

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

PLANTEL IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

AREA DE INGENIERIA QUIMICA

129827

**ESTUDIOS SOBRE LA REMOCION
BIOLOGICA DE H_2S Y CS_2 DE
CORRIENTES GASEOSAS**

**✓ TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN INGENIERIA
QUIMICA**

**I.B.Q.I ✓ OCTAVIO FRANCISCO GONZALEZ CASTILLO
MIEMBRO DEL DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGIA**

ASESOR: DR. SERGIO REVAH MOISEEV

JURADO DEL EXAMEN DE GRADO:

**DR. SERGIO REVAH
DR. TOMAS VIVEROS
DR. ANTONIO HINOJOSA
MTRO. OSCAR MONROY**

✓ 1993

129827

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Como en toda meta concluida, uno es el instrumento portador de la confianza y apoyo de aquellos que creyeron ya sea en uno o en la meta propuesta, va para ellos mi reconocimiento y mas sincero agradecimiento:

A MI FAMILIA

De quienes siempre recibo con amor las mejor enseñanzas de mi vida:

Dr. Octavio González Carbalhaes

Alma Castillo de González

Alma Dinorah González Castillo

Federico González Castillo

A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

De la que he recibido formación y un ámbito de trabajo del cual estoy orgulloso de formar parte:

División de CBS, Departamento de Biotecnología

División de CBI, Departamento de IPH

Directivos, maestros y compañeros de la Maestría

GRUPO CYDSA S.A. de C.V.

No sólo por su apoyo sino por la gran oportunidad de participar con ellos en este fascinante proyecto:

M en C. Víctor Morales

Dr. Antonio Hinojosa

M en C. Miguel Angel González

M en C. Mario Torres

Personal del BIOCYD I y del CEEBA

A MI ASESOR

Dr. Sergio Revah Moissev

Quien no sólo me dedicó su tiempo como asesor, sino también como amigo.

En forma muy especial:

Para quienes este logro ha sido tan sólo uno de los muchos en que he recibido su apoyo sincero.

Patricia Estrada Rojas

Isaías Ramos Aguilar

**Oscar Monroy Hermosillo
Isabel Guerrero Legarreta
Ernesto Favela Torres**

Es importante mencionar la colaboración de varias personas, vinculadas a el proyecto global ya sea por la realización de proyectos específicos para alguna de sus materias de licenciatura, su trabajos de servicio social ó por su trabajos de tesis de licenciatura.

Para ellos mi mas sincero agradecimiento por su dedicación y valiosas aportaciones en los resultados que ha nivel laboratorio se han tenido en este trabajo:

**Beatriz Cárdenas González
Jorge Moncayo Vázquez
Rufino Trinidad Velazco
Sandra Díaz Rayo
Alumnos de Ingeniería Bioquímica II**

PRESENTACION

El siguiente trabajo de tesis de maestría forma parte del proyecto: "desarrollo de un proceso para el tratamiento de gases contaminantes en un proceso químico", dicho proyecto se llevó a cabo, y se continua, entre la Empresa CYDSA S.A. de C.V. de Monterrey y el grupo de investigación dirigido por el Dr. Sergio Revah en la UAM-I. Mas específicamente consiste en una tecnología para abatir la concentración de dos compuestos gaseosos que se encuentran diluidos en una corriente de aire que es desechada a la atmósfera. El origen del problema de estudio es el interés por disminuir dichas emanaciones atmosféricas, éstas son parte inevitable de uno de los procesos de producción de la Empresa. Los contaminantes gaseosos generados no amenazan la salud pública, sin embargo son malodorantes en bajas concentraciones y afectan las relaciones con los vecinos.

Los problema de contaminación de este tipo son típicos del desarrollo de las ciudades: la mancha urbana ocupa los espacios libres, rodeando zonas industriales que se encontraban en la periferia en el momento de haberse creado. En conjunción con lo anterior, existe una mayor conciencia social sobre la ecología que, apoyada en las nuevas legislaciones federales y estatales, promueven, y en casos obligan, a la resolución inmediata de los problemas de contaminación. Como antecedente se puede mencionar que empresas similares en E. U. han tenido que cerrar por no poder cumplir, simultáneamente, con los criterios de utilidad financiera y con los requisitos ambientales impuestos por agencias federales.

El desarrollo tecnológico que aquí se presenta, fue gestado después de una búsqueda en el mercado internacional de tecnología, para la resolución del problema. De los resultados de dicha búsqueda se encontró que las alternativas existentes, o bien no eran adecuadas al tipo de efluente, o tenían un costo que hubiera obligado a cerrar la planta. Entre los procesos capaces de resolver el problema se encontraban aquellos que intrínsecamente tienen costos de equipo y operación elevados y otros, mas avanzados y recientes, en donde se está incluyendo la inversión realizada en investigación y desarrollo (I&D) a los precios de venta de la tecnología al cliente.

Entre las tecnologías susceptibles de ser usadas para resolver el problema se encuentran las químicas (absorción, oxidación,

neutralización, etc.), que han sido tradicionalmente usadas en el tratamiento de gases dentro de la industria química. Mas recientemente, se han propuesto técnicas biotecnológicas que aprovechan la capacidad de ciertos microorganismos para transformar los contaminantes en subproductos no tóxicos y en algunos casos útiles. Son en particular, estos procesos biotecnológicos, los que a pesar de tener costos relativamente bajos en equipo y operación se ofrecen a muy alto precio por la inversión realizada en I&D.

Con la anterior información, la Empresa decide invertir en su propia I&D, aprovechando la infraestructura propia en recursos humanos y materiales, y recurriendo a un grupo de investigación dentro de la UAM para complementar las áreas en donde la competencia de la Empresa era menor.

La amplitud del trabajo realizado abarca desde la investigación básica en laboratorio, pasando por el montaje de una planta piloto en la Universidad, hasta la concepción, diseño, fabricación y operación en continuo de una planta piloto industrial en los locales de la Empresa. Los resultados obtenidos a la fecha, superan los rendimientos reportados en la literatura científica y comercial.

Mi participación como tesista de maestría dentro de este proyecto global comienza desde Junio de 1990, momento en el cual se contaba ya con el desarrollo de algunas técnicas analíticas y experimentales, se estaba buscando enriquecer inóculos en microorganismos sulfoxidantes y se estaba terminando el diseño de la planta piloto BIOUAM de 110 litros de capacidad. Posteriormente fue escalado el proceso y se diseño el BIOCVD I, planta piloto industrial de 7M³ de capacidad, que opera desde Julio de 1991, y en la cual tuve la oportunidad de realizar algunos experimentos durante dos estancias: una que va del 22 Septiembre al 05 Octubre y otra del 20 al 29 Noviembre de 1991.

INDICE

RESUMEN

I INTRODUCCION

I.1 Descripción y ubicación del sistema de estudio	
I.1.1 Ubicación cognoscitiva del tema	1
I.1.2 Ubicación sistémica del tema	2
I.2 Contaminación por compuestos de azufre	4
I.3 Descripción y fuente de los contaminantes	4
I.4 Sistemas convencionales de tratamiento de gases	5
I.5 Sistemas Biológicos de tratamiento de gases	5
I.6 Microbiología de los sistemas de tratamiento de gases	10
I.7 Bioquímica de las transformaciones del azufre	13

II ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO

II.1 Tratamientos convencionales	15
II.2 Alternativas biotecnológicas	
II.2.1 proceso anaerobio fotoautotrófico	16
II.2.2 proceso anaerobio quimiolitótrofo	16
II.2.3 proceso aerobio quimiolitótrofo	17
II.3 Evaluación comparativa de las diferentes alternativas	21
II.4 Parámetros objetivo del proyecto	22
II.5 Descripción de los fenómenos involucrados	
II.5.1 Absorción	23
II.5.2 Transformaciones físicas y químicas	25
II.5.3 Fenómenos de transporte	27
II.5.4 Oxidación química	27
II.5.5 Oxidación biológica	29

III OBJETIVOS Y METAS

III.1 Estructura del problema	32
III.2 Objetivo general	32
III.3 Objetivos particulares	32
III.4 Metas	32

IV MATERIAL Y METODOS

IV.1 Descripción de métodos y equipos en cada experimento	
IV.1.1 Recolección de muestras microbiológicas	34
IV.1.2 Enriquecimiento de cultivos sulfoxidantes	34
IV.1.3 Aislamiento de microorganismos sulfoxidantes	35
IV.1.4 Caracterización de los microorganismos	35

IV.1.5	Preservación de los cultivos	35
IV.1.6	Determinación del entorno nutricional	35
IV.1.7	Estudios respirométricos	40
IV.1.8	Determinación del entorno ambiental del proceso	42
IV.1.9	Estudios en el BIOCYD I	
IV.1.9.1	Caracterización del sistema BIOCYD I	45
IV.1.9.2	Descripción de la operación del BIOCYD I	46
IV.1.9.3	Estructura de variables en el BIOCYD I	49
IV.1.9.4	Comportamiento histórico del BIOCYD I	49
IV.1.9.5	Cálculos por computadora	51
IV. 2	Descripción de técnicas analíticas	
IV.2.1	[H ₂ S] y [CS ₂]	52
IV.2.2	[O ₂]disuelto	52
IV.2.3	Tinción Gram	52
IV.2.4	Densidad óptica	52
IV.2.5	Milliequivalentes para mantener pH=7	52
IV.2.6	[Na ₂ S ₂ O ₃]	53
IV.2.7	[SO ₄ =]	53
IV. 3	Condiciones de seguridad	54

V RESULTADOS y DISCUSION DE RESULTADOS

V.1	En laboratorio	
V.1.1	Recolección de muestras microbiológicas	56
V.1.2	Enriquecimiento de cultivos sulfoxidantes	57
V.1.3	Aislamiento de microorganismos sulfoxidantes	59
V.1.4	Caracterización de los microorganismos aislados	60
V.1.5	Preservación de los cultivos	62
V.1.6	Determinación del entorno ambiental del proceso	64
V.1.7	Determinación del entorno nutricional adecuado	65
V.1.8	Comportamiento cinético: oxidación de tiosulfato	69
V.2	En planta piloto industrial	
V.2.1	Comportamiento del sistema	71
V.2.2	Comparación con otros sistema reportados	80
V.2.3	Establecimiento de criterios de estabilidad	83
V.2.4	Efecto del nivel de carga de sulfuros en el sistema	85
V.2.5	Contribución modular al desempeño global	91
V.2.6	Explicación teórica de comportamiento	
V.2.6.1	Efecto variables sobre fenómenos	95
V.2.6.1	Efecto fenómenos sobre las variables	98

VI CONCLUSIONES y COMENTARIOS	100
APENDICES	
1 Notación y simbología	103
2 Propiedades físicas y químicas del H_2S Y CS_2	105
3 Calidad de los diferentes tipo de agua empleada	109
4 Composición de los medios de cultivo empleados	110
BIBLIOGRAFIA	112

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

FIG. I.1 Ubicación cognoscitiva del tema de estudio	1
FIG. I.2 Ubicación sistémica del fenómeno del estudio	2
FIG. I.3 Clasificación de equipos tratamiento biológico de gases	6
FIG. I.4 Biolavadores	6
FIG. I.5 Biofiltros	8
FIG. I.6 Filtros biológicos de escurrimiento	9
FIG. I.7 Estrategias metabólicas para la remoción de H₂S y CS₂	11
FIG. I.8 Ciclo biológico del azufre	12
FIG. I.9 Biotransformaciones de los compuestos de azufre	14
FIG. II.1 Fenómenos de transporte en el proceso	22
FIG. II.2 Modelo de la doble película	23
FIG. II.3 Fenómenos físicos, químicos y biológicos involucrados	31
FIG. IV.1 Matrices de diseño experimental tipo Haddamard	37
FIG. IV.2 Fermentador LKB1601 Ultroferm 5 litros	38
FIG. IV.3 Planta piloto industrial BIOCYD I (Fotografía)	43
FIG. IV.4 Diagrama del BIOCYD I	44
FIG. IV.5 Dinámica de muestreos en el BIOCYD I	48
FIG. IV.6 Estructura y relación de variables en el BIOCYD I	49
FIG. V.1 Muestra microbiológicas (Fotografía)	56
FIG. V.2 Cultivo en etapa de enriquecimiento (Fotografía)	58
FIG. V.3 Cultivo en caja petri (Fotografía)	60
FIG. V.4 Cultivo en caja petri (Fotografía vista estereoscopio)	61
FIG. V.5 Cultivo (Fotografía vista al microscopio)	61
FIG. V.7 Estabilidad del sistema durante la 1ª estancia	88
FIG. V.8 Estabilidad del sistema durante la 2ª estancia	89
 TABLA. V.1 Características de las colonias encontradas	 59

RESUMEN

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos al investigar, tanto a nivel laboratorio como planta piloto industrial, los procesos de remoción biológica de ácido sulfhídrico (H_2S) y disulfuro de carbono (CS_2) de corrientes gaseosas.

A nivel laboratorio se comprobó que la remoción es debida a una reacción biológica de oxidación en dos etapas: una primera, donde los sulfuros reducidos (substratos) son oxidados hasta azufre elemental (S), y una segunda donde el S es a su vez oxidado hasta $\text{SO}_4^{=}$. Esta segunda reacción solo parece tener lugar cuando el substrato para la primera ha llegado a valores bajos, limitantes para el proceso.

El proceso que se emplea utiliza microorganismos sulfoxidantes, quimiolitótrofos, aerobios del género *Thiobacillus*, mismos que se lograron aislar y adaptar en laboratorio, partiendo de diferentes fuentes naturales. Con estos microorganismos se llevaron a cabo estudios sobre sus condiciones adecuadas de cultivo, determinándose éstas como $\text{pH}=7-8$, Temperatura = $30-35^\circ\text{C}$, $[\text{O}_2]\text{disuelto} > 2-3 \text{ mg/l}$ y la utilización de un medio de cultivo mineral con baja concentraciones de sales de sodio y fosfatos.

En la planta piloto industrial estos microorganismos fueron soportados sobre un material plástico (PVC) formando parte de una columna empacada de percolación de 7 m^3 de capacidad, por la que recircula una solución de medio de cultivo, y en forma continua se está alimentando una corriente gaseosa que contiene concentraciones de hasta 400 ppm de CS_2 y 2000 ppm de H_2S .

Para el H_2S se encontró un período de arranque de la planta entre 10-16 semanas, siendo la adaptación a la remoción de entre 2-4 semanas, período a partir del cual las remociones han sido del 100%, aún a cargas superiores a los $250 \text{ g/m}^3_{\text{reactor-hora}}$. Para el caso del CS_2 la adaptación ha sido más lenta tardando entre 10 y 14 semanas en obtener remociones arriba del 80% a cargas superiores a los $250 \text{ g/m}^3_{\text{reactor-hora}}$.

Se ha encontrado que para el funcionamiento adecuado del proceso, además del control del pH, temperatura y $[\text{O}_2]\text{disuelto}$ se debe seguir una estrategia adecuada en el manejo de las variables: Q_{gas} , $[\text{H}_2\text{S}]$ y $[\text{CS}_2]$, que en conjunto determinan la carga del sistema, variable compuesta que a su vez determina la estabilidad del proceso. Valores altos de $[\text{H}_2\text{S}]$ pueden causar un efecto de inhibición de la reacción, sobre todo en el caso de la oxidación de CS_2 .

Así pues se cuenta con un proceso de remoción biológica de H_2S Y CS_2 que sigue una estrategia aerobia quimiolitótrofa y que cuenta con los siguientes atributos:

- ♦ Capaz de remover H_2S y CS_2 de una mezcla gaseosa.
- ♦ Buenos rendimientos de remoción.
- ♦ Altas productividades volumétricas
- ♦ Resistente a shocks de carga y cambios de pH
- ♦ Rápido re arranque después de períodos de paro
- ♦ Condiciones suaves de operación
- ♦ Flexibilidad de operación
- * Sus productos son valiosos y potencialmente recuperables
- ♦ Proceso escalable
- ♦ No tiene requerimientos de esterilidad
- ♦ Altos tiempos de residencia de la biomasa
- ♦ Requerimientos nutricionales simples

Todo lo cual, nos pone frente a un proceso eficaz, eficiente y económico. La tecnología aquí presentada se encuentra en este momento siendo aplicada al diseño de dos plantas capaces de tratar $800 M^3$ por minuto del aire contaminado. Este desarrollo resolverá el problema de contaminación generado por la industria. Asimismo se contará con la información técnica necesaria, para ser transferida tanto nacional como internacionalmente.

I INTRODUCCION

I.1.1 UBICACION COGNOSCITIVA DEL TEMA

El tema de estudio se puede definir como: "remoción biológica de H_2S y CS_2 de corrientes gaseosas". Este tema reúne dos grandes ramas del conocimiento: la "Ingeniería Ambiental" y la "biotecnología". La primera es definida por Corbitt (19) como: "Disciplina de la Ingeniería que se encarga del medio ambiente y su manejo adecuado". La segunda Arnaud y Guiraud (2) la definen como: "conjunto de disciplinas que buscan la utilización de los microorganismos, sus partes y(o) procesos para producir bienes y servicios tendientes a satisfacer necesidades".

Específicamente en relación a nuestro tema de interés, la ecología nos lleva a el "control de la contaminación" misma que está encaminada a disminuir los desequilibrios que el ser humano produce, en su continuo afán de desarrollo.

Por la otra parte, la biotecnología nos lleva a la "bioingeniería" disciplina que se encarga de la aplicación de las metodología y herramientas de la "ingeniería" al estudio, diseño, operación y control de los procesos biológicos industriales.

Es importante resaltar la gran aportación que la "Ingeniería química", como disciplina bien desarrollada y estructurada, tiene tanto para el desarrollo de la Ingeniería ambiental como para el desarrollo de la bioingeniería.

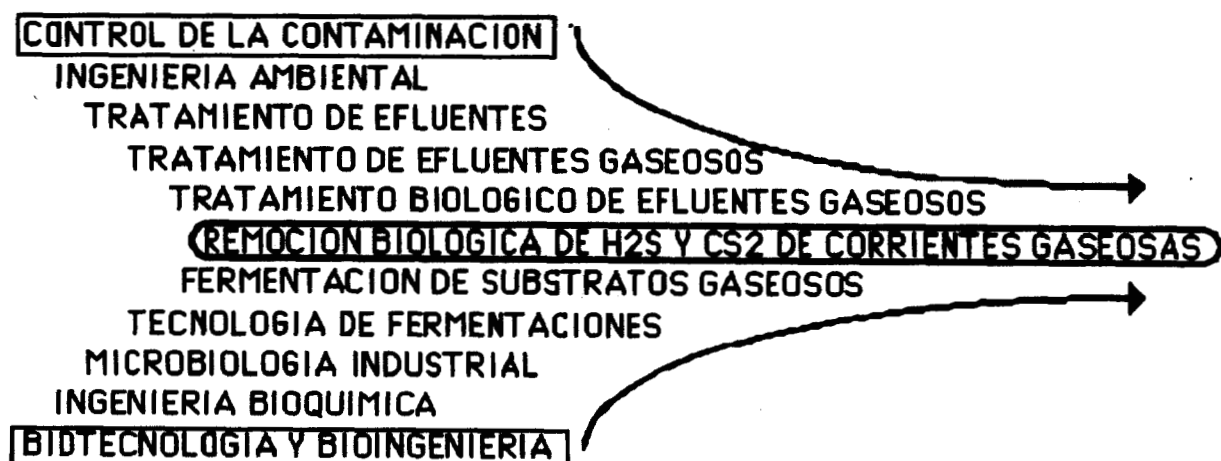


FIGURA I.1 UBICACION TEMATICA

1.1.2 UBICACION SISTEMICA DEL FENOMENO DE ESTUDIO

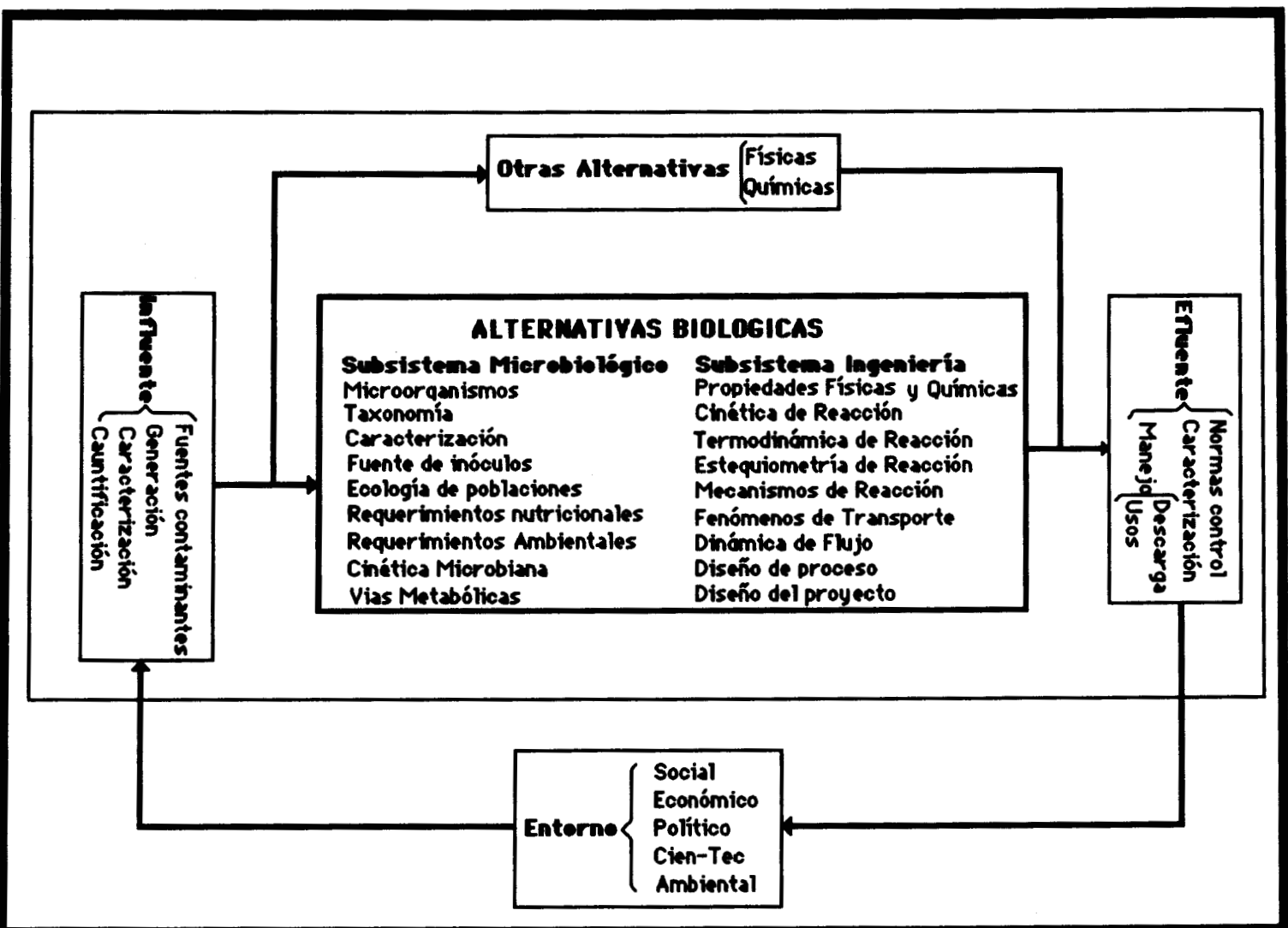


FIGURA 1.2 UBICACION SISTEMICA

En este diagrama empleamos el enfoque de los sistemas para ubicar la "remoción biológica de contaminantes gaseosos". Se muestran tanto los subsistemas que lo conforman, como el suprasistema con el cual guarda relación.

Como en cualquier proceso biotecnológico son dos los subsistemas principales:

Subsistema microbiológico.- Este subsistema tiene la responsabilidad esencial de proveer al proceso de microorganismos adecuados, así como las condiciones óptimas de cultivo, para poder llevar a cabo la transformación en forma eficaz y eficiente. Así mismo proporciona información básica para entender, tanto los procesos bioquímicos involucrados, como la cinética del crecimiento microbiano, el consumo de sustrato y la formación de productos.

Subsistema ingeniería.- Este subsistema, es responsable de proveer un entorno físico-químico adecuado para el crecimiento, desarrollo, reproducción, y metabolismo (esencialmente este último es de suma importancia cuando buscamos un producto del metabolismo como producto principal del nuestro proceso) de los microorganismos seleccionados para la biotransformación.

Para proveer este entorno, es necesario el estudio de aspectos termodinámicos, de mecanismos de reacción, estequiométricos, cinéticos y de transporte, de tal manera que permitan el diseño y operación adecuada tanto del fermentador, como de los equipos periféricos pertinentes en cada caso.

En cuanto al suprasistema es importante analizar tanto las ENTRADAS, SALIDAS, MECANISMOS Y CONTROLES con los cuales el proyecto tiene relación.

Entradas.- se refieren esencialmente al influente (gas contaminado) del proceso, su génesis y caracterización. En un segundo plano también se pueden considerar entradas secundarios como: medio de cultivo, microorganismos, etc.

Salidas.- son esencialmente el efluente del proceso (gas purificado) su control y manejo. Al igual que en el caso anterior habría que considerarse salidas secundarias como: medio de cultivo, microorganismos, etc.

Mecanismos y controles.- están dictados por la relación que guarda el proyecto con el entorno social-económico-político-científico-tecnológico-ambiental en el que está inmerso.

I.2 CONTAMINACION POR COMPUESTOS DE AZUFRE

El problema de la contaminación por compuestos de azufre se debe principalmente a la utilización de combustibles fósiles (principalmente carbón y crudos de petróleo ácidos), que al ser quemados producen dióxido de azufre, SO_2 , que puede reaccionar fotoquímicamente o catalíticamente con otros contaminantes y formar trióxido de azufre, ácido sulfúrico, y varias sales derivadas que provocan la lluvia ácida, el daño a metales y edificios y varias enfermedades.

Otra fuente de contaminación por compuestos de azufre en la atmósfera es la emisión de H_2S , asociada a varios tipos de fuentes, tales como gas natural, descomposición de materia orgánica natural, degradación de heces en unidades de producción ganadera intensiva, tratamiento anaerobio y otros.

Las plantas a nivel mundial producen un gran volumen de gas residual con una concentración de H_2S y CS_2 relativamente baja, para el caso del rayón se producen (8):

Volumen	400,000 - 700,000 m^3/ton de producto
Concentraciones:	60 - 130 mg/m^3 H_2S
	300 - 800 mg/m^3 CS_2

I.3 DESCRIPCION Y FUENTES DE LOS CONTAMINANTES

Acido Sulfhídrico (H_2S).- Gas corrosivo, tóxico, soluble en agua, alcohol y disulfuro de carbono, capaz de decolorar varios tipos de pintura. Es detectable por su característico olor a "huevo podrido" en el aire en muy bajas concentraciones (0.002 mg/l aire).

En la naturaleza el H_2S ocurre en los productos de la putrefacción o descomposición de materia orgánica, en el gas natural, en los gases volcánicos y en algunos "Hot spas".

En la industria el H_2S se encuentra en los gases de los hornos de coke crudo, en el gas natural, en los efluentes gaseosos en las plantas de producción de pulpa de sulfato, fibras sintéticas, caucho, en la fundición de mineral de hierro y en las tenerías. Mas aún es un efluente común en

las refinerías de petróleo, en las plantas productoras de alquitrán de hulla, en las fábricas de papel y pulpa, en las plantas productoras de celofán y rayón a partir de viscosa y en la producción de metano por digestión anaerobia de efluentes líquidos (24).

Disulfuro de carbono (CS_2).- Líquido malodorante de baja solubilidad en agua, tóxico, extremadamente volátil y flamable.

Las fuentes de desprendimiento natural de este compuesto incluyen la emisión difusa en el suelo y las erupciones volcánicas. Las fuentes industriales incluyen principalmente a las emisiones por la gasificación y pirólisis de combustibles carbonáceos en presencia de compuestos de azufre, de las chimeneas del proceso "Claus" de recuperación de azufre y de las industrias que utilizan CS_2 como solvente.

1.4 SISTEMAS CONVENCIONALES TRATAMIENTO DE GASES

Existen 3 métodos principales para remover gases contaminantes:

- Absorción por un líquido
- Adsorción por un sólido
- Transformación química

En la **absorción**, se utiliza agua o alguna otra solución líquida para solubilizar los compuestos contaminantes, removiéndolos así de la corriente gaseosa a tratar. Durante la **adsorción**, se utiliza un sólido en lugar de un líquido, para remover los compuestos contaminantes, quedando éstos atrapados en la superficie del sólido. En la **transformación química**, los compuestos contaminantes se convierten en gases menos dañinos, por una reacción química.

El mecanismo básico en los 3 procesos es la difusión del gas particular hasta la superficie del líquido absorbente, al sólido adsorbente, el catalizador, ó la zona de reacción respectivamente.

1.5 SISTEMAS BIOLOGICOS TRATAMIENTO DE GASES

El que un compuesto específico sea removido biológicamente de un efluente, depende de que exista un microorganismo capaz de metabolizarlo durante su período de residencia en el proceso. También es necesario que la especie en cuestión presente una velocidad de crecimiento lo suficientemente rápida como para que sea mantenida en el sistema de tratamiento. De no ser así, no obstante que el substrato contaminante en cuestión sea biodegradable, éste no será removido del sistema.

Algunas de las peculiaridades de los procesos de tratamiento biológico de efluentes, con respecto a otros procesos biotecnológicos son:

- Materias primas heterogéneas y de composición cambiante.
- Grandes volúmenes de fermentación
- Ecología microbiana compleja y cambiante
- Estequiometría complicada por la gran cantidad de compuestos presentes.

Los equipos empleados para la purificación biológica de gases, puede clasificarse según el patrón de flujo del líquida en el sistema (47):

Tácticas para el contacto de fase en tratamiento de gases

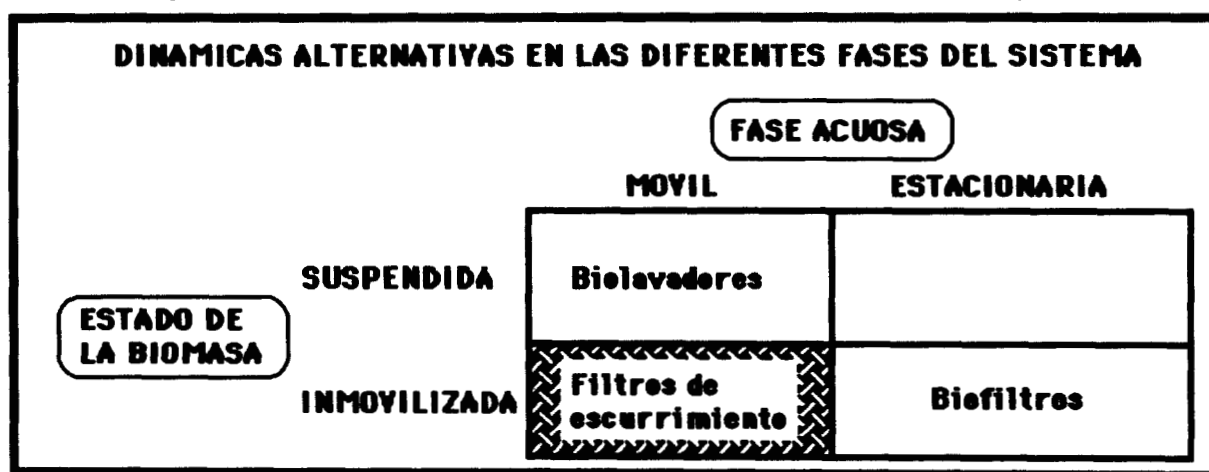


FIGURA I.3 DIFERENTES EQUIPOS EMPLEADOS

En todos estos equipos el principio es el mismo: la purificación de gases se da al hacer pasar una corriente gaseosa por un filtro biológicamente activo, donde el compuesto contaminante es absorbido por una fase acuosa, transportado por diferentes mecanismos hasta los microorganismos, consumido y metabolizado por éstos hasta compuestos menos contaminantes.

Biolavadores (47).- Generalmente consisten de un compartimiento biolavador y otro de regeneración. En el primero se atomiza una suspensión de bacterias degradantes de contaminantes en agua, a contracorriente del gas contaminado. En esta etapa existe una constante transferencia de masa del contaminante y de oxígeno hacia la fase líquida.

La tasa de transferencia de masa de un compuesto dado, está determinada

por el producto del coeficiente total de transferencia, por el área total de contacto en la columna y el gradiente promedio de concentración (la diferencia entre la concentración de equilibrio y la concentración del compuesto en la fase líquida). En el segundo equipo se recibe la suspensión líquida, proporcionando el tiempo de residencia necesario para la acción biológica de degradación de los compuestos contaminantes.

Los procesos con biolavadores han sido empleados en varias ramas de la Industria; en el tratamiento de gases con ciertos alcoholes, glicoles, cetonas, aromáticos, resinas, etc. o gases provenientes de incineradores y fundidoras, conteniendo aminas, fenoles, formaldehído, amonio, etc.

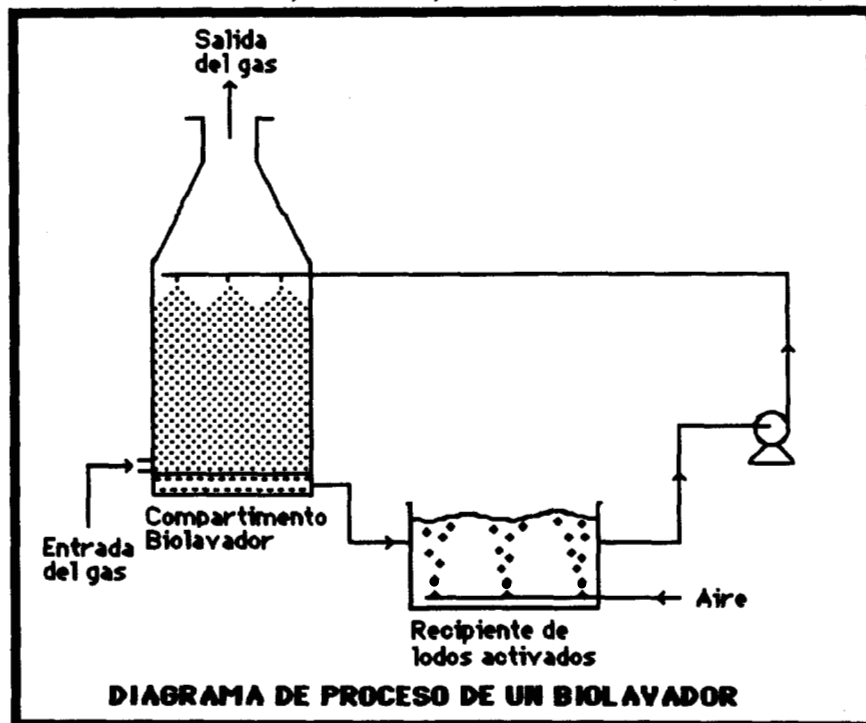


FIGURA I.4 BIOLAVADORES

Biofiltros (47).- En un principio, la biofiltración fue usada para abatir el mal olor en las plantas de tratamiento de aguas. En los biofiltros, el gas malodorante es obligado a atravesar una capa de material biológicamente activo, bien puede ser composta, desechos de madera, etc., de un espesor de alrededor de 50 a 100 cm. Estos materiales sirven como soporte para diversos microorganismos, principalmente bacterias y hongos, abasteciendo además los nutrientes inorgánicos necesarios para la vida microbiana. Estos nutrientes son reciclados, pero finalmente son liberados por un proceso de mineralización. Por lo tanto, el material de empaque será consumido y generalmente se debe renovar después de varios años de operación. Las partículas de empaque de los filtros

biológicos, frecuentemente son de tamaño que satisface una superficie de absorción considerable y una aceptable resistencia al flujo.

