, in turn, induce the formations of inactive zones. Moreover, an excess or reduction of the water content may change the bed porosity, bringing about channeling effects or a high pressure drop.

Correspondence to: S. Revah

Grant sponsors: CONACYT (Mexican Council of Science and Technology); IRD (Institut de Recherche pour le Développement, France)

Numerous workers have reported the influence of these parameters on the elimination capacity of toluene (Morales et al., 1998a), ethanol (Auria et al., 1998), BTEX (Seed and Corsi, 1996; Thompson et al., 1996), and odors (Wolstenholme and Finger, 1995) using different filter bed packing.

During biofilter operation, generation of heterogeneity seems to be inevitable. Directionally switching biofilters (Kinney et al., 1996) and rotor biofilters (Sabo et al., 1996) have been proposed to reduce these heterogeneities. Intermittent mixing of the bed packing reduces compacting, pressure drop and favors an even distribution of water and nutrients (van Lith, 1996; Sabo et al., 1996). A new trickle-bed reactor (Wubker et al., 1997) equipped with a screw stirrer for periodical movement and mixing of the bed seems to be a good compromise between the two conventional reactors (biofilter and biotrickling filter) used in biological gas treatment.

As shown previously, long-term operation of biofilters induces changes which may bring about reductions in the overall performance. The main objective of this study was to show the influence of intermittent homogenization and water addition on the performance of a biofilter adapted for toluene removal. Mixing of the packing with or without water addition was studied to determine the relative importance of these two parameters. Bed temperature and CO₂ production were measured and correlated to the elimination capacity of the biofilter. Simultaneous microcosm experiments and microbial counts were performed with biofilter samples to relate the global performance of the biofilter with local microbial activity.

MATERIALS AND METHODS

Mixed Culture and Media

Filter material consisted of peat previously sterilized by γ -irradiation with 60 Co at a dosage of 2.0 Mrad and neutralized with 0.04 g Ca(OH)₂/g dry peat. The initial water content and pH were 65% and 7.0, respectively. A stable population formed of five bacteria and two yeast (Acuña et al., 1999) was used as an inoculum.

For biofilters 1 and 2 a mineral medium containing (g/L) K₂HPO₄, 2.38; NaH₂PO₄·H₂O, 1.67; MgSO₄·7H₂O, 1.38; CaSO₄·2H₂O, 0.49; FeSO₄·7H₂O, 0.22; (NH₄)₂SO₄, 7.5; and NH₄Cl, 4.1 was added to the peat. For the bench-scale biofilter system (biofilter 3), mineral medium contained (g/L) KH₂PO₄, 0.6; K₂HPO₄, 2.4; MgSO₄·7H₂O, 1.5; CaSO₄, 0.15; FeSO₄, 0.03; and (NH₄)₂SO₄, 3.0.

Experimental Equipment and Operating Conditions

Mixing and water addition of the packing material were conducted in three different biofilters. Two biofilters (biofilters 1 and 2) were placed in controlled temperature chambers at 33 ± 2°C (Fig. 1). The air containing toluene vapor

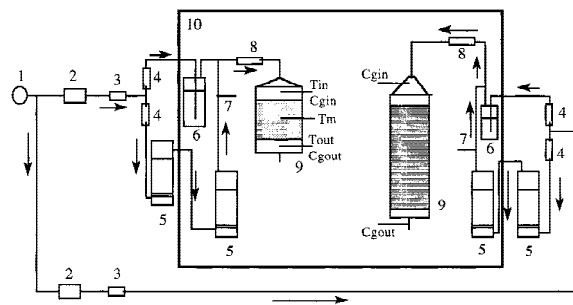


Figure 1. Experimental system. (1) Compressor; (2) mass flow controller; (3) check valve; (4) rotameter; (5) humidifier; (6) toluene vessel; (7) air relative humidity sensor; (8) static mixer; (9) biofilters; (10) chamber at controlled temperature.

was supplied to the biofilters by a compressor. For each biofilter, polluted air stream was obtained as follows. Air was divided into two flows: the main stream was bubbled through a 4-L column containing water, and the second was sparged through a 0.5-L bottle containing liquid toluene. The polluted air stream was obtained by mixing the humidified air with the toluene laden air. The resultant stream passed through the biofilter. Air flows were controlled with electronic mass flow sensors (33116-20 Cole Parmer, USA). Temperatures were measured by K thermocouples at the inlet (T_{in}) and outlet (T_{out}) of the biofilter and in the packed bed (T_m) with a precision of $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Inlet air relative humidity was measured using a capacitive sensor (Humicor 6100, Coreci, France) with a precision of $\pm 3\%$. The bench-scale biofilter system (biofilter 3, previously described by Morales et al. (1998a)) had three modules that allowed support sampling. In the three systems (biofilters 1, 2, and 3), the inlet relative humidity was about 95%.

Gas analysis (toluene, CO₂) was performed at the entrance and exit of the biofilters. For sampling, toluene was drawn through a six-port valve with a 0.25-mL loop using a pump. The sample was injected from this valve into a FID gas chromatograph (Series 580, Gow-Mac, USA) equipped with a 1/8 in. \times 6 ft. stainless steel column (Silar 10 C, GRAPAC GC 80/100, USA). The operating conditions were as follows: injector, 190°C; oven, 180°C; detector, 200°C with a carrier gas (N₂) flow of 25 mL/min. For the determination of CO₂ concentration, an IR gas analyzer (3300 Digital Display California Instrument, Orange, CA, USA) was employed.

Samples of peat were periodically withdrawn for microbial counts by plating and for local activities analyzed in controlled microcosms as was previously described (Acuña et al., 1999). Water content and pH were determined using a thermobalance (LP15B, Mettler, USA) and a potentiometer (Conductronic 20, Mexico), respectively. Water Activity (A_w) was measured in an Aqualab CX-2 (Decagon Devices Inc., Pullman, WA). Samples for Scanning Electronic Microscope (SEM) observation were prepared as described by Acuña et al. (1999). The biofilter water evaporation rate (W_{ev}) was determined considering the entrance and exit temperatures and inlet relative air humidity (Morales et al.,

1998a). Outlet relative air humidity was considered to be 100%.

Elimination capacity (EC) of the biofilter is calculated as the concentration difference (inlet – outlet) divided by the empty bed residence time. Efficiency is defined as the ratio between the concentration difference and the entrance concentration.

Operating conditions of biofilters 1, 2, and 3 are reported in Table I.

Biofilters 1 and 2

After 2 weeks, which corresponded to the acclimation period of the microbial population, biofilters 1 and 2 attained a stable toluene elimination capacity of approximately 10 g/m³/h. Biofilter operation was then suspended, and the support was unpacked. The support was mechanically mixed and the water content (homogenization with water addition, H_i + W) of the packing material was adjusted to approximately 65% with sterile tap water. This water content was below the field capacity of the support. The peat was again packed and the toluene load was restored. During the 50 days of the experiment, a similar operation was repeated twice for biofilter 1 while the packing material of biofilter 2 was mixed three times without water addition (homogenization without water addition, H_i) followed by two mixings with water content restoration to 65%. Samples were taken for microcosm studies and microbial enumeration before mixing the packing material.

Biofilter 3

After a period of 3 months, biofilter 3 attained a stable toluene elimination capacity of 18 g/m³/h (Morales et al., 1998a). For the following 4 months, several H_i + W were performed in a manner similar to those described for biofilter 1. Samples of peat were taken for microcosms studies and microbial enumeration (Acuña et al., 1999).

RESULTS

Biofilters 1 and 2

The evolution of the EC of biofilter 1 with three successive homogenizations and water additions is shown in the Figure 2a. As may be observed, EC biofilter behavior for the three H_i + W was similar. Two days after the first mixing and

Table I. Operating conditions for biofilters 1, 2, and 3.

	Biofilter 1	Biofilter 2	Biofilter 3
Packing volume (L)	2.3	2.7	7.8
Packing height (m)	0.16	0.54	0.49
Empty residence time (s)	60	47	60
Air inlet temperature (°C)	33 ± 2	33 ± 2	24 ± 4
Inlet toluene concentration (g/m ³)	1.8 ± 0.2	1.8 ± 0.2	1.9 ± 0.2

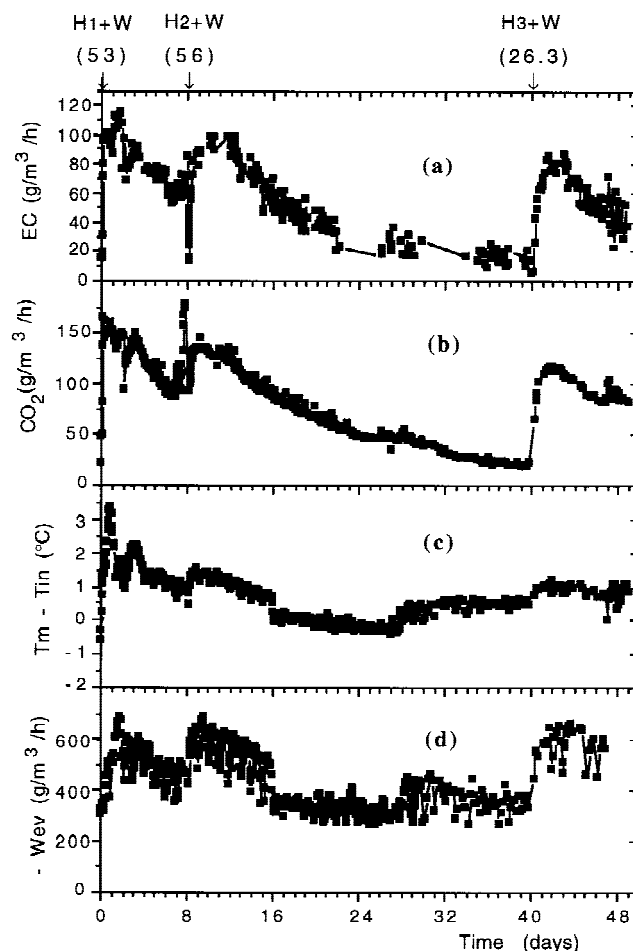


Figure 2. Evolution of elimination capacity (EC) (a), CO₂ production rate (b), difference between medium and inlet temperature ($T_m - T_{in}$) (c) and water evaporation rate (W_{ev}) (d) versus time for biofilter 1. H_i (homogenization only), H_i + W (homogenization with water addition). Values of water content before each H_i + W are in parentheses.

water addition (H₁ + W) the EC increased considerably to approximately 110 g/m³/h with an efficiency greater than 98%. After this, the EC slowly decreased to 60 g/m³/h on day 8. During these 8 days, the water content in the biofilter decreased from 66.7% to 56%. At this time, mixing and restoring of water content was repeated (H₂ + W). The maximal removal capacity reached 100 g/m³/h (efficiency >95%), and a steady value of 20 g/m³/h was obtained on the 32nd day after the second homogenization. During this period an excessive drying of the biofilter was observed. The final water content attained was 26.3%. A third H₃ + W was performed on the 40th day, and an EC increase was again observed. Maximum values of EC for different homogenizations correlated with intense metabolic activity of the microbial population resulting in high CO₂ production (≈130 g/m³/h), temperature and water evaporation (≈600 g/m³/h) rates (Fig. 2b–d).