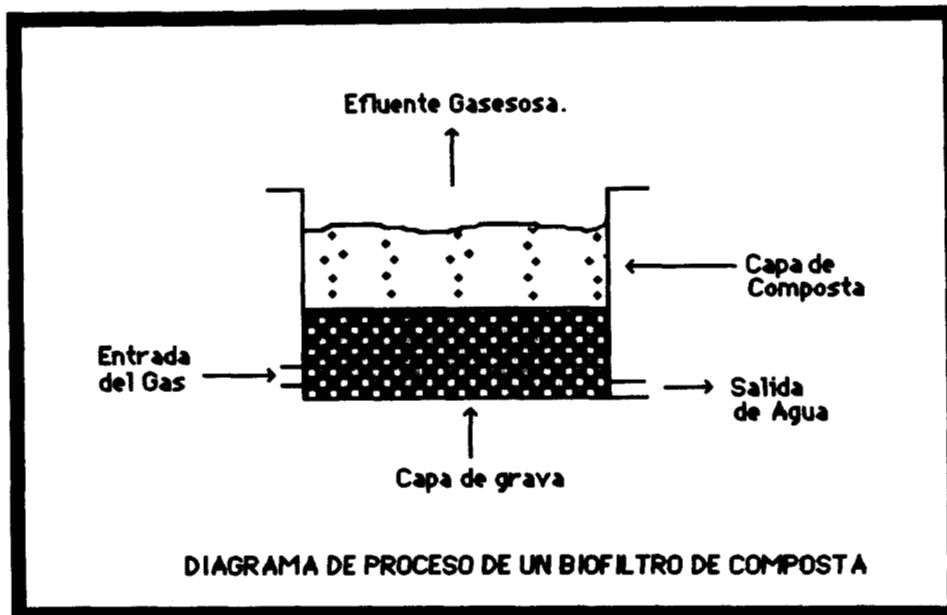


FIGURA 1.6 BIOFILTROS

Filtros de Ecurrimiento (47).- En contraste con los biolavadores, en los filtros de escurrimiento, los procesos de absorción de gases y regeneración de la fase líquida ocurren simultáneamente.

Estos equipos generalmente consisten en columnas empacadas con material que permite el desarrollo de una película microbiana de algunos milímetros de espesor. El área específica del empaque (área de contacto por unidad de volumen de columna) es relativamente baja, de 100 a 300 m²/m³, permitiendo el libre tránsito del gas, minimizando así la caída de presión en la columna y el riesgo de que el espacio vacío sea obstruido por el crecimiento biológico.

Los soportes plásticos, especialmente diseñados para proveer una combinación de alta área superficial, y grandes espacios vacíos entre las superficies (alrededor del 95%), dan como resultado un material ligero que permite construir sistemas de hasta 7 metros de profundidad (41).

El agua contiene los nutrientes inorgánicos disueltos, la cual es llevada continuamente a la parte superior de la columna, donde es distribuida de manera homogénea. El agua fluye hacia abajo en delgadas capas, éstas rodean el material de empaque. Al ser obligado el gas, a fluir en contracorriente, los componentes gaseosos solubles son transferidos a la fase líquida, después a la biocapa, donde son eliminados por reacciones

biológicas aerobias.

Estos equipos son fáciles de instalar, ofrecen una caída de presión baja y son útiles en aplicaciones corrosivas (29).

Las principales aplicaciones de estos sistemas incluyen:

- tratamiento parcial de efluentes industriales con una alta carga
- tratamiento parcial de efluentes que son difíciles de tratar en sistemas de lodos activados, ya sea debido a variaciones en la carga o por problemas de sedimentación de lodos.
- para incrementar la capacidad de un sistema existente de tratamiento proporcionando un tratamiento grueso (descenso importante, pero no total de la carga) antes de la parte o equipo principal del proceso (41)

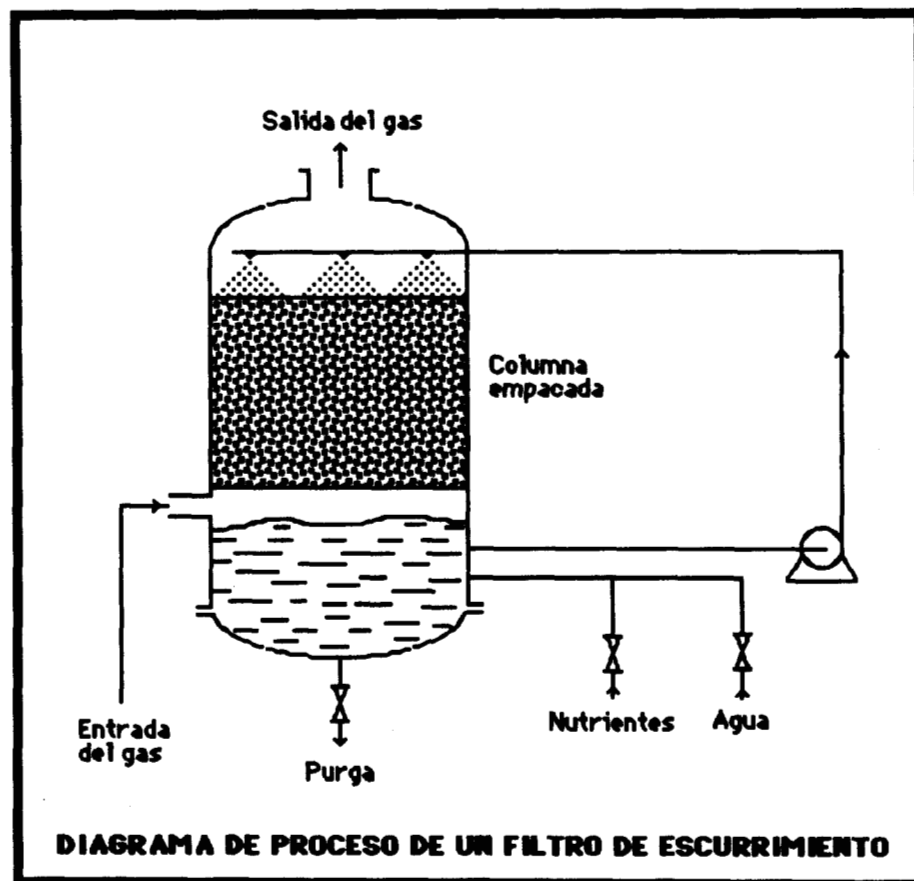


FIGURA I.5 FILTROS DE ESCURRIMIENTO

Tanto en el filtro de escurrimiento como en el biofiltro los microorganismos están adheridos a soportes, esta biomasa inmobilizada "biopelícula" extrae nutrientes del líquido que fluye y entra en contacto con ella. El oxígeno es transferido desde el aire, existente en los huecos vacíos de la cama del lecho empacada, hasta el agua. El sustrato y el O₂

difunden hasta la película a través de la superficie que esta en contacto con el agua. A partir de este momento estos elementos deben difundir a través de la biopelícula, que los va consumiendo a su paso para oxidar el sustrato hasta convertirlo: parte en biomasa, parte en energía y parte en productos oxidados del metabolismo, siendo estos últimos generalmente excretados al seno del líquido.

Mientras mayor va siendo la penetración del sustrato, por difusión, menor va siendo su concentración. A una distancia lo suficientemente profunda dentro de la biopelícula (la cual se torna cada vez mas gruesa) la concentración finalmente llega a ser "cero" y los microorganismos que se localizan a una distancia mayor quedaran fuera del contacto con estos importantes elementos necesarios para mantener su estado vital, por lo que finalmente mueren por inanición. Esto ocasiona que las fuerzas de adhesión que los sostienen unidos al soporte se debilitan y finalmente ocasiona el desprendimiento de porciones de la biopelícula, mismos que son lavados del sistema. El desarrollo y persistencia de una biopelícula también depende de factores como: transporte de material a la superficie mojada; adhesión, atrapamiento o adsorción de materia soluble o partículas; procesos microbianos que se llevan a cabo dentro de la biopelícula (crecimiento, metabolismo, muerte y lisis); liberación o desorción de materia soluble y partículas de la biopelícula; esfuerzo cortante del fluido, etc.

El modelamiento de los reactores de biopelícula fija debe incluir:

- Modelo del flujo en el reactor
- Modelo de la biopelícula

El primero será diferente para cada configuración de reactor, mientras que el segundo es esencialmente el mismo para todas las configuraciones.

1.6 MICROBIOLOGIA DEL TRATAMIENTO DE GASES

Todo proceso de tratamiento biológico de efluentes está basado en la capacidad de diversos microorganismos para consumir y transformar los compuestos contaminantes en biomasa o compuestos menos nocivos. En base a esta capacidad, podemos clasificar a los microorganismos en:

- Según la fuente de carbono que utilizan:
 - + si es orgánica -----> Heterótrofo
 - + si es inorgánica -----> Autótrofo
- Según la fuente de energía empleada:
 - + si es lumínica -----> Fotótrofo
 - + si es química (oxidación) -----> Quimiótrofo

- Según la fuente de electrones requerida:
 - + si son compuestos orgánicos -----> Organótrofo
 - + si son compuestos inorgánicos -----> Litótrofo
- Según la fuente aceptora final de electrones utilizada:
 - + si es el O_2 -----> aerobio
 - + si no es el O_2 -----> anaerobio (+9).

Aplicando estos conceptos microbiológicos generales, a el caso particular que nos interesa, podemos proponer la siguiente clasificación:

		FUENTE DE ENERGIA		
		Lumínica	Química (compuestos inorgánicos)	Química (compuestos orgánicos)
ACEPTOR FINAL DE ELECTRONES	O_2		Quimio - litotrofos aerobios	Quimio - organótrofos aerobios
	Otros	Fotótrofos	Quimio - litotrofos anaerobios	Quimio - organótrofos anaerobios

FIG. I.7 ALTERNATIVAS METABOLICAS

Todos estos microorganismos forman parte de un ciclo natural, conocido como el ciclo del azufre, en el cual junto con otro grupos de microorganismos, intervienen para reciclar el azufre, en sus diferentes estados de oxidación, manteniendo de esta manera uno de los delicados equilibrios-dinámicos que sustentan la vida en nuestro planeta.

EL CICLO DEL AZUFRE

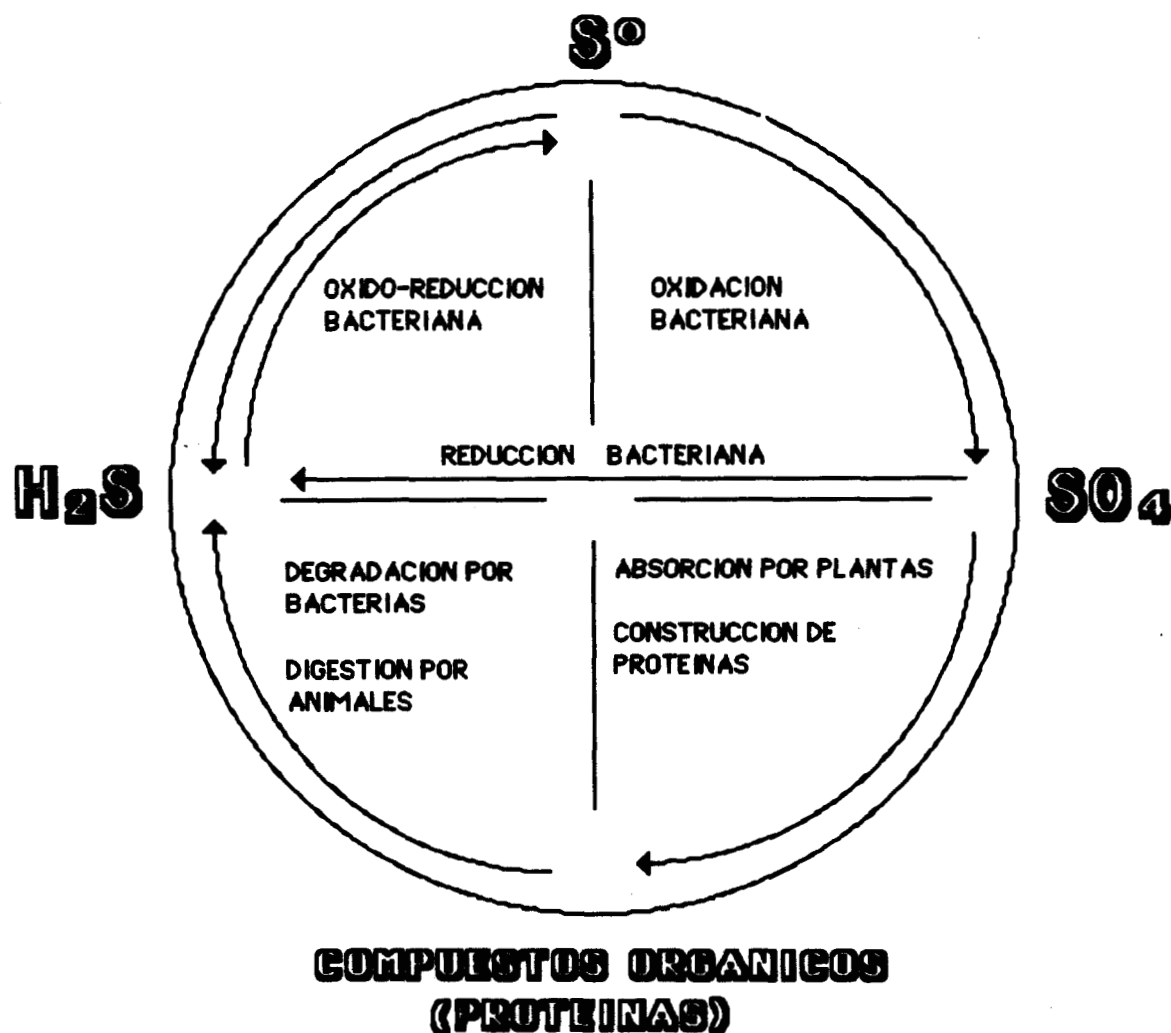


FIGURA 1.8 CICLO BIOLOGICO DEL AZUFRE

En los procesos biológicos de remoción de compuestos reducidos de azufre, generalmente intervienen microorganismos pertenecientes a un grupo llamado "bacterias incoloras de azufre".

Las bacterias incoloras del azufre comprenden un vasto grupo de géneros de procariotes, sin relación taxonómica, que tienen sólo en común su habilidad para oxidar compuestos reducidos de azufre. El metabolismo del carbono de las bacterias que oxidan compuestos de azufre, va desde el autótrofo estricto hasta el heterótrofo, existiendo casos de organismos facultativos.

Los géneros que pertenecen a este grupo de bacterias incoloras del azufre

son: *Thiobacillus*, *Thioplaca*, *Thiovulum*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thiospira*, *Thioploca*, *Thiomicrospira*, *Sulfolobus*, *Thermothrix*, *Pseudomonas* y *Tuiovulum* (11).

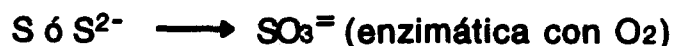
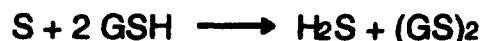
De particular interés, para este estudio, son los microorganismos del género *Thiobacillae*, que tienen las siguientes características (34):

Género *Thiobacillae* .- generalmente son células pequeñas gram negativas en forma de bacilos (0.5x1.0-4.0 μm). Algunas especies presentan un flagelo polar que les da movilidad. No se conocen etapas de latencia. La energía, necesaria para llevar a cabo sus funciones, es derivada de la oxidación de uno o mas compuestos de azufre reducido, incluyendo sulfuros, azufre elemental, tiosulfato, politionatos y tiocianatos. El sulfato es el principal producto final de la oxidación, aunque el azufre elemental, sulfito y politionatos pueden acumularse transitoriamente en la mayoría de las especies. Algunas especies pueden derivar la energía de la oxidación del hierro ferroso al hierro férrico. Todas las especies son capaces de fijar el dióxido de carbono a través del ciclo de Benson-Calvin, permitiendo el crecimiento autótrofo. Algunas especies son quimiolitótrofas obligadas, mientras que otras son capaces de crecer quimioorganotróficamente. El género incluye microorganismos aerobios obligados y facultativos denitrificantes, y sus especies presentan pH óptimos de crecimiento en el rango 2-8 con temperaturas óptimas en el rango de 20-43°C. La distribución de estos microorganismos en la naturaleza es muy amplia, tanto en ambientes marinos, de agua dulce como terrestres. Se localizan especialmente en lugares donde abundan los compuestos de azufre reducido (manantiales de aguas sulfurosas, depósitos de sulfuros minerales, depósitos de azufre, áreas de tratamiento biológico de efluentes, sedimentos de lodos anaerobios, gases sulfurosos como el H_2S y el CS_2).

1.7 BIOQUIMICA DE TRANSFORMACION DE COMPUESTOS AZUFRADOS

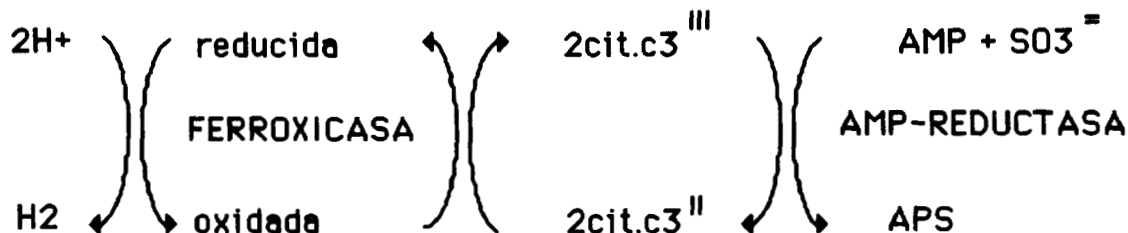
La oxidación del S o S_2^- a SO_4^- transcurre en 2 etapas:

- La oxidación de S o S_2^- a SO_3^- ó S_2O_3^-



La oxidación es efectuada por *Thiobacillus* (*Thiooxidans*, *thioparus*, *novellus*, etc) y *Ferrobacillus ferro-oxidans*, y precisa trazas de glutatión (GSH).

- Oxidación de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a SO_4^{2-} efectuada por especies de *Thiobacillus* y catalizada por APS reductasa



En forma reducida:



el electrón es tomado por el sistema de transferencia electrónica y , por último, aceptado por O_2 (43).

Otras biotransformaciones de los compuestos de azufre (43)

El azufre, además de ser empleado por los organismos quimiolitótrofo como fuente de energía, también es necesario, aunque en mucho menor magnitud, como un elemento constitutivo muy importante de varios aminoácidos, elementos que son la base estructural y funcional de las proteínas.

La transformación mas importante (43) es aquella que incorpora el S^{2-} a la serina para formar cisteína y que a continuación mostramos.

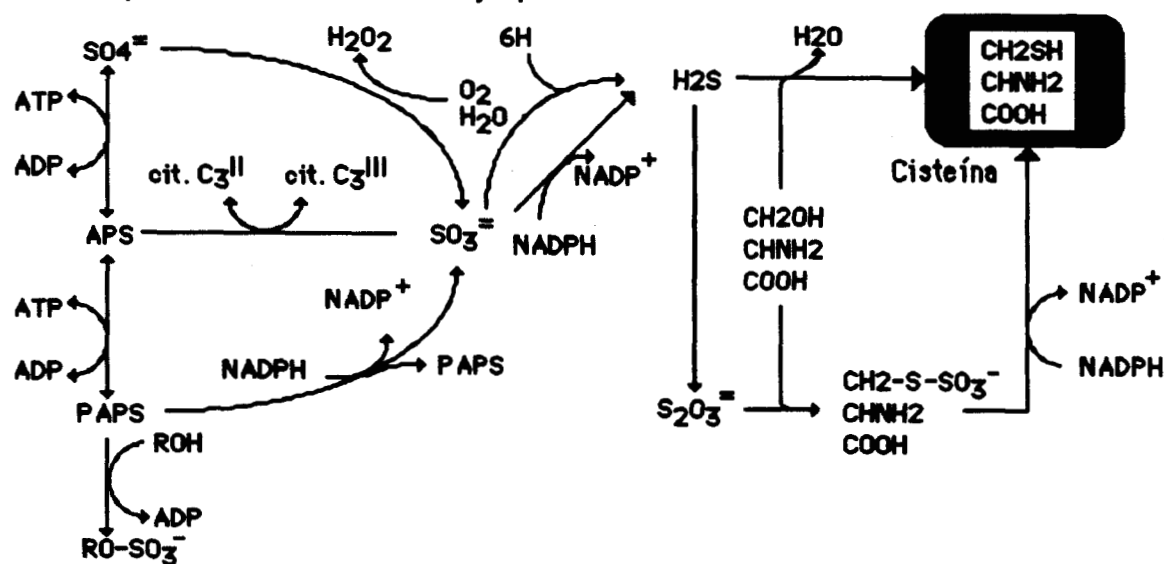


FIGURA I.9 BIOTRANSFORMACIONES DEL AZUFRE

ANTECEDENTES

II.1 TRATAMIENTOS CONVENCIONALES

Tradicionalmente el H_2S ha sido removido de los efluentes gaseosos por procesos químicos, siendo los más empleados(11):

- Oxidación química no catalítica
 - + Inyección de aire
 - + Adsorción en sólidos porosos
 - + Absorción en líquidos
 - + Cloración
 - + Ozonación
 - + Permanganato de potasio
 - + Peróxido de hidrógeno
- Oxidación química catalítica
 - + Proceso Strauss (1975, basado en el uso de etanolamina)
 - + Proceso Stretford-, Holmes (ácidos antraquinona- Disulfónicos "ADA" con catalizadores de Vanadio)
 - + Proceso Claus (Soluciones de aminas, catalizadores de alúmina)
 - + Thylox-Rees (1953, basado en $Na_4AS_2S_5O_2$)
 - + Otros (Procesos Takahax (Japón), Giammarco- Vetrocoke)

En estos procesos químicos convencionales de desulfuración, el H_2S es adsorbido ya sea por un sólido poroso, ó absorbido por un solvente líquido con miras a su subsecuente transformación en compuestos sólidos, que generalmente resultan en remociones incompletas o en la generación de otros residuos peligrosos. En general estos procesos son costosos y sólo transfieren el problema de una fase a otra, presentan malas eficiencias de remoción a baja concentración del contaminante y los productos finales suelen ser los tiosulfatos y el $SO_4^{=}$, considerados a su vez contaminantes de los efluentes líquidos del proceso.

Con respecto a los sistemas de remoción de CS_2 , la información es aún muy limitada (8,9 y 30).

II.2 ALTERNATIVAS BIOTECNOLOGICAS

Dentro de las alternativas biológicas para la remoción de sulfuros de corrientes gaseosas (en la literatura casi sólo se encuentra referencia al H_2S) se han propuesto las siguientes estrategias, ligadas a la nutrición y

metabolismo energético de los microorganismos involucrados en el proceso:

- A) Proceso anaerobio fotoautotrófico
- B) Proceso anaerobio quimiolitótrofo
- C) Proceso aerobio quimiolitótrofo

Se encontraron 4 referencias bibliográficas (21,22,23,32) sobre la primera alternativa, que utilizaba el microorganismo *Chlorobium thiosulfatophilum* en un reactor agitado y operado por lotes. Se encontraron 5 referencias (56,57,58,59,45, 62) sobre la segunda alternativa que utilizaban principalmente *Thiobacillus denitrificans* ya sea en cultivos puros o mixtos en reactores agitados, operando tanto por lotes como en forma continua. Sobre la tercera alternativa se encontraron 13 referencias (30,58,8,27,31,51,44, 11,12,13,14,15,32), que utilizaban alguna de 7 especies diferentes del género *Thiobacillus* ya sea en cultivos puros o mixtos, en reactores tanto del tipo de mezcla completa como del tipo de flujo tapón, en operación ya sea por lotes o continua.

A continuación se presenta un breve panorama del desarrollo que cada una de estas estrategias ha tenido hasta el momento:

II.2.1 Estrategia Fototrófica

Grupo de Cork. (21,22,23), 1978-1985. Primer estudio de investigación, de que tenemos conocimiento, que propone un proceso de remoción biológica de sulfuros de efluentes gaseosos. Utiliza al microorganismo *Chlorobium thiosulfatophilum* para la remoción de H_2S , presente en los combustibles fósiles. En sus estudios reportan eficiencias de remoción de $1.12 \text{ g/m}^3\text{-min}$

Grupo de B.W. Kim (32),1990, utiliza, por primera vez, un proceso con microorganismos inmovilizados.

II.2.2 Estrategia quimioautotrófica anaerobia

Grupo de K.Sublette (56,57,58,45,59),1987-1989, Proponen y analizan la estrategia quimioautótrofa anaerobia, utilizando a *Thiobacillus denitrificans* para la remoción del H_2S del gas natural.

Es el primero en reportar el uso de un sistema continuo en estado estable, y en reconocer, como un parámetro importante que limita la productividad volumétrica del sistema, la tolerancia que presenta el microorganismo tanto a los substratos sulfurosos como a los propios productos de su

metabolismo. También es el primer grupo en reconocer el potencial que representa el comensalismo entre los microorganismos autótrofos sulfooxidantes y microorganismos heterótrofos. Al mismo tiempo que demuestra que el sistema no requiere ser manejado bajo condiciones de esterilidad.

Analizan la posibilidad de implementar una estrategia combinada, que evite la formación del H_2S y elimine aquel que se llega a formar.

Reportan remociones de $1.23 \text{ g/m}^3\text{-min}$.

II.2.3 Estrategia quimioautotrófica aerobia

Grupo de K. Sublette (58,17)(B), 1987-1990, proponen y analiza por primera vez la estrategia aerobia quimiolitótrofa, utilizando al microorganismo facultativo *Thiobacillus denitrificans* para la remoción de H_2S , tanto en dispositivos por lotes como continuos. Microorganismos del género *Thiobacilli* son cultivados aeróbicamente en sustrato de H_2S , en fermentadores agitados, enriquecidos con CO_2 .

Demuestran que la estequiometría en continuo es similar a la encontrada en el caso anaerobio salvo que en condiciones aerobias, la reacción parece ser mas ácido productora, siendo el rendimiento de biomasa aerobio es 37% del caso anaerobio. La eficiencia reportada es mayor a $3 \text{ g/m}^3\text{-min}$ lo cual es tres veces superior a la obtenida en el caso anaerobio.

Es el primer grupo que reporta una comparación de la eficiencia de remoción de diferentes especies del género *Thiobacillus*. Ninguno de los microorganismos estudiados (*T. tioparus*, *T. thiooxidans*, *T. versutus* y *T. neapolitanus*) presentan claras ventajas, comparadas con los resultados obtenidos con *T. denitrificans*, para la oxidación aerobia de H_2S .

Reportan una productividad de $8.57 \times 10^{-3} - 11.87 \text{ g } H_2S/\text{min-g biomasa}$; un rendimiento de biomasa de $7.4 \times 10^{-2} - 26.4 \times 10^{-2} \text{ g/mol } H_2S$ consumida.

Se menciona que el uso de inóculos mixtos puede mejorar el espectro de aplicación de los procesos, ante diferentes condiciones de cultivo. Posteriormente Plas (49) demostró que incluso los cultivos mixtos presentan velocidades específicas de oxidación de 7 a 40 veces superiores a las reportadas para algunos cultivos puros.

Grupo de C. Buisman y G. Lettinga (11,12,13,14,15)(C), 1989-1991, utilizando un sistema continuo, de flujo de mezcla completa, con poblaciones microbianas mixtas inmovilizadas sobre soportes, proponen remover el H_2S de efluentes líquidos.

Si bien este grupo de investigadores no remueven el contaminante de la

fase gaseosa, es uno de los primeros grupos en establecer un análisis, una síntesis y evaluación de las diferentes alternativas existentes hasta el momento para el proceso de remoción de H_2S de los efluentes.

Partiendo de un proyecto de investigación bastante amplio y estructurado, con metas tanto microbiológicas como de ingeniería, contribuyen a integrar el conocimiento tanto del mecanismo de reacción, estequiometría, cinética y fenómenos de transporte involucrados en el sistema, así como de la optimización de las principales variables del proceso. Sus estudios iniciales se centran sobre el efecto de la T, pH, $[\text{O}_2]$, $[\text{H}_2\text{S}]$, relación $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{O}_2]$, Carga $[\text{H}_2\text{S}]$, [Biomasa], TRH, tipo de empaque y agitación.

Encontraron que en sistemas inmovilizados de células hay que tener en cuenta los efectos difusionales de los sustratos y productos.

Demuestran que el efecto de la $[\text{H}_2\text{S}]$ parece seguir un comportamiento tipo Monod para la velocidad de oxidación. Reporta que el uso de inóculos mixtos puede mejorar el rango de compuestos y condiciones de operación a que puede funcionar el reactor, sobre todo con respecto al pH (4-8).

También ponen de manifiesto la capacidad de adaptación de los microorganismos a altas $[\text{H}_2\text{S}]$.

Reportan que Beggiatoa, Thiothrix y Thiospira acumulan S dentro de sus células, en este sentido producen mas biomasa por unidad de H_2S removido. Resultando además, difícil de recuperar es S de la biomasa.

Determinan que la ventaja comparativa de la estrategia biológica frente a la química sólo sucede a bajas $[\text{H}_2\text{S}]$, ó a velocidad de oxidación biológica de $[\text{H}_2\text{S}] = 10 \text{ mg/l}$ @ 25°C y $\text{pH}=8$ en solución amortiguadora de fosfatos es 75 veces mayor que la oxidación química; cuando la $[\text{H}_2\text{S}] = 100 \text{ mg/l}$ esta diferencia es de sólo 7 veces. En sus trabajos se menciona por primera vez en la literatura el importante papel que juegan los polisulfuros dentro del proceso.

Es uno de los primeros grupos que de manera sistemática busca como producto final del proceso de oxidación el S, justificándolo tanto técnica como económicamente. También es el primer grupo que se preocupa por el diseño de reactores y la comparación de varios dispositivos para el proceso, siendo una de sus principales conclusiones en este campo la importancia que el patrón de flujo tiene sobre la distribución de productos en el sistema. Proponen el flujo tipo pistón como el mas adecuado para favorecer velocidades altas en el proceso.

Así mismo, es uno de los primeros grupos en estudiar, sistemáticamente, el proceso de remoción de H_2S aplicado a un efluente industrial (aguas residuales de una industria del papel). Estudia los fenómenos cinéticos y

de transporte involucrados.

Reportan eficiencia de remoción del 72-99% y eficiencias de transformación del S total entrante a S elemental de 50-100%;

Grupo W. Schäfer-Treffenfeldt (51)(A), son los primeros en proponer y analizar la combinación de un proceso químico (precipitación con metales) y una oxidación biológica aerobia: Un gas conteniendo H_2S es burbujeado dentro de una solución acuosa de una sal de metal pesado, donde el H_2S es precipitado inmediatamente, como sulfuro metálico insoluble, con la formación de H_2SO_4 . Cuando la sal metálica utilizada es sulfato cúprico, el producto precipitado será sulfuro de cobre, mismo que puede ser oxidado biológicamente, por bacterias del género *Thiobacillus ferroxidans*.

Se reportan rendimientos de remoción del 100% y productividades de ($1.67 \text{ g } H_2S/M^3\text{-min}$).

Grupo de Asai. (4), 1990, utiliza una solución acuosa de $Fe_2(SO_4)_3$ para absorber los sulfuros, paso seguido, el H_2S es oxidado a azufre elemental y recuperado por filtración. Como producto de esta reacción se forma $FeSO_4$, el cual posteriormente es oxidado biológicamente por la bacteria *Thiobacillus ferroxidans* para regenerar el $Fe_2(SO_4)_3$.

Grupo de Y. Ohta.(44), extienden el proceso de remoción de H_2S a la deodorización de residuos orgánicos sólidos. La fermentación se lleva a cabo en cajas de madera (5-10kg) con base de red de alambre para permitir la aereación natural. La fermentación por lotes transcurre a $T=20^\circ C$ sobre heces de cerdo utilizando un inóculo mixto adaptado.

Otros estudios

Patente (30), 1977, Es la primera referencia y patente que tenemos de este proceso. Menciona a la velocidad de flujo (gas y líquido), Relación de recirculación del líquido, pH, Temperatura y Concentración de los compuestos malolientes en el efluente como variables importantes para el control del proceso

Hace mención de su aplicación a la industria de fibras de viscosa cuyo efluente contiene H_2S y CS_2 . Reporta que el efluente de la industria de fibras viscosas contiene entre 50-3000 ppm de H_2S .

Utiliza como equipo principal un filtro de escurrimiento, con flujo ascendente de gas a contracorriente de un flujo acuoso en recirculación. Para fijar la biomasa se utilizan soportes plástico de polipropileno, con

una disposición aleatoria de láminas modulares, que presenta una buena superficie de contacto por unidad de volumen y baja pérdida o caída de presión

Se menciona que la velocidad de flujo debe establecer un compromiso para evitar la acumulación de material no volátil y evitar el lavado de las bacterias en el soporte. Para efluentes muy concentrados ($>8,000$ ppm), sugiere utilizar un pretratamiento en fase líquida con bacterias suspendidas, donde se burbujea la corriente gaseosa. Se proponen varias alternativas de diseño del proceso completo.

Las productividades alcanzadas en este estudio son del orden de $1.24 \text{ g/m}^3\text{-min}$.

Grupo de Berzaczy (8), 1988, plantean la importancia y analizan el efecto de los fenómenos de transporte de masa involucrados. Presentan estequiometrías para la oxidación tanto del H_2S como del CS_2 y el tiosulfato.

Plantean como un problema la baja solubilidad del CS_2 . Describen el proceso de generación de los contaminantes dentro del proceso de producción de fibra de Rayón. El equipo utilizado son biorreactores de cama o lecho fijo (115 y 1520 l) diseñados a contracorriente en el flujo gas-líquido, equipado con material de empaque comercial (polietileno) para inmovilizar los microorganismos, generalmente del genero *Thibacillus*. Las productividades reportadas son de $1.17 \text{ g/m}^3\text{-min}$, tanto para el caso del H_2S como del CS_2 .

Este mismo grupo registra en 1990 una patente (9) para un proceso donde el azufre es oxidado biológicamente hasta H_2SO_4 , para posteriormente en un segundo reactor, neutralizar este producto con KOH o NaOH , formando una sal soluble, misma que es precipitado en un tercer reactor, como CaSO_4 utilizando Ca(OH)_2 . El CaSO_4 precipitado finalmente es recuperado por sedimentación.

Grupo de V. Gadre (27), 1989, Aplica la alternativa a la remoción de H_2S del biogás, mezcla gaseosa combustible, obtenida como producto valioso en los procesos de tratamiento anaerobio de efluentes líquidos. Dicho biogás contiene una concentración promedio de H_2S entre 1.5 y 2.4% v/v, 55% de metano y 42% de CO_2 , metil-mercaptanos y sulfuro de dimetilo.

Utiliza una columna de vidrio (50 ml), empacada con anillos de porcelana ($9 \times 9 \times 1.5 \text{ mm}$) y recubierto con papel aluminio y papel negro que evitan el crecimiento de microorganismos fotoautótrofos. Este equipo mostró

ser simple y eficiente, siendo su tamaño un 0.55% del tamaño de biodigestor anaerobio que genera el biogás.

Es el primer reporte que muestra preocupación por optimizar el material de empaque.

Las remociones logradas son del orden de $1.81 \text{ g/m}^3\text{-min}$.

Grupo de Kanagawa (31),(D),1989, Utilizan un tubo de acrílico de 1 m de alto y 5.5 de diámetro interno, lleno de medio de cultivo donde crece un cultivo puro de *T. thioparus*. Aplican el proceso a diversos compuestos azufrados malolientes: Dimetil sulfuro, dimetil disulfuro y metil mercaptano.

Los compuestos mencionados comunmente se encuentran en los efluentes de las industrias que procesan u obtienen la pulpa de madera, en los procesos para el refinamiento de aceites, en el estiércol y en los sistemas de drenaje.

II.3 EVALUACION DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS

La **alternativa química** cuenta con una tecnología madura, siendo su principal aplicación los casos donde el efluente presenta altas concentraciones de H_2S y (ó) CS_2 , fuera del rango donde los procesos biológicos son eficientes. Sus principales problemas estan relacionados con sus altos costos de operación, remociones incompletas y el hecho de que sus productos finales son a su vez potencialmente contaminantes.

La **alternativa biológica** es una tecnologia en desarrollo, la cual en poco tiempo ha mostrado un gran potencial para ser aplicada a efluentes donde los contaminates se presentan en forma diluida. Entre sus principales ventajas se cuentan: condiciones suaves de operación (temperatura, pH, presión, etc); estabilidad y flexibilidad de proceso; bajos costos de operación, altos rendimientos y eficiencias de remoción. Dentro de esta alternativa, la estrategia fotoautotrófica tiene los inconvenientes de requerir energía radiante y las condiciones de diseño que garanticen una buena distribución de ésta en todo el cultivo.

La estrategia anaerobia tiene las desventajas de requerir condiciones de anaerobiosis; generar productos de la remoción, que son a su vez contaminantes de la fase líquida, y ser mas susceptible a la inhibición por sustrato.

La estrategia aerobia tiene como principales ventaja: obtener un producto final recuperable y con valor agregado; menor generación de subproductos indeseables (biomasa, SO_4^- , etc.); y sobre todo el haber demostrado tener

las mejores eficiencias de remoción y tolerancia a concentraciones altas de los contaminantes, de todas las alternativas biológicas reportadas.

II.4 PARAMETROS OBJETIVO DE ESTE TRABAJO

Se busca desarrollar un proceso que cumpla con los siguientes requisitos:

- Maximizar la remoción de H_2S y CS_2 de corrientes gaseosas
- Capaz de tolerar cargas altas y variables de los contaminantes
- Proceso estable
- * Condiciones suaves de operación
- * No tener requerimientos esterilidad
- Requerimientos nutricionales simples
- Producto final no contaminante y fácilmente recuperable
- * Minimizar la producción de lodos (biomasa)
- Fácilmente escalable
- Rápido arranque y re arranque después de períodos de paro.
- Bajo costo de instalación y operación

II.5 DESCRIPCION DE LOS FENOMENOS INVOLUCRADOS

El proceso de utilización de un sustrato gaseoso por algún microorganismo, ya sea con fines de remover algún compuesto indeseable de la fase gaseosa, ó en la producción de algún producto con valor agregado, es un proceso en donde se involucran fenómenos tanto físicos como químicos y biológicos.

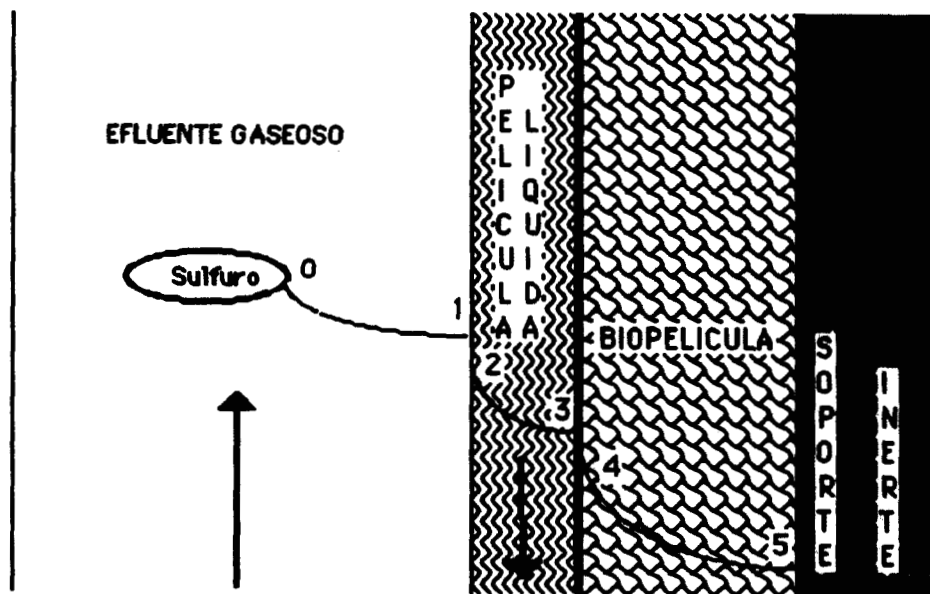


FIGURA II.1 FENOMENOS FISICOS INVOLUCRADOS

En primer lugar el compuesto gaseoso debe ser absorbido a través de la interfase gas-líquido. Ya en la fase líquida, el compuesto se debe difundir a través del medio de cultivo hasta los microorganismos, ya sea que se encuentren en suspensión o en forma de biopelícula, donde será consumido para ser transformado por alguna reacción bioquímica dentro de la célula. Los productos resultantes, excretados al medio, seguirán el camino inverso, y de ser gases a las condiciones de operación, pasarán hasta la corriente de gas que los arrastrará fuera del sistema.

e los sulfuros por los microorganismos:

II.5.1 Absorción

La remoción de gases por absorción física involucra tres operaciones:

- La difusión del contaminante a través de la corriente de gas hasta la superficie del solvente líquido.
- La disolución del gas hacia el solvente líquido en la interfase gas-líquido
- La difusión del contaminante disuelto de la interfase hacia el seno del líquido (19).

Un modelo para aproximar este comportamiento, emplea el concepto de la doble película, que considera que existe una película hipotética a ambos lados de la interfase:

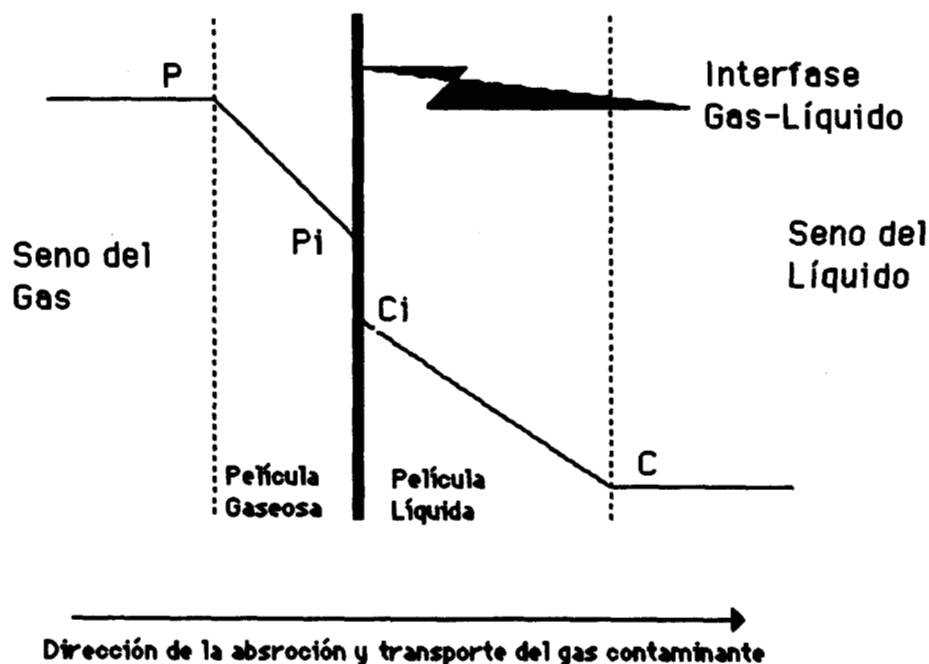


FIGURA II.2 MODELO DE LA DOBLE PELICULA PARA ABSORCION

Las dos concentraciones, P_i y C_i , están relacionadas de manera distinta

con el potencial químico, el cual es la verdadera "fuerza motriz" de la transferencia de masa. Por esta razón, las concentraciones no pueden utilizarse de modo directo con un coeficiente de transferencia de masa para describir la velocidad de transferencia en la interfase. Para solucionar este problema, Lewis y Whitman desarrollaron la teoría de la doble película (un nombre más apropiado sería de la "doble resistencia"), la cual supone que las únicas resistencias a la difusión son las que presentan los fluidos. Por consiguiente, no hay resistencia a la transferencia de soluto a través de la interfase, y como resultado ya y x_a son valores en el equilibrio dados por la curva de distribución en el equilibrio del sistema. Mediciones cuidadosas en sistemas reales confirman la validez práctica de este supuesto.

En un sistema gas-líquido con flujo a contracorriente de contacto continuo, la composición de la mezcla gaseosa cambia conforme atraviesa el equipo: la concentración del soluto se vuelve menor conforme la mezcla gaseosa fluye en forma ascendente, debido a que el líquido lo disuelve y lo arrastra el fondo del equipo como una solución.

Cuando el proceso de absorción implica un sistema multicomponente, la falta casi completa de datos de solubilidad para estos sistemas (excepto cuando se forman soluciones ideales en la fase líquida y cuando las solubilidades de los distintos componentes son, por tanto, mutuamente independientes) hace que su modelamiento, aún en los casos mas comunes sean muy difíciles.

El caso de la absorción, donde se llevan a cabo reacciones químicas, biológicas o ambas es generalmente muy complejo. Las interacciones que sucedan dependen ampliamente de las velocidades de reacción individuales, las características de equilibrio propias del sistema, el tipo de contacto hidrodinámico que tenga lugar y las propiedades físicas de todos los componentes. Uno de los principales efectos de la reacción es incrementar el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, lo cual se traduce en las siguientes ventajas:

- mayor capacidad del solvente para el gas soluto
- mayor velocidad de absorción
- mayor utilización de zonas estancadas de líquido (48)

Es especialmente común la reacción del componente absorbido y de un reactivo presente en el líquido absorbente. La reacción en este caso produce dos efectos favorables para aumentar la velocidad de reacción:

- 1) La destrucción del soluto absorbido reduce la presión parcial en el

equilibrio del soluto y, en consecuencia, aumenta la diferencia de concentración entre el gas y la interfase, aumentando por esto la velocidad de absorción.

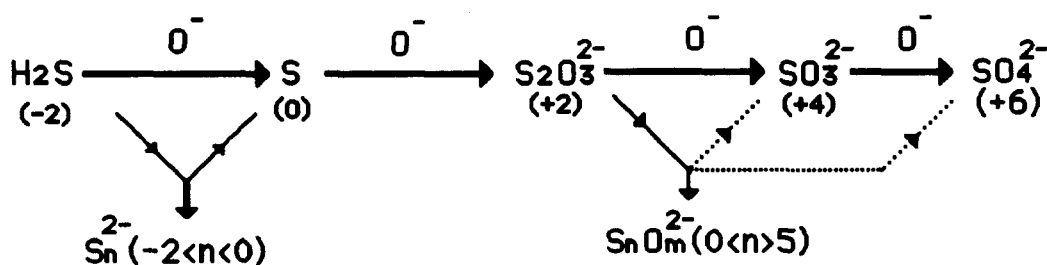
- 2) El coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida aumenta en magnitud, lo cual también contribuye a incrementar la velocidad de absorción (65).

En la absorción química de dos o mas gases en un solvente, las diferencias en las constantes cinéticas de velocidad de reacción se pueden traducir en absorciones selectivas ó preferenciales de uno de los compuestos gaseosos. Cuando dos o mas gases que reaccionan con el mismo componente en la fase líquida son absorbidos simultáneamente, las velocidades de absorción estarán acopladas a través de la competencia por el reactante en la fase líquida. La importancia de este acoplamiento es mas evidente en aquellos casos donde durante la reacción, el reactante es consumido significativamente (3).

II.5.2 Transformaciones físicas y químicas

En un sistema biológico, una vez que los compuesto gaseosos han sido absorbidos en la fase líquida, entran en contacto con un medio de composición compleja llamado "caldo de cultivo", donde pueden sufrir varias transformaciones físicas, y aun químicas, antes de ser consumidos por los microorganismos. Para ejemplificar la complejidad de este comportamiento vamos a utilizar la revisión sobre el proceso de oxidación de soluciones de sulfuro por aire hecha por Kuhn et. al. (35).

Los estados de valencia del azufre en medios acuosos se representan en la siguiente figura:

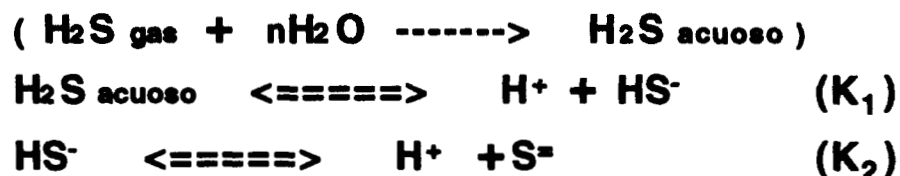


A pesar de que sólo los estados de valencia (-2), (0) y (+6) representan las formas estables, los sulfuros pueden ser oxidados a cualquier forma de los otros estados de valencia.

EL H_2S es un ácido diprótico débil, por lo que puede existir en tres formas

químicas en solución, $\text{H}_2\text{S}(\text{sol})$, HS^- , S^{2-} . El pH de la solución determina la distribución de estas especies de azufre reducido (42).

El equilibrio ácido- base en una solución acuosa esta dado por (35):



El primer paso representa la solubilización del gas ácido en agua y el equilibrio puede ser representado por la ley de Henry.

Los valores de K_1 y K_2 recopilados por Rao y Hepler (citados en 35) y de pK_1 y pK_2 recopilados por Chen (citados en 35) son:

$$\text{K}_1 (25^\circ\text{C}) = 0.85 - 1.6 \times 10^7 ; \text{pK}_1 = 6.97 - 7.03$$

$$\text{K}_2 (25^\circ\text{C}) = 12 - 63 \times 10^{14} ; \text{pK}_2 = 12.35 - 15$$

Por lo tanto en el rango de pH natural del agua, el HS^- es la especie predominante, mientras que en condiciones ácidas, el $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ es la especie de azufre reducido que predomina. El conocimiento de la distribución de las diferentes especies de azufre reducido es importante para interpretar adecuadamente el comportamiento cinético del proceso (42). Otros factores importantes que afectan el comportamiento en solución del H_2S son la fuerza iónica, la capacidad de amortiguación del pH en el medio y la temperatura.

Cuando se combinan átomos de azufre elemental con las especies de monosulfuros mencionadas anteriormente se forman los polisulfuros, que pueden ser representados por las fórmulas químicas H_2S_x , HS_x^- y S_x^{2-} (42).

Buisman, Lettinga et al. (11) reporta que los polisulfuros no estables (S_nS^{2-} con $n=1-5$) se forman a $\text{pH} > 8$. Sólo los tetra y pentasulfuros (iones) son estables, pues los di y trisulfuros (iones) se descomponen muy rápidamente:



En el equilibrio $B = [\text{HS}^-] [\text{OH}^-] / [\text{S}]$, donde $\log B$ determina n , el número promedio de átomos cerivalentes de S por ion de polisulfuro. Cuando $\log B = -6$, $n = 3.5$ y cuando $\log B = 0$, $n = 2.8$.

En una solución acuosa de H_2S , el polisulfuro resultante contiene aproximadamente una mezcla equimolar de iones de tetra y pentasulfuros. Los polisulfuros en altas concentraciones parecen ser potencialmente tóxicos para el cultivo y dificultan la precipitación del S, aunque algunos autores han reportado que en concentraciones menores, los polisulfuros podrían actuar como catalizadores para la oxidación del H_2S donde la oxidación hasta S es el paso determinante de la velocidad.

En el proceso, el S y los polisulfuros son formados rápidamente, pero a un $\text{pH} = 9.5$ la velocidad de oxidación decae rápidamente. Esto se puede deber, a una menor formación de polisulfuros, ó a que los polisulfuros formados contienen menos átomos de azufre covalente.

II.5.3 Efectos difusionales

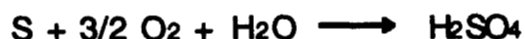
En sistemas inmovilizados de células hay que tener en cuenta los efectos difusionales. Si el sistema presenta limitaciones difusionales, las concentraciones efectivas de los reactivos (O_2 , H_2S y polisulfuros) y los productos ($\text{SO}_3^{=}$, $\text{SO}_4^{=}$) en la superficie celular, serán diferentes a las del seno del líquido.

La producción de $\text{SO}_4^{=}$ sólo procede a $[\text{H}_2\text{S}] < 5 \text{ mg/l}$, siendo el efecto de la $[\text{O}_2]$ de menor importancia, esto hace pensar que el transporte de las moléculas de H_2S y $\text{SO}_4^{=}$ son los factores esenciales a analizar. Cuando el S es producido, se debe usar el coeficiente de difusión del polisulfuro en lugar del sulfuro. En el caso en que es el $\text{SO}_4^{=}$ el que se produce se debe usar el del HS^- y H_2S . Cuando S es el producto final la relación de consumo $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ es 0.5 y en el caso del $\text{SO}_4^{=}$ es de 2 (10).

II.5.4 Oxidación química

Independiente de la reacción biológica, en el medio de cultivo se da una

oxidación de los sulfuros de carácter puramente químico, que puede ser descrita, según las siguientes ecuaciones estequiométricas (8)



Plas et al. (49) reporta, utilizando un cultivo mixto, que en el rango de concentraciones en fase líquida de S^{2-} entre 0.005 y 3.0 mM la contribución de la oxidación química puede ser hasta del 18% de la oxidación total, siendo esta mayor cuando las condiciones del cultivo se encuentran fuera del rango óptimo para la oxidación biológica en su sistema ($\text{pH} = 6-8$ y $T = 30-40^\circ\text{C}$). Por encima de 3.0 mM de S^{2-} la velocidad de oxidación biológica sufre una drástica caída debida a efectos tóxicos de las altas concentraciones de sulfuros en el medio.

La oxidación química de los sulfuros no procede como una reacción simple, el periodo inicial de inducción, la compleja dependencia de la velocidad de reacción con respecto tanto el oxígeno como el sulfuro, la sensibilidad de la reacción a las impurezas, el número de productos intermedios y finales y la compleja dependencia de la velocidad inicial de reacción con el pH del cultivo testifican esto (20).

En la literatura no hay acuerdo sobre cual es la vía y el mecanismo de reacción, llegándose a proponer mecanismos en cadena (20), reacciones en serie-paralelo (42) e incluso mecanismos de naturaleza electroquímica (35).

En la oxidación química del H_2S por O_2 , la velocidad de reacción se incrementa desde $\text{pH}=6$ para alcanzar su máximo a $\text{pH}=8.5$ declinando a un mínimo a $\text{pH}=9.3$. El cambio máximo a pH bajos se logra incrementando la $[\text{H}_2\text{S}]$.

Buisman, Lettinga et al. (15) y posteriormente Plas et al. (49) reportan que una relación alta de S^{2-}/O_2 , junto con $[\text{S}_{\text{Total}}] > 32 \text{ mg/l}$ conduce a la formación de S. Una baja relación favorece la formación de $\text{SO}_3^{=}$, $\text{SO}_4^{=}$ y tiosulfato. La distribución de estos productos no es afectada en rangos de $\text{pH}=7.5-11$. En cambio la oxidación de S^{2-} rinde concentraciones equimoleculares de $\text{SO}_3^{=}$, $\text{SO}_4^{=}$ y tiosulfato (iones) a relaciones bajas de

S^{2-}/O_2 . En este caso por cada mol de S^{2-} oxidado se requiere de 1.38 moles de O_2 .

Se han propuesto los siguientes modelos cinéticos de la oxidación química no catalizada (citados en 15):

$$\begin{aligned} + R_i &= k [S]^m [O]^n \\ + R_i &= k [S]^m [O] [O]^n [S] \\ + R_i &= k [S]^m [O]^n [S] \\ + R_i &= k [S]^m [O] [O]^n \end{aligned}$$

Buisman, Lettinga et al.(15) hacen una revisión de estos modelos y proponen un nuevo modelo que ajusta de mejor manera los datos experimentales:

$$+ R_i = k [S]^m [O] [O]^n \log[S] \quad (m=0.41, n=0.39 \text{ y } k=0.57)$$

De la misma manera reporta que la oxidación química no catalizada de los sulfuros es 75 veces mas lenta que la oxidación biológica a concentraciones de sulfuros que no exceden los 10 mg/l, y que aun a concentraciones de hasta 600 mg/l es menor en un factor de 6 veces.

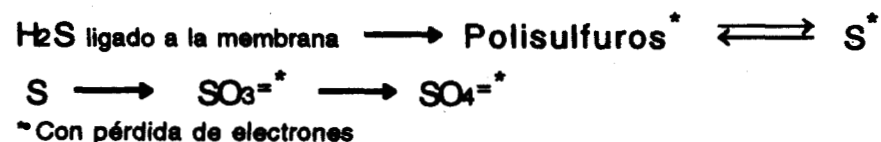
Por su parte Plas et al. (49) reportan que sus datos experimentales ajustaron mejor a la siguiente ecuación:

$$+ R_i = k [S]^m [O] [O]^n [S] \quad (m=0.3052, n=-0.0068 \text{ y } k=0.00057)$$

Kuhn et al. (35) reporta que la oxidación de los sulfuros puede ser afectada por pequeñas cantidades de metales (Co, Ni, Mn, Cu y Fe) y por los compuestos orgánicos presentes en medio de cultivo.

II.5.5 Oxidación Biológica

Una vez que el sulfuro ha llegado a la superficie de las células Buisman, Lettinga et al. (11) describen la siguiente vía de oxidación biológica de compuestos de azufre inorgánico:



A diferencia de muchas reacciones químicas que ocurren esencialmente en fase homogénea, todos los procesos biotecnológicos ocurren bajo condiciones heterogéneas. Aún mas, estos procesos suelen involucrar ~~= reacciones múltiples con secuencias complejas donde es común que~~ el paso limitante de la velocidad sea una resistencia a la transferencia de masa.

Debido a la complejidad (multisustrato, multiorganismos) que prevalece en los sistemas de tratamiento de efluentes, prevalecen condiciones en que la inhibición de ciertas reacciones ocurre y las reacciones tienen lugar secuencialmente (o aparentemente así lo hacen), especialmente si hay competencia por cosustratos.

En sistemas de lodos activados aerados, las poblaciones bacterianas han sido sometidas a una considerable presión de selección, bajo condiciones de recirculación de biomasa y disponibilidad de múltiples sustratos de carbono y energía. Es probable que durante la operación de estos equipos la presión de selección presente, minimice la interacción entre cepas bacterianas en vista de la continua reinoculación por el efluente y el medio ambiente. La competencia por cada sustrato en particular no parece ser significativa y una asociación estable de bacterias, que está mejor adaptada, bajo las condiciones de operación impuesta, a utilizar en forma individual cada fuente de carbono y energía será la que predomine (41).

DESCRIPCION DE LOS FENOMENOS FISICOS QUIMICOS Y BIOLOGICOS INVOLUCRADOS

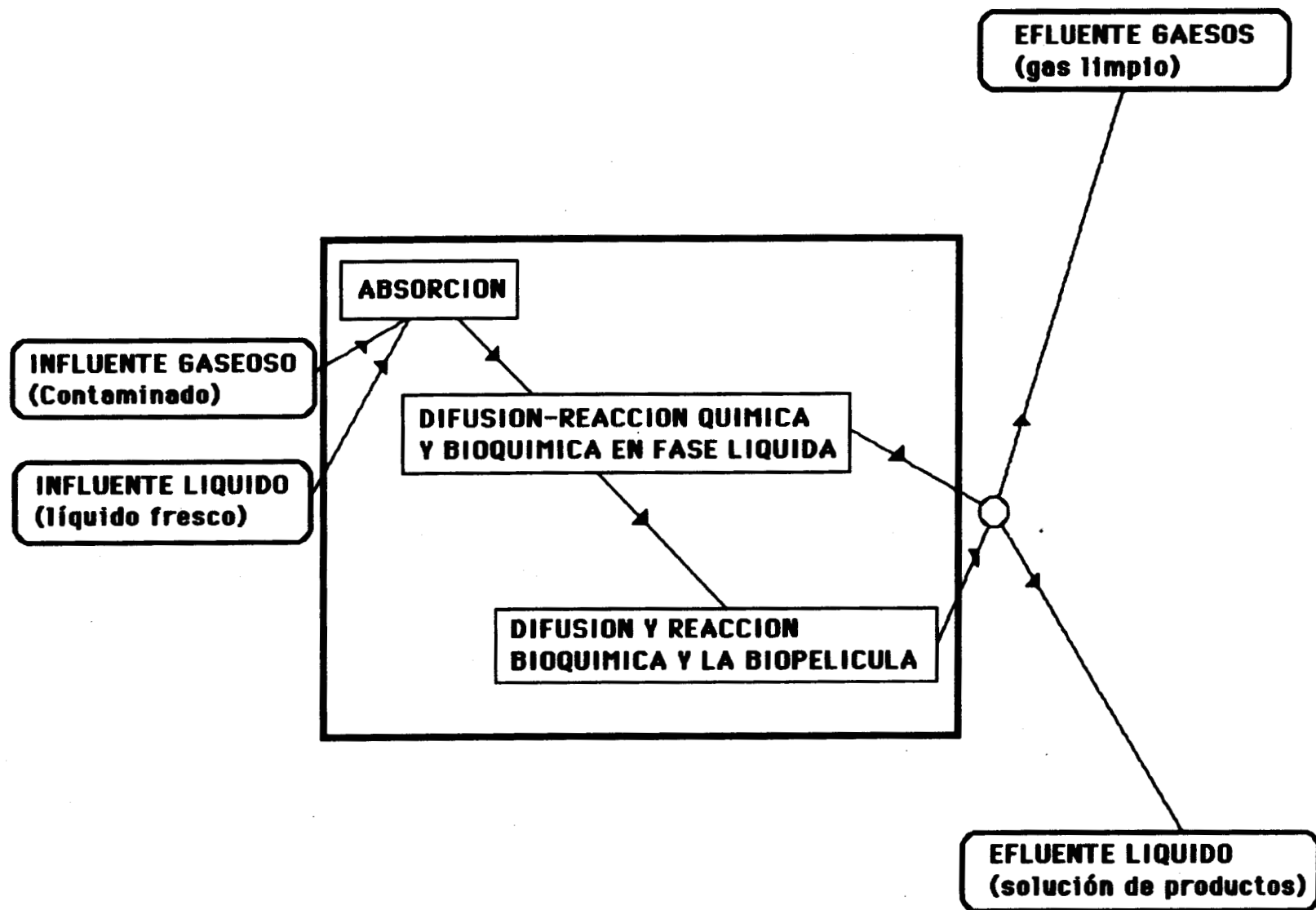


FIGURA II.3 RELACION ENTRE LOS FENOMENOS INVOLUCRADOS

III OBJETIVOS Y METAS

III.1 ESTRUCTURA DEL PROBLEMA

El problema tiene su origen en la generación de un efluente gaseoso que contiene concentraciones altas de H_2S y CS_2 , en una fábrica que produce celofán a partir de viscosa.

El celofán, al igual que las fibras de rayón, se produce a partir de pulpa de celulosa. Previo a la coagulación, la celulosa es convertida en xantogenato sódico de celulosa por la adición de NaOH y CS_2 . El Xantogenato disuelto (viscosa) es forzado a pasar por una boquilla y precipitado en una solución de H_2SO_4 y sulfato de sodio. El CS_2 y H_2S son desprendidos, en forma gaseosa, durante el proceso de coagulación, y eliminados por arrastre con aire. El flujo volumétrico de este efluente es de $2000 \text{ M}^3/\text{min}$, con concentraciones de H_2S y CS_2 de hasta 2000 ppm (2612 mg/M^3) y 400 ppm (1167 mg/M^3) respectivamente.

III.2 OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo estudios sobre el sistema de remoción biológica de H_2S y CS_2 de un efluente gaseoso industrial, tanto a nivel laboratorio como planta piloto industrial

III.3 OBJETIVOS PARTICULARES

Microbiología

- Aislamiento y selección de cepas microbianas sulfoxidantes
- Determinación del medio de cultivo adecuado para el cultivo de los microorganismos seleccionados.
- Determinación de las condiciones de cultivo adecuadas para el proceso.

Ingeniería

- Llevar a cabo estudios fenomenológicos sobre el sistema, dando un seguimiento a la operación cotidiana de una planta piloto industrial construida en las instalaciones de la empresa.
- Observar las respuestas que tiene el sistema piloto industrial frente a diversos estímulos.
- Llevar a cabo estudios del comportamiento cinético del proceso.

III.4 METAS

- Profundizar en el estado del arte de los procesos mencionados, tratando de aprender las metodologías y bases teóricas que han permitido

desarrollar dicho campo hasta su estado actual.

- Analizar, sintetizar, evaluar y establecer analogías entre las diferentes alternativas empleadas para la remoción de H_2S y CS_2 de efluentes gaseosos**
- Aislar, definir y establecer la dinámica del sistema de estudio, estableciendo la relación que existe entre los diferentes parámetros y variables que intervienen en el proceso.**
- Definir la estructura de los parámetros que se va a utilizar en cada experimento.**
- Montar el equipo y métodos analíticos necesarios para la investigación.**
- Llevar a cabo la experimentación y el análisis de sus resultados.**

IV MATERIAL Y METODOS

IV.1 DESCRIPCION DE METODOS Y EQUIPOS EN CADA EXPERIMENTO

IV.1.1 RECOLECCION DE MUESTRAS MICROBIOLÓGICAS

Se trabajó de 3 diferentes fuentes de inóculos:

- 1) Lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales
 - aerobio: planta Cerro de la Estrella, Iztapalapa
 - anaerobios: reactor anaerobio de la planta piloto UAM-I
- 2) Agua proveniente de manantiales sulfurosos
 - Oaxtepec
 - Agua Hedionda
- 3) Polvos comerciales de cultivos mixtos
 - Phenobac (degradadores de hidrocarburos complejos)
 - Agrigest (Complejo concentrado de microorganismos y enzimas)
 - Zymobac (degradadores de desechos orgánicos)

Las muestras fueron tomadas *in situ*, se transportaron en botes de plástico con tapa y se conservaron en refrigeración a 10°C.

Los polvos comerciales se prepararon 2 horas antes de su uso, suspendiendo 10 g del polvo en 1 litro de agua destilada y dejando reposar la suspensión 1 hr para luego filtrarla con gasa.

IV.1.2 ENRIQUECIMIENTO DE CULTIVOS SULFOXIDANTES

Esta etapa tuvo por objeto el favorecer, mediante un medio y condiciones de cultivo específicas, el crecimiento de aquellos microorganismos de interés para el proyecto (especies del género *Thiobacillus*).

De entre varios medios de cultivo reportados en la literatura, para el cultivo de microorganismos sulfoxidantes, se seleccionaron los siguientes (ver su composición en el apéndice 4):

- Medio Basal (bacterias sulfoxidantes) (1)
- Medio Weringa (bacterias sulfoxidantes como *T. ferroxidans*) (50)
- Medio Nitratos (bacterias sulfoxidantes neutrófilas facultativas, especialmente *T. Denitrificans*) (1)
- Medio Mineral Tiosulfato (bacterias sulfoxidantes) (1)

Se prepararon 100 ml de medio líquido en matraces de 250 ml, se inocularon al 10%, taparon con algodón e incubaron a 30°C en la obscuridad.

El pH inicial del medio Basal fue de 7.5, para el medio Weringa de 2.5 y

tanto para el medio nitratos como para el medio mineral tiosulfato se probaron 4, 6, 7 y 8.

IV.1.3 AISLAMIENTO DE MICROORGANISMOS SULFOXIDANTE

Los medios de cultivo utilizados fueron:

- Medio Basal diferencial (1)
- Medio mineral tiosulfato (1)

El aislamiento se llevó a cabo sembrando los inóculos enriquecidos en cajas petri, por siembra de estrías en cuadrantes. Una vez incubados por varios días, se seleccionaron aquellas colonias que concordaban con las características macro y microscópicas reportadas, a saber:

- color: traslúcidas, blancas o amarillentas.
- forma: circulares convexas de bordes lisos, en ocasiones lobulares.
- tamaño: 1-3 micras.
- depósitos de azufre visibles: en algunos casos.
- cambios de color durante el cultivo: en algunos casos se presentan.