To differentiate the effects of mixing and water addition (which also requires mixing to achieve even water distribution), the experiment depicted in Figure 3 was performed. After the first H₂ + W, and within 2 days, EC increased

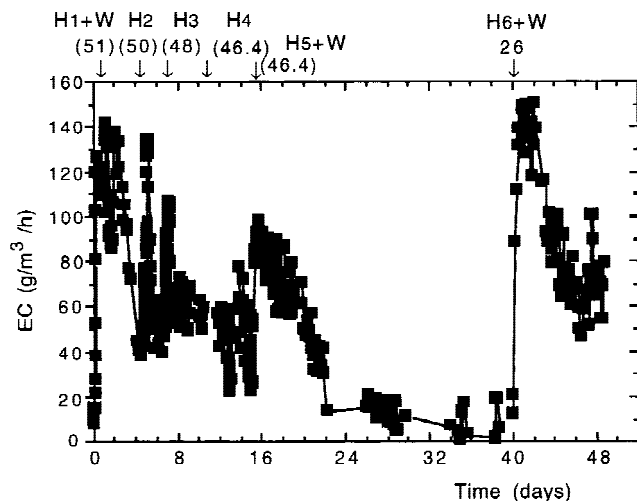


Figure 3. Evolution of elimination capacity (EC) with time for biofilter 2. H_i (homogenization only), $H_i + W$ (homogenization with water addition). Values of water content before each $H_i + W$ or H_i are in parentheses.

from 15 to 140 g/m³/h (efficiency >98%) and then decreased to 40 g/m³/h on day 4. Following this procedure, successive homogenizations (H_2 , H_3 , H_4) without water addition were performed which only produced EC increments for one day followed by a steep decrease. Throughout the 15 days of the experiment, the water content dropped from 65 to 46%. At this time, the peat was mixed and water added to restore the water content to 65%. An EC peak of 100 g/m³/h was reached after 24 h. For the next 25 days, a decrease of water content to 26% was observed and was associated with a strong decay in biofilter performance. However, a new $H_6 + W$, again allowed recovery of biofilter performance (EC max was 145 g/m³/h with >98% efficiency).

The evolution of the microbial population of biofilters 1 and 2 is shown in Figures 4 and 5. Initially, the biofilters

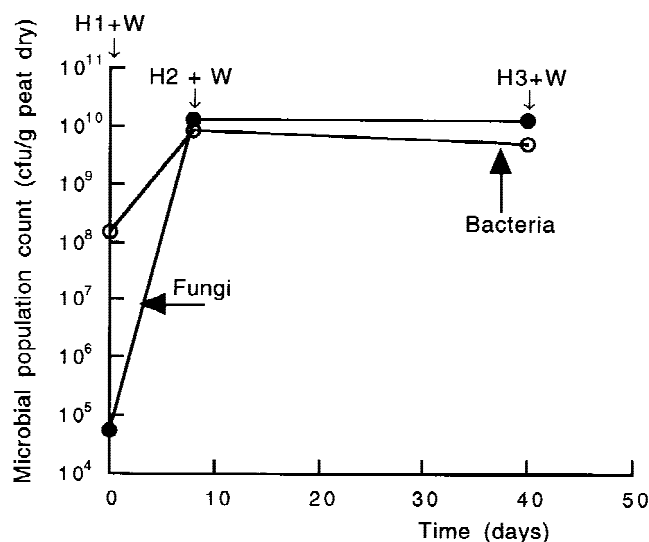


Figure 4. Variation of the microbial population count with time (biofilter 1).

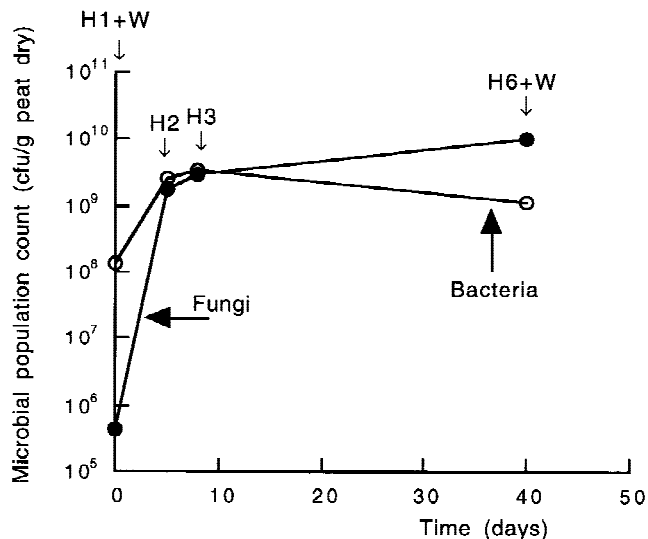


Figure 5. Variation of the microbial population count with time (biofilter 2).

were inoculated with a mixed culture (5 bacteria and 2 yeast). Similar microbial enumeration behavior was observed for both biofilters. During the first 10 days, the bacteria grew and remained at a constant level until day 40. Before the first homogenization, low concentrations of fungi ($\approx 10^5$ cfu/g peat dry) were detected in the two biofilters. After 10 days, fungi concentration attained 5×10^9 cfu/g dry peat.

Biofilter 3

This experiment was performed to investigate the long term (approximately 5 months) effects of intermittent mixing and water addition on the biofilter performance. The evolution of the EC of the biofilter pattern during four successive homogenizations is shown in Figure 6. As may be observed, the EC biofilter pattern for the four homogenizations was similar. For the first $H_1 + W$, and after a period of 3 days, a maximum in elimination capacity of 120 g/m³/h (efficiency >99%) was attained. The reactor was, under these conditions, active only in the first module ($\frac{1}{3}$ of total volume) with an EC of more than 340 g/m³/h, considering only a third of the vector volume. The EC then decreased slowly until it reached 88 g/m³/h on day 20. On day 58, when the removal capacity was 30 g/m³/h, the mixing with water addition was repeated ($H_2 + W$). The maximum EC reached in this case was 120 g/m³/h and a steady value of 35 g/m³/h was obtained 15 days after the second homogenization. The increase of the toluene removal was lower after the third and fourth homogenizations (day 85 and day 120, respectively). For these two $H_i + W$, maximum values of 55 and 45 g/m³/h were measured and an EC of 35 g/m³/h, corresponding to a new steady state, was reached on both cases. Maximum values of EC after the different homogenizations corresponded to intense metabolic activity of the microbial population, which was related to higher CO₂ outlet concentrations and temperature gradients between the inlet and

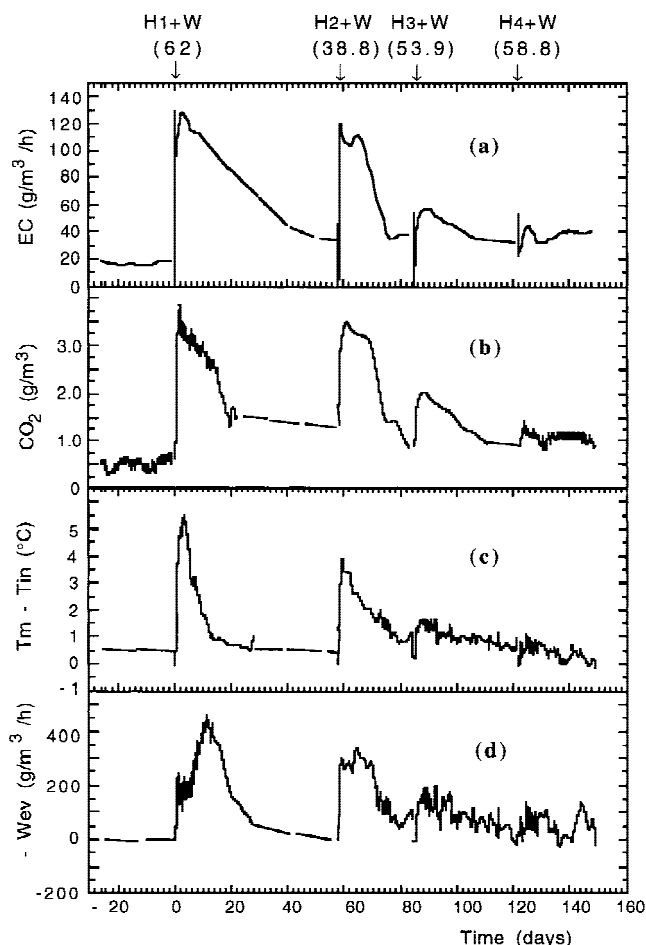


Figure 6. Evolution of elimination capacity (EC) (a), CO_2 production rate (b), difference between medium and inlet temperature ($T_m - T_{in}$) (c) and water evaporation rate (W_{ev}) (d) versus time for biofilter 3. H_i (homogenization only), $H_i + W$ (homogenization with water addition). Values of water content before each $H_i + W$ are in parentheses.

middle point in the biofilter (Fig. 6b,c). Maximum concentrations of 4.0, 3.5, 2.3, and 1.5 g/m^3 of evolved CO_2 and temperature gradients of -5.5 , -4.0 , -1.5 , and -1°C corresponded to the four successive homogenizations. These values decreased to approximately 1 g/m^3 and -1°C in each case. In Figure 6d, a calculated water evaporation rate of biofilter 3 is shown. In the first $H_1 + W$, evaporated water increased during the first 12 days to a maximum of $-475 \text{ g/m}^3/\text{h}$. The maxima of water evaporation rate in the 2nd, 3rd, and 4th $H_i + W$ were -400 , -200 , and $-100 \text{ g/m}^3/\text{h}$, respectively.