Las colonias seleccionadas se resembraron, por estrías en cuadrantes en cajas petri, con un medio idéntico del cual fueron tomadas, para ser incubadas de nuevo y obtener cultivos puros provenientes de la colonia original seleccionada.

IV.1.4 CARACTERIZACION DE LOS MICROORGANISMOS AISLADOS

Nuestro estudio incluyó solamente cepas neutrófilas a las que se les sometió a pruebas de crecimiento sobre medios específicos, complementando con observaciones macro y microscópicas.

IV.1.5 PRESERVACION DE CULTIVOS

Se utilizó el método de resiembra en medio líquido o agar inclinado, conservandolos entre 5-10 °C (33). Para probar la viabilidad de los cultivos preservados se efectuaron resiembras en cajas y observaciones al microscopio.

IV.1.6 DETERMINACION DEL ENTORNO NUTRICIONAL

Se realizaron estudios sobre el proceso de oxidación biológica del tiosulfato de sodio (modelo de compuestos de azufre reducido), buscando con ésto, dar una recomendación sobre la composición mas adecuada del medio de cultivo de los procesos de tratamiento biológico de gases que contienen azufre reducido.

Se partió de la composición de dos medios de cultivo, uno reportado por Sublette, 1987, al cual se le cambió el NaHCO_3 por Na_2CO_3 , y que

conoceremos como "Medio Rico Base"; el otro, lo denominaremos "Medio Pobre Base", sobre el que ya se habían realizado experimentos en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

La composición de dichos medios reportados en la literatura se da a continuación:

Medio Rico Base		Medio pobre base	
Compuesto	Conc. (g/l)	Compuesto	Conc. (g/l)
Na_2HPO_4	1.20	NaCl	6.00
KH_2PO_4	1.80	NH_4Cl	2.00
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.40	K_2HPO_4	5.00
NH_4Cl	0.50	KH_2PO_4	5.00
CaCl_2	0.03	$\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01
MnSO_4	0.02		
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02		
NaHCO_3	1.00		
KNO_3	5.00		
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10.00		
Sol. Minerales. Trazas 15 ml			

Partiendo de la composición de estos medios de cultivo se realizaron 9 experimentos por duplicado, en matraces Erlen-Meyer de 250 ml, agitados en un baño de temperatura controlada (30°C) "Lab-line" modelo 3540. Cada matraz contiene 100 ml de medio de cultivo, y el inóculo fue añadido en una proporción del 10 % en volumen. En cada uno de los experimentos se variaba la composición del medio, teniendo como parámetro de optimización, la maximización de la velocidad de consumo del sustrato por los inóculos empleados.

En este proceso de continuo mejoramiento del medio de cultivo se utilizó un diseño experimental de matriz tipo Haddamard de 11, 7 y 3 variables (25). Este método permite analizar un gran número de variables simultáneamente.

En la Matriz tipo Haddamard se manejaron dos niveles diferentes de concentración de cada variable, en este caso de cada componente del medio de cultivo. La posición asignada con -1 corresponde al nivel bajo de concentración, por lo tanto, a +1 corresponde el alto.

		No de variables										
No. de experimentos		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
	1	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
	2	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+
	3	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-
	4	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-
	5	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-
	6	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+
	7	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+
	8	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
	9	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
	10	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+
	11	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+
	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FIGURA IV.1 MATRIZ TIPO HADDAMARD PARA 3,7 Y 11 VARIABLES

Los resultados se tratan mediante regresiones múltiples lineales de la forma $Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+...+b_nX_n$, a cada componente estudiado, corresponde un coeficiente de regresión, y dependiendo del signo de éste, la concentración de este componentes se varía para el próximo experimento. Cuando el coeficiente es negativo habrá que disminuir la concentración, si es positivo habrá que aumentarla, pero si el coeficiente de regresión es igual o muy cercano a cero, la variable se convierte en parámetro fijo, ya que no representa un efecto importante sobre el medio. Mientras mas lejano de cero sea el coeficiente de regresión, en valores absolutos, la variable tendrá mayor impacto en el resultado final.

En la realización del análisis estadístico se utilizó el programa StatView 512+™ para la computadora Macintosh Classic.

Al finalizar el experimento nueve, se tienen suficientes resultados para proponer un medio de cultivo adecuado y utilizarlo para llevar a cabo un experimento, en un fermentador LKB 1601 de 3.5 litros, para seguir la cinética de oxidación del proceso.

El Fermentador LKB1601 Ultroferm de 5 litros, se encuentra conectado a un panel de control donde se fijó la agitación (300 rpm), A; la temperatura (30 °C) se mantuvo constante con un controlador Porta Temp Modelo 66590, B; al sistema se encuentra conectado un potenciómetro para llevar el seguimiento del pH, C; el medio se ajustó con bombas peristálticas, D; en la parte superior del sistema, se encuentra instalado un condensador, E; sistema de encendido,F; medidor de flujo, G; cuerpo del

reactor, H; agitador compuesto de seis espas, I; baffles, J; toma de muestra, K; termómetro, L.

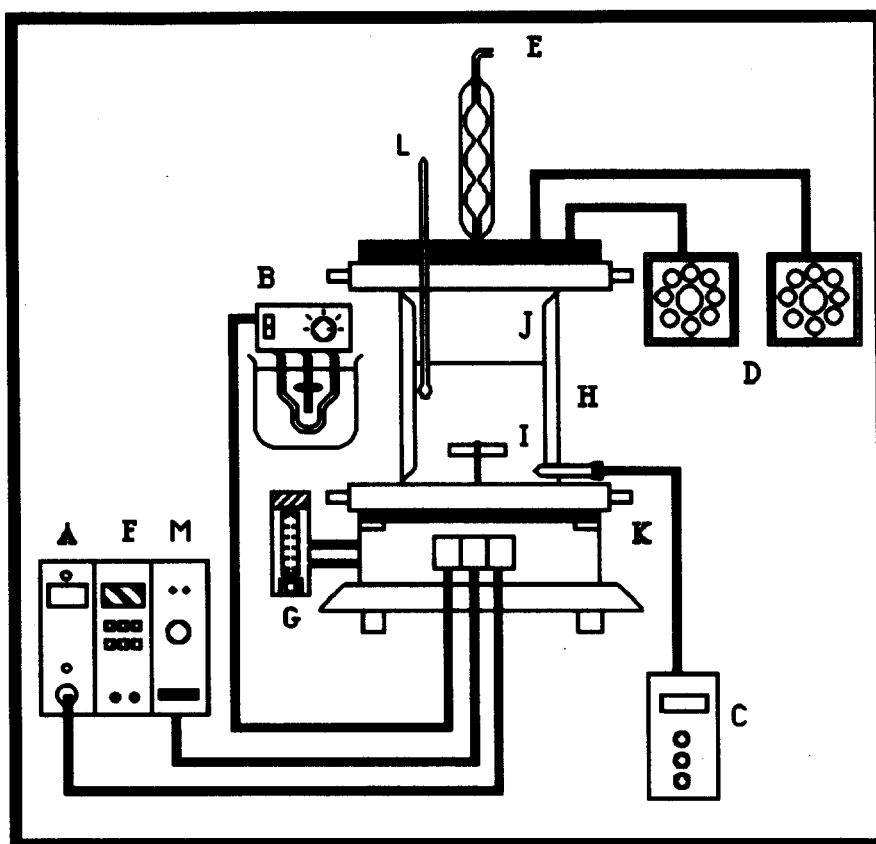


FIGURA IV.2 EQUIPO DE FERMENTACION DE LABORATORIO

Los análisis realizados durante los experimentos fueron:

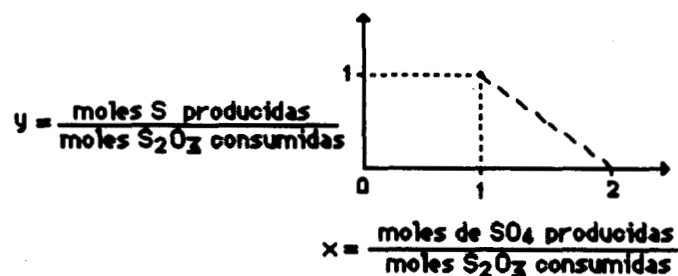
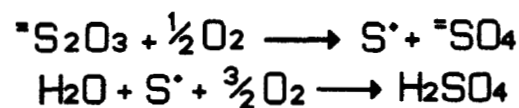
- a) formación de biomasa.
- b) miliequivalentes de NaOH gastados para mantener el pH=7 (formación de ácido en el medio).
- c) consumo de tiosulfato.
- d) formación de sulfatos.

Diariamente, el pH se ajustó a 7 mediante soluciones de HCl y NaOH aproximadamente 1 N, utilizando un potenciómetro "Conductronic 20".

Los resultados del análisis de datos fueron graficados mediante los paquetes Cricket Graph 1.0 y KaleidaGraph™ 2.1.3 en una computadora Macintosh Classic.

Para calcular teóricamente la cantidad de azufre elemental formado durante el proceso se plantea el siguiente balance de materiales sobre el

azufre, tomando en cuenta las reacciones involucradas:



Tomando en cuenta la segunda reacción y de acuerdo con la gráfica se tiene que:

$$y_2 = 2 - x_2$$

donde:

$$x_2 [=] \frac{\text{moles de SO}_4 \text{ producidas}}{\text{moles de S}_2\text{O}_3 \text{ consumidas}}$$

$$y_2 [=] \frac{\text{moles de S}^\circ \text{ producidas}}{\text{moles de S}_2\text{O}_3 \text{ consumidas}}$$

$$y_2 = \frac{\text{moles de S}^\circ \text{ producidas}}{\text{moles de S}_2\text{O}_3 \text{ consumidas}} = 2 - x_2$$

Sustituyendo las unidades de y_2 y x_2 , y despejando moles de S producidas tenemos:

$$\text{moles de S}^\circ \text{ producidas} = \left(2 - \frac{\text{moles de SO}_4 \text{ producidas}}{\text{moles de S}_2\text{O}_3 \text{ consumidas}}\right) \text{moles de S}_2\text{O}_3 \text{ consumidas}$$

IV.1.7 ESTUDIOS RESPIROMETRICOS

Buisman et al (11, 12 y 15) reportaron esta técnica, basada en el seguimiento de la concentración del oxígeno disuelto, para determinar tanto la actividad química ó microbiológica del cultivo, como la cinética de oxidación.

En nuestro trabajo, además de los usos arriba reportados también encontramos de utilidad esta técnica, para determinar en forma rápida, el efecto que diferentes variables nutricionales o ambientales pueden tener sobre la velocidad de consumo de sustrato en el proceso.

La hipótesis del método es: al inocular, en un recipiente sellado, un caldo de cultivo saturado de oxígeno, la cinética de consumo del O₂ está directamente relacionado con la cinética de oxidación del sustrato (mas difícil de cuantificar).

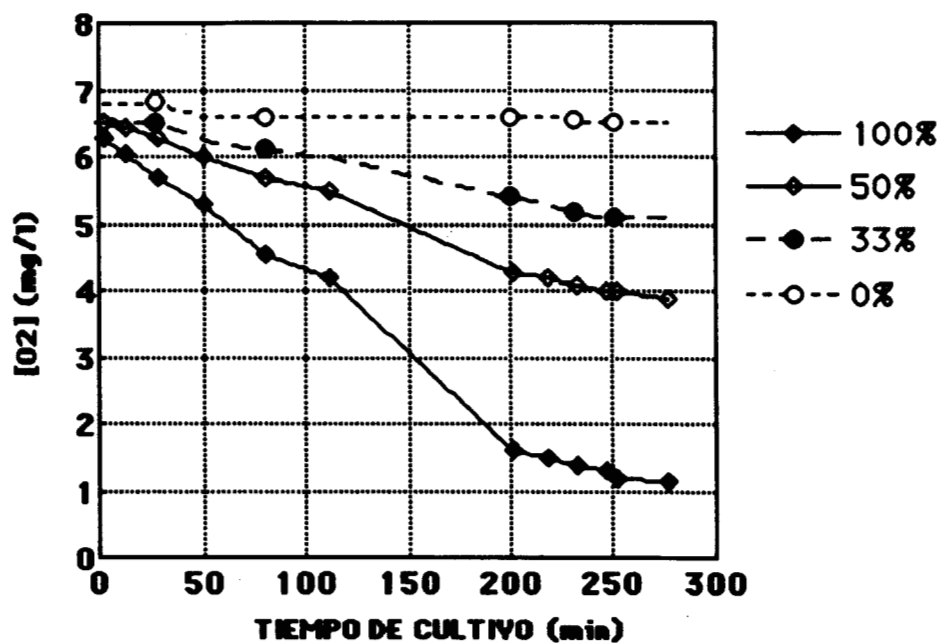
Procedimiento

En un frasco respirométrico de 200 ml (185 ml de volumen de operación) sellado y de boca angosta, se vierte el caldo de cultivo, conteniendo tanto la composición como las condiciones ambientales de estudio. Se hace burbujear aire en el medio hasta saturarlo en oxígeno disuelto, se inocula, generalmente al 10-20 % y se sella. A partir de ese momento, se registra en forma continua o a intervalos de una hora, la caída en la concentración del oxígeno disuelto, durante un periodo variable entre 3 y 5 horas.

Para el seguimiento del oxígeno disuelto se utilizó un oxímetro o medidor polarográfico de oxígeno disuelto, que usa un sensor de oxígeno marca YSI. Los resultados se pueden reportar directamente en una gráfica de [O₂] vs tiempo, ó a partir de ella, determinar las pendientes iniciales que representan la actividad del cultivo (mg O₂ consumido/hora) en el sistema. Si se conoce además la cantidad de biomasa inoculada al sistema y el volumen del sistema experimental, se puede reportar la actividad específica del cultivo (mg O₂ consumido/hora-g biomasa-ml medio) en el sistema.

Para corroborar la hipótesis, de que el consumo de oxígeno disuelto se puede relacionar en forma directa con la cantidad de biomasa inoculada en el sistema, se tomó una muestra de licor del colector de la torre del BIOCYD I (medio y microorganismos) y bajo las mismas condiciones de cultivo (pH = 7, Temperatura = 25°C) se registró el consumo de oxígeno disuelto para: a) el cultivo puro; b) el cultivo diluido al 50%; c) el medio diluido al 33%; d) agua destilada como control. Todas las diluciones se llevaron a cabo con agua destilada. Las gráficas de [O₂] disuelto contra tiempo obtenidas en esta prueba se presentan a continuación:

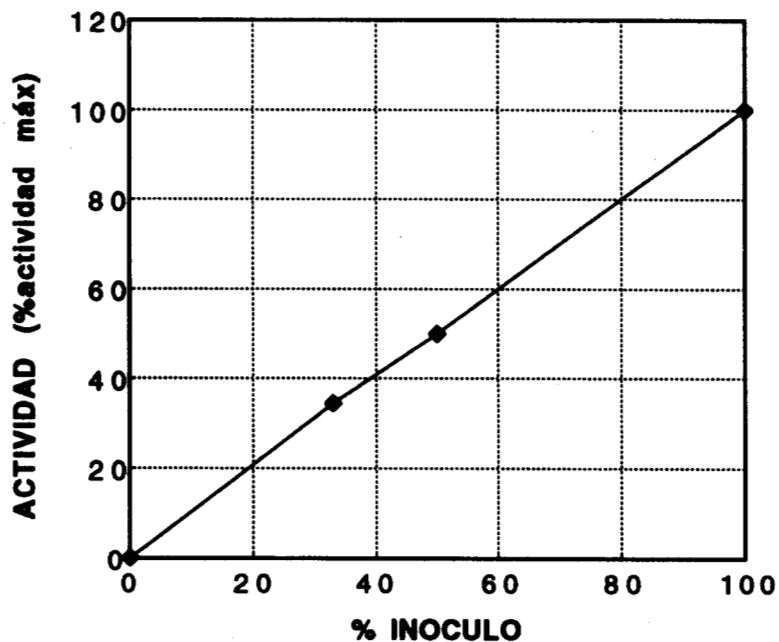
PRUEBA DE DEPENDENCIA DE LA BIOMASA DE LA ACTIVIDAD



GRAFICA IV.1a

Al analizar las pendientes iniciales (50 min) de estas curvas encontramos:

PRUEBA DE DEPENDENCIA DE LA BIOMASA DE LA ACTIVIDAD



GRAFICA IV.1b

Estos valores corroboran que la actividad es directamente proporcional a la cantidad de biomasa que contiene el medio de cultivo. Adicionalmente se puede ver que el punto donde la curva cambia de pendiente, "[O₂]crítica", se encuentra entre 1 y 2 mg/l.

IV.1.8 DETERMINACION DEL ENTORNO AMBIENTAL DEL PROCESO

Utilizando la técnica reportada para los estudios respirométricos, se estudió el efecto de pH, temperatura, [Na₂S₂O₃], [SO₄⁼] y tipo de agua empleada sobre la actividad del sistema.

Para las pruebas de [SO₄⁼].- Utilizando Na₂SO₄ ó MgSO₄ se prepararon frascos respirométricos, conteniendo concentraciones diferentes de SO₄⁼, de tal manera que incluyendo las 2000 ppm que contenía disuelto el licor del BIOCYD I, se tuvieran en el medio de cultivo 5000, 10000 y 50000 ppm p/v. Posteriormente estos frascos se llenaron, hasta su volumen de operación, con licor tomado directamente del colector de la torre, se sellaron y se procedió a determinar la cinética de consumo de oxígeno disuelto.

Para las pruebas de calidad de agua.- Se probaron las siguientes calidades de agua, que potencialmente pueden ser utilizadas en el proceso:

- 1) Agua Pretratada (T=25.4°C, pH=10.36 y [O₂]d= 8.1)
- 2) Agua Cal aluminato (T=26.6°C, pH=8.10 y [O₂]d= 5.5)
- 3) Agua Industrial (T=25°C, pH=7.46 y [O₂]d= 5.6)
- 4) Agua Zeolita especial (T=24°C, pH=8.05 y [O₂]d= 7.5)
- 5) Agua Zeolita ordinaria (T=26.3°C, pH=9.06 y [O₂]d= 6.0)
- 6) Agua Desmineralizada (T=28.2°C, pH=8.99 y [O₂]d= 7)

Los datos entre paréntesis son las condiciones que registramos en una muestra de estas aguas. Para una descripción mas detallada de estas calidades de aguas ver el reporte técnico en el apéndice 3.

Se prepararon los frascos respirométricos llenando el 50%, de su volumen de operación, con licor (pH=8.5, T=31.5°C y [O₂]d= 5.3) del BIOCYD I tomado directamente del colector de la torre, el otro 50% fue completado con el tipo de agua (sin ajustar pH) en estudio, los frascos fueron sellados y se les determinó la cinética de consumo del oxígeno disuelto.

IV.1.9 ESTUDIOS EN EL (BIOCYD I)

"BIOCYD I" es el nombre del sistema experimental a nivel planta piloto industrial. Este sistema está montado en instalaciones de la empresa, junto a la planta productora de celofán en que se genera el efluente gaseoso contaminado. Así el BIOCYD I investiga el comportamiento del sistema frente al efluente industrial y las condiciones ambientales y de operación reinantes *insitu*.

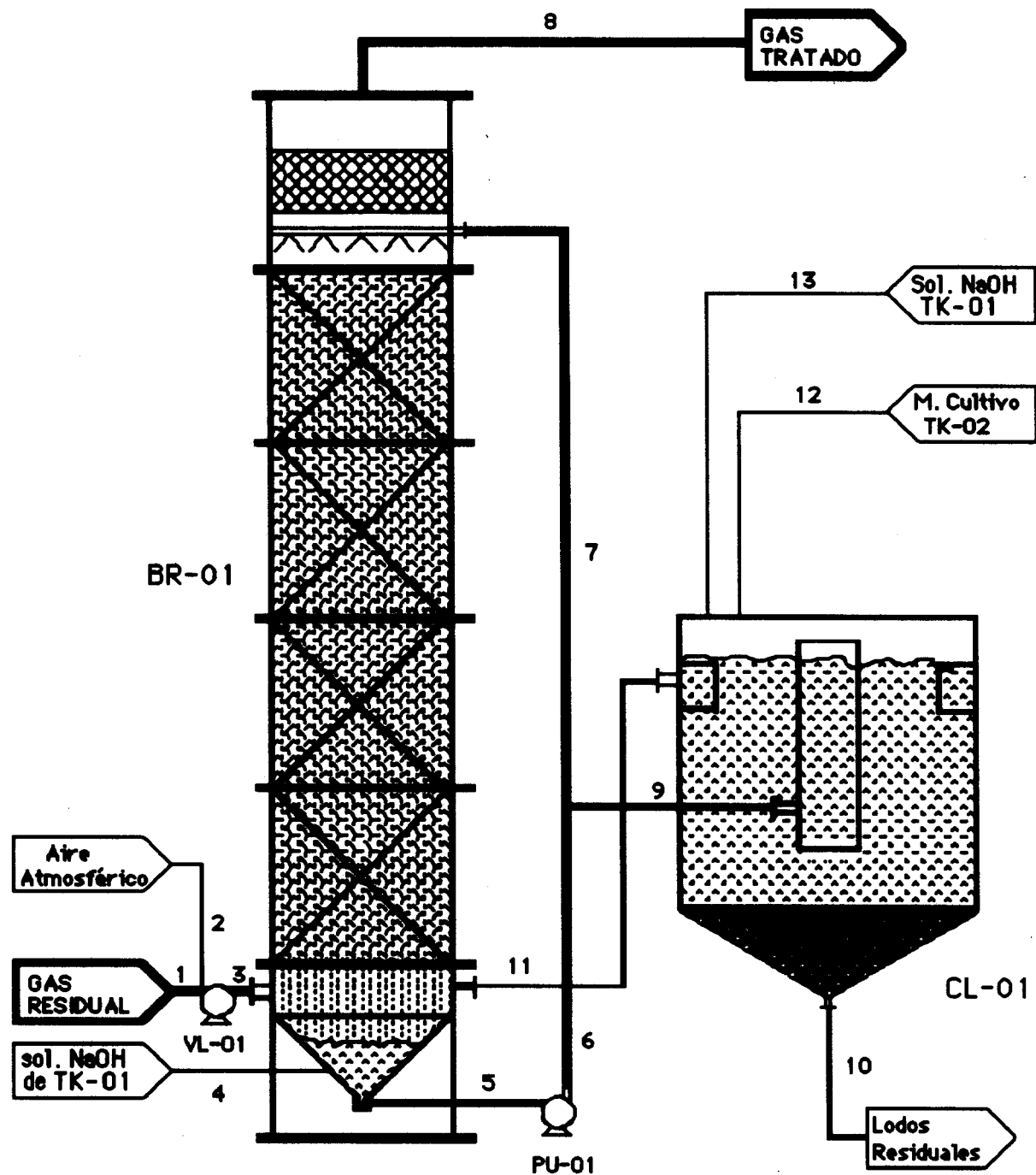
El BIOCYD I fue diseñado y construido, paralelamente a las primeras investigaciones que nosotros realizábamos a nivel laboratorio, de tal manera que se puso en marcha el mes de Julio 1990.

Tuvimos la oportunidad de hacer dos estancias para experimentar con el sistema. La primera estancia abarco del 25 Septiembre al 05 Octubre de 1991, siendo el periodo para la segunda del 02 - 29 Noviembre del mismo año. Durante dichas estancias el sistema BIOCYD I aún se encontraba en una etapa de arranque, corroborándose esto, al analizar el comportamiento comparativo del sistema en cada una de ellas.

FIGURA IV.3 PLANTA PILOTO INDUSTRIAL BIOCYD I.



DIAGRAMA DE FLUJO PLANTA PILOTO INDUSTRIAL (7M³)



BIOCYD-I

FIGURA IV.4 PLANTA PILOTO INDUSTRIAL

IV.1.9.1 Caracterización del sistema:

Objetivos principales: Llevar a cabo estudios fenomenológicos del efecto de las diferentes variables sobre el proceso. Estos estudios, entre otras aplicaciones, servirán para el escalamiento del proceso.

Equipo empleado: Columna empacada de percolación de 7 M³, operada con alimentación continua de gas contaminado (fase continua) y utilizando una corriente de líquido en recirculación (fase dispersa).

Microorganismo: Cultivo mixto aerobio quimiolitótrofo, enriquecidos en organismos sulfooxidantes, inmovilizado sobre un soporte de PVC reticulado de alta área superficial.

Substrato limitante: H₂S y CS₂ contenido en un efluente gaseoso industrial de un proceso de fabricación de celofán.

Medio de cultivo: El medio optimizado en estudios de laboratorio.

Estructura de variables y rangos de operación:

Variables controlables:

Q_{gas} = 14.16 - 44.57 m³/min

Q_{liquido} = 0.183 - 0.211 m³/min

[H₂S]entrada = 14 - 950 ppm

[CS₂]entrada = 79 - 300 ppm

Variables medibles:

pH, Temperatura, [H₂S]salida, [CS₂]salida, [SO₄]disuelto, [O₂]disuelto

Variables calculadas:

CR_{H₂S} [=] moles ó gramos H₂S/M³_r-min (Q_{gas}*[H₂S]/volumen rector)

CR_{CS₂} [=] moles ó gramos CS₂ /M³_r-min (Q_{gas}*[CS₂]/volumen rector)

RR_{H₂S} [=] moles ó gramos H₂S/M³_r-min (CR_{H₂S} ent. - CR_{H₂S} sal.)

RR_{CS₂} [=] moles ó gramos CS₂ /M³_r-min (CR_{CS₂} ent. - CR_{CS₂} sal.)

%RR_{H₂S} (RR_{H₂S} / CR_{H₂S} entrada) * 100

%RR_{CS₂} (RR_{CS₂} / CR_{CS₂} entrada) * 100

IV.1.9.2 Descripción de la operación del sistema

La Figura IV.4 describe el diagrama de flujo de proceso de la planta piloto industrial. Las Figuras IV.3 muestran el equipo ya construido y en operación.

La absorción de los compuestos contaminantes, que van en la corriente de gases de proceso, se lleva a cabo en la columna empacada BR-01. Esta torre es alimentada, a través de la línea 03, utilizando un extractor VL-01 que succiona el efluente gaseoso desde tres fuentes diferentes, donde las concentraciones tanto en H_2S como en CS_2 son variables. La línea 02 proporciona solamente aire atmosférico para preparar mezclas, de concentración determinada, de los gases de entrada al sistema. Lo anterior es posible utilizando compuertas disponibles en las líneas descritas.

El fondo de la columna está provisto de un colector en el cual se mantiene un determinado nivel de biolico, desde un 5 hasta un 75% de su capacidad. Esta solución viene a través del lecho empacado a contracorriente con el gas de entrada, y se acumula en el recipiente mencionado. En el colector se lleva a cabo el ajuste de pH del licor, el cual se puede mantener entre 5 y 9, preferentemente entre 7 y 8. La operación de neutralización se lleva a cabo utilizando sosa cáustica diluida, llevada hacia el colector utilizando la línea 04.

La sosa es preparada en el recipiente TK-01 utilizando sosa de mayor concentración y agua común, pudiendo ser empleadas concentraciones desde 2 hasta el 20% en peso.

La solución de pH regulado es transferido, a través de la línea 05, utilizando la bomba PU-01 y enviada a la parte superior de la torre por las líneas 06 y 07. En el domo se encuentran varias espreas para distribuir el líquido de manera homogénea sobre el empaque (PVC, CPVC, polipropileno u otros materiales plásticos); de manera que se proporcione la humedad requerida, tanto para la bioabsorción de los contaminantes, como para el arrastre de los metabolitos, generados por los microorganismos que se encuentran inmovilizados.

Encima del distribuidor se cuenta con un eliminador de niebla, que impide la expulsión de partículas y rocío a la atmósfera. Este equipo es del mismo material del empaque. En la parte superior del equipo se tiene una pequeña chimenea, a través de la cual se envía el aire purificado a la

atmósfera. Este aire sale esencialmente libre de H_2S y de CS_2 .

Como resultado del metabolismo de las bacterias sulfoxidantes se genera azufre elemental y sulfatos. Estos materiales son acarreados por la solución biológica hacia el colector, formando parte del biolico. Aunque este líquido se recircula hacia la parte superior de la torre, normalmente parte de él se envía, a través de la línea 05, 06 y 09 hacia el clarificador CL-01 empleando la bomba PU-01. En CL-01 se sedimenta el azufre elemental, descargándolo periódicamente, a través de la línea 10 por el fondo del equipo. Se pueden obtener muestras de lodo, para su evaluación, en diversas zonas del sedimentador.

El tiempo de residencia hidráulico en el sedimentador va desde 15 min hasta dos horas. El clarificador está provisto de un rebosadero hacia el cual cae el líquido, libre de sólidos suspendidos, y de ahí retorna, a través de la línea 11, al colector de la columna de absorción.

Los lodos obtenidos en el sedimentador CL-01 contienen primordialmente azufre elemental, proporciones mínimas de sulfato, trazas de algunos micronutrientes y biomasa, el resto es agua de uso industrial. Este residuo es un producto valioso que puede ser utilizado como mejorador de suelos.

Normalmente se emplea agua proviene del clarificador secundario de una planta de tratamiento de aguas municipales como agua de reposición del sistema, ó para preparar soluciones que se agregarán al mismo. Es indispensable que el agua empleada en el biosistema esté libre de cloro y de cualquier compuesto que inhiba o impida el crecimiento bacteriano. Agua de tal calidad puede ser también utilizada en: el TK-02 para preparar mezcla nutritiva, que puede ser agregada a través de la línea 12; ó soluciones de sosa que pueden ser a adicionadas a través de la línea 13.

La torre experimental utilizada en el sistema BIOCYD I tiene una área transversal de 1.50 m² y una altura de empaque que puede variar desde 1.2 m hasta 4.80 m.

Los puntos de muestreo y tipo de análisis que se pueden realizar sobre el sistema BIOCYD I se esquematizan a continuación:

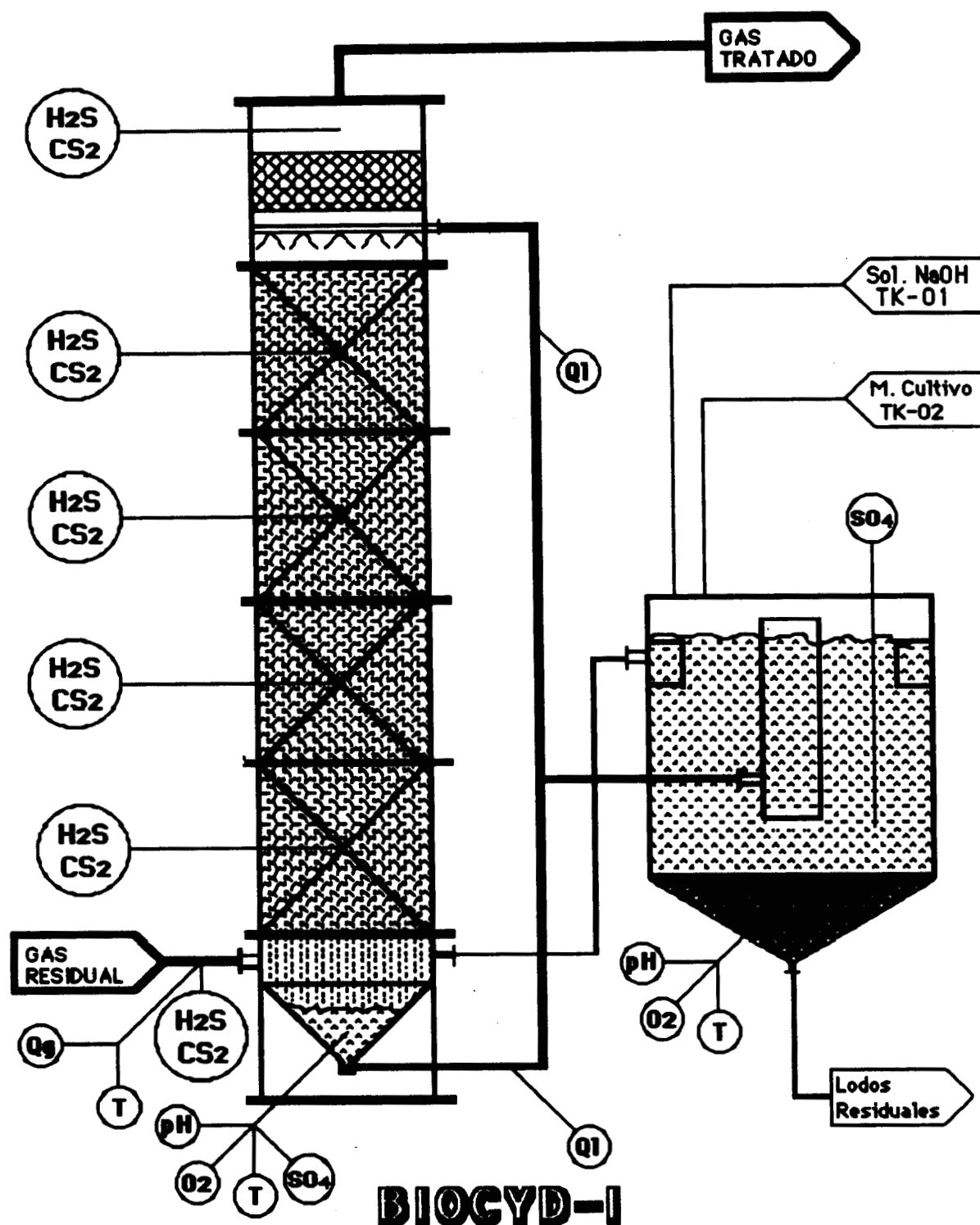


FIGURA IV.5 PUNTOS DE MUESTREO Y MEDICION

IV.1.9.3 Estructura y Relación de variables en el sistema.