Samples of the biofilter 3 were withdrawn on days 0, 58, 85, and 120 when the $H_i + W$ were performed. The control was obtained before mixing and the $H_i + W$ sample was taken after the packing was mixed and humidified. These samples were analyzed in microcosms by injecting toluene in the gas phase up to a concentration of 35 g/m^3 and measuring the uptake rate. From the uptake data, the biofilter EC may be estimated (Acuña et al., 1999) and the results are shown in Figure 7. It may be seen that mixing and water addition increase the activity of the biofilter samples and

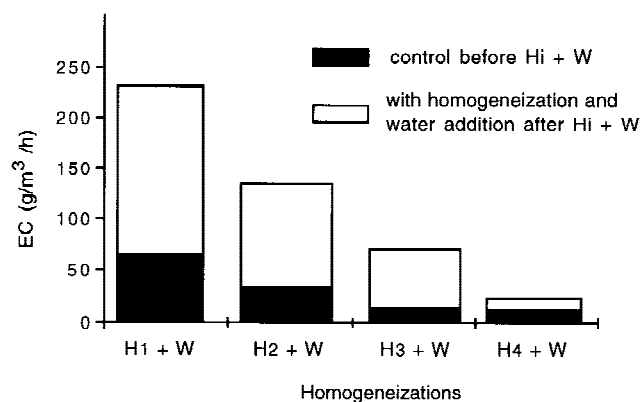


Figure 7. Comparison of maximum elimination capacity (EC) obtained from microcosm studies from samples taken from biofilter 3.

that these results qualitatively reflect the global response to the $H_i + W$ as seen in Figure 6.

The evolution of the microbial population is presented in Figure 8. During the 5 months of the experiment, an important decrease of bacteria and a strong increase of fungi were observed. The fungi concentration, at the first $H_i + W$ was approximately $5 \times 10^2 \text{ cfu/g}$ dry peat. After 85 days, fungi concentration attained 10^{10} cfu/g dry peat and remained constant until the end of the experiment. The strong colonization of the support by the fungi may be observed in Figure 9.

DISCUSSION

The homogenization of the biofilter support with or without water addition had an important impact on the three biofilters studied. Different effects in the short term (i.e., several days) and long term (i.e., several months) were noted. When the mixing experiments were performed, toluene desorption from the support took place which causes that, upon repacking, a short sorption period ($<1 \text{ h}$) occurs. Similar results have been observed upon startup with peat (Morales et al.,

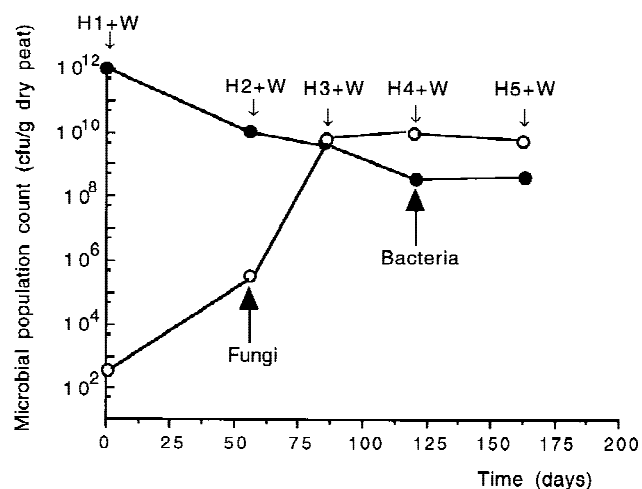


Figure 8. Variation of microbial population count with time (biofilter 3).



20 μm

Figure 9. SEM micrograph representative of peat surface of biofilter 3 at the end of the experiment.

1998a). After a period of a few hours, the EC slowly increased until it reached a maximum value. The physical adsorption phenomenon and the startup of microbial activity could easily be distinguished. The increase in EC was a global response of the system to the improved operational (reduced channeling and a more homogeneous particle distribution) and environmental (water, oxygen, nutrients, and biofilm redistribution) conditions induced by mixing. During biofilter unpacking, high heterogeneity and the presence of dried or clogged zones were observed. Some of these conditions have been shown to improve toluene uptake in microcosms (Acuña et al., 1999). After this initial increase in EC, the system slowly attained a new steady state EC with a lower value. Several hypotheses may be formulated to explain the decrease in biofilter performance after each homogenization.

Drying conditions exist under high EC, due to the rise in temperature provoked by the pollutant consumption, even when inlet air was saturated with water. For example, in the first and second $H_i + W$ of biofilter 3, toluene elimination efficiency was close to 100%. Furthermore, total toluene elimination only occurred for 4 days in the first module ($1/3$ of the total volume). Considering the volume of this module, an EC of $340 \text{ g/m}^3/\text{h}$ was obtained. Under these conditions, the global EC possibly may have reached this high value had sufficient toluene been available. During this period, the maximum temperature gradient was $6^\circ\text{C}/10 \text{ cm}$ in the first module. Drying phenomena were clear from the water balance results (Fig. 6d), where the evaporated water, due to the temperature gradient, was greater than the produced water. Similar results were observed for biofilters 1 and 2 (Figs. 2 and 3). Drying has a strong effect on micro-

bial activity (Acuña et al., 1999) and on channeling. Low water content reduces the activity of the resident microorganisms and may hinder the sorption of gaseous pollutants. Hodge (1993) showed that water content has an important effect on the ethanol partition coefficient for compost and compost/diatomaceous earth filters. Cox et al. (1996) studied the influence of the water content and water activity (A_w) on styrene degradation by the fungus *Exophiala jeanselmei* in biofilters. A decrease in the average water content from 67 to 30% resulted in about 50% loss of styrene degradation activity, despite the fact that A_w was close to 1. Auria et al. (1998) showed that rapid drying of the support affects the performances of the biofilter even at 40–60% (w/w) water content in the filter bed and at an A_w close to 1. It was reported in this study that the performance of the biofilter did not recover within the following 2 weeks after the initial relative air humidity (91%) of the inlet air was restored. Morales et al. (1998b) demonstrated that EC was strongly affected by drying in a biofilter packed with peat. Results obtained from experiments and a mathematical model, which considered drying, showed that the performance of toluene removal was strongly reduced when the water content was below 50%. In biofilters, media drying promotes air channeling. Flow through the channels becomes preferential, thus promoting further drying due to locally increased airflow. Moreover, the increased channeling affects biofilter performance. These two phenomena, drying and channeling, are strongly associated in biofilters. Mixing of the support had a different effect on the EC response depending on whether water was added or not. Homogenizations (biofilter 2) without water addition ($H_{2,3,4}$) were less effective than when water was added (Fig. 3). This difference, related to the re-establishment of water content, may be due to the improvements of some local physical and biological conditions of the biofilm such as oxygen and toluene dissolution, increased water activity, and nutrient bioavailability. The low efficiency of toluene elimination (Figs. 2 and 3), due to low water content, was reversed. For example, in biofilters 1 and 2 for a peat water content of 26% (equivalent to an A_w of 0.8), mixing along with water content restoration to approximately 65% ($H_i + W$) allowed a reactivation of the biofilter, attaining a high EC of toluene ($>100 \text{ g/m}^3/\text{h}$) in a very short time. For the case of biofilters where moisture is controlled by periodic water addition it has been reported that heterogeneous conditions, such as channels and dead zones, may develop. It would be therefore be expected that mixing would have an important effect on the short term performance.

The effect of successive homogenizations on biofilter elimination capacity was important. For a period of 50 days, along with these homogenizations performed on $H_i + W$ (biofilter 1) and H_i or $H_i + W$ (biofilter 2) a mean elimination of approximately 120 g of toluene was obtained for each biofilter. Toluene removals of $20 \text{ g/m}^3/\text{h}$ have been reported by several authors (Morales et al., 1998a; Devinny et al., 1998), and these may be considered as an average value of EC of toluene in biofilters. This average value

Table II. Integrated values of eliminated toluene, average EC, produced CO₂, evaporated, and produced water for the 20 days following each homogenization for biofilter 3.

	H ₁ + W (day 0)	H ₂ + W (day 58)	H ₃ + W (day 85)	H ₄ + W (day 120)
Degraded toluene (g)	394	321	171	130
Average EC (g/m ³ /h)	105	86	46	35
Produced CO ₂ (g)	644	576	368	229
Produced water (g)	151	135	86	54
Evaporated water (g)	-1046	-883	-402	-140

would correspond to a degradation of 50 g of toluene for each biofilter demonstrating an increase of approximately 240% when successive homogenizations were performed.

An attenuation of the reactivation was observed in the long term as may be seen in Figure 6 for biofilter 3. The integrated values of toluene elimination, CO₂ production, water balance and the average EC are summarized in Table II for each of the homogenizations performed on biofilter 3. The values were calculated for the 20 days following each homogenization. These results show a continuous drop in biofilter activity after each homogenization, as may be seen from the average EC data. This reduction was reflected in the CO₂ production and the water production and evaporation. The results also show that only 48% to 64% of the eliminated toluene was emitted as CO₂. The low carbon recovery may be due to carbon utilization by the microorganisms for cell, intermediates, external polymer formation and to the carbonate equilibrium as demonstrated previously by Morales et al. (1998) and Acuña et al. (1999).

A possible explanation of the global reduction of EC due to successive homogenizations may be linked to the evolution of the microbial population in the biofilter. Initially, the biofilters were inoculated with the same mixed culture (five bacteria and 2 yeast). A decrease of the bacteria population in biofilter 3 was observed during successive homogenizations (Fig. 8). At the end of the experiment in biofilter 3, only one of the initially 5 inoculated bacteria was identified by the colony morphology and fungal growth was extensive. Two of the most ubiquitous strains were isolated and identified as *Cladosporium* sp. and *Scedosporium* sp. Some fungal contamination was found in biofilters 1 and 2, but it was not as extensive as in biofilter 3. Moreover, all of the inoculated strains were found in biofilters 1 and 2. These facts may be related to the shorter experimentation time.

Fungi enter the biofilter through the air, thus growing initially at the inlet of the biofilter. The lower moisture content usually found at the inlet may favor this colonization. The subsequent colonization of the packing material was promoted by the successive homogenizations. The adaptation of the fungi in the biofilters may be promoted by the successive thermal shocks and drying as they are better adapted to lower water content (Cox et al., 1996). Furthermore, it is possible that fungal growth may inhibit the bacterial population. Microcosm experiments showed that *Scedosporium* sp. and *Cladosporium* sp. degraded toluene, but

with lower rates than those found with the consortium present in the biofilters (results not shown). Micrographs obtained from SEM confirm the abundance of filamentous fungi in the peat surface samples (Fig. 9) taken from biofilter 3 at the end of the experiment. From the final results, it would appear that the filamentous fungi covered existing bacteria.

CONCLUSIONS

Successive homogenizations of the packing material, with or without water additions, promoted an increase of biofilter performance which was only maintained for a short period of a few days. After this time, decrease of biofilter performance was observed which seemed to be associated with the development of dryness and channeling. Each homogenization brought about increases in toluene removal, CO₂ production, temperature gradients, and water evaporation. Homogenization with water addition induced a more sustained reactivation of the elimination capacity. During long-term operation, a slow deactivation of the biofilter was observed which was related to the colonization by fungi. More studies are necessary to understand the role of fungi on biofilter performance and to estimate the cost and benefits of a mechanical mixer.

The authors thank Jose Sepulveda (SEM photos), Sergio Hernandez (technical assistance), Gretchen Lapidus, and Michel Minier (ENSC, Paris, France).

References

- Acuña ME, Perez F, Auria R, Revah S. 1999. Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. *Biotechnol Bioeng* 63:175-184.
- Auria R, Acayguer AC, Devigny J. 1998. Influence of water content on the degradation capacity of ethanol in biofiltration. *J Air Waste Manage Assoc* 48:65-70.
- Cox HHJ, Magielsen FJ, Doddema HJ, Harder W. 1996. Influence of the water content and water activity on styrene degradation by *Exophiala jeanselmei* in biofilters. *Appl Microbiol Biotechnol* 45:851.
- Devigny JS, Deshusses MA, Webster TS. 1998. *Biofiltration for air pollution control*. New York: Lewis Publishers.
- Hodge DS. 1993. *Biofiltration: application for the treatment of ethanol vapors*. Ph.D. thesis, University of Southern California, Los Angeles.
- Kinney KA, Chang DPY, Schroeder ED, Scow KM. 1996. Performance of a directionally-switching biofilter treating toluene contaminated air. Paper presented at the 89th AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- Morales M, Revah S, Auria R. 1998a. Start up and gaseous ammonia addition on biofilter for elimination of toluene vapors. *Biotechnol Bioeng* 60:483-491.
- Morales M, Hernandez S, Revah S, Auria R. 1998b. Influence of the drying process on biofiltration: Modeling and experimental approach. *Drying 98—Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS'98)*, Halkidiki, Greece, Vol. C. Thessalonai, Greece: Ziti Editions. p 1906-1913.
- Pinette JR, Dwinal CA, Giggey MD, Hendry GE. 1995. Design implications of the biofilter heat and moisture balance. In: *Proceedings of the 1995 Conference on Biofiltration*. University of Southern California, Los Angeles. Tustin, CA: The Reynolds Group. p 207-216.
- Sabo F, Schneider T, Motz U. 1996. Latest development and industrial

- applications of biofiltration. In: Proceedings of the 1996 Conference on Biofiltration. University of Southern California, Los Angeles. Tustin, CA: The Reynolds Group. p 63–68.
- Seed LP, Corsi RL. 1996. Biofiltration of benzene, toluene, and o-xylene: Substrate effects and carbon balancing. Paper presented at the 89th AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- Thompson D, Sterne L, Bell J, Parker W, Lye A. 1996. Pilot scale investigation of sustainable BTEX removal with a compost biofilter. Paper presented at the 89th AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- van Groenestijn JW, Hesselink PGM. 1993. Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation* 4:283.
- van Lith C. 1996. Long term experiences with biofilter material stabilized with inert additives. Paper presented at the 89th AWMA Annual Meeting, Nashville, TN.
- van Lith C, Leson G, Michelsen R. 1997. Evaluating design options for biofilters. *J Air Waste Manage Assoc* 47:37–48.
- Wolstenholme P, Finger R. 1995. Long-term odor and VOC pilot tests on biofilters. In: Proceedings of the 1995 Conference on Biofiltration. University of Southern California, Los Angeles. Tustin, CA: The Reynolds Group. p 273–286.
- Wubker SM, Laurenzis A, Werner U, Friedrich C. 1997. Controlled biomass formation and kinetics of toluene degradation in a bioscrubber and in a reactor with periodically moved trickle-bed. *Biotechnol Bioeng* 55:686–692.

Effect of Drying on Biofilter Performance: Modeling and Experimental Approach

MARCIA MORALES,[§]
 SERGIO HERNÁNDEZ,[†]
 THOMAS CORNABÉ,[‡]
 SERGIO REVAH,^{*,†} AND
 RICHARD AURIA^{†,‡}

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, 09340 México D.F., Mexico, Institut de Recherche pour le Développement, Lab. de Microbiologie, Université de Provence, CESB/ESIL, Case 925, 163 Avenue de Luminy, 13288, Marseille, Cedex 09 France, and Programa de Medio Ambiente y Seguridad, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, 07730 México D.F., Mexico

The moisture content of biofilter media is a key parameter for its adequate performance. Control of moisture requires a better understanding of the drying of the support due to changes in inlet air temperature and relative humidity and from metabolic heat production by pollutant oxidation. A dynamic one-dimensional model was developed to describe drying and its effect on biofilter performance. Mass and energy balances were established on an elementary representative volume. The biological reaction term incorporated temperature, water content, and pollutant concentration effects. The model describes the variations in pollutant concentration, air relative humidity, temperature, and water content of the media. It predicts (1) water evaporation from the packing material as a consequence of metabolic heat generation and variations of the relative humidity of the inlet air stream, and (2) the resulting decrease in biofilter performance. The model was validated with biofiltration experiments treating gaseous toluene using peat as support. Various ranges of inlet air relative humidity, temperature, air velocity, and inlet pollutant concentration were assayed.

Introduction

Biofiltration systems can effectively remove odors and volatile organic compounds (VOCs) from diluted air streams at a relatively low cost as compared with other alternatives (1). Biofilters can be operated for several years with minimum maintenance. To sustain high removal efficiency, parameters such as water content, nutrient concentration, pH, inlet air relative humidity, and temperature should be controlled. Among these, water content is one of the most important. Heslinga (2) concluded that 75% of the problems encountered in biofiltration were caused by poor humidity control. Van Lith et al. (3) considered that malfunctioning of biofilters was most often caused by inadequate management of the

water content in the filter material. Excess water reduces biofilter porosity, which results in the formation of anaerobic zones, increasing pressure drop, and the leaching of biomass and nutrients. Low moisture content promotes the formation of preferential flow channels in the filter bed and reduces the metabolic activity and sorption of gaseous pollutants. Water deficiency has the most detrimental effect on biofilter performance (3–6). The main causes of drying of the biofilter packing materials are incomplete humidification of the inlet air stream and the metabolic heat generated by pollutant bio-oxidation (5–7). Drying is often related to high microbial activity, which may occur during start-up, high inlet gas concentration or nutrient addition (8) and after mixing the packing material (9), or when the incoming air is below saturation which results in a steady drying of the packing material (2).

Water activity (a_w) is a determinant factor for microbial growth, and values above 0.97 allow high activity in biofilters. The lower limit corresponds to a water content of about 0.66 $g_{\text{water}}/g_{\text{dry support}}$ (40% wet basis) for an organic material such as compost with a theoretical pore diameter of 0.6 μm (10). This pore size corresponds to that of smaller bacteria and consequently, the colonization of these pores would be hindered. Thus, in biofilters, the biofilm grows in the macro pores and on the surface of the support. Biofilm contains 90–95% water which is fully available to microorganisms. This water evaporates readily and is sensitive to temperature variations, relative humidity, and airflow velocity. For most traditional packing material, optimal water content ranges are between 0.66 and 1.5 $g_{\text{water}}/g_{\text{dry support}}$ (40 and 60% wet basis). For compost bed material, this range corresponds to an a_w of 0.97–0.997 (10), which has been reported as optimal for bacterial metabolism. Auria et al. (6) observed that a rapid drying of the support (peat) affected the performance of a biofilter even at 0.66 to 1.5 $g_{\text{water}}/g_{\text{dry support}}$ (40 and 60% wet basis), corresponding to a_w between 0.98 and 1. Cox et al. (5) found that a decrease in the water content from 2.03 to 0.42 $g_{\text{water}}/g_{\text{dry support}}$ (67–30% wet basis) resulted in about a 50% loss of styrene degradation activity despite an a_w close to 1.

Problems related to the control of water content in biofilters result from a poor knowledge of the drying dynamics of the packing material and this has practical implications. High elimination capacity, which is desirable to reduce the volume of the reactor, is associated with high metabolic heat, drying problems and biofilter deactivation. Reviews on biofilter design and moisturizing options are available (3, 7, 11). Methods currently used to measure water content in biofilters include gravimetry, measurement of the inlet and outlet air relative humidity, time domain reflectometry (TDR), and tensiometry (6, 8, 11, 12).

Mathematical models incorporating mass and heat balances can contribute to a better understanding of drying during biofiltration. Many studies of biofiltration have focused on modeling under steady-state and transient conditions to simulate the effect of different loads of pollutant on biofilter performance (13–19). Few models include the effect of drying of the packing material (20, 21). Mysliwicz et al. (20) used an elementary representative volume to describe water evaporation, nutrient cycling, and biofilm growth within a triphasic porous medium (solid, liquid, and gas). They demonstrated that biofilter performance was sensitive to several factors, but most notably to the water content of the packing material. Their approach allowed the description of several phenomena occurring on micro and macro scales of the biofilter. However, this model required the determination of coefficients associated with biofilm desiccation, endogenous decay and

* Corresponding author phone: +(52) 55-58-04-6538; fax: +(52) 55-58-04-6407; e-mail: sreva@xanum.uam.mx.

[§] Instituto Mexicano del Petróleo.

[†] UAM-Iztapalapa.

[‡] Université de Provence.

the consumption and release of nitrogen, etc., which are difficult to evaluate.