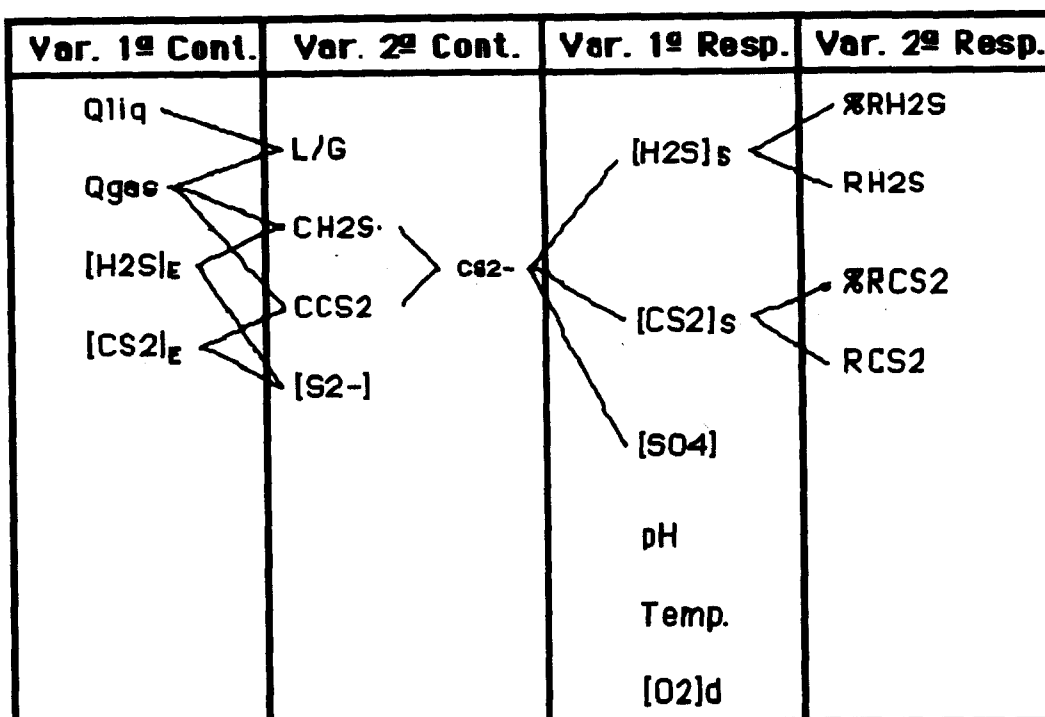


FIGURA IV.6 ESTRUCTURA DE VARIABLES

Nota: a las variables 1ª de respuesta les hemos llamado también "variables medibles" y a las variables 2ª de respuesta les hemos llamado también "variables calculadas".

IV.1.9.4 Comportamiento histórico del sistema

Algunos de los mejores resultados obtenidos en el sistema, antes de que nosotros trabajáramos con él, se muestra en la Tabla 1 a manera de ejemplo:

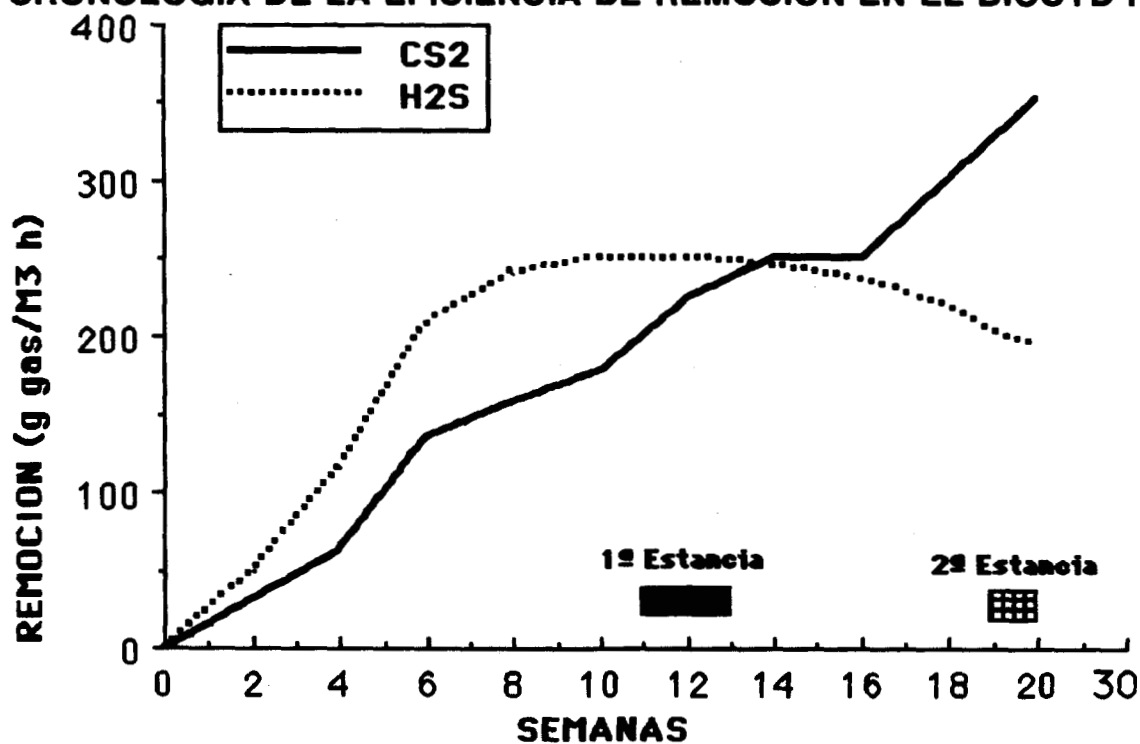
Gas Residual (m³/min)	Entrada(ppm)		Salida(ppm)		%Remoción	
	H ₂ S	CS ₂	H ₂ S	CS ₂	H ₂ S	CS ₂
13.5	1700	300	no	27	100	91
18.8	1500	300	no	15	100	95
27.0	1600	400	no	20	100	95
33.8	1100	200	no	no	100	100
40.5	1500	250	no	10	100	96

47.3	1200	350	no	18	100	95
56.0	1050	250	no	no	100	100
69.5	1700	200	no	20	100	90
81.0	1100	600	no	40	100	93

TABLA IV.1

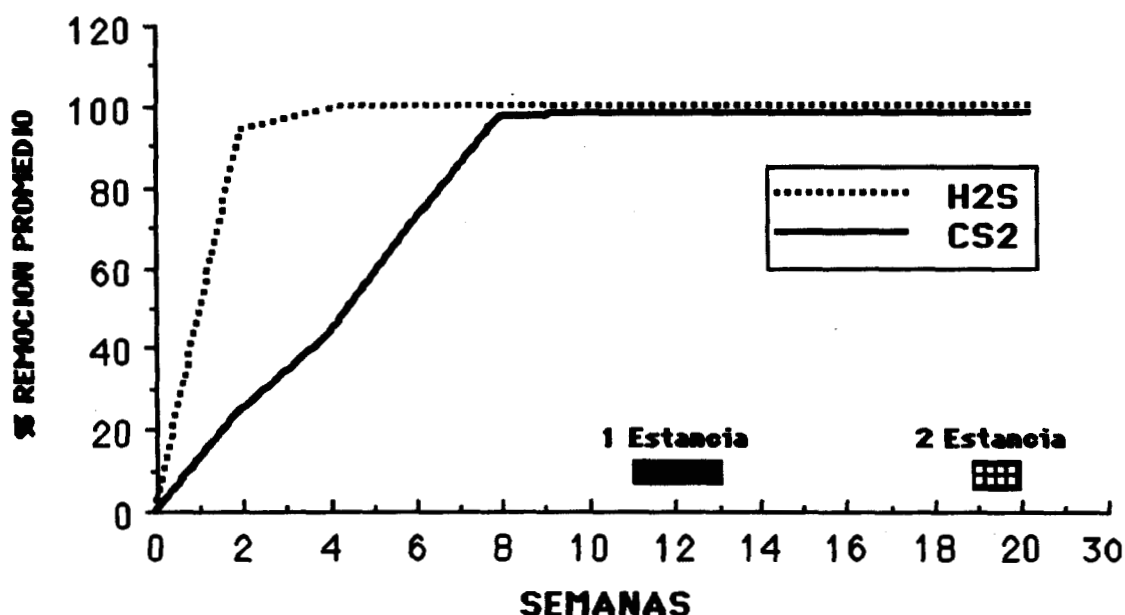
Las gráficas IV.2 y IV.3 muestran la ubicación temporal de las dos estancias, así como la evolución del consumo de H_2S y CS_2 en el reactor a partir de la fecha de arranque. Como se observa la eficiencia de remoción aumentó con el tiempo. Este periodo corresponde a la adaptación de los microorganismos a: las condiciones del reactor y la colonización del soporte. Es notoria la adaptación acelerada del H_2S , con respecto a la del CS_2 , pudiéndose explicar en términos de que el H_2S es un compuesto que se encuentra mas ampliamente distribuido en la naturaleza, influyendo también su absorción selectiva en la fase líquida. Resultados similares se encontraron en estudios de laboratorio y planta piloto en la Universidad.

CRONOLOGIA DE LA EFICIENCIA DE REMOCION EN EL BIOCYD I



GRAFICA IV.2

CRONOLOGIA DE LA EFICACIA DE REMOCION EN EL BIOCYD-I



GRAFICA IV.3

IV.1.9.5 ANALISIS DE DATOS Y CALCULOS POR COMPUTADORA

Para generar gráficas se empleo tanto el programa ALWAYS-LOTUS para una computadora Hewlett-Packard, como el programa KaleidaGraph para computadoras Macintosh Classic.

Para llevar a cabo los cálculos numéricos se utilizó el programa EXCELL para una computadora Macintosh Classic. Se realizaron una serie de operaciones para que a partir de datos de velocidad de alimentación del gas reportado en ft^3/min , datos de concentración de los gases reportados en partes por millón en volumen (ppm) y datos de concentración de oxígeno disuelto reportado en mg/l , pudiéramos calcular los siguientes parámetros del proceso:

Concentración molar de sulfuros totales, relación molar sulfuro/ O_2 , carga de gas contaminante alimentada al reactor ($\text{CR} = [\text{g}/\text{m}^3_{\text{r}}\text{-min}]$), carga de gas contaminante alimentada a cada módulo ($\text{CM} = [\text{g}/\text{m}^3_{\text{m}}\text{-min}]$), carga de gas contaminante removida por el reactor ($\text{RR} = [\text{g}/\text{m}^3_{\text{r}}\text{-min}]$), carga de gas contaminante removida por cada módulo ($\text{RM} = [\text{g}/\text{m}^3_{\text{m}}\text{-min}]$), % remoción del gas contaminante del reactor (%RR), % remoción del gas contaminante específica de cada módulo (%ReM), % remoción del gas contaminante, relativa de cada módulo en relación a la remoción total del

reactor (%RrM). Posteriormente utilizando el programa "KaleidaGraph", para la misma computadora, se realizaron las gráficas correspondientes.

IV.2 DESCRIPCION DE LAS TECNICAS ANALITICAS

IV.2.1 Concentración de H₂S y CS₂ en fase gaseosa

Se utilizó una técnica de cromatografía de gases, en un equipo marca Varian de temperatura programable, que cuenta con una columna de teflón 30" X 1/8" empacada con porapak Q-S malla 80/100 y un detector fotométrico de flama. Las condiciones de operación de este equipo fueron: Temperatura: Inyector = 220 °C, Detector = 220 °C, Columna = 50 °C 1 minuto; subir 50 °C cada minuto hasta llegar a 200 °C; mantener a 200 °C por 1 minuto; Flujo: N₂ = 50 ml/min, H₂ = 150 ml/min, Aire 1 = 120 ml/min, Aire 2 = 170 ml/min; Presión: N₂ = 4 Kg/cm², H₂ = 30 psi, Aire = 3 Kg/cm².

Procedimiento:

- 1.- Se toman la muestras directamente de las líneas del proceso, utilizando un bomba portátil de vacío y bulbos de muestreo de gases de 500 ml.
- 2.- Se iguala la presión del bulbo con la presión atmosférica dejando escapar gas hasta que las presiones se igualen.
- 3.- Con una jeringa de cromatografía se toma 1 ml de muestra gaseosa, misma que inmediatamente se inyecta al cromatógrafo.

IV.2.2 Concentración del O₂ disuelto

Para este análisis se utilizó un oxímetro o medidor polarográfico de oxígeno disuelto, que utiliza un sensor de oxígeno marca YSI.

IV.2.3 Tinción de gram.- Se siguió la técnica reportada en (7)

IV.2.4 Análisis de la biomasa

Se realizó por absorbancia a 460 nm en un espectrofotómetro "Spectronic 20 D". Las muestras se homogeneizaron previamente utilizando un equipo ultra-turrax.

IV.2.5 Cuantificación de miliequivalentes para mantener pH=7

Se mide el pH del medio de cultivo mediante un potenciómetro. Se ajusta el pH a 7 unidades utilizando soluciones valoradas de HCl o NaOH registrando el gasto de estas soluciones para lograr la neutralización.

Los miliequivalentes para esta neutralización se calculan como sigue:

$$\text{meq} = V_{\text{gastado de sol}} \times \text{normalidad de solución.}$$

IV.2.6 Cuantificación del tiosulfato de sodio

El tiosulfato de sodio fue determinado por titulación yodométrica.

Soluciones:

Para llevar a cabo este análisis se necesita una solución standard de tiosulfato de sodio y otra de yodo.

Sol. de Tiosulfato de sodio: pesar 10 gr de tiosulfato anhidro y disolverlos en 1 l de agua destilada. (aprox. 0.1265 N).

Sol. de Iodo: pesar 6.35 gr de yodo y disolverlos en 50 ml de agua destilada junto con 25 gr de KI y dejar agitando hasta que se disuelva el yodo. Titularla con la sol. standard de tiosulfato de sodio. La solución queda 0.1 N aproximadamente. Comprobar la confiabilidad de la técnica mediante soluciones controles de tiosulfato de sodio.

Procedimiento:

Tomar 10 ml de muestra y colocarlos en un matraz Erlen-Meyer, añadir almidón como indicador y titular con la solución valorada de yodo hasta obtener el viraje característico del almidón (de blanco a violeta).

Cálculos:

$$[\text{g tiosulfato/l}] = \frac{N(\text{yodo}) V(\text{yodo}) PM(\text{tiosulfato})}{\# \text{ meq}(\text{tiosulfato}) V(\text{alícuota})}$$

IV.2.7 Cuantificación de sulfatos

Se utilizó el método turbidimétrico reportados por Sheen et al. (54), y Thomas y Cotton (63). Este consiste en precipitar el ión sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) con Cloruro de Bario en medio ácido. La lectura de la muestra en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 420 nm se compara en una curva de calibración.

Equipo

Espectrofotómetro, agitador magnético, parrilla de agitación.

Soluciones:

Mezcla de reacción: mezclar 50 ml de glicerol con una solución que contenga 30 ml de HCl conc., 300 ml de agua destilada, 100 ml de alcohol isopropílico o etílico al 95 % y 75 g de NaCl.

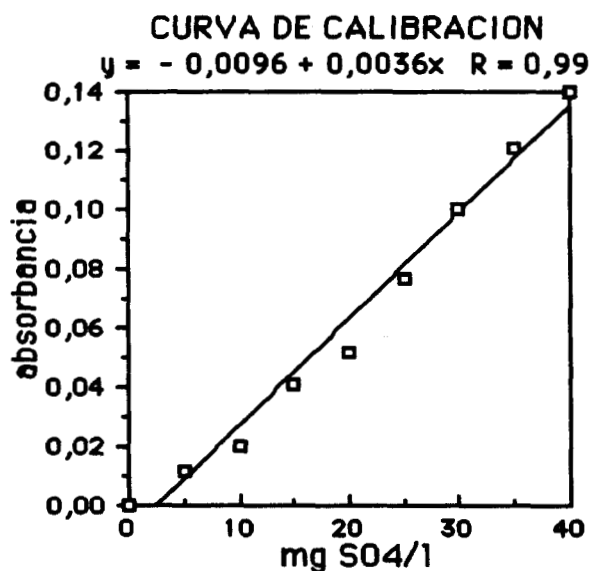
Cloruro de Bario.

Sol. Standard de Sulfato: disolver 147.9 mg de Na₂SO₄ anhidro en 1000 ml de agua destilada.

Procedimiento

Coloque 100 ml de muestra en un matraz de Erlen-Meyer de 250 ml. Agregue 5 ml de mezcla de reacción y mezclar en el aparato de agitación. Mientras la solución está agitándose, añadir una cucharada de cloruro de bario y dejar 1 min.

Registrar la lectura de absorbancia a 420 nm, durante los primeros cuatro minutos en intervalos de 30 segundos. Tomar la lectura de absorbancia que sea mayor y leer en la curva standard. Corregir por el factor de dilución.



GRAFICA IV.4

IV.3 CONDICIONES DE SEGURIDAD

El H₂S y el CS₂ son compuestos potencialmente peligrosos de manejar, tanto por sus propiedades de inflamabilidad, como por los efectos tóxicos al ser inhalados o al tener contactos prolongados con la piel (alteraciones en los sistemas nervioso y reproductivo, retinopatías, hepatopatías y

cardiopatías entre otras).

Los límites de operación segura son: (14 y 60) mg/m³ ó lo que es lo mismo 1 y 20 ppm respectivamente para H₂S y el CS₂, en ambientes de trabajo y jornadas de 8 hora, con picos máximos permitidos de 100 ppm para exposiciones menores a 30 minutos).

Se recomienda implementar las siguientes medidas preventivas:

- mantener el área de trabajo bien ventilada.
- no fumar en el área de trabajo, y si las concentraciones están por arriba del 1% en volumen no se debe de tener ningún fuego encendido.
- el CS₂ líquido deberá estar almacenado en recipientes apropiados sumergido bajo un sello de agua y en cuartos frescos.
- evitar el contacto con la piel de estas substancia.
- usar equipo de protección personal: bata, guantes, lentes protectores, etc.

En caso de accidentes se deben tomar las siguientes acciones:

- si se da el contacto con ojos o piel lavar abundantemente con agua y consultar a su médico.
- en casos en que las concentraciones estén fuera de los límites permisibles, y que sea necesario permanecer en la zona, deberá utilizarse equipo adecuado de respiración.
- si se llega a desencadenar un fuego de estos gases, deberán ser extinguidos con un espray de agua, o utilizando extinguidores de CO₂ o de substancia químicas secas.

V RESULTADOS y DISCUSION II

V.1 NIVEL LABORATORIO

V.1.1 RECOLECCION DE MUESTRAS MICROBIOLOGICAS

Muestras y nomenclatura utilizada para las fuentes originales de microorganismos:

<u>Inóculo</u>	<u>Procedencia</u>
<u>Originales</u>	
MO 001	Aguas Sulfurosas, Oaxtepec, Mor.
MO 002	Planta Aerobia de Aguas Municipales, México, D.F.
MO 003	Planta Anaerobia de tratamiento de Aguas, UAM-I.
MO 004	Aguas Sulfurosas, Cuautla, Mor.
MO 005	Agriges (Inóculo comercial)
MO 006	Phenobac (Inóculo comercial)
MO 007	Zhimobac (Inóculo comercial)

Algunas de estas muestras se presentan a continuación:



FIGURA V.1 MUESTRAS MICROBIOLOGICAS

V.1.2 ENRIQUECIMIENTO DE CULTIVOS SULFOXIDANTES

El medio Basal presentó problemas de solubilidad en su preparación, debido a la gran cantidad de azufre y sales que contiene. El medio Weringa resultó ser muy bueno para el aislamiento de microorganismos sulfoxidantes acidófilos, particularmente Thiobacillus ferroxidans. El medio Nitratos resultó ser útil para el enriquecimiento de microorganismos sulfoxidantes neutrófilos, que tengan un metabolismo anaerobio ó aerobio facultativo, como puede ser Thiobacillus denitrificans.

De los medios empleados, fue el medio mineral tiosulfato el que dio mejores resultados, para enriquecer el cultivo con los microorganismos buscados: sulfoxidantes, neutrófilos con metabolismo aerobio. En los cultivos realizados con este medio, resultaba común observar en el lapso de 10 días, fenómenos como descenso del pH, turbiedad de los medios de cultivo, formación de natas blancas y amarillas (al tercer o cuarto día de incubación), formación de precipitados amarillos, todo lo cual hacia suponer la presencia de microorganismos sulfoxidantes, posteriormente observaciones al microscopio y pruebas de tinción de gram confirmaron la presencia de microorganismos bacilos gram negativos, de 1-2 micras, cuyas características morfológicas hacia pensar que pertenecían al género Thiobacillus.

En general se observó el siguiente comportamiento macroscópico de los cultivos sobre medio mineral tiosulfato de cada uno de los inóculos empleados:

INOCULO	pH a 7 DIAS	APARIENCIA FISICA
Cuautla	2.5 - 3.0	transparente con polvo amarillo precipitado
Oaxtepec 1	2.5 - 3.0	transparente con polvo amarillo precipitado
Oaxtepec 2	3.0 - 3.5	transparente con escamas amarillo limón precipitado
Lodos anaerobios	3.5 - 4.0	poco turbio con nata superficial blanca.
Polybac	7.0 - 8.0	muy turbio con nata superficial blanca y escamas precipitadas blancas.
Lodos aerobios	2.5 - 3.5	transparente con nata superficial escamas amarillas precipitadas.

Este comportamiento de los cultivos nos hace pensar que contamos con

una buena población de microorganismos sulfoxidantes, particularmente de aquellos que están clasificados como acidófilos, es decir que presentan buen crecimiento a pH bajos.

Dentro de las diferentes fuentes de inóculos probados, se observa que en todos ellos existen microorganismos del género *Thiobacillus*. Los inóculos provenientes de Oaxtepec, Cuautla, lodos aerobios y ligeramente en menor escala el inóculo proveniente del reactor piloto de la UAM-I, presentan un rápido y considerable crecimiento en un rango muy amplio de pH, principalmente aquellos que corresponden al crecimiento de especies acidófilas y neutrófilas. En cuanto a los polvos comerciales, éstos resultaron ser buena fuente para microorganismos neutrófilos, sin embargo, los componentes que acompañan a estos microorganismos (soportes orgánicos vegetales) ocasionan que la etapa de enriquecimiento sea mucho mayor en relación con los cultivos de los otros inóculos.

A través de una estrategia de pH, usando el medio tiosulfato, se logró enriquecer diferentes cultivos con los siguientes microorganismos:

Acidófilos (presumiblemente *T. thiooxidans*)

Neutrófilos (presumiblemente *T. tioparus*, *T. denitrificans*)

Además, en un medio especial se logró enriquecer un cultivo con *T. ferrooxidans*.

Es importante mencionar que cuando los medios de cultivo mineral tiosulfato se preparaban y no se esterilizaban, se registraba un crecimiento espontáneo de microorganismos sulfoxidantes, en ocasiones hongos, lo cual ratifica los comentarios encontrados en la literatura (7) sobre la ubicuidad de estos microorganismos.

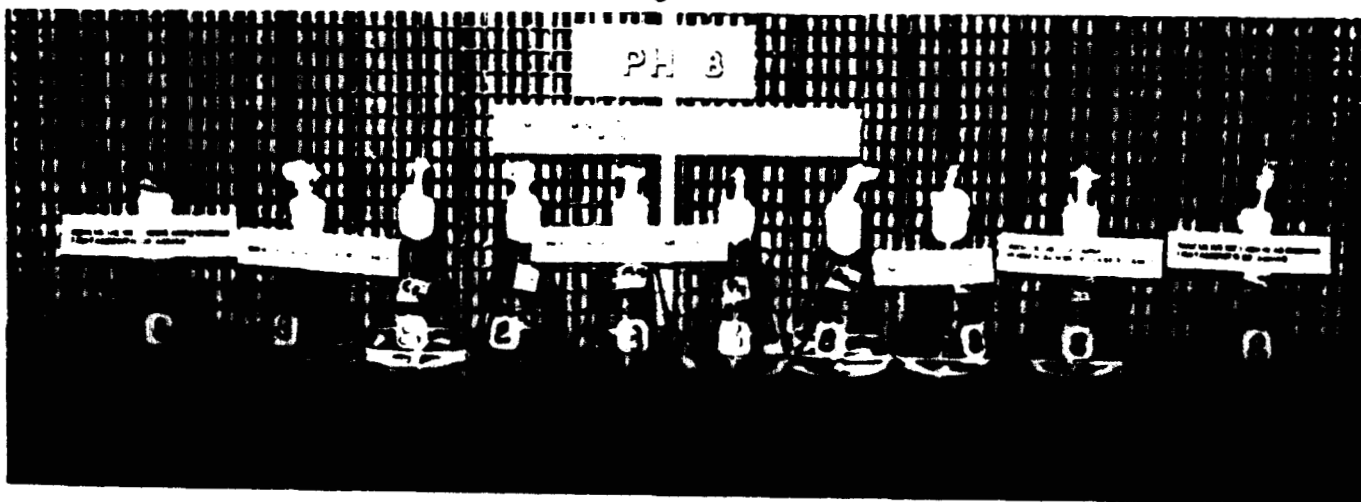


FIGURA V.2 CULTIVOS DE ENRIQUECIMIENTO

V.1.3 AISLAMIENTO DE MICROORGANISMOS SULFOXIDANTE

En medio basal diferencial se obtuvieron, en todos los casos, cultivos de características similares: tamaño de colonias, 1- 2 mm; forma de colonias, circulas convexas; color de colonias, translúcidas, sin cambio de color durante la incubación.

Durante la observación al microscopio, de los frotis microbianos, se encontraron solamente bacilos gram negativos de 1 - 1.5 micras.

Sobre medio mineral tiosulfato se obtuvieron cultivos que crecieron en tiempos cortos (4-5 días) a diferencia de lo reportado en la literatura (10-12 días) (Bergeys 1989). Por esta razón, y por el amplio rango de pH al que permite trabajar, este medio presentó ventajas sobre los otros medios probados durante el aislamiento.

En estos cultivos básicamente se observaron 3 tipos de colonias, que en todos los casos al realizar la tinción de gram y observar al microscopio se catalogaban como bacilos gram - de 1-2 micras de tamaño.

Colonia Tipo	Forma	Color	Tamaño
1	Circulares de bordes regulares y convexas	Traslúcidas en los 3 primeros días, tornándose a amarillas, semejando gránulos de azufre. Algunas de ellas con el paso de los días cambiaban a color café rojizo. Al estereoscopio aparecían de color translúcido con partes mas oscuras en el centro formando en algunos casos anillos del mismo color y en otros cubiendo toda la colonia.	1-3 mm
2	Semicircular con bordes regulares y de foma convexa.	Amarillenta cristalina a simple vista. Al estereoscopio aparece translúcida con pequeñas partes oscuras.	2-3 mm
3	Cirular con bordes opacos irregulares	Blanco opaco	4 mm

TABLA V.1 CARACTERISTICAS DE COLONIAS MICROBIANAS

Sin distinción de medio de cultivo, pH ó inóculo, se detectaron al paso del tiempo, colonias contaminantes en los cultivos.

De un total de aproximadamente 100 cultivos en caja petri, se seleccionaron 14 colonias con características similares a las descritas para especies del género *Thiobacillus* (7). Estas colonias fueron resembradas, en medios sólidos similares de los cuales provenían.

El amplio rango de pH, en el cual se presentó el crecimiento, permitió aislar tanto especies neutrófilas como acidófila, siendo en general notable el crecimiento a los 5 días de la primera resiembra, y resultando poco efectiva la segunda resiembra.

V.1.4 CARACTERIZACION DE LOS MICROORGANISMOS AISLADOS

Una de las principales dificultades durante esta etapa fue el poder resembrar las cepas seleccionadas, problema ampliamente reconocido en la literatura (1) y (7). Por esta razón y por la naturaleza de las pruebas realizadas no es posible concluir categóricamente la presencia de especies específicas en los cultivos, sin embargo, a través de observaciones macroscópicas y microscópicas de los cultivos y pruebas de crecimiento en medios específicos, si nos fue posible confirmar ampliamente la existencia de microorganismos del género *Thiobacillus*, capaces de oxidar compuestos de azufre reducido, que los convierte en candidatos idóneos a ser considerados como inóculos para nuestro proceso.

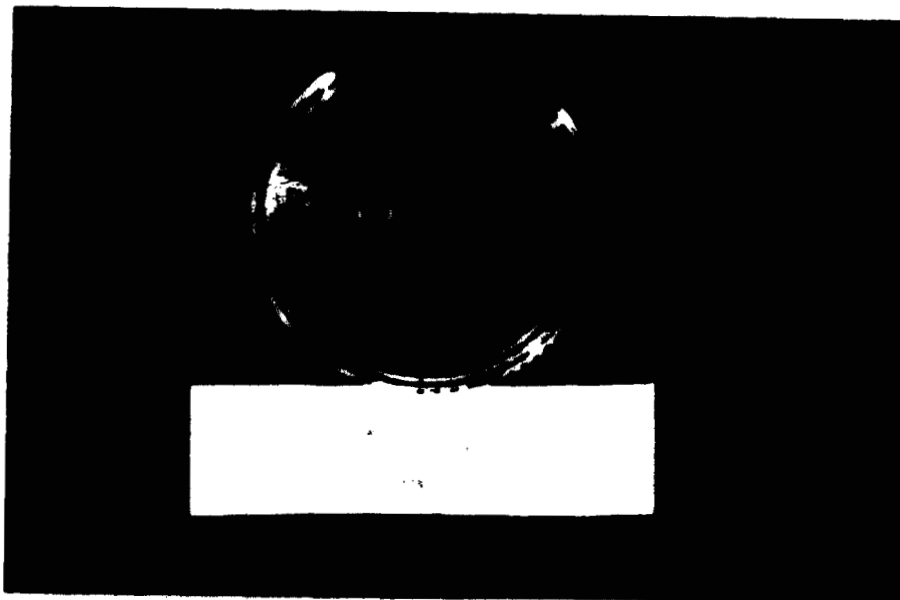
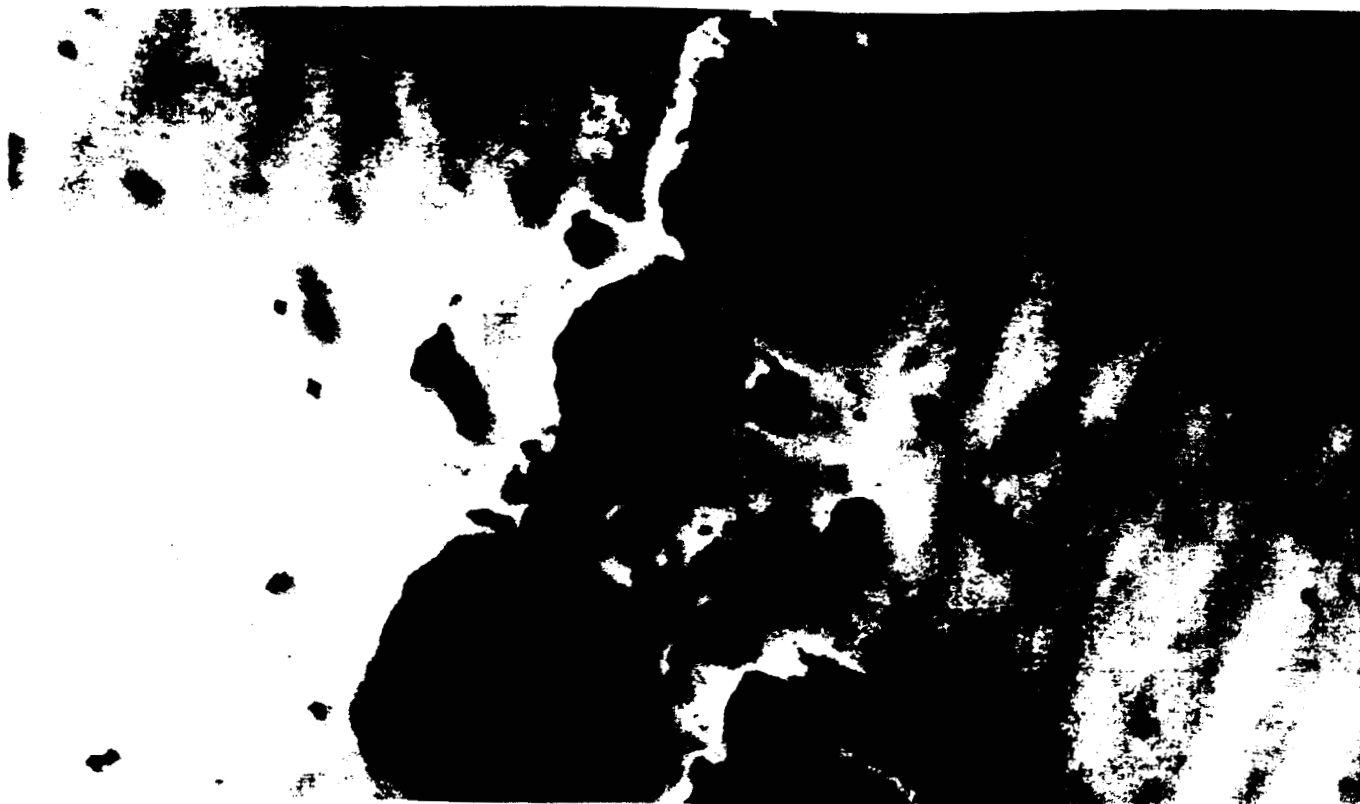


FIGURA V.3 CULTIVO MICROBIANO EN MEDIO SOLIDO



**FIGURA V.4 VISTA AL ESTEREOSCOPIO DE CULTIVO MICROBIANO
EN MEDIO SOLIDO**



**FIGURA V.5 VISTA AL MICROSCOPIO DE CULTIVO MICROBIANO EN
MEDIO SOLIDO**

V.1.5 PRESERVACION DE LOS CULTIVOS

Debido a la cantidad de inóculos manejados, se decidió aplicar la siguiente clasificación y nomenclatura, basada en la forma natural del inóculo: Mixtos Originales (MO), Mixtos Combinados (MC), Mixtos Adaptados (MA) y Cultivos Aislados (CA).

A continuación se presenta la nomenclatura seguida para la identificación de los cultivos que vamos a mantener en preservación.