In this study, a phenomenological approach was developed to model the effect of packing material drying due to incomplete saturation of the gas stream and to the biological reaction on the performance of a biofilter adapted to eliminate toluene. It incorporates the pollutant degradation rate, changes in temperature, and water evaporation rate of the wet support. The model was validated with biofiltration experiments under different operating conditions obtained by changing the inlet relative humidity and temperature, the gas velocity, and the inlet pollutant concentration.

Model Development. The model incorporates heat and mass transport in a biofilter, coupled with physical and biological phenomena. It describes the drying process due to (a) the incomplete saturation of the gas stream and (b) the biological reaction. It is applied to the peat-toluene system described by Morales et al. (8). For mathematical modeling, an elementary representative volume (ERV), which describes an average volume of the heterogeneous real biofilter medium is used (20, 22). The ERV consists of two phases: (1) a gas-phase comprising the pollutant (toluene), water vapor, and dry air, and (2) a unified solid-liquid phase comprising the solid support (peat), water, and the dissolved pollutant. The unified solid-liquid phase is biologically active but the microbial population is not considered as an independent phase. The model represents the axial and temporal changes of pollutant gas concentration (C_{tol}), temperature (T), moisture of the media (W), and absolute humidity of air (X).

The assumptions used in the formulation of the model can be summarized as follows. (1) The solid and liquid phases, including the biofilm, are taken as a single phase. (2) The biofilter bed is considered as a series of thin layers. The drying kinetic equation for the packing material is established for a single thin layer as a function of inlet air temperature and relative humidity, air velocity, and water content of the support. (3) Thermal equilibrium exists between the gas and the unified solid-liquid phases. (4) Transport of the gaseous constituents along the biofilter is by convection. Diffusion and dispersion phenomena are not considered; a plug flow model is used. (5) The effects of temperature, pollutant concentration, and water content on the toluene consumption rate are independently considered, so they may be represented as a product of dimensionless functionalities of these factors. (6) Interfacial resistance in the gas phase is neglected and the pollutant concentration in the unified solid-liquid phase is assumed to be in equilibrium with the gas phase. (7) Biomass is considered constant during the period of drying.

Mass Balance. The mathematical model is based on a phenomenological approach. Heat and mass transport and biological reactions that occur during biofilter operation are described as follows.

(a) Pollutant in the gas phase

$$\eta_g \frac{\partial C_{tol}}{\partial t} = -V_g \frac{\partial C_{tol}}{\partial z} - j_b \quad (1)$$

where η_g is the ratio of gas-phase volume to ERV, V_g is the superficial velocity, and j_b is the biological consumption rate for toluene.

(b) Water vapor in the gas phase (absolute air humidity)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{F_a^z}{\rho_a^* \eta_g} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{j_v}{\eta_g} \quad (2)$$

where F_a^z is the air mass flow, ρ_a^* is the real density of air, ρ_c is the apparent density of the packing material, and j_v (23) is the water evaporation rate per unit of reactor volume or

ERV defined as $j_v = -R_v \cdot \rho_c$, where R_v is the water evaporation rate based on dry support.

(c) Water content in the unified solid-liquid phase

$$\frac{\partial W}{\partial t} = R_e + R_{er} \quad (3)$$

where W is the water content on a dry weight basis, R_e is the water evaporation rate, and R_{er} is the water production rate. The water evaporation rate (R_e) is equal to the water transferred in the gas phase (R_v).

Energy Balance. According to an analysis of magnitude, the contributions considered in the energy balance equation are the convective flux, water evaporation, and oxidation reaction (8).

The energy balance equation is then:

$$\alpha \frac{\partial T}{\partial t} = Q_{conv} + Q_{evap} - Q_{rx} \quad (4)$$

$$\alpha = \rho_c C_p c + \rho_c W C_p e + C_{tol} \eta_g C_p_{tol} + \rho_a^* \eta_g C_v a + \rho_a^* \eta_g X \left(C_p e + B - \frac{R_g}{P M_e} \right) \quad (5)$$

where α is the parameter associated to the accumulation of heat and it represents the average heat capacity of the medium, Q_{conv} is the convective volumetric heat, Q_{evap} is the evaporative volumetric heat, and Q_{rx} is the volumetric heat associated to toluene degradation.

$$Q_{conv} = -V_g \left[\rho_a^* \eta_g X \left(C_p e + B - \frac{R_g}{P M_e} \right) + C_{tol} \eta_g C_p_{tol} + \rho_a^* \eta_g C_v a \right] \frac{\partial T}{\partial z} \quad (6)$$

$$Q_{evap} = \rho_c R_e \left[L(T) - \frac{R_g}{P M_e} T \right] \quad (7)$$

$$Q_{rx} = 0.6 E C \Delta H_{rx} \quad (8)$$

Elimination capacity (EC) of the pollutant (C_{tol}) is defined as $EC \text{ (g}_{tol}/\text{m}^3_{ERV}/\text{h}) = (\Delta C_{tol}) \cdot f_a / ERV$. The toluene combustion enthalpy was used for the calculation of produced metabolic heat. Previous studies based on CO_2 production showed that only 60% of the toluene was mineralized and consequently a factor of 0.6 was introduced in eq 8 (8).

Model Parameters

This section presents the model parameters and their evaluation either from experimentation or from correlations.

Biological Reaction. Models of biofiltration have used different assumptions to describe biological degradation. Ottengraf and van den Oever (13) presented a model based on the biofilm theory. They assumed zero order kinetics, with homogeneous and constant biofilm thickness. Later models incorporated biological growth expressions (Monod and Andrews equations) and biological parameters were determined from batch experiments in the liquid phase (14) and by model fitting (24). The above-mentioned models were based on the biofilm theory. They considered an ideal and homogeneous film, where diffusion and reaction phenomena occurred. However, scanning electronic microscope observations demonstrated biofilm heterogeneity (25). It is possible that complex mechanisms of transport, such as local convection and diffusion, are involved in biofilm formation (26, 27). In this work, the microbial activity in the biofilter is considered as a volumetric property. The maximum elimination capacity (EC_{max}) depends primarily on (a) the environmental conditions and (b) the state of the microbial population. The second aspect depends on the previous

TABLE 1. Experimental Conditions for Biofilter Drying Experiments

	exp 1	exp 2	exp 3	exp 4
biofilter diameter (cm)	13	13	13	16
bed height (cm)	8	8	8	20
empty bed retention time (sec)	49	49	49	54
inlet toluene concentration (g/m ³)	3	3	3	4.5
relative humidity (%)	45	50	70	50
temperature (°C)	32	38.5	32	30
experimental EC _{max} (g/m ³ /h)	30	60	30	150
initial W (g _{water} /g _{dry} peat)	2.09	1.89	1.89	2.33

history of the biofilter and the evolution of the microbial population. The drying model assumes that the biotic phase remains constant.

Equation 9 (below) was used to represent the effect of the environmental conditions on toluene consumption. It does not consider the evolution of the microbial population. The EC_{max} was calculated from initial conditions when steady state was reached several days after the start up of the biofilter. It is well-known that EC_{max} depends on the activity and amount of the biomass and that it is affected by temperature $\beta_1(T)$, water content $\beta_2(W)$, and the pollutant concentration $\beta_3(C_{tol})$. The biological term may therefore be expressed as follows:

$$jb = EC_{max} \beta_1(T) \beta_2(W) \beta_3(C_{tol}) \quad (9)$$

This equation is similar to that used by Rosso et al. (28) to include pH and temperature effects on the growth rate. This equation considers that the effect of each variable on jb is independent. The β functionalities are between 0 and 1. These were fitted from normalized experimental data for toluene concentration and from previously reported data for T and W (25). The functionalities and restrictions are shown in Table 2 and represented in Figure SI-1 in Supporting Information.

Drying Kinetics. Water Evaporation Rate. Water evaporation in wet porous media results from local temperature gradients (between phases), divergence of the water vapor flux, and differences between the equilibrium $Pv_e(T)$ and the actual Pv water vapor partial pressures. In this work, a thermal equilibrium between the gaseous and solid-liquid phases was assumed because temperature variations in the biofilter are low.

Water evaporation rate (Rv) is a function of the thermodynamic characteristics of the gas phase (temperature, relative humidity of the air, and gas velocity) and the moisture content of the material.

Characteristic Curve. A characteristic curve is used to represent the drying of the packing material (29) and two

dimensionless variables are defined as follows:

$$W_A = \frac{W - W_{eq}}{W_{crit} - W_{eq}} \quad (10)$$

$$\phi = \frac{Rv}{Rv_{max}} \quad (11)$$

where W_A is the reduced variable related to the water content, W_{eq} is the equilibrium water content corresponding to the thermodynamic characteristics of the air, W_{crit} is the critical water content, and Rv_{max} is the maximum water consumption rate. The representation of ϕ as function of W_A is a characteristic curve and the expression can be obtained by regression analysis.

Critical and Equilibrium Water Content. Drying kinetics curves have various periods. The first stage ($W_A > 1$) corresponds to a maximum and constant drying rate (Rv_{max}) where the support contains more moisture than the amount within the pores. A film of water is formed on the surface of the support, which is easily evaporated due to a moisture transfer driving force between the wet support surface and the surrounding air. When the moisture content in the material decreases below the critical moisture content (W_{crit}), the transport of the liquid phase in the material is due to internal capillary forces. This second period corresponds to the falling rate period. At the end of drying, the equilibrium water content (W_{eq}) is reached. W_{eq} is a function of the water activity (a_w) and temperature.

Maximum or Constant Drying Rate. The maximum drying rate, Rv_{max} , is represented as a function of temperature, relative humidity, and air velocity. In this work an expression developed by Cousin (30) based on the chemical potential of water and drying analysis in porous media, is employed:

$$Rv_{max} = a V_g^b T^c [\ln(RH)] \quad (12)$$

where $RH = Pv/Pv_e$ and $Pv_e = a_w Pv_s(T)$. $Pv_s(T)$ is the water vapor pressure at saturation (atm) as determined by the Antoine equation; a , b , and c were obtained from the drying experiments.

Water Production Rate. The stoichiometric relation based on pollutant consumption gives the water production rate. Based on toluene elimination, the equation is

$$Rer = \frac{72}{92} \frac{jb}{\rho_c} \times 0.6 \quad (13)$$

For this study a correction factor of 0.6 was used in eq 13, for the same reasons previously explained for eq 8.

Materials and Methods

Packing Material, Microorganisms, and Mineral Medium. The packing material was peat, sterilized by γ -irradiation

TABLE 2. Functions Used in the Model

functionality	equation	restrictions	reference
$\beta_1(T)$	$\beta_1(T) = -5.72254 + 0.56164T - 0.01448T^2 + 0.00011T^3$	if $\beta_1(T) > 1$ then $\beta_1(T) = 1$ for $26 \leq T \leq 32$ °C if $\beta_1(T) < 0$ then $\beta_1(T) = 0$ for $T \leq 16$ °C and $T > 46$ °C	from data of Acuña et al., 1999 (25)
$\beta_2(W)$	$\beta_2(W) = (W - W_{min}) / (W_{crit} - W_{min})$	$\beta_2(W) = 1$ for $W > W_{crit}$ $\beta_2(W) = 0$ for $W < W_{min}$	from data of Acuña et al., 1999 (25)
$\beta_3(C_{tol})$	$\beta_3(C_{tol}) = 1 - 1 / (1 + C_{tol}^3)$		this work
$\phi = Rv / Rv_{max}$	$\phi = 1.597 W_A / (0.7305 + W_A)$ $\phi = 1$	$W_A \leq 1$ $W_A > 1$	this work
W_{eq}	$W_{eq} = 0.08697 RH / (1.0589 - RH)$		this work
Rv_{max}	$Rv_{max} = a V_g^b T^c [\ln(RH)]$ $a = 0.077101, b = 0.414, c = 1$		this work

with 60 Co at 2.0 Mrad and neutralized with 0.04 g Ca(OH)₂ per gram dry peat. The inoculum was a stable population of five bacteria and two yeasts (25). The mineral medium containing (g/L) K₂HPO₄, 2.38; KH₂PO₄, 1.67; MgSO₄·7H₂O, 1.38; CaSO₄·H₂O, 0.49; FeSO₄·H₂O, 0.22; (NH₄)₂SO₄, 7.5; and NH₄Cl, 4.1 was added to the peat. The initial pH was 7.0 and the initial water content was between 1.9 and 2.3 g_{water}/g_{dry peat}.

Experimental System. The air flow was set by a mass flow controller (33116-20, Cole Parmer, Vernon Hills, IL). The main airflow was divided in two streams: one going to a toluene reservoir and a second one conditioned to adjust the temperature and water content. Both streams were combined and the relative humidity of the air stream was measured by a capacitive sensor (37300-20 Vaisala, Cole Parmer). The polluted air stream introduced into the biofilter was obtained by mixing the toluene laden and humidified air streams (Scheme SI-1 in Supporting Information).

This system was used for determining the drying kinetics and the biofiltration experiments. Water change was determined by weight loss (V-1200, Acculab, precision ± 0.1 g). Gaseous toluene elimination experiments were conducted in the reactors described in Table 1. The inlet and outlet toluene concentrations were measured by GC-FID (Series 580 GOW-MAC) as reported previously (9).

Abiotic Drying Experiments. Drying kinetics experiments were conducted in a range of temperatures (*T*) (28–40 °C), relative humidities (RH) (50–75%), and air velocities (*V_g*) (2.94–29.42 m/h). These conditions were chosen, based on the common operating conditions of biofilters, to represent accidents in biofilter operation with relative humidities lower than saturation. The experimental design was a 2ⁿ factorial plan with *n* = 3 factors: temperature (*T*), air velocity (*V_g*), and relative humidity (RH). The eight experiments were conducted with the experimental system described above. Water content evolution was determined by weight loss of the packed bed (4 cm of height) with 132 g of noninoculated peat and an initial water content of 2.25 g_{water}/g_{dry peat} (69.3% in humid basis) with a packing density of 0.25 g/cm³. The drying kinetic curve was represented as the drying rate (*R_v* = -d*W*/d*t*) as a function of *W*. The *R_v* at any one time was determined from the derivation of the quadratic regression on five experimental points of *W*. The analysis of the resultant curves allowed the differentiation of the three drying stages. The critical water content was obtained from the analysis of the drying kinetics.

The equilibrium value (*W_{eq}*) was obtained from the desorption isotherm of water on peat (data not shown), which relates the water content and the water activity (*a_w*) or relative humidity (RH). The maximum drying velocity (*R_{v,max}*) and the characteristic curve were used to estimate the drying rate under various conditions of relative humidity, air velocity, temperature, and water content.

Biofilter Drying Experiments. Independent experiments were performed under operating conditions shown in Table 1. For biofiltration experiments 1 and 3 (Table 1), biologically active support was collected from biofilters where mixing experiments were conducted (9). To increase microbial activity and to reach a higher elimination capacity, fresh mineral medium (Table 1, exp 2) was added or fresh peat (Table 1, exp 4) was reinoculated. After a rapid start up of the biofilter, steady state was attained for an inlet air relative humidity close to 100%; saturation was maintained to minimize drying of the packing material. At this point, maximum elimination capacities (*EC_{max}*) were recorded and samples were collected from the biofilter to determine the water content of the packing material. Water content and *EC_{max}* characterized the initial conditions of each experiment. The drying conditions were then set and the inlet relative humidity was reduced. The evolution of the water content

TABLE 3. Parameter Values Used in the Model

parameter	symbol	value and units
parameter of drying kinetics	<i>a</i>	0.077101 g/g _{dry peat} /h
parameter of drying kinetics	<i>b</i>	0.414
critical water content	<i>W_{crit}</i>	1.4 g/g
minimum water content	<i>W_{min}</i>	0.3 g/g
local pressure	<i>P</i>	0.77 atm
universal gas constant	<i>R_g</i>	1.99 cal/mol K
molecular weight of water	<i>PM_e</i>	18 g/gmol
heat capacity of water	<i>C_{p,e}</i>	1 cal/g/K
heat capacity of toluene	<i>C_{p,tol}</i>	0.279 cal/g/K
heat capacity of air	<i>C_{p,a}</i>	0.24 cal/g/K
heat capacity of peat	<i>C_{v,a}</i>	0.3 cal/g/K
combustion heat of toluene	<i>ΔH_{rx}</i>	-10157.61 cal/g
constant in <i>L(t)</i>	<i>A</i>	584.2 cal/g
constant in <i>L(t)</i>	<i>B</i>	-0.69 cal/g/K

was measured by weight loss, and the elimination capacity was determined by the difference in toluene concentration at the inlet and exit divided by the empty bed retention time. One additional experiment (Table 1, exp 4) was used to study the dynamics of the biofilter temperature without measuring the water content of the packing material.

Model Solution Method. The model equations were discretized in position (*z*) and the differential equations as function of time (*t*) were solved by a DGEAR method with a variable step size. Parameters and functionalities used by the model are shown in Tables 2 and 3, respectively.

Results and Discussion

Abiotic Drying. A relation to estimate the maximum drying rate (*R_{v,max}*) was obtained by fitting the maximum drying rate at various conditions of temperature, relative humidity, and gas velocity to eq 12. The fitted parameters are shown in Table 2.

To determine the effect of water content on the drying rate, a characteristic curve was obtained from the results of the drying kinetics experiments under different conditions of temperature, relative humidity, and gas velocity. It represents the change of $\phi = R_v/R_{v,max}$ (eq 11) as a function of the dimensionless water content *W_A* which, in turn, is a function of the critical water content (*W_{crit}*), defined by experimental observations and the equilibrium water content (*W_{eq}*). Table 2, obtained from the desorption isotherm (not shown). The relation $\phi(W_A)$ was fitted to a Langmuir type equation with restrictions (Table 2 and Figure SI-2 in Supporting Information). Calculating *R_{v,max}* under given conditions of *T*, RH, and *V_g* and employing it with the characteristic curve formula (Table 2) allowed the drying rate to be determined at any water content.

Effect of Drying on Biofilter Performance. Simulations were conducted under normal and drying conditions in biofiltration. Figure 1a and b present the dynamics of the water content (*W*) and elimination capacity (EC) of the biofilter for different experimental conditions (Table 1, exp 1 and 2). The water content of the packing material decreased quickly (Figure 1a). A decrease of 50% was observed in 100 h of exp 1 and in 65 h of exp 2, where initial temperature and *EC_{max}* were higher; corresponding water evaporation rates were approximately 10 and 18 mg_{water}/g_{dry peat}/h, respectively. A lower water evaporation rate of 0.5 mg_{water}/g_{dry peat}/h was obtained in a drying peat biofilter treating ethanol (6), which can be attributed to a lower temperature (20 °C) and a higher inlet air relative humidity (90%). In the two experiments, the water produced by toluene oxidation was approximately 50 times lower than *R_v*. After the falling rate period, the water content equilibrium was attained in 320 h for exp 1 and in 250 h for exp 2. The elimination capacity remained unchanged after approximately 75 h in exp 1 and 50 h in exp 2. At this

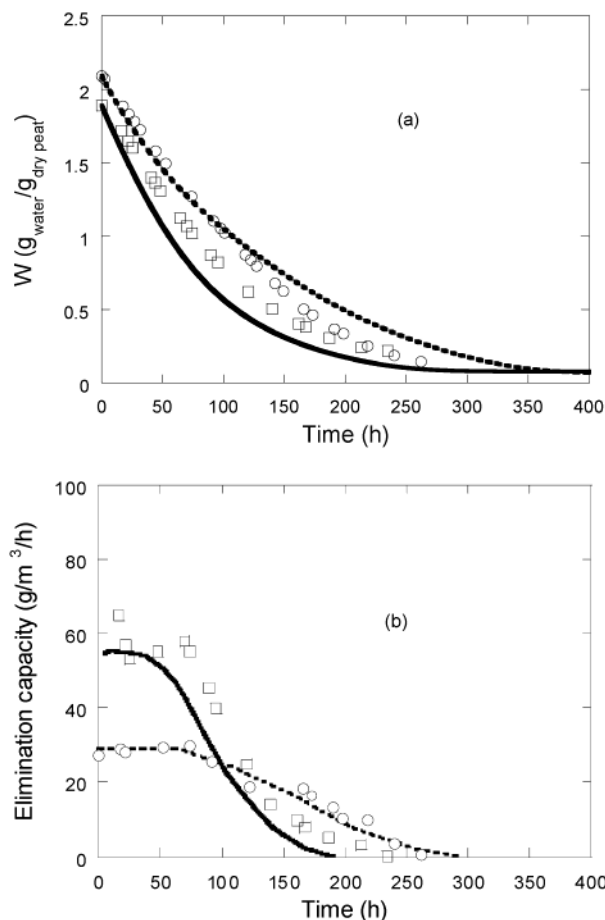


FIGURE 1. Comparison of experimental results and simulation of the model for exp 1 ($EC_{max} = 30 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $C_{tol} = 3 \text{ g/m}^3$, $V_g = 5.88 \text{ m/h}$, $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$, $RH = 45\%$); and exp 2 ($EC_{max} = 60 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $T = 38.5 \text{ }^\circ\text{C}$, and $RH = 50\%$). (○) exp 1 and (---) for model prediction; (□) exp 2 and (—) for model prediction.

time, the water content was approximately $1.4 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$, a value corresponding to the critical water content. Then, the elimination capacity decreased to a value close to zero after 260 h in exp 1 and 230 h in exp 2 and the final water content in both experiments was approximately $0.3 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$, which was the minimum water content for microbial activity in the biofilter. The model predicted a slightly longer time, at which time W reached the equilibrium value of 17% and R_v was close to zero. The mathematical model predicted satisfactorily the dynamics of toluene EC and water content of the biofilter in the two experiments.