Nomenclatura:

<u>Inóculo</u>	<u>Medio de adaptación o aislamiento</u>	<u>Procedencia</u>
<u>Originales</u>		
MO 001		Aguas Sulfurosas, Oaxtepec, Mor.
MO 002		Planta Aerobia de Aguas Municipales, México, D.F.
MO 003		Planta Anaerobia de tratamiento de Aguas, UAM-I.
MO 004		Aguas Sulfurosas, Cuautla, Mor.
MO 005		Agriges (Inóculo comercial)
MO 006		Phenobac (Inóculo comercial)
MO 007		Zhimobac (Inóculo comercial)
<u>Combinados</u>		
MC 101		Polvos Comerciales: agrigest, zimobac, phenobac
MC 102		MC 101 + MO 001 + MO 002
MC 103		MO 001 + MO 002
MC 104		MO 001 + MO 002 + MC 101 + MO 003
MC 105		MO 002 + MA 220
<u>Adaptados</u>		
MA 201	MRB, Na ₂ S ₂ O ₃	MO 002
MA 202	MRB, Na ₂ S ₂ O ₃	MO 001
MA 203	MR sin CO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃	MO 002
MA 204	MR sin CO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃	MO 001
MA 205	MPB, Na ₂ S ₂ O ₃	MO 002
MA 206	MPB, Na ₂ S ₂ O ₃	MO 001
MA 207	MP, CO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃	MO 002
MA 208	MP, CO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃	MO 001
MA 209	MPF(+), Na ₂ S ₂ O ₃	MC 101
MA 210	MPF(+), CS ₂	MC 101
MA 211	MPF(-), CS ₂	MC 101
MA 212	MPF(+), Na ₂ S ₂ O ₃	MC 103

MA 213	MPF(+), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	MC 101
MA 214	MPF(+), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	MC 104
MA 215	MPF(+), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	MO 001
MA 216	MR modificado	MO 002
MA 217	MR modificado	MC 103+MA 219
MA 218	MRB, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	MC 101
MA 219		Planta Purificación de Gases, Monterrey, N.L.
MA 220		Colector del BIOCYD I, Monterrey N.L.
MA 221		Planta piloto purificadora de gases UAM-I

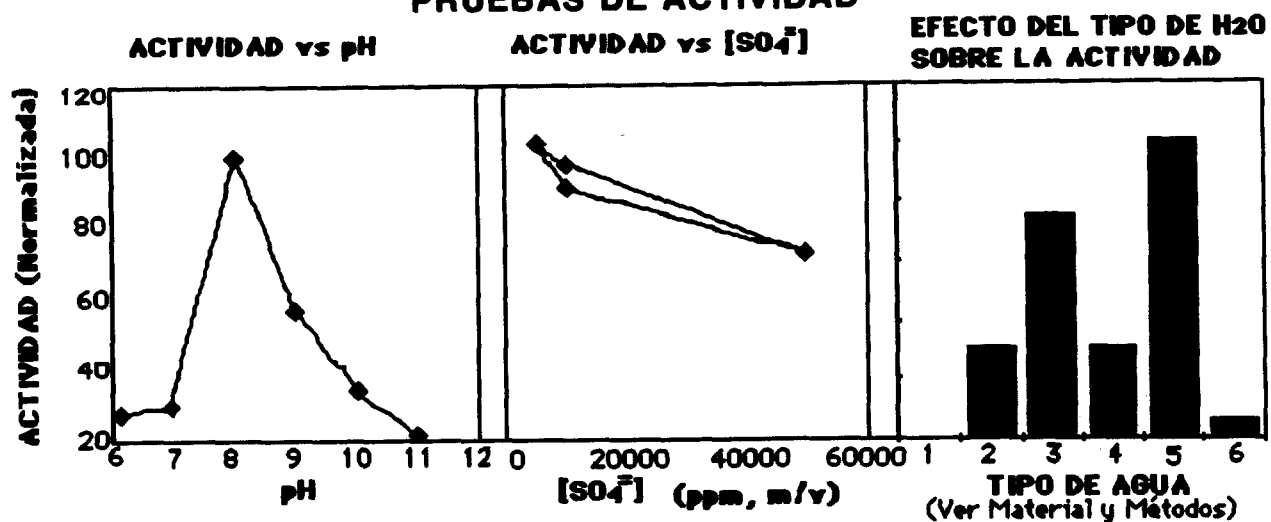
Aislados

CA 301	Medio Mineral Tiosulfato	MA 221
CA 302	Medio Mineral Tiosulfato	MA 221
CA 303	Medio Mineral Tiosulfato	MO 004
CA 304	Medio Mineral Tiosulfato	MO 004
CA 305	Medio Mineral Tiosulfato	MO 004
CA 306	Medio Mineral Tiosulfato	MO 001
CA 307	Medio Mineral Tiosulfato	MO 001
CA 308	Medio Mineral Tiosulfato	MO 001
CA 309	Medio Mineral Tiosulfato	MO 002
CA 310	Medio Basal Diferencial	MO 003
CA 311	Medio Mineral Tiosulfato	MO 006
CA 312	Medio Mineral Tiosulfato	MO 007

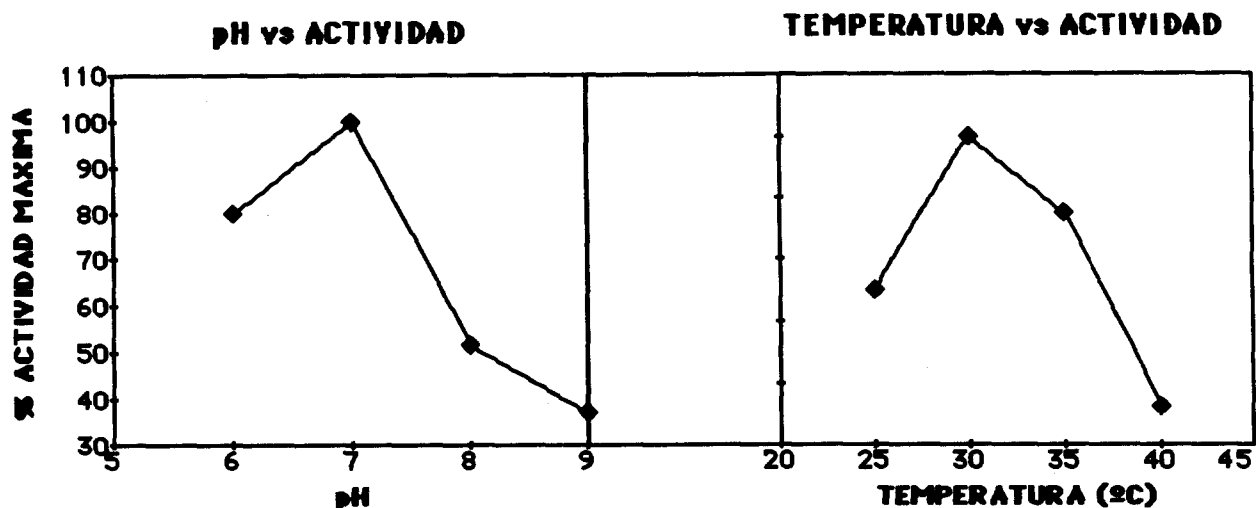
V.1.6 DETERMINACION DEL ENTORNO AMBIENTAL DEL PROCESO

Las siguientes gráficas muestran el efecto de diferentes parámetros ambientales sobre la actividad (velocidad de consumo de O₂) del cultivo:

PRUEBAS DE ACTIVIDAD



**EXPERIMENTOS UTILIZANDO INOCULOS DE LA PLANTA PILOTO BIOCYD-I
GRAFICA V.1,2 y 3**



**EXPERIMENTOS UTILIZANDO INOCULO DE LA PLANTA PILOTO BIOUAM-I
GRAFICA V.4 y 5**

En base a estos resultados determinamos que las condiciones adecuadas de cultivo son:

pH = 7-8

T = 30 °C

[O₂] > 2-3 mg/l (ver Graf. IV.1a en material y métodos)

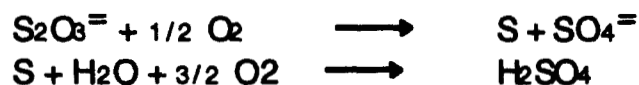
Valores similares a los reportados en la literatura.

Se puede decir que el tipo de agua empleada, y la $[SO_4^{=}]$ hasta valores de 50000 ppm no tienen un efecto significativo sobre la actividad del cultivo.

V.1.7 DETERMINACION DEL ENTORNO NUTRICIONAL ADECUADO

En general se notó que los inóculos, provenientes tanto de sistemas de tratamiento de efluentes como de manantiales sulfurosos, presentan buena actividad microbiana para la remoción de substratos de azufre, siempre y cuando cuenten con un periodo de adaptación inicial al substrato.

Durante las fermentaciones se lograron remociones de tiosulfato del orden del 95% en 168 hrs de cultivo, notándose una tendencia acidogénica y una producción equimolecular de S y SO_4 (55mmoles/l) en una primera etapa donde el tiosulfato es el substrato, en una segunda etapa, donde el S es ahora el substrato, siendo transformado hasta SO_4 .



La composición del medio de cultivo mejorado es:

Compuesto	Conc. (g/l)
NaCl	6.00
NH ₄ Cl	1.50
K ₂ HPO ₄	1.00
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.3
CaCl ₂	0.03
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.02
Sol. Min. Trazas	22.5 ml

Este entorno físico (condiciones de operación) y químico (medio de cultivo) presentó claras ventajas sobre los medios originales.

Mediante el análisis estadístico de resultados, se pudo determinar que los elementos del medio de cultivo que tienen mayor influencia en la fermentación son el NaCl, K₂HPO₄, NH₄Cl y la solución de minerales traza.

Para ilustrar el procedimientos de optimización de medio se presenta el siguiente diseño experimental:

Composición (g/l) de medios de cultivo.

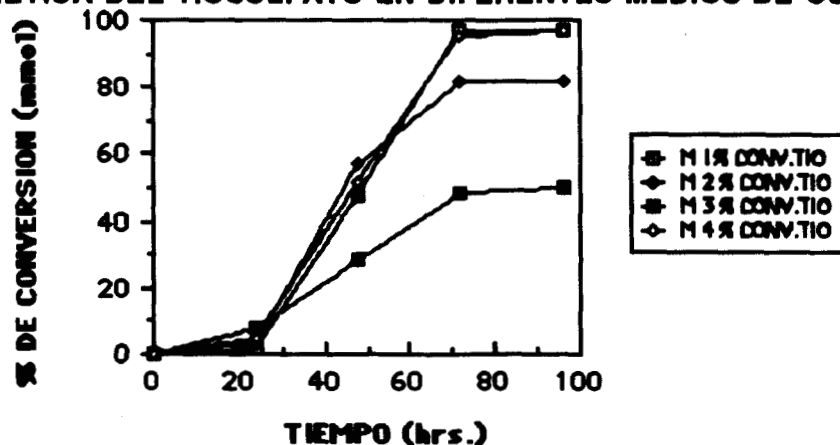
	MEDIO 1	MEDIO 2	MEDIO 3	MEDIO 4
ELEMENTOS SIN VARIACION				
NH_4Cl	1.5	1.5	1.5	1.5
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2	0.2	0.2	0.2
CaCl_2	0.03	0.03	0.03	0.03
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02	0.02	0.02	0.02
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10.0	10.0	10.0	10.0
ELEMENTOS DE ANALISIS				
NaCl	0.4	6.0	0.4	2
K_2HPO_4	2.0	2.0	6.0	6.0
Solucion de minerales traza	0 ml	15 ml	15 ml	0 ml

El inóculo empleado es originario de la planta piloto de tratamiento de gases de la Universidad, el cual fue adaptado en tiosulfato de sodio inicialmente y posteriormente se adaptó a H_2S .

El tiempo de fermentación fue de cuatro días, durante los cuales se mantuvo el pH en 7 y la temperatura fue de 30°C .

En general, se observó cierta acidificación en todos los medios, pero desde las 48 h de fermentación la baja de pH fue notable, además la densidad óptica aumentó conforme transcurría el tiempo de fermentación.

CINETICA DEL TIOSULFATO EN DIFERENTES MEDIOS DE CULTIVO

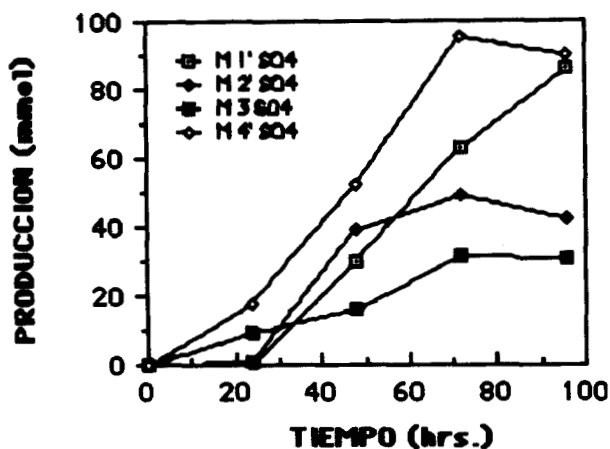


GRAFICA V.6

En la gráfica anterior, se observa que los medio 1 y 4 alcanzan mas del 95 % conversión de tiosulfato, los medio 2 y 3 alcanzaron el 80 y 50 %

respectivamente.

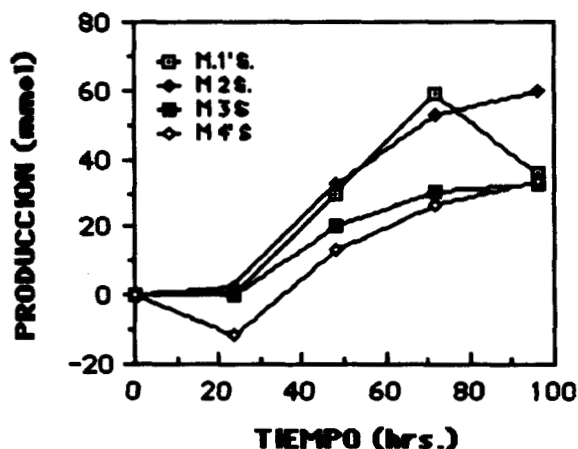
CINETICA DE LOS SULFATO EN DIFERENTES MEDIOS DE CULTIVO



GRAFICA V.7

En esta gráfica, se muestra la producción de sulfatos en el medio. Los medios 1 y 4 fueron los que presentaron la mayor producción de sulfatos.

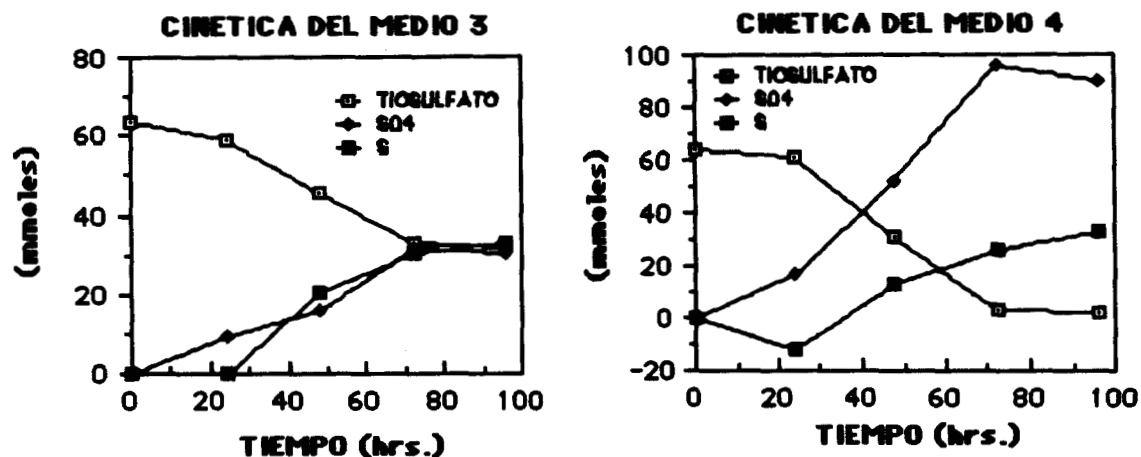
CINETICA DEL AZUFRE EN DIFERENTES MEDIOS DE CULTIVO



GRAFICA V.8

En el medio 1, se observa una caída en la concentración de azufre, debida a que el substrato (tiosulfato de sodio) se terminó y el inóculo comenzó a degradar el azufre producido. En este caso, el medio 2 también produjo alta concentración de azufre, casi la misma cantidad que el medio 1.

EXPERIENCIAS CINÉTICAS CON 4 MEDIOS DIFERENTES



GRAFICA V.9,10,11 y 12

Las últimas cuatro gráficas integran las cinéticas de la oxidación del tiosulfato de sodio hasta sulfatos y azufre elemental en cada medio.

La cinética del medio 1 muestra que, conforme el substrato baja de concentración, empieza la formación equimolar de sulfatos y azufre elemental, a partir de las 72 h, el tiosulfato de sodio ha sido metabolizado casi por completo por lo que la concentración alcanzada de azufre empieza a disminuir, al ser utilizado a su vez como substrato.

En el caso de la cinética del medio 3, se observa que, a las 72 h de fermentación, el tiosulfato alcanza solamente el 50 % de conversión.

El medio 4 presenta una cinética similar a la de los medio 1 y 2, pero difiere de éstos en la concentración alcanzada en los sulfatos, la cual llega casi a las 100 mmoles/l.

Análisis Estadístico.

Las regresiones normalizadas lineales para el consumo de tiosulfato y las producciones de azufre y sulfatos están dadas (en nanomoles) por:

$$Y (\text{Cons. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 50.93 + 5.08(\text{NaCl}) - 5.08(\text{K}_2\text{HPO}_4) - 9.98 (\text{Sol. traza})$$

$$Y (\text{Prod. S}^\circ) = 42.03 - 2.39(\text{NaCl}) - 13.9(\text{K}_2\text{HPO}_4) - 0.40 (\text{Sol. traza})$$

$$Y (\text{Prod. SO}_4^{=}) = 59.84 + 12.55(\text{NaCl}) + 3.75(\text{K}_2\text{HPO}_4) - 19.37 (\text{Sol. traza})$$

Al realizar el análisis estadístico de resultados, se observa que, el K_2HPO_4 favorece la oxidación global del S° a sulfato mientras que las soluciones traza permiten mantener la oxidación en un estado intermedio. El NaCl favorece la oxidación del tiosulfato hasta sulfato. Así, el comportamiento cinético de estos cuatro medios nos lleva a concluir que la composición del medio mas favorable es la del medio 1.

El análisis de experimentos secuenciales, bajo esta dinámica, permitió orientar las reacciones a los productos deseados. En esta investigación, se lograron porcentajes de remoción del substrato mayores al 95 % en 168 hrs, conduciendo el proceso, controlando exclusivamente la composición del medio, hacia una mayor producción de azufre elemental, 55 mmoles/l aproximadamente.

V.1.8 COMPORTAMIENTO CINETICO: OXIDACION DEL TIOSULFATO

Utilizando el medio de cultivo mejorado y un fermentador LKB 1601 Ultroferm de 5 litros de capacidad (3.5 de volumen de operación), se llevó a cabo en una fermentación (144 hrs.) para observar la cinética del proceso. El inóculo empleado fue el MC 105, el cual fue adaptado a tiosulfato de sodio durante 15 días.

A las 72 hrs. la densidad óptica aumentó 2.5 veces su valor inicial.

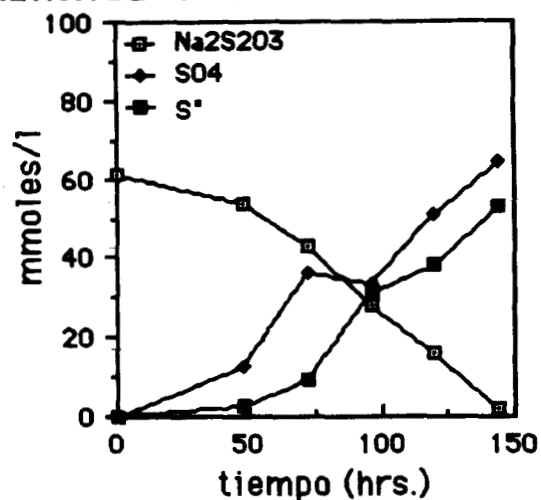
Durante este tiempo, se observó que el medio de cultivo tuvo un pH prácticamente constante (pH 7), posteriormente se presentó la tendencia ácida, indicador de la producción de sulfatos. Durante este periodo se alcanzó un pH 5.

La gráfica V.13 muestra la cinética seguida por el tiosulfato de sodio, sulfatos y azufre elemental. Con respecto a los sulfatos se alcanzó una concentración de 67 mmoles SO_4/l a las 96 hrs. de operación, durante las primeras 48 hrs, la formación de azufre fue muy baja (3 mmoles S°/l), posteriormente la producción aumentó alcanzado al final de la fermentación una concentración de 52 mmoles S°/l .

Puede apreciarse que la relación de producción sulfato-azufre fue

aproximadamente de uno a uno.

CINETICA DE OXIDACION DEL TIOSULFATO



GRAFICA V.13

Autores como Sublette en 1987 y Ongcharit en 1989, reportan remociones de H_2S equivalentes al 95 % en tiempos aproximados de 168 hrs. o mas.

V.2 NIVEL PLANTA SEMIINDUSTRIAL (7 M³)

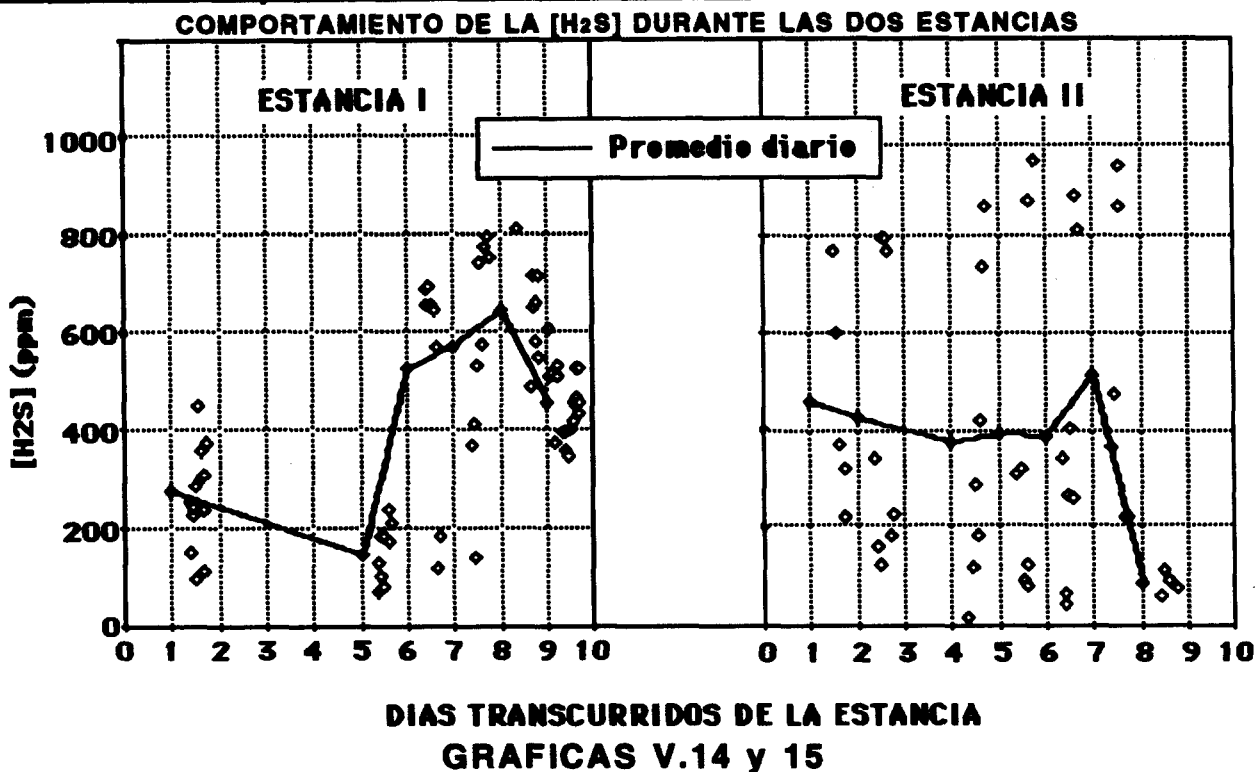
El análisis que aquí se presenta seguirá la siguiente secuencia:

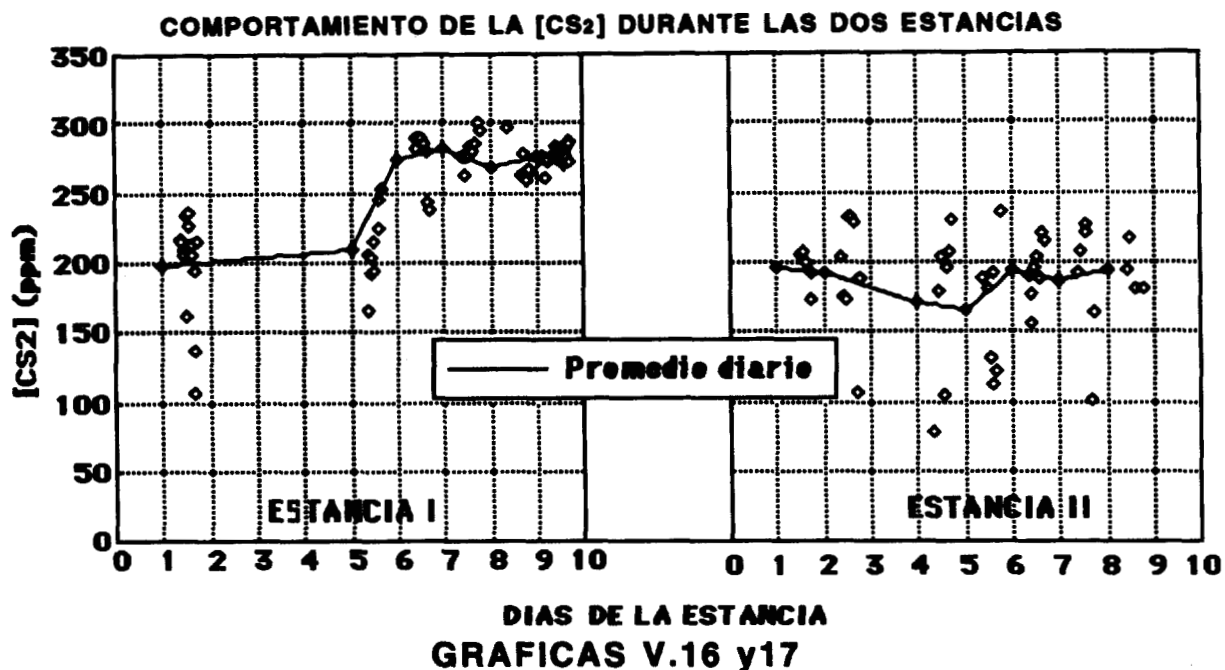
- obtener gráficas del comportamiento (rango y promedio) de los principales parámetros del proceso durante los períodos de experimentación.
- comparar los valores obtenidos en nuestro sistema con los valores obtenidos en los sistemas reportados en la literatura.
- establecer un criterio de la estabilidad y determinar "períodos estables" para el análisis de las diferentes variables del sistema.
- determinar el efecto de cada variable, en el sistema.
- analizar la contribución de cada módulo al desempeño global de la torre.
- explicar el comportamiento fenomenológico del sistema, en base al estudio teórico de los fenómenos que tienen lugar en el sistema, y al comportamiento de las variables mas importantes.

V.2.1 COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA

Para analizar el comportamiento del sistema vamos a utilizar una serie de gráficas cronológicas de los principales parámetros, operacionales y de respuesta del BIOCYD I, durante las dos estancias.

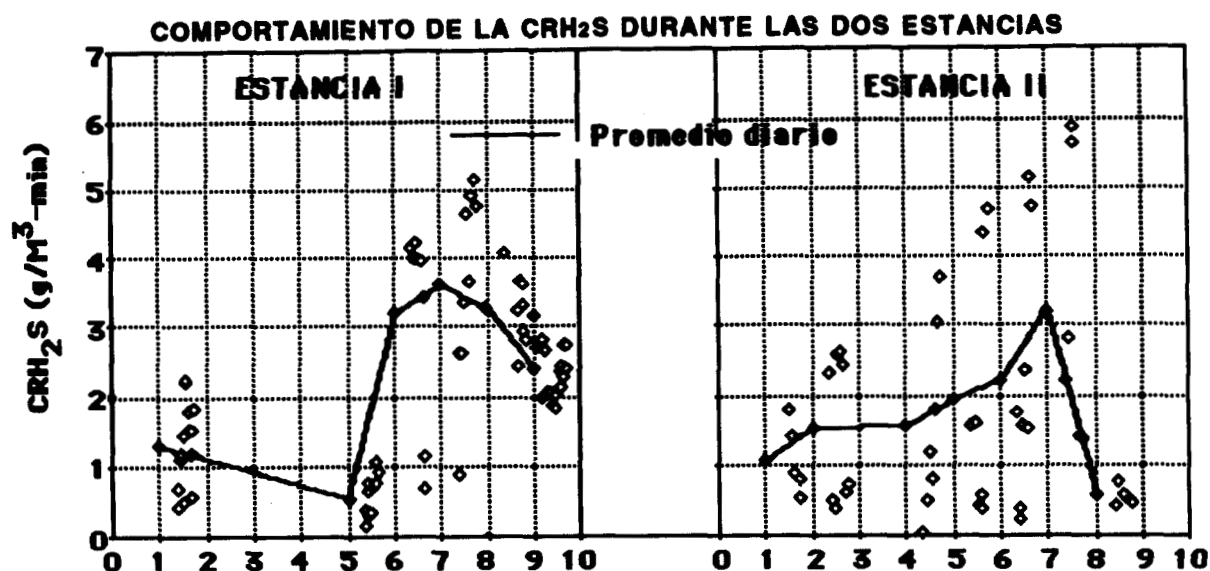
Parámetros operacionales del sistema:



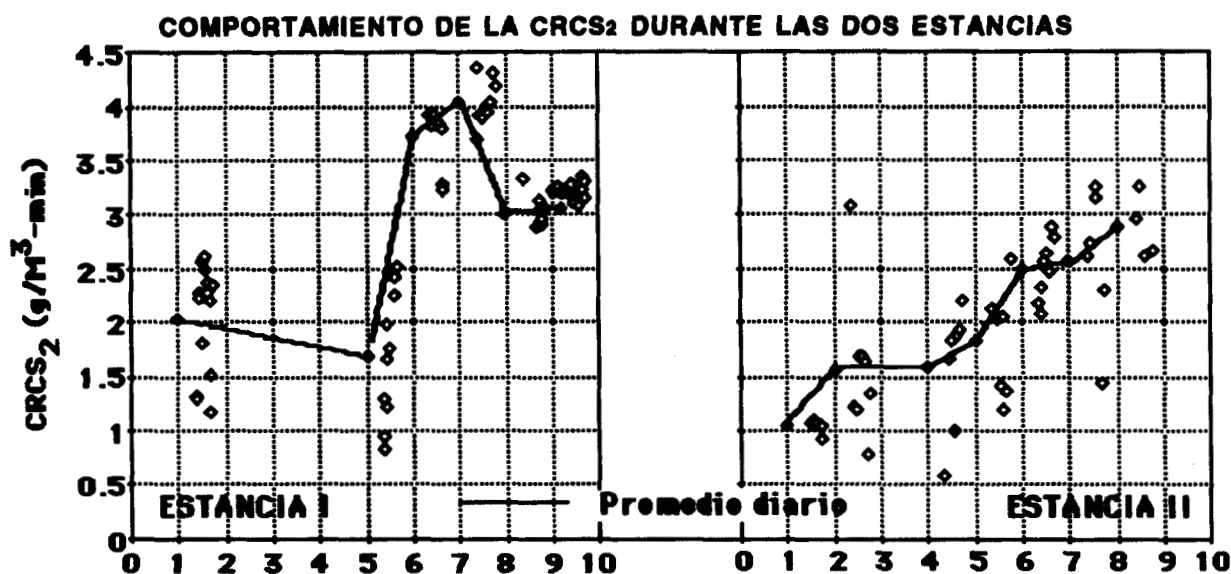


Las concentraciones a que se alimentan los gases contaminantes al BIOCYD I dependen del proceso de producción en la fábrica de celofán, y aunque se cuenta con cierto control sobre la mezcla de dichos gases de proceso con aire atmosférico, dicho sistema de regulación depende tanto de una medición, como de un mecanismo de control manual, dando como resultado una baja velocidad de respuesta para controlar este parámetro. La [H₂S] durante la 2ª estancia presenta en un mayor rango de variación que durante la 1ª estancia, no obstante, la variación de su valor promedio diario es mas estable.

La [CS₂] durante la 2ª estancia es más estable, y se presenta dentro de un menor rango de variación, que durante la 1ª estancia.



DIAS DURANTE LA ESTANCIA
GRAFICAS V.18 y 19



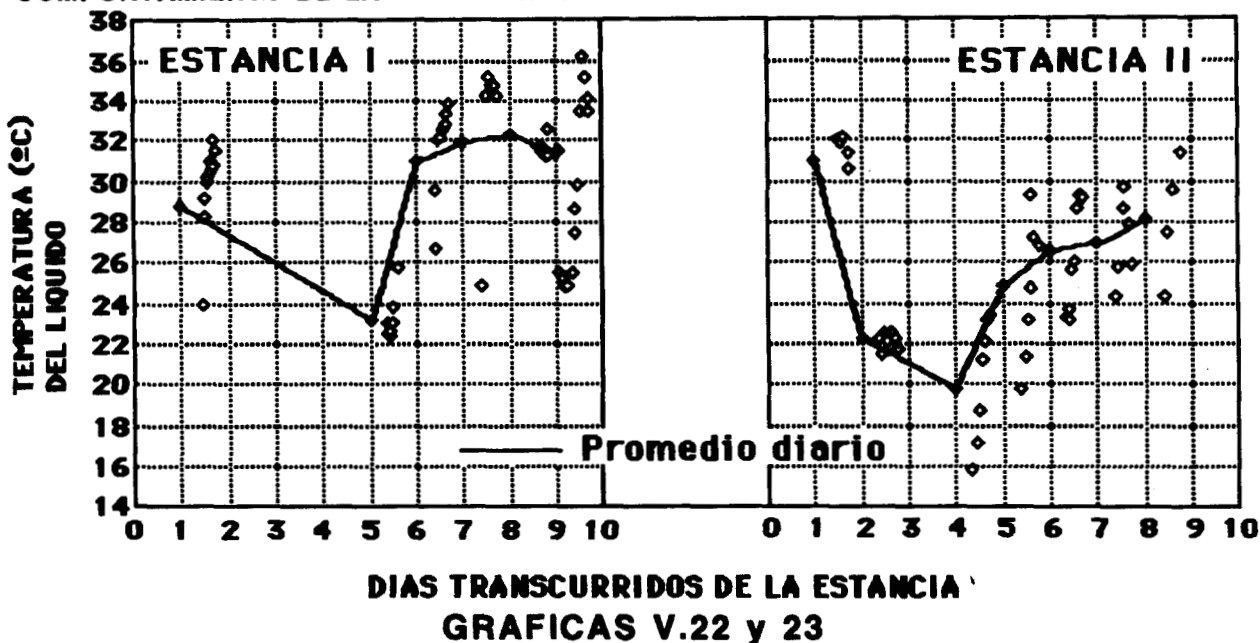
DIAS DURANTE LA ESTANCIA
GRAFICAS V.20 y 21

La carga gaseosa que se alimenta al reactor es el resultado de multiplicar la Q_{gas} por las concentraciones de los gases contaminantes, esta variable refleja la controlabilidad combinada de estos dos componentes.