Figure 2a and b present the EC/EC_{max} and $R_v/R_{v,max}$ ratios as a function of the water content for experiments 1, 2, and 3 (Table 1). The variations of EC/EC_{max} were correlated with the peat drying rate $R_v/R_{v,max}$. Three stages are observed: (I) for $W > 1.4 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$, EC/EC_{max} and $R_v/R_{v,max}$ remained constant; (II) $0.8 < W < 1.4 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$, EC/EC_{max} and $R_v/R_{v,max}$ decreased slowly; and (III) $W < 0.8 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$, EC/EC_{max} and $R_v/R_{v,max}$ decreased strongly. For $W > W_{crit}$ ($W_{crit} = 1.4 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$), the biofilter removal rate remained constant and a_w of the support was close to 1, which was required for maximum microbial activity. During the second stage, the efficiency decreased by 0.8% for 10 L of water evaporated per cubic meter of reactor, the support dried slowly as long as sufficient water diffused from the inner part of the support to the surface and maintained saturation in the biofilm. Water activity of the support was between 1 and 0.96, which still allowed microbial activity. The third stage corresponded to a step decrease in efficiency (4.7%

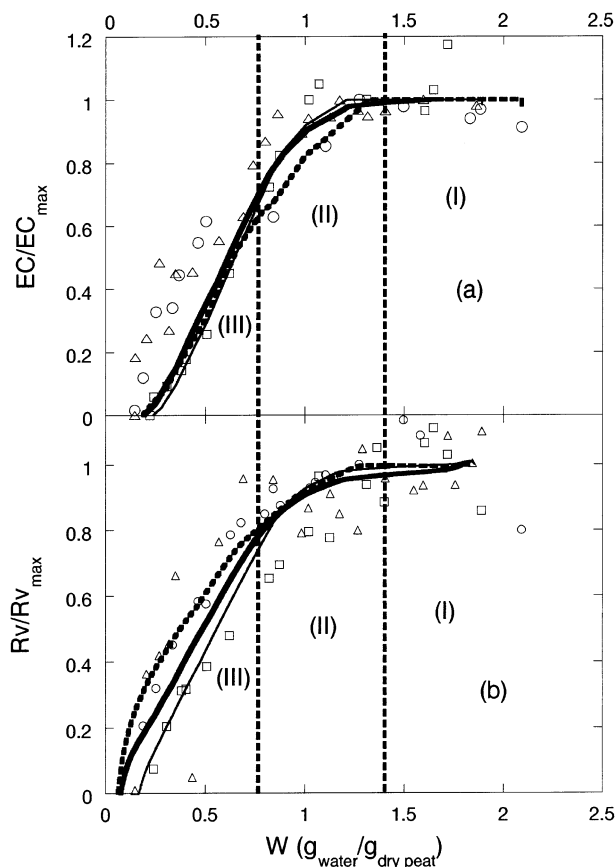


FIGURE 2. Elimination capacity and drying rate of peat at different water contents for exp 1 ($EC = 30 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $RH = 45\%$), exp 2 ($EC = 60 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $RH = 50\%$), and exp 3 ($EC = 30 \text{ g/m}^3/\text{h}$, $RH = 70\%$). (○) Experimental data and (---) model prediction for exp 1; (△) experimental data and (—) model prediction for exp 2; (□) experimental data and (—) model prediction for exp 3.

for 10 L of water evaporated per cubic meter of reactor). A peat water content of $0.8 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$ (44.4% wet basis) corresponded to a second critical point; the surface of the support was dry, water from the solid was evaporated, and the vapor reached the surface by molecular diffusion through the bed. No water was transferred to the biofilm and its capacity to degrade toluene quickly decreased due to a low local water activity. A previous study (6) showed that the performance of a peat biofilter treating ethanol vapors decreased when its water content dropped below about $1 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$ (50% wet basis). For a water content of $0.8 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$, the water activity was close to 0.96, which was equivalent to a theoretical pore diameter of $0.6 \mu\text{m}$ (10). An experimental relation between the matric water potential and the moisture content of a mixture of sewage sludge and wood chips was established by Miller (31). A pore radius of approximately $1 \mu\text{m}$ for water content of $0.8 \text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$ can be obtained by combining the matric potential equation and Miller's relation. These estimated pore diameter values suggest the reduced availability of water to the microorganisms.

The last experiment was performed at a higher EC_{max} of $150 \text{ g/m}^3/\text{h}$ and an air inlet relative humidity of 50% (Table 1, exp 4). The dynamics of temperature at the center of the biofilter (T_m) was logged. During this experiment, water content of the peat was not determined but only predicted by the mathematical model (Figure 3). EC and R_v changes were similar to those obtained in experiments 1, 2, and 3 (Figure 2). Between 0 and 100 hours, EC and R_v were highest and remained constant while T_m increased from 27.5 to $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 3). During this period, water evaporation and

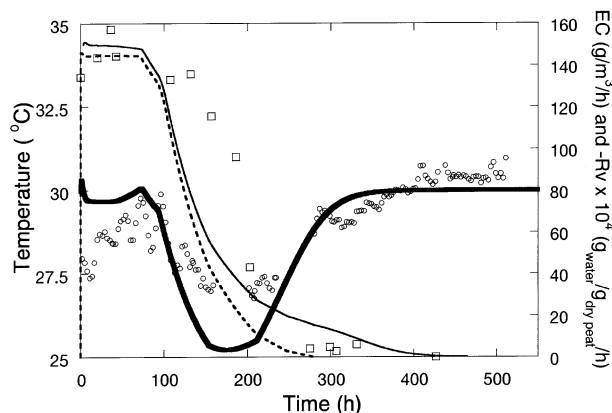


FIGURE 3. Evolution of the elimination capacity, temperature, and drying velocity at exp 4 ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 50\%$, and $\text{EC}_{\text{max}} = 150\text{ g/m}^3/\text{h}$, $W_{\text{initial}} = 2.33\text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry\text{peat}}}$). (○) Experimental temperature at 10 cm from biofilter inlet and (—) predicted. (□) Experimental elimination capacity and (---) predicted. (—) Water evaporation rate (Rv) model prediction.

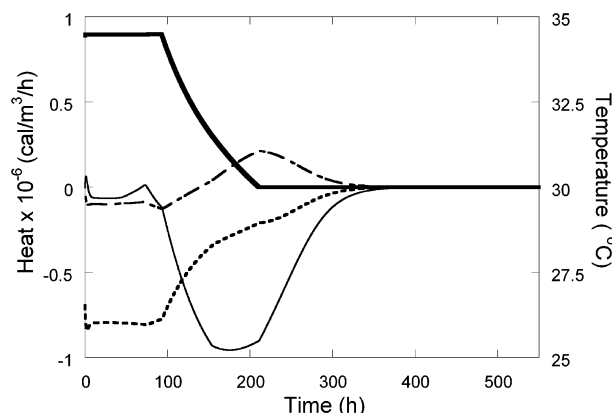


FIGURE 4. Model predictions on the different mechanisms of heat transfer and temperature during biofilter drying. Simulation conditions exp 4 ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 50\%$, and $\text{EC}_{\text{max}} = 150\text{ g/m}^3/\text{h}$, $W_{\text{initial}} = 2.33\text{ g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry\text{peat}}}$). (—) Temperature; (---) convective heat; (- - -) evaporative heat; and (—) reaction heat.

toluene oxidation were the main phenomena associated with heat transport in the biofilter. As may be seen in Figure 4, absolute values of evaporative and metabolic heat were very closely balanced and consequently T_m , predicted by modeling, remained almost constant. Between 100 hours (which corresponded to the critical water content W_{crit}) and 200 h, T_m decreased from 30 to 27.5 °C. This decrease was correlated with a strong reduction in Rv (85%) and biofilter performance (EC). During this period, metabolic heat production decreased faster than evaporative heat, and heat transferred by convection through the biofilter increased slowly. Consequently, the temperature of the biofilter decreased. After 200 h, due to a very low EC, the production of metabolic heat was negligible. Convective and evaporative heat decreased and the biofilter temperature increased until the value of the inlet air temperature was attained. The model predicted well the qualitative change of temperature and EC.

A simulation was performed to analyze water loss in a short time (3 days) as a function of relative humidity and elimination capacity (Figure 5). The simulated biofilter volume was 1 m³ with a residence time of 40 s and an inlet toluene concentration of 2.5 g/m³. Water loss (100–120 L/m³) was highest when high elimination capacity (90–120 g/m³/h) and low RH (50–75%) were combined. Lower water losses (60–100 L/m³) occurred under a broad range of conditions (EC and RH) and as expected, the lowest water loss (0–20

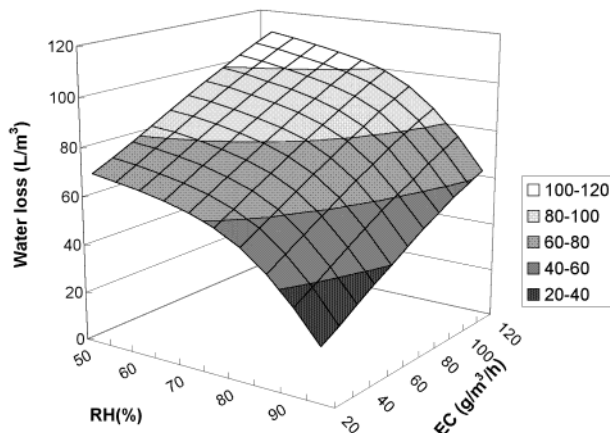


FIGURE 5. Water loss response related to the EC and inlet air relative humidity for a 72 h period.