Durante la 2ª estancia se estableció una estrategia de variación ascendente de la carga, dejando Q_{gas} constante cada día, y aumentando la

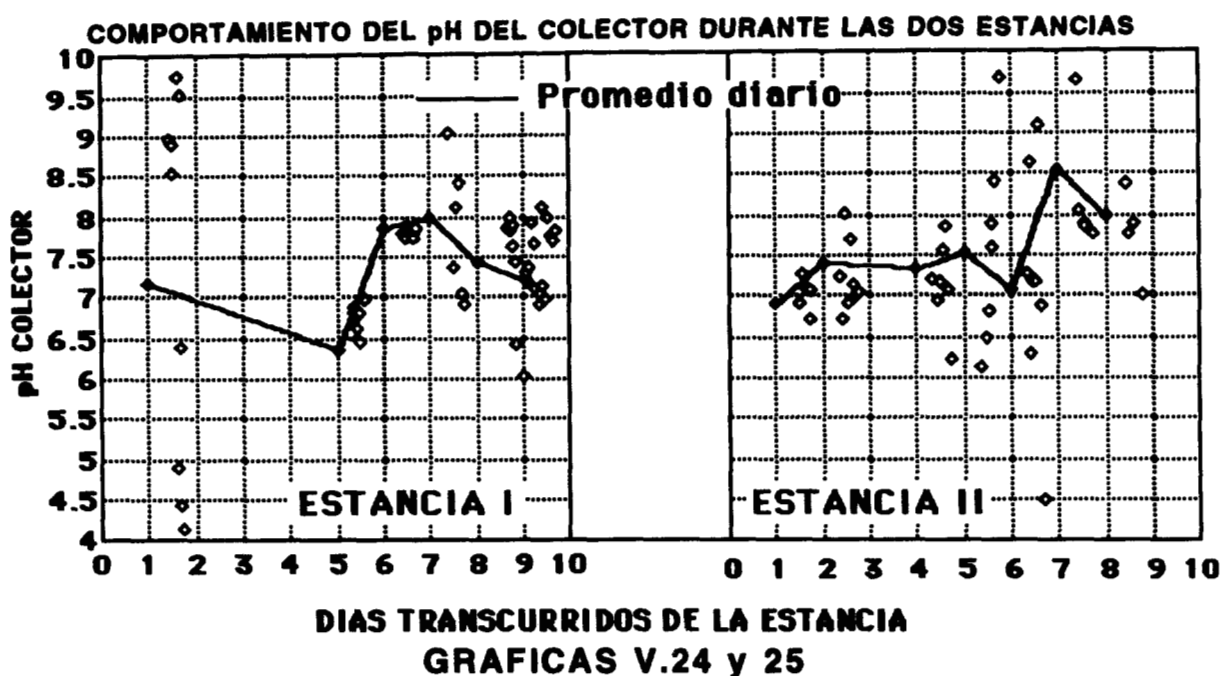
concentración de los gases, como resultado de esta estrategia, tanto la CFH_2S como la $CRCS_2$ presentaron un mayor rango de variación que durante la 2ª estancia, no obstante, su variación es mas estable.

COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA DEL LIQUIDO DURANTE LAS DOS ESTANCIAS

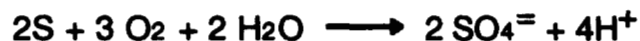


Puesto que no existe un sistema de control de la temperatura, el valor que ésta variable tenga en el líquido que circula por el sistema, depende de los fenómenos naturales a que esté expuesto. La temperatura del medio ambiente y la temperatura de entrada de la corriente gaseosa al sistema son los factores principales que controlan este parámetro, teniendo una contribución secundaria el calor generado en el sistema, tanto por fenómenos físicos como la fricción, como por los fenómenos caloríficos asociados a las reacciones químicas y biológicas que ocurren.

Si bien la tendencia de comportamiento es similar en ambas estancias, fue durante la 2ª estancia que se alcanzaron los valores promedios y valores mínimos mas bajos de este parámetro.



Al entrar en contacto el gas residual con la solución líquida del medio, se da la disolución de gases ácidos en el líquido por lo que, al aumentar la carga del reactor, sobre todo cuando la $[H_2S]$ es elevada, el contacto del líquido con el gas disminuye el pH de la solución que circula por el sistema. Aunado a esto, es necesario tomar en cuenta el efecto que causa sobre esta variable los fenómenos químicos y biológicos que ocurren dentro del sistema. En este caso los fenómenos principales están ligados a la oxidación en dos etapas de los sulfuros hasta $SO_4^{=}$:



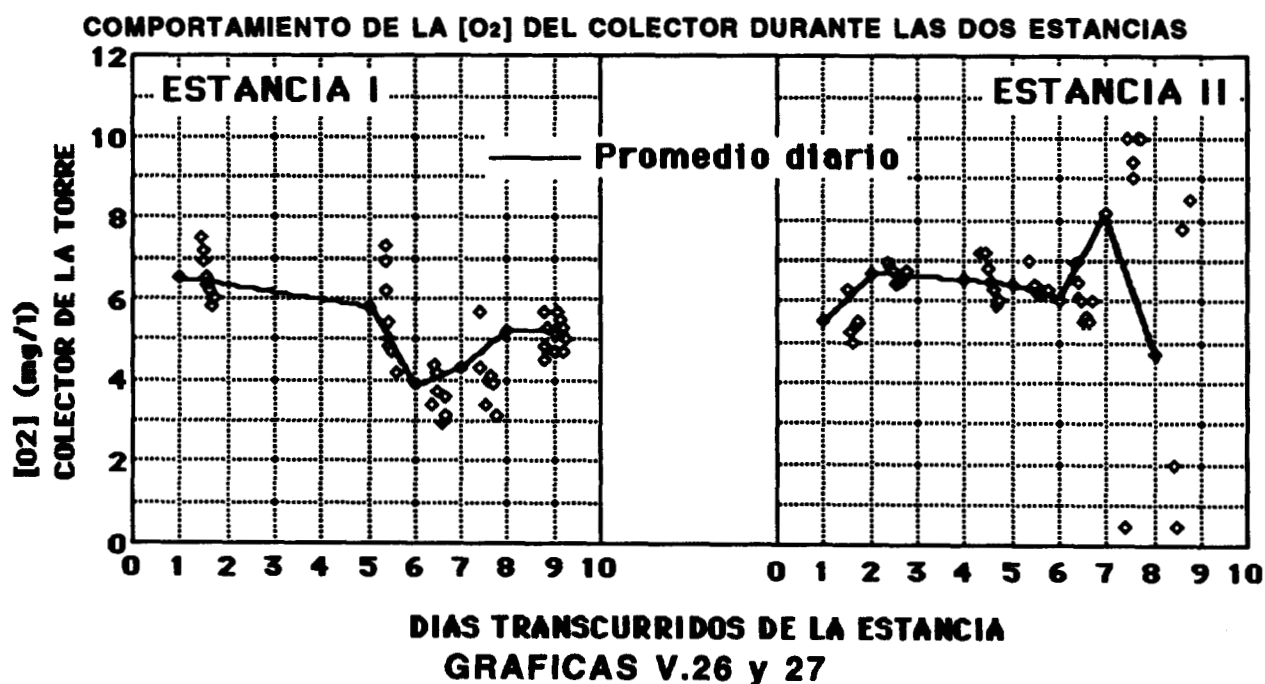
La primera etapa de la reacción libera OH^- al medio, subiendo el pH del sistema, mientras que la 2ª etapa tiene el efecto contrario. Puesto que los tiempos de residencia del líquido en el sistema son mucho mayores en el clarificador que en la torre, podemos suponer que en la torre se lleva a cabo en forma preferencial la primera etapa de la oxidación, mientras que en el clarificador es donde se completa la oxidación hasta $SO_4^{=}$, del S^{2-} que entra en el sistema.

El efecto global causado sobre el sistema por los fenómenos mencionados es bajar el pH ($pH_{min} = 6.5$ en promedio para el colector del bioreactor y

4 para el clarificador). Para contrarrestar esta tendencia natural, se cuenta con un circuito para el control de pH, el cual adiciona una solución de NaOH para mantener este parámetro en un valor de 7.8.

Si tomamos en cuenta que la adición de NaOH se hace en el colector del clarificador, esto explica, junto con los fenómenos químicos mencionados, por que generalmente las lecturas de pH en el sistema son menores en el clarificador que en el colector de la torre.

El comportamiento es similar durante ambas estancias, sin embargo, durante la 2ª estancia se nota con mayor claridad, como la amplitud de la variación de este parámetro va aumentando conforme el sistema se aproxima a su punto de saturación (intoxicación). Cabe resaltar que durante la 2ª estancia, el mejor control que se tuvo sobre el pH fue debido a mejoras tanto en el sistema de medición como del control de este importante parámetro.



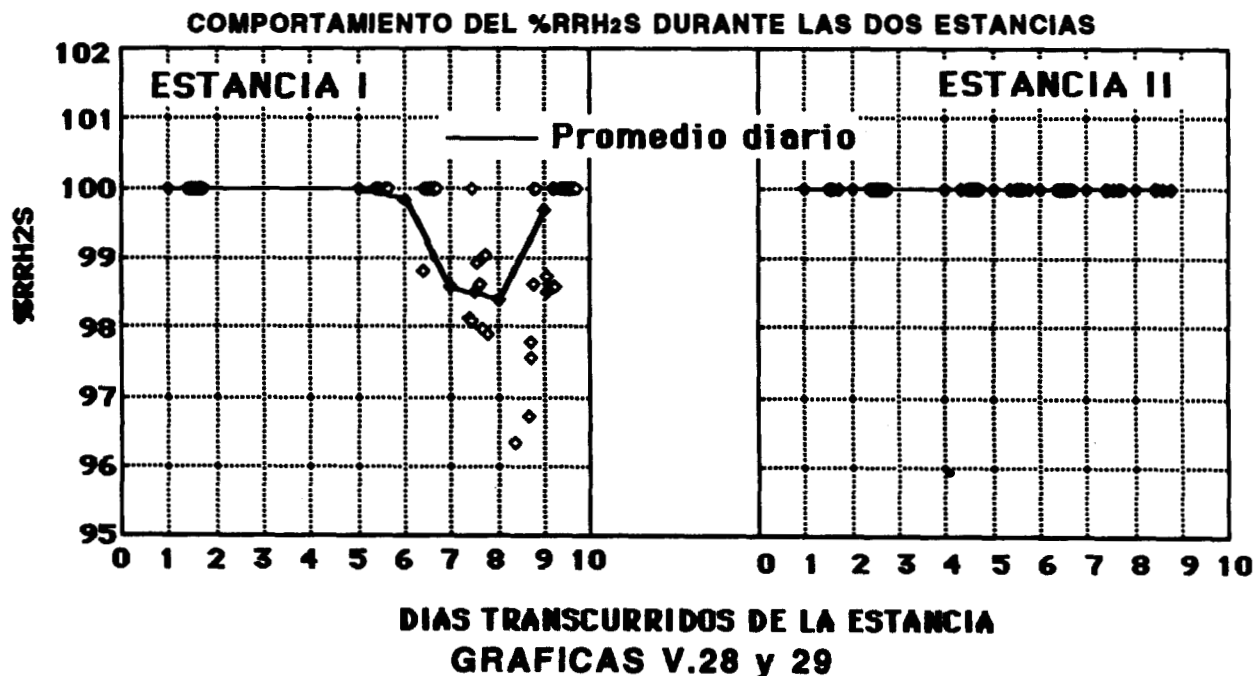
El O₂ en el sistema es un reactivo esencial, que es consumido durante la reacción de oxidación de los sulfuros. Su concentración en el sistema está sujeta, por un lado a su abasto continuo, a través de la corriente gaseosa de entrada, y por otro a su consumo como reactivo (agente oxidante) en la reacción de oxidación de los sulfuros. Al igual que los gases contaminantes del proceso, el O₂ debe ser absorbido por el líquido y transportado hasta la zona de reacción y consumo.

Durante la 2ª estancia por lo general se registraron valores más bajos, así como un rango de variación mas amplio que durante la 1ª estancia. No obstante esta diferencia, la tendencia a la baja es similar para ambas estancias.

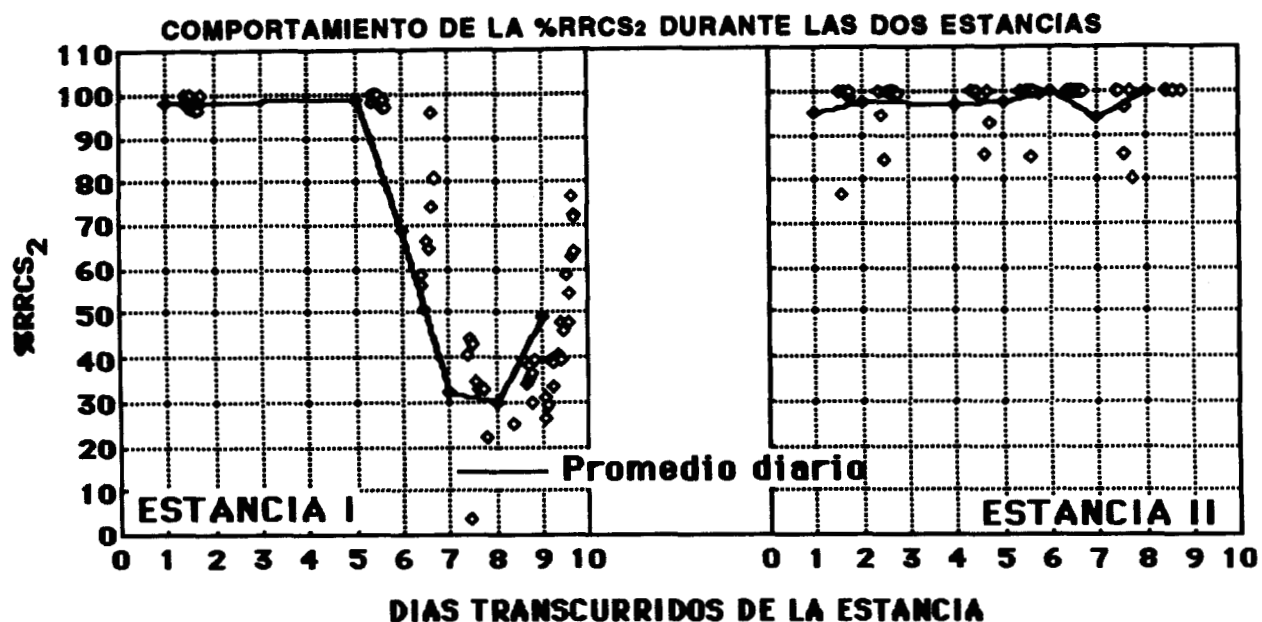
Al igual que en el caso del pH, cabe mencionar que tanto la respuesta como el rango de variabilidad de estos parámetros son mayores en el clarificador que en el colector ($[O_2]_{min} = 4.3$ mg/l en promedio para el colector y 2.5 para el clarificador), esto podría explicarse con base en los tiempos de residencia que son mucho mayores en el clarificador.

A diferencia del comportamiento en el colector, este parámetro en el clarificador fue mucho mas estable, registrando valores mas altos durante la 2ª estancia. No obstante esta diferencia, la tendencia a la baja es similar para ambas estancias.

Parámetros de respuesta del sistema



El % de remoción del reactor nos da una medida de la eficacia o rendimiento del proceso. Los valores numéricos, para el H₂S son casi iguales para ambas estancias, aunque se nota una mayor estabilidad de este parámetro durante la 2ª estancia.



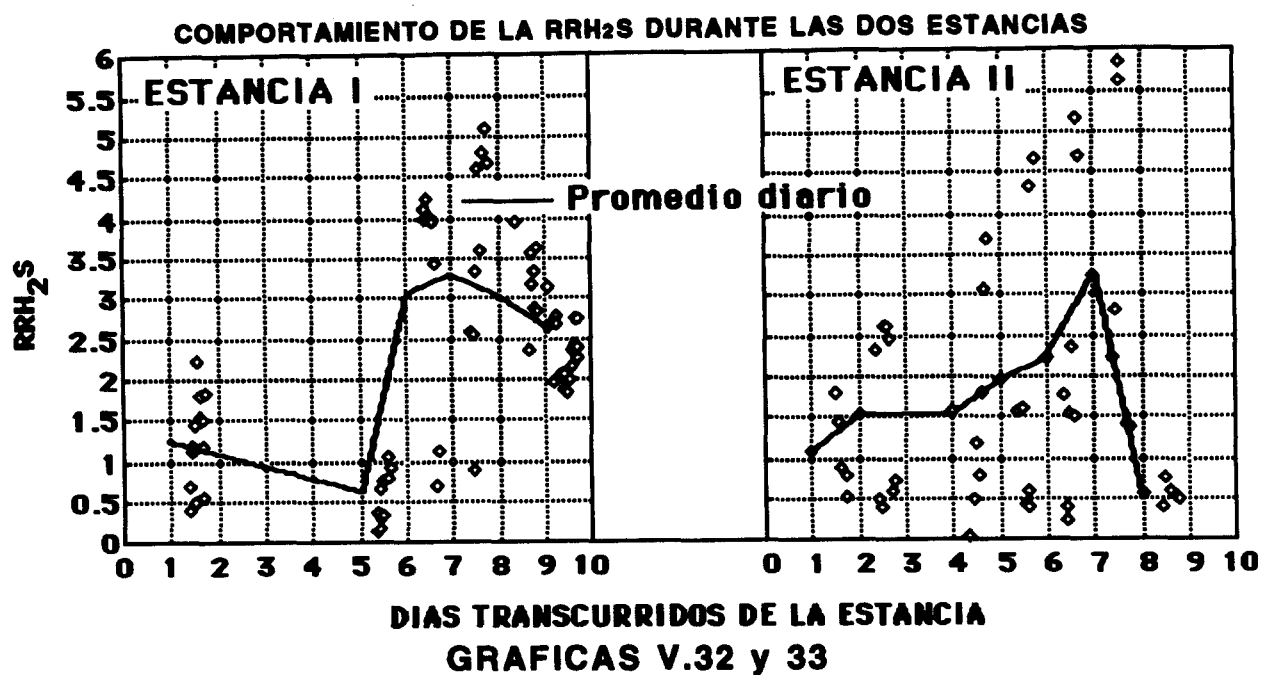
Durante la 2ª estancia definitivamente se lograron remociones mayores y mucho mas estables del CS₂.

Los factores que explican el incremento en el %RR ya sea para H₂S o CS₂ son:

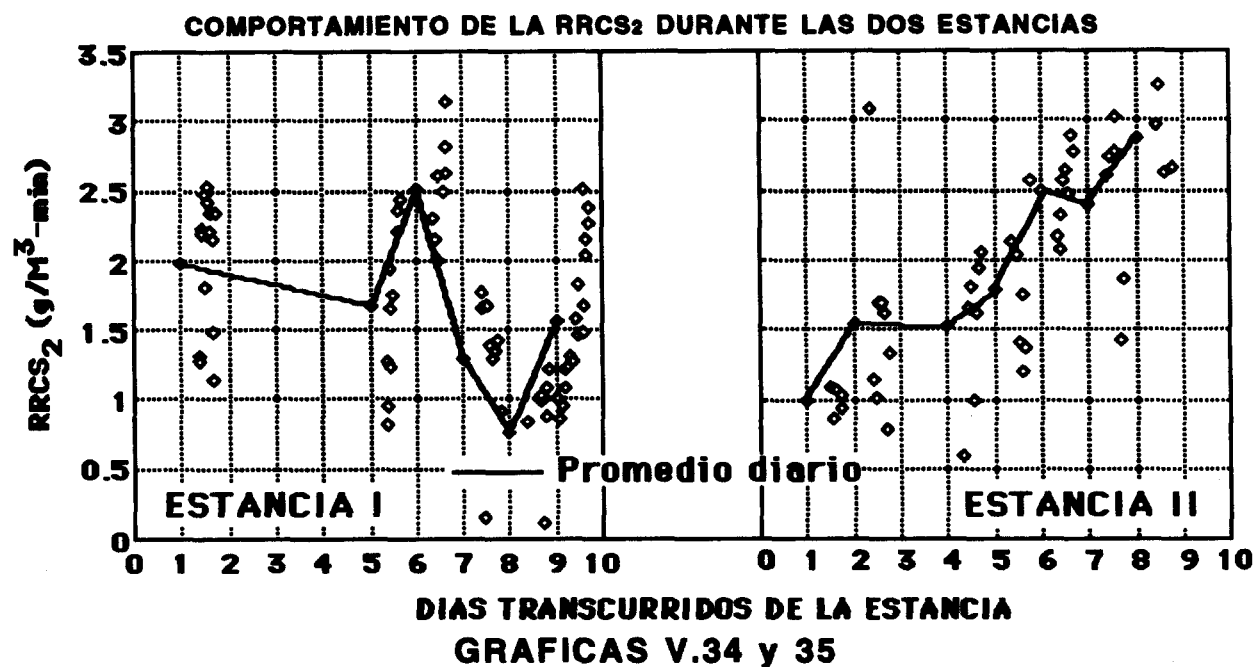
- incremento en la actividad oxidativa del sistema, lo cual a su vez depende de una buena elección del microorganismos y de las condiciones adecuadas de operación.

Los factores que explican la baja en el %RR ya sea para H₂S o CS₂ son:

- parámetros de operación fuera de los límites de la "operación adecuada". Particularmente podríamos mencionar:
 - + temperaturas extremas
 - + pH extremos
 - + [O₂] limitante
 - + cargas inhibitorias de sulfuros que entran al sistema



En ambas estancias, este parámetro está regido por el valor que se le de a CRH₂S. Si bien los valores promedios son similares, se registraron remociones puntuales mayores durante la 2ª estancia, principalmente debido a que se lograron también CRH₂S mayores, sin registrar inhibiciones significativas.



Fue notorio los buenos resultados de remoción que se lograron durante la 2ª estancia, mostrando una mejoría considerable con respecto a los obtenidos durante la 1ª estancia, esto probablemente sea debido a una mayor y mejor adaptada biopelícula en el sistema.

Durante la 1ª estancia parece que se presenta un fenómeno de inhibición por sustrato. Así la RRCS₂ parece estar muy controlado por los valores de CRH₂S, CRCS₂ y [H₂S] y [CS₂].

Un comportamiento bastante diferente se presenta durante la 2ª estancia en la cual por un lado podemos pensar que se cuenta con una mayor capacidad o actividad del sistema que se refleja en una adaptación progresiva a cargas mayores de sustratos. Si aunado a esto tomamos en cuenta que durante la 2ª estancia se siguió una estrategia de aumento progresivo de la Q_{gas} y las concentraciones de los gases en el influente, podemos en base a esto explicar que se alcanzaran valores máximos, y promedios mayores para este parámetro, e incluso no podemos hablar de que dentro del rango manejado hayamos encontrado un valor de inhibición significativa para el sistema. Por lo tanto podemos comprobar que la adaptación que ha tenido la biocapa permite remover concentraciones y cargas mas altas de CS₂ en el sistema.

La remoción del reactor de los sulfuros, nos da una medida de la eficiencia o productividad del proceso, por lo que:

Los factores que explican el incremento en la RR para H₂S o CS₂ son:

- incremento en la carga de sulfuros alimentada al reactor dado un %RR
- incremento en el %RR dada una carga de sulfuros alimentada al reactor.

Una baja en este parámetro obedecería a factores opuestos a los mencionados anteriormente.

V.2.2 COMPARACION CON OTROS SISTEMAS REPORTADOS

Valor promedio y rango de los parámetros operacionales

Parámetro	promedio	rango
pH operación	7.5	3.01 - 12.00
Temperatura gas (°C)	34.19	18.5 - 47.1
Temperatura líquido (°C)	27.5	15.8 - 35.2
[O ₂]disuelto (mg/l)	4.5	0.5 - 10
Q _{liq} (m ³ /min)	0.24	0.18 - 0.30
Q _{gas} (m ³ /min)	30.5	14.16 - 44.57
[H ₂ S] (ppm)	405	14 - 950
[CS ₂] (ppm)	217	79 - 300
	80	

CRH_2S (g/m ³ -min)	2.03	0.05 - 5.86
$CRCS_2$ (g/m ³ -min)	2.43	0.59 - 3.26
[SO ₄] (ppm)	6614	6671 - 11994

Estos valores son también bastante similares a los encontrados en la literatura, para procesos que utilizan microorganismos neutrófilos aerobios en un rango de crecimiento mesófilo. Dados los valores de estos parámetros fijos podemos decir que nuestro sistema presenta condiciones suaves de operación.

Aquí cabe resaltar los siguientes puntos:

- en la literatura no hemos encontrado referencia a la Q_{liq}
- la Q_{gas} máxima de nuestro sistema es la mitad de la Q_{gas} máxima reportada en la literatura.
- la $[H_2S]$ máx. de nuestro sistema representa el 58.8% de la $[H_2S]$ máx reportada en la literatura.
- la $[CS_2]$ máx. de nuestro sistema representa el 14.6% de la $[CS_2]$ máx reportada en la literatura.
- En cuanto a los valores de CRH_2S nuestros valores son los mas altos de todos los artículos que reportan haber empleado directamente el H_2S como substrato gaseoso.
- En relación al $CRCS_2$ no tenemos datos en la literatura, contra los cuales comparar, sin embargo utilizando los datos reportados por Berzaczy (8) para CS_2 , y haciendo algunas inferencias del volumen de reactor que empleó, se puede estimar que se llegaron a alimentar en su sistema hasta 3.13g/m³-min, valor que representa el 96% de nuestro valor máximo.

Valor promedio y rango de los parámetros de respuesta

Parámetro	promedio	rango
RRH_2S (g/m ³ -min)	2.03	0.05 - 5.86
$RRCS_2$ (g/m ³ -min)	1.80	0 - 3.26
% RRH_2S (%)	99.73	96.33 - 100%
% $RRCS_2$ (%)	81.55	0 - 100%

Es en estos parámetros donde realmente se refleja la eficacia y eficiencia con la que operan los diferentes sistemas empleados para la remoción de H_2S y CS_2 . Podríamos decir que son las principales variables de respuesta del sistema, a través de las cuales podemos evaluar su funcionamiento.

- Los valores de %RRH₂S de este trabajo en todo el rango de cargas alimentadas son excelentes pues nunca bajaron del 96%, esto nos lleva a tener valores de RRH₂S de hasta 5.86 g/m³-min, el cual es el valor mas alto reportado por la literatura para estudios que utilizan H₂S gaseoso como sustrato.

- Los valores de %RRCS₂ tienen un rango de variación muy amplio pues van desde 0 hasta el 100% de remoción, con un promedio del 81.55%, esto nos lleva a tener RRCS₂ de hasta 3.26 g/m³-min lo cual representa el 263% de los valores máximos reportados en las dos únicas referencias (8 y 30) que hacen mención de la remoción del CS₂.

En conclusión: tenemos un sistema de dimensiones entre 2 y 5 órdenes de magnitud mayor que los equipos reportados en la literatura. Aún con las complicaciones técnicas que implica mantener las condiciones ideales en esta escala, y sin poder decir que hemos llegado a los límites de operación para el H₂S (las siempre altos %RRH₂S lo demuestran), nuestros resultados son superiores a los reportados en la literatura para el H₂S, y para el caso del CS₂, muchos de los datos reportados son inéditos.

En la siguiente tabla se presenta una comparación con los resultados, que a nivel de remoción (g/M³-min), se han reportado en la literatura:

Descripción del sistema	RRH ₂ S (g/m ³ -min)	Remoción (%)
Catálisis química KMnO ₄ (1mgMn/l) (Martin y Rubin 1978)	1.93	90
Catálisis química con aire Carbón activado (55mg/l) (Lefers et al. 1978)	3.95	74
Foto autotrófico con <i>Chlorobium thiosulfatophilum</i> (Cork, 1965)	1.12	-
Quimiolitótrofo anaerobio <i>T. denitrificans</i> (Sublette et. al. 1987)	1.23	99
Quimiolitótrofo aerobio Cultivo Mixto Thiobacillus (Berzacay et al. 1988)	1.17	-
Quimiolitótrofo aerobio <i>T. thiooxidans</i> (Patente francesa 1977)	1.24	99
Quimiolitótrofo aerobio Cultivo Mixto Thiobacillus (Gadre 1989)	1.81	69
Quimiolitótrofo aerobio Cultivo Mixto de Thiobacillus (este trabajo)	5.86	100

V.2.3 "CRITERIOS DE ESTABILIDAD" DEL SISTEMA

Como hemos podido observar en las gráficas cronológicas, el comportamiento de las principales variables en el sistema, presenta en mayor o menor grado, una variación significativa a lo largo de todos los experimentos.

Para el análisis fenomenológico del sistema es necesario poder determinar en cada momento, cual es el estado de los parámetros de operación, es decir, diagnosticar en un momento dado cual de todos estos parámetros está teniendo un mayor impacto sobre la respuesta del sistema. De esta manera podremos obtener información que nos permita, con una visión global, determinar el papel que juega cada parámetro dentro del proceso en su conjunto.

Para lograr lo anterior se efectuó lo siguiente:

- Para cada día, y cada variable se calculó:
 - + la media
 - + la desviación típica
 - + el porcentaje que la desviación típica representa de la media (VPM)
- Aplicamos el siguiente criterio para catalogar su estabilidad.
 - + si el % calculado es 0 - 5 % ----- Sumamente estable (SE)
 - + " " " " 5 - 10% ----- Muy estable (ME)
 - + " " " " 10 - 25% ----- Estable (E)
 - + " " " " 25 - 50% ----- Inestable (I)
 - + " " " " 50 - 75% ----- Muy inestable (MI)
 - + " " " " 75 - 100% ----- Sumamente inestable (SI)
- En una matriz donde por un lado tenemos las variables, y por otra los días de experimentación, determinamos dos secuencias:
 - + cual es el orden (de mayor a menor estabilidad) que siguen las variables para cada día.
 - + cual es el orden que siguen los días de experimentación para cada variable de estudio (de día de mayor a día de menor estabilidad de la variable en cuestión).
- No sólo basta decir que tan estable permanece el valor de cada variable durante los experimentos, sino que es necesario determinar bajo que rango podemos considerar que el valor de la variable está dentro de los límites de "operación adecuada del proceso" (OAP).

Fijamos los siguientes rangos de OAP para las variables en estudio.

Parámetro	Operación Adecuada del Proceso
Temperatura	25 - 35 °C
pH	6 - 8
[O ₂]d	> 2 mg/l

Del análisis de estabilidad de los datos generados durante las dos estancias llegamos al siguiente cuadro de resultados:

Situación de estabilidad de cada variable (1ª estancia)

Variable	Media	VPN	Estab.	LI	LS	Días estudio	Días inhab.
pH colector	7.1	14.0	E	6	8	-	26 Sep 02 - 04 Oct
Temperatura colector	29.7	13.6	E	25	30	02-04 OCT	30 Sep
Qgas	32.3	19.3	E	-	30	30 SEP	01-04 Oct
Qlíquido	0.19	3.7	SE	-	-	-	-
[O ₂]colector	5.1	24.6	I	2	-	30 SEP al 02 OCT	-
[O ₂]clarificador	3.9	49.4	MI	2	-	30 SEP y 4 OCT	01 - 02 Oct
[H ₂ S] _g	421	50.1	MI	-	350	30 SEP	01 - 04 Oct
[CS ₂] _g	250	16.5	E	-	260	26 y 30 SEP	01 - 04 Oct
CRH ₂ S	2.25	56.7	MI	-	2	26 y 30 SEP y 04 OCT	01 - 03 Oct
CRCS ₂	2.68	30.7	I	-	3	26 y 30 SEP	01 - 04 Oct
[SO ₄]	6614	56.2	MI	-	-	30 SEP y 03 OCT	-

FIGURA V.7 ESTABILIDAD DE LAS VARIABLES DURANTE LA 1ª ESTANCIA

Situación de estabilidad de cada variable (2ª estancia)

Variable	Media	VPM	Estab.	LI	LS	Días de estudio	Días Inhib.
pH Colector	7.54	12	E	6	8	-	26-28
pH Clarificador	7.23	12	E	6	8	-	26 y 28
Temperatura Colector	25.6	16	E	25	30	-	23-29
Qgas	29.3	30	I	-	-	23 NOV	-
Qliquido	0.28	5	SE	-	-	-	-
[O2] Colector	6.09	30	I	2	-	-	28 y 29
[O2] Clarificador	3.19	61	MI	2	-	25 NOV	26-29
[H2S] _g	390	77	SI	-	*	22-29 NOV	-
[CS2] _g	185	21	E	-	*	25-26 NOV	-
CRH2S	1.81	86	SI	-	*	22-29 NOV	-
CRCS2	1.98	38	I	-	*	25-26 NOV	-
[SO4]	-	-	-	-	-	-	-

* Sin límite detectado que cause inhibición apreciable (%RR>80%)

FIGURA V.8 ESTABILIDAD DE LAS VARIABLES DURANTE LA 2ª ESTANCIA

V.2.4 EFECTO DEL NIVEL DE CARGA DE SULFUROS EN EL SISTEMA

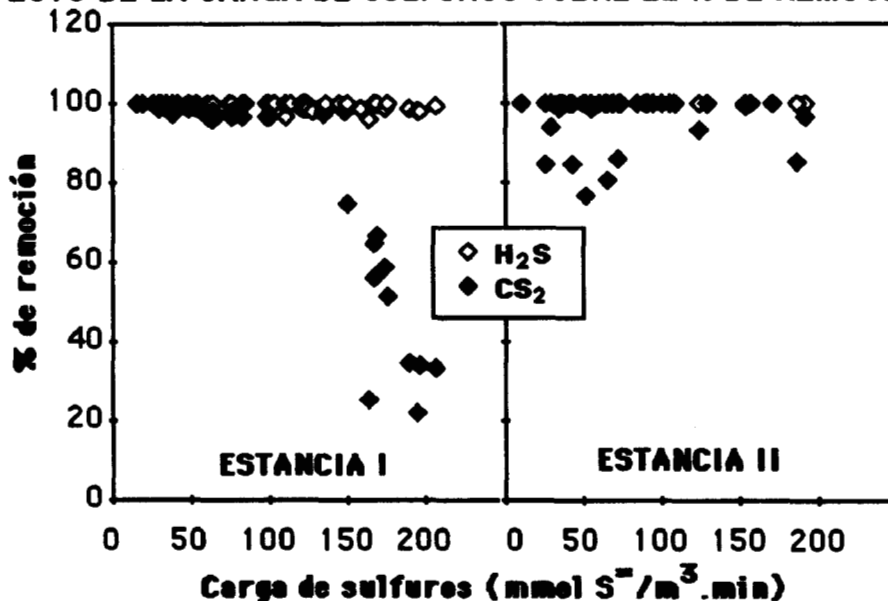
Dado que el pH, la temperatura, e incluso la [O₂]d son parámetros sumamente importantes para la operación del proceso, y cuyos valores adecuados de operación han sido ya determinados en laboratorio, vamos a centrar nuestra atención de estudio sobre aquellos parámetros que, suponiendo una situación donde el pH, T y [O₂]d son mantenidos fijos dentro de un rango adecuado de operación, tienen un mayor impacto sobre el comportamiento del proceso: CRH₂S y CRCS₂. Desde luego que estos parámetros llevan implícitos los efectos de Qgas y de la concentración de los gases contaminantes. Vamos a presentar una serie de gráficas donde, bajo un criterio de estabilidad y operación adecuada del proceso, se han

filtrado aquellos datos que permiten analizar el efecto de estos parámetros.