L/m³) was observed at low EC (less than 60 g/m³/h) and high RH (82.5–95%). The critical water content (W_{crit}) was attained for water losses greater than 100 L/m³ with the consequent decrease in biofilter elimination capacity. An inefficient humidification system or high elimination capacities may rapidly reduce the biofilter elimination capacity. Van Lith et al. (3) reported that an incomplete humidification (50% < RH < 95%) induced a biofilter response (biofilter response corresponds to the time when the biofilter lost 30 L_{water}/m³_{biofilter}) in 3.5 to 7 days at a temperature near 20 °C. The loss in EC can also be represented through a characteristic time, defined as the time elapsed for a 25% reduction in EC. By applying the model, it was found that the characteristic time was between 0 and 10 days for EC higher than 80 g/m³/h and all RH values, and was longer, 10–20 days, with EC values below 80 g/m³/h (the analysis of full condition ranges can be seen in Figure SI-3, Supporting Information).

To restore the EC reduction caused by drying it is necessary to compensate the water loss. Methods to control biofilter water content have been suggested (3). Automatic or semiautomatic control is recommended for a water loss greater than 30 L/m³ (response time of less than 3 days). Below this value, a semiautomatic (timer controlled) or manual control can be generally used. These alternatives have wide variation in cost, therefore models to represent phenomena that affect biofilter operation can be the basis for the implementation of control strategies to sustain long term operation of high performance biofilters. This study provides good predictions of biofilter performance based on a better knowledge of the drying kinetics of the packing material. A new parameter, the critical water content, is introduced which corresponds to the moisture of the peat at which the performance of the biofilter sharply drops. An analogy with the mechanisms of the drying of solids confirms that the surface of the support must be saturated with a water film for an optimum performance of the biofilter.

Acknowledgments

This work received financial support from Conacyt and was carried out under research agreements between UAM and IRD. Additional financial support was given to M.M. by IMP FIES-96-36-VI. T.C. received financial support from IRD. We also thank Gretchen Lapidus from UAM and Pierre Roger from IRD for reviewing the document.

Supporting Information Available

Figures and schemes illustrating experimental system, functionalities, characteristic drying curve, and characteristic time response (pdf). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Nomenclature

A	Parameter in functionality for determination of latent heat (cal/g)
a	Adjustment coefficient for the Rv_{\max} functionality ($\text{g}/\text{g}_{\text{dry peat}}/\text{h}$)
a_w	Water activity (dimensionless)
B	Parameter in functionality for determination of latent heat (cal/g/K)
b	Adjustment coefficient for the Rv_{\max} functionality (dimensionless)
c	Adjustment coefficient for the Rv_{\max} functionality (dimensionless)
C_{p_c}	Heat capacity of the medium (cal/g/K)
C_{p_e}	Heat capacity of the water (cal/g/K)
$C_{p_{\text{tol}}}$	Heat capacity of toluene (cal/g/K)
C_{tol}	Concentration of toluene (g/m^3)
C_{v_a}	Heat capacity of air (cal/g/K)
EC	Elimination capacity of the biofilter ($\text{g}/\text{m}^3_{\text{ERV}}/\text{h}$)
ERV	Elementary representative volume (m^3)
F_a	Flux of dry air ($\text{g}_{\text{dry air}}/\text{m}^2_{\text{ERV}}/\text{h}$)
fa	Air flow (m^3/h)
j_v	Water evaporation rate ($\text{g}/\text{m}^3_{\text{ERV}}/\text{h}$)
jb	Biological consumption rate for toluene ($\text{g}/\text{m}^3_{\text{ERV}}/\text{h}$)
$L(T)$	Latent heat of evaporation $L(T) = A + B(T - T_0)$ (cal/g)
PM_e	Water molecular weight (g/g-mol)
P_v	Water vapor partial pressure (atm.)
P_{v_e}	Water vapor partial pressure in equilibrium (atm.)
P_{v_s}	Water saturation pressure (atm.)
Q	Volumetric heat ($\text{cal}/\text{m}^3_{\text{ERV}}/\text{h}$)
Re	Water evaporation rate ($\text{g}/\text{g}_{\text{dry peat}}/\text{h}$)
Rer	Water production rate ($\text{g}/\text{g}_{\text{dry peat}}/\text{h}$)
Rg	Universal gas constant (cal/mol/K)
RH	Relative humidity of air
Rv	Water evaporation rate ($\text{g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}/\text{h}$)
T	Temperature (K)
T_0	Temperature at standard condition (K)
t	Time (h)
T_m	Medium temperature in the center of biofilter (K)
V_g	Superficial velocity ($\text{m}^3_{\text{air}}/\text{m}^2_{\text{ERV}}/\text{h}$)
W	Water content on dry basis ($\text{g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry peat}}$)
W_A	Reduced water content (dimensionless)
X	Absolute humidity of air ($\text{g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{dry air}}$)
z	Axial position (m)

Greek Letters

α	Average heat capacity of medium ($\text{cal}/\text{m}^3_{\text{ERV}}/\text{K}$)
β	Functionality of T , C_{tol} , W
ΔH_{rx}	Combustion heat of toluene (cal/g)

ϕ	Rv/Rv_{\max}
η_g	Volume of gas-phase referred to the ERV
ρ_c	Apparent density of packing material ($\text{g}/\text{m}^3_{\text{ERV}}$)
ρ_a^*	Real density of air (g/m^3)

Subscript

crit	critical
eq	equilibrium
conv	convective
evap	evaporative
rx	biological reaction
tol	toluene

Literature Cited

- (1) Deviny, J.; Deshusses, M.; Webster, T. *Biofiltration for Air Pollution Control*, 1st ed.; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, 1999; p 13.
- (2) Heslinga, D. *Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN*; Biologische Abgasreinigung: Heidelberg, Germany, 1994; p 13.
- (3) van Lith, C.; Leson, G.; Michelsen, R. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1997**, *47*, 37.
- (4) Pinette, J. R.; Dwinal, C. A.; Giggey, M. D.; Hendry, G. E. *Proceedings of the Conference on Biofiltration*; University of Southern California: Los Angeles, CA, 1995; p 85.
- (5) Cox, H.; Doddema, H. J.; Harder, W.; Magielsen, F. *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1996**, *45*, 851.
- (6) Auria, R.; Aycaguer, A. C.; Deviny, J. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1998**, *48*, 65.
- (7) Gostomski, P.; Sisson, J.; Cherry, R. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1997**, *47*, 936.
- (8) Morales, M.; Revah, S.; Auria, R. *Biotechnol. Bioeng.* **1998**, *60*, 483.
- (9) Auria, R.; Frère, G.; Morales, M.; Acuña, M. E.; Revah, S. *Biotechnol. Bioeng.* **2000**, *68*, 448.
- (10) Bohn, H. L.; Bohn, K. L. *Environ. Prog.* **1999**, *18*, 156.
- (11) Reyes, P. O.; Ergas, S. J.; Djafaris, T. E. *93rd Annual Conference & Exhibition of Air & Waste Management Association*; Salt Lake City, UT, June 2000; Paper 341.
- (12) Gostomski, P. and Hon, A. *93rd Annual Conference & Exhibition of Air & Waste Management Association*; Salt Lake City, UT, June 2000; Paper 801.
- (13) Ottengraf, S. P. P.; van den Oever, A. H. C. *Biotechnol. Bioeng.* **1983**, *25*, 3089.
- (14) Shareefdeen, Z.; Baltzis, B. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 4347.
- (15) Deshusses, M. A.; Hamer, G.; Dunn, I. J. *Biotechnol. Bioeng.* **1995**, *49*, 587.
- (16) Zilli, M.; Converti, A.; Lodi, A.; Del Borghi, M.; Ferraiolo, G. *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, *41*, 693.
- (17) Amalullah, M. D.; Farooq, S.; Michelsen, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2765.
- (18) Pineda, J.; Auria, R.; Perez-Guevara, F.; Revah, S. *Bioprocess Eng.* **2000**, *23*, 479.
- (19) Zarook, S. M.; Shaikh, A. A.; Ansar, Z.; Baltzis, B. C. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 4135.
- (20) Mysliwiec, M. J.; VanderGheynst, J. S.; Rashid, M. M.; Schroeder, E. D. *Biotechnol. Bioeng.* **2001**, *73*, 282.
- (21) Krailas, S.; Tuan Pham, Q. *93rd Annual Conference & Exhibition of Air & Waste Management Association*; Salt Lake City, UT, June 2000; Paper 193.
- (22) Hodge, D. S.; Deviny, J. *J. Environ. Eng.* **1995**, *121*, 21.
- (23) Benet, J. C. Ph.D. Dissertation. University of Montpellier II, France, 1981; 335.
- (24) Deshusses, M. A.; Hamer, G.; Dunn, I. J. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1059.

- (25) Acuña, M.; Pérez, F.; Auria, R.; Revah, S. *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, *63*, 175.
- (26) de Beer, D.; Stoodley, P. *Water Sci. Technol.* **1995**, *32*, 11.
- (27) Piciooreanu, C.; Van Loosdrecht, M. C. M.; Heijnen, J. J. *Biotechnol. Bioeng.* **2000**, *69*, 504.
- (28) Rosso, L.; Lobry, J.; Bajard S.; Flandrois, J. *J. Appl. Environ. Microbiol.* **1995**, *2*, 610.
- (29) Keey, R. B.; Suzuki, M. *Int. J. Heat Mass Transfer* **1974**, *17*, 1455.
- (30) Cousin, B. Ph.D. Dissertation. University of Montpellier II. France, 1990; 236.
- (31) Miller, F. C. *Microb. Ecol.* **1989**, *18*, 59.

Received for review July 15, 2002. Revised manuscript received December 9, 2002. Accepted December 10, 2002.

ES025970W