En primer lugar vamos a comentar el notable incremento en productividad que se logró entre la 1ª y la 2ª estancia. De hecho durante la 2ª estancia, no se encontraron parámetros fuera del rango adecuado de operación. Puesto que la remoción del sistema siempre fue superior al 80%, no es posible en ninguna de las gráficas de esta estancia distinguir una tendencia clara del efecto de los parámetros en cuestión sobre la remoción de H_2S y CS_2 .

Por esta razón una de las principales conclusiones que se puede derivar, son los valores máximos, a los que se logró llevar el sistema sin aún encontrar inhibición significativa: 3.26 y 5.86 $\text{g/m}^3\text{-min}$ para CS_2 y H_2S respectivamente.

EFFECTO DE LA CARGA DE SULFUROS SOBRE EL % DE REMOCION



GRAFICAS V.36 y 37

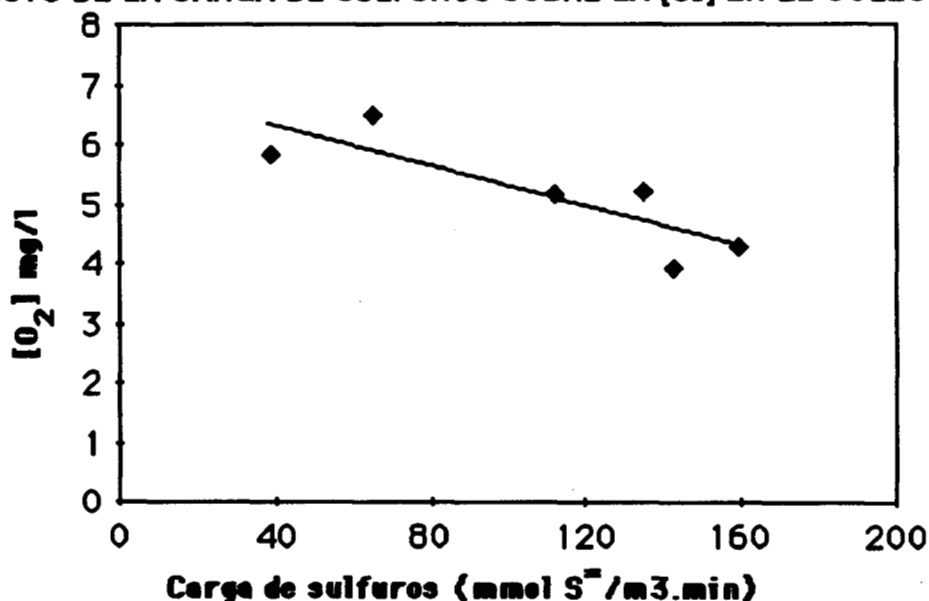
Durante la 1ª estancia se encontró que valores de 2 $\text{g/m}^3\text{-min}$ para CRH_2S , y de 3 $\text{g/m}^3\text{-min}$ para CRCS_2 causaban una inhibición sobre la remoción de CS_2 , que va desde una reducción del 20% hasta una del 80%. Durante la 2ª estancia, no obstante que se emplearon valores de hasta 6 y 3.2 $\text{g/m}^3\text{-min}$ para H_2S y CS_2 respectivamente, no se registró inhibición significativa.

Como se puede ver la remoción frente a cargas altas de H_2S es mucho

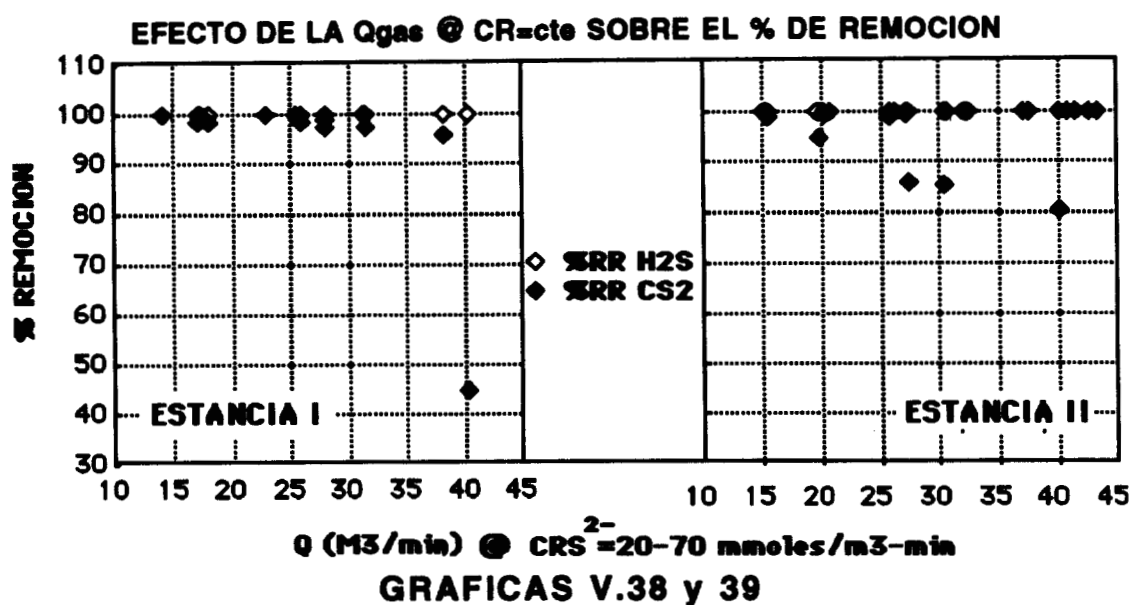
mayor para la 2ª que para la 1ª estancia, este hecho probablemente sea debido a una biocapa mas abundante, y mejor adaptada por el contacto continuo con los contaminantes.

Es de interés mencionar que cuando se aumenta la carga, el colector tiende a incrementar su pH, al mismo tiempo que presenta un decremento del 40% en el nivel base (6.5 mg/l) de $[O_2]$ disuelto. El clarificador por el contrario, tiende a bajar bruscamente su pH hasta valores del 60% del límite inferior de operación adecuada del proceso, siendo su descenso en la $[O_2]$ disuelto hasta de 60% de su nivel base (5.8 mg/l) llegando a estar cerca del límite inferior.

EFFECTO DE LA CARGA DE SULFUROS SOBRE LA $[O_2]$ EN EL COLECTOR



En el caso del CS_2 , la eficacia (%RR) y eficiencia (RR) del sistema se ve claramente afectada por un incremento en la carga: a partir de cargas superiores a 0.04 moles S^{2-} /m³-min, el %RR CS_2 cae abruptamente (inhibición) cuando la carga rebasa las 0.1 moles S^{2-} /m³-min. (ó la $[S^{2-}] = 4 \times 10^{-5}$ molar) hasta alcanzar valores del 30% cuando la carga es 0.16-0.20 moles S^{2-} /m³-min. En el caso del H_2S no se detectó inhibición significativa aun a cargas de 0.21 moles S^{2-} /m³-min. (ó la $[S^{2-}] = 6 \times 10^{-5}$ molar).

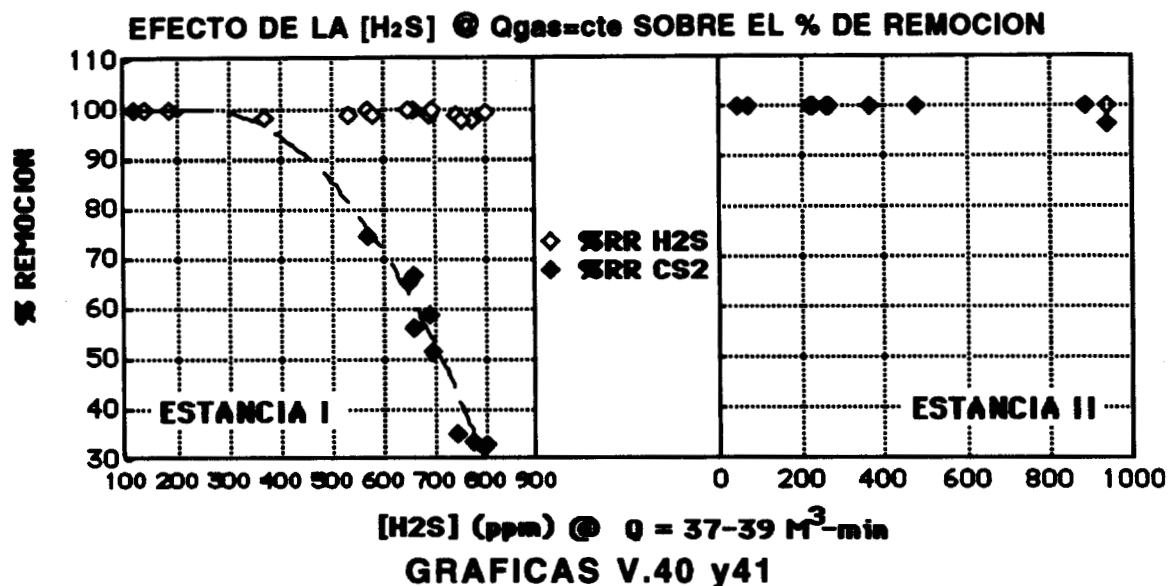


Durante la 1ª estancia la Q_{gas} tiene una variación aleatoria, encontrándose que valores por encima de 30 m³/min causaban una inhibición sobre la remoción de CS₂ que va desde una reducción del 5% en la RRCS₂ hasta una igual al 80%.

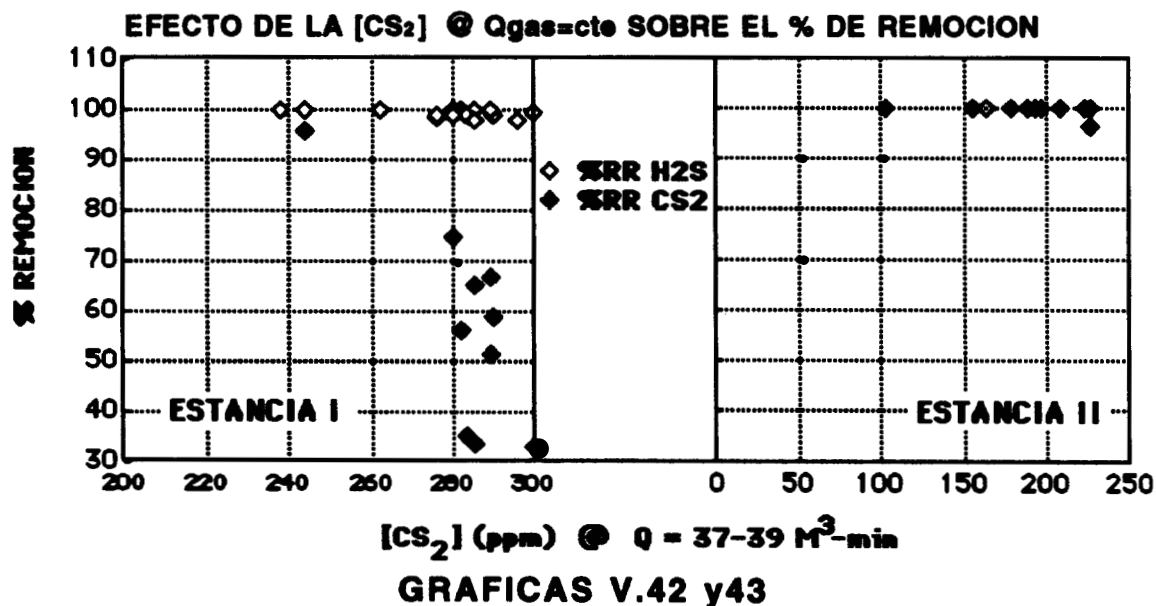
En contraste, durante la 2ª estancia la variación fue controlada en forma ascendente, dentro del mismo rango de operación que se tuvo durante la 1ª estancia, y no obstante que se emplearon valores de hasta 44 m³/min, no se registró inhibición significativa.

En las gráficas se puede ver que para los valores probados de Q_{gas} , no se encontró efecto inhibitorio para la remoción del H₂S. Para el caso del CS₂ se encontró que el valor de Q_{gas} , a partir del cual se comienza a ver un efecto inhibitorio depende de los valores de [H₂S] y [CS₂] asociados: un aumento en la concentración disminuye el valor buscado.

Demuestra que bajo las condiciones de operación empleadas, cuando la Q_{gas} = 38-39 m³/min, la inhibición por [H₂S] sobre la remoción de CS₂ (sobre el H₂S no se detectó inhibición apreciable) comienza a valores de 300-400 ppm.



Durante la 1ª estancia se encontró que valores por encima de 350 ppm de H₂S causaban una inhibición sobre la remoción de CS₂, que va desde una reducción del 20% en la RRCS₂ hasta una igual al 80%. Para la 2ª estancia, no obstante que se emplearon valores de hasta 950 ppm, no se registró inhibición significativa.

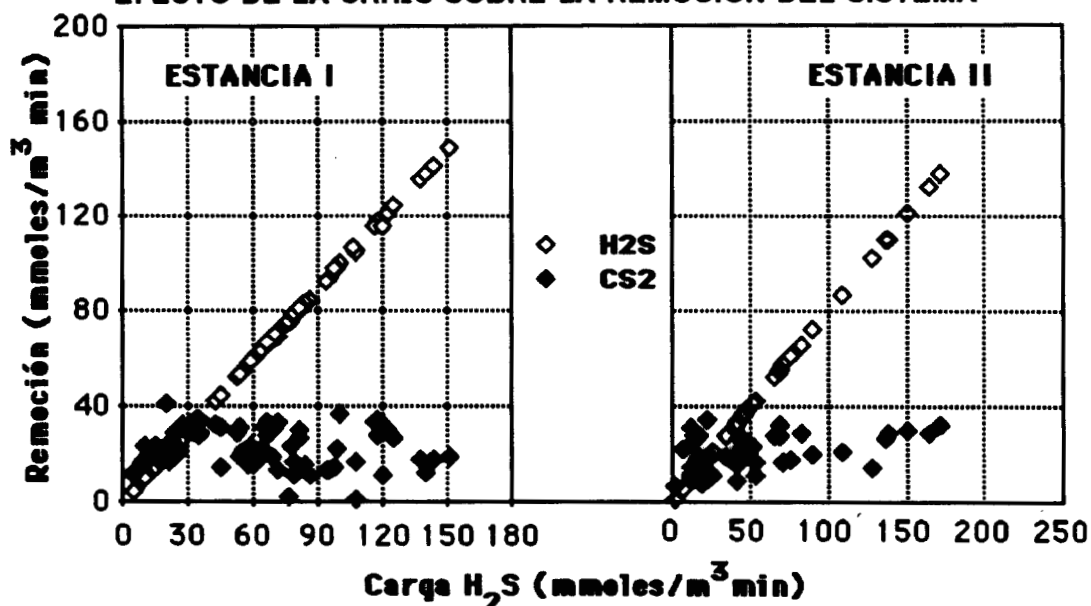


Durante la 1ª estancia se encontró que valores por encima de 260 ppm causaban una inhibición sobre la remoción de CS₂ que va desde una

reducción del 20% en la RRCS₂, hasta una igual al 80%. Para la 2ª estancia, no obstante que se emplearon valores de hasta 260 ppm, no se registró inhibición significativa.

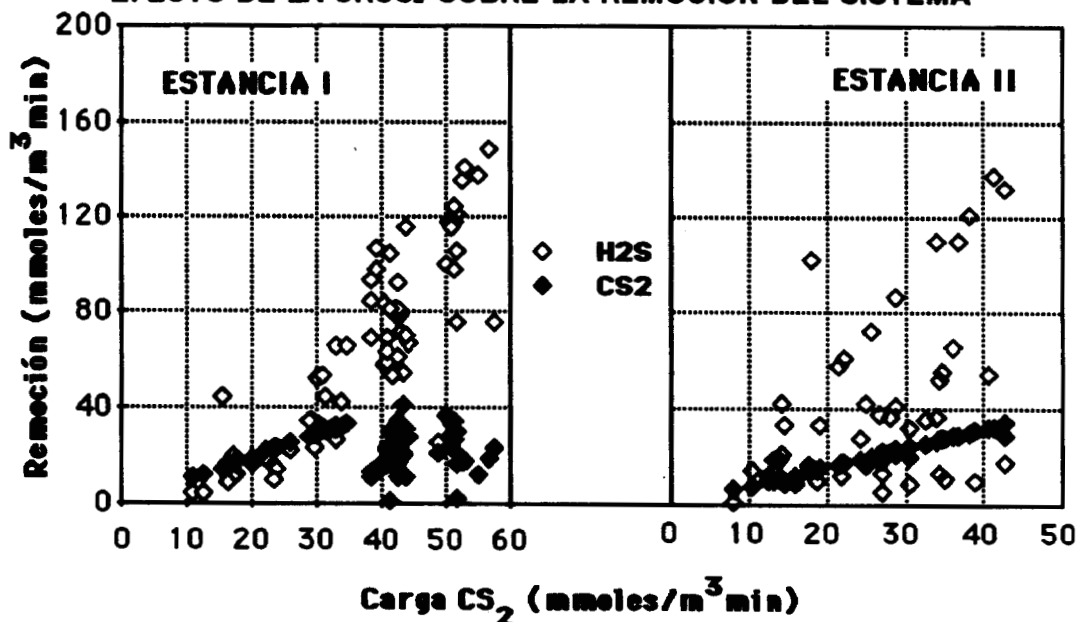
No obstante que el rango de variación y los valores máximos alcanzados son mayores durante la 2ª estancia, en conjunto, el promedio de los valores de [S²⁻] es mucho mas alto durante la 1ª estancia.

EFFECTO DE LA CRH₂S SOBRE LA REMOCION DEL SISTEMA



GRAFICAS V.44 y 45

EFFECTO DE LA CRCs₂ SOBRE LA REMOCION DEL SISTEMA



GRAFICAS V.46 y 47

Estas gráficas demuestran el impacto que la CRH₂S tiene sobre la eficiencia de remoción de CS₂ (en el rango probado no se detecta inhibición para el H₂S). A valores de CRH₂S mayores a 2 g/m³-min ya se comienza a ver un efecto inhibitorio sobre la remoción del CS₂. También se pone de manifiesto que el valor de CRH₂S al cual comienza el efecto inhibitorio, depende del valor asociado de CRCS₂: a mayor CRCS₂, menor es el valor de CRH₂S buscado.

También se demuestra que a valores de CRCS₂ = 2.5 se comienza a ver un efecto inhibitorio sobre la remoción del mismo CS₂. También se pone de manifiesto que el valor de CRCS₂ al cual comienza el efecto inhibitorio depende de la CRH₂S que lleve asociada: a mayor CRH₂S, menor es el valor de CRCS₂ buscado.

V.2.5 CONTRIBUCION MODULAR AL DESEMPEÑO GLOBAL

Hasta ahora hemos analizado el comportamiento del reactor como un todo. Es decir, que sólo hemos prestado atención a lo que entra y sale de la torre completa, sin importarnos el comportamiento que van teniendo los parámetros, conforme el gas avanza a lo largo de cada uno de los 4 módulos empacados que conforman la columna.

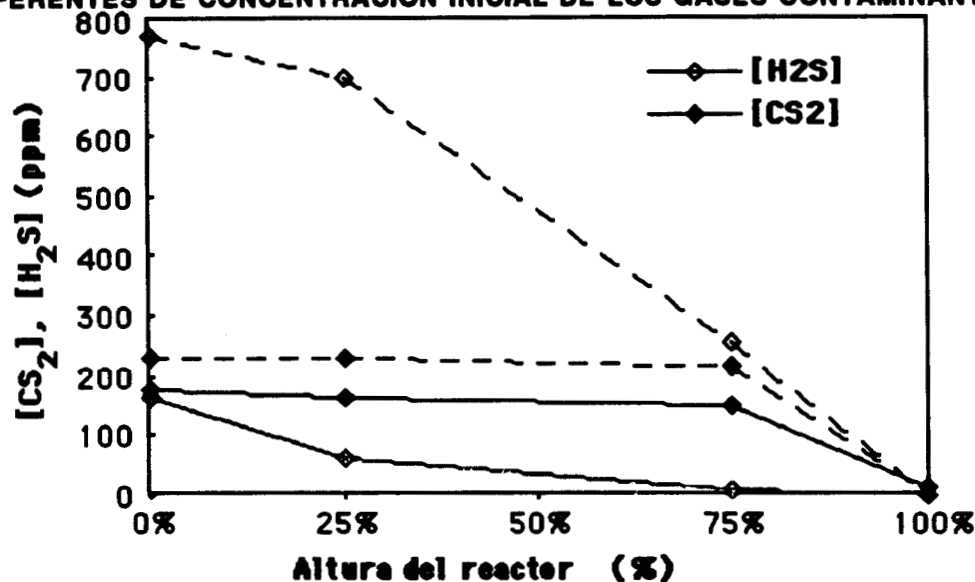
En este momento es conveniente mencionar algunos datos importantes sobre el desempeño que tuvo cada módulo dentro del proceso de remoción global de H₂S y CS₂. Estos resultados son muy sugerentes y conviene presentarlos antes de intentar explicar, en base al marco teórico, el comportamiento global del sistema.

Antes es necesario ubicar la estructura de variables que rige el análisis modular. Para empezar, no tenemos mediciones a la altura de cada módulo, de T, pH y [O₂]_d. En los módulos la Q_{gas} y Q_{liq}, mantienen los mismos valores reportados para el reactor en su conjunto. Se cuenta con datos medidos sobre la [H₂S] y [CS₂] a la entrada de los módulos 1, 2 y 4, y con respecto a las salidas, contamos con datos de los módulos 1, 3 y 4. Esto nos lleva, junto con el conocimiento de las dimensiones de cada módulo, a que podemos calcular tanto las CM como las RM, los rendimientos y productividades del Módulo 1, del conjunto del Módulo 2-3 y del Módulo 4.

A continuación vamos a discutir algunas gráficas que muestran la contribución, y el comportamiento que cada módulo tuvo frente a

diferentes condiciones de operación del sistema.

CONCENTRACION DE H₂S Y CS₂ A VARIAS ALTURAS DE LA TORRE EN DOS CONDICIONES DIFERENTES DE CONCENTRACION INICIAL DE LOS GASES CONTAMINANTES

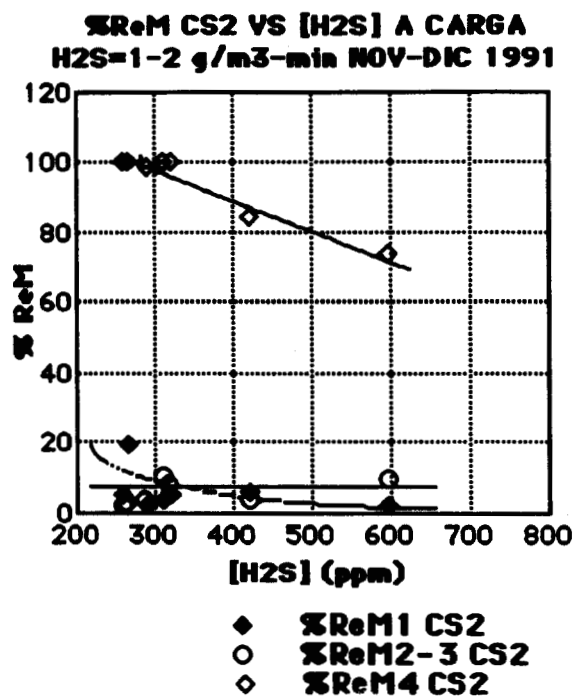
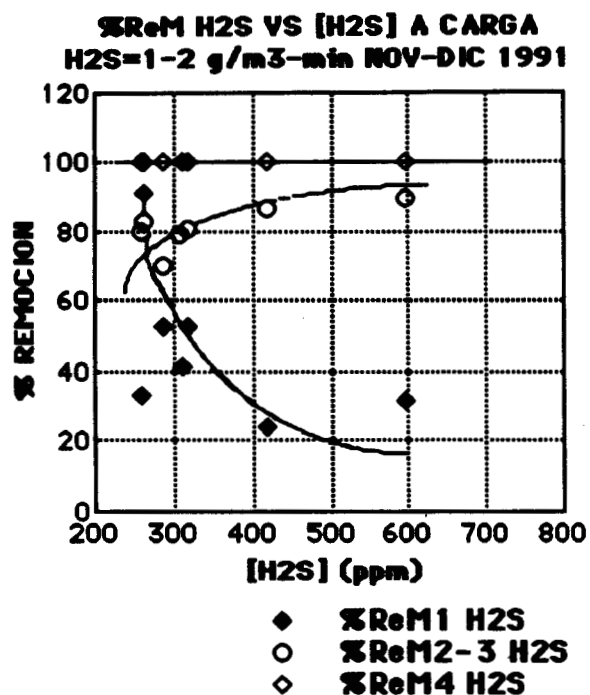


GRAFICA V 48

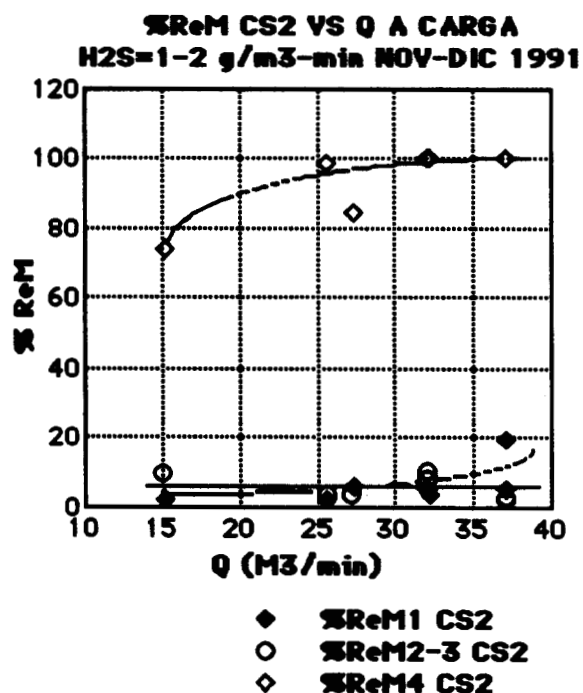
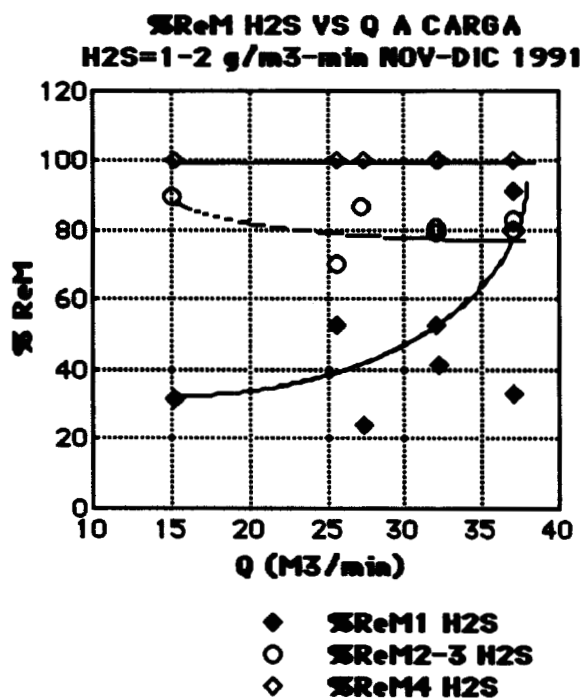
Del análisis de las pendientes (velocidad de remoción de los sulfuros) de estas gráficas queda claro que para el caso del H₂S, la velocidad de remoción se ve favorecida a concentraciones altas de dicho gas, hasta un valor de 600-700, a partir del cual se registran fenómenos de disminución de la tasa de remoción, probablemente debidos a inhibición por sustrato.

Para el caso del CS₂, es notorio el hecho de que éste casi se remueve en su totalidad en el módulo 4, donde la [H₂S] ya es muy baja, lo cual sugiere un fenómeno de fuerte inhibición, a la reacción de remoción de CS₂, cuando el H₂S se encuentra presente en el gas.

En las siguientes 4 gráficas se demuestra que si bien las cargas altas son las responsables de los fenómenos de inhibición por sustrato, es el componente de la concentración el que juega el papel principal de inhibición, siendo incluso el efecto del componente Q_{gas}, inverso (aumenta la tasa de remoción), aunque en una magnitud mucho mas pequeña. Probablemente este comportamiento de Q_{gas} se pueda explicar por un aumento en la turbulencia del sistema lo que causa una mejor distribución de los reactivos en el reactor.



GRAFICA V 49 y 50



NOTA: Los resultados obtenidos para M2-3, deben analizarse reconociendo que el gas tiene un tiempo de residencia del doble, en relación a los módulos individuales.

GRAFICA V 51 y 52

Vamos ahora a puntualizar algunos resultados cuantitativos obtenidos en el análisis modular:

Módulo 1

En promedio, para las condiciones empleadas en el sistema, el módulo 1 contribuyó con un 28% a la remoción global de H_2S y con un 6% de la remoción global de CS_2 .

Si analizamos el módulo como si fuera un "reactor independiente" y lo comparáramos con el desempeño global del BIOCYD I, encontramos que:

Con respecto al H_2S , el módulo recibió una carga, a la misma concentración, equivalente al 323% en promedio de lo que recibió el BIOCYD I, siendo las remociones específicas promedio del módulo del orden de un 92% de las logradas por todo el BIOCYD I.

Con respecto al CS_2 , el módulo recibió una carga, a la misma concentración, equivalente al 274% en promedio de lo que recibió el BIOCYD I, siendo las remociones específicas promedio del módulo del orden de 21% de las logradas por todo el BIOCYD I.

Módulo 2-3

En promedio, para las condiciones empleadas en el sistema, el módulo 2-3 contribuyó con un 39% a la remoción global de H_2S y con 3% de la remoción global de CS_2 .

Si analizamos el módulo como si fuera un "reactor independiente" y lo comparáramos con el desempeño global del BIOCYD I, encontramos que:

Con respecto al H_2S , el módulo recibió una carga (a una concentración promedio del 66% de la recibida por el BIOCYD I) equivalente al 218% en promedio de lo que recibió el BIOCYD I, siendo las remociones específicas promedio del módulo del orden de 132% de las logradas por todo el BIOCYD I.

Con respecto al CS_2 , el módulo recibió una carga (a una concentración promedio del 74% de la recibida por el BIOCYD I), equivalente al 259% en promedio de lo que recibió el BIOCYD I, siendo las remociones específicas promedio del módulo del orden de 7% de las logradas por todo el BIOCYD I.

Módulo 4

En promedio, para las condiciones empleadas en el sistema, el módulo 4 contribuyó con 33% a la remoción global de H_2S y con 91% de la remoción global de CS_2 .

Si analizamos el módulo como si fuera un "reactor independiente" y lo

comparáramos con el desempeño global del BIOCYD I, encontramos que: Con respecto al H_2S , el módulo recibió una carga (a una concentración promedio del 26% de la recibida por el BIOCYD I) equivalente al 99% en promedio de lo que recibió el BIOCYD I, siendo las remociones específicas promedio del módulo del orden de 110% de las logradas por todo el BIOCYD I.

Con respecto al CS_2 , el módulo recibió una carga (a una concentración promedio del 72% de la recibida por el BIOCYD I), equivalente al 254% en promedio de lo que recibió el BIOCYD I, siendo las remociones específicas promedio del módulo del orden de 387% de las logradas por todo el BIOCYD I.

NOTA: Es en este módulo, visto como un “reactor independiente” donde se logran los valores más altos (tanto en nuestro trabajo, como comparativamente en la literatura reportada) de remoción específica

$RH_2S = 18.75 \text{ g/m}^3\text{-min}$

$RCS_2 = 11.89 \text{ g/m}^3\text{-min}$.

V.2.6 EXPLICACION TEORICA DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA

En esta parte del análisis de resultados, vamos a tratar de explicar la dinámica del sistema en operación. Para esto vamos a analizar el efecto que cada variable podría tener en cada uno de los fenómenos fisicoquímicos y biológicos involucrados en el proceso, así mismo vamos a analizar el efecto contrario, es decir, el efecto que cada uno de los fenómenos involucrados en el proceso, puede tener sobre las variables.

El análisis que se plantea lleva la connotación de ser un análisis preliminar, más cualitativo que cuantitativo, y pretende ser una base sólida, para luego cuantificar los fenómenos involucrados y realizar un modelo matemático que permita simular y establecer una estrategia de control.

V.2.6.1 Efecto de las variables sobre los procesos involucrados.

Los fenómenos a analizar son:

Absorción

Transporte de los reactivo hasta la zona de reacción

Consumo y reacción

Efecto de la Temperatura.- El incremento en la temperatura disminuye la absorción de los gases contaminantes, pues si bien puede aumentar la velocidad de transporte de

los mismos, disminuye su solubilidad en el agua.

Siempre y cuando el valor de la temperatura se mantenga en un rango compatible con la vida, un incremento en ésta tenderá a aumentar la velocidad de consumo y metabolismo (reacción) de los sulfuros disueltos en el líquido.

Efecto de pH.- El valor de pH de la fase líquida va a determinar el tipo de ionización que presenten las diferentes especies presentes en el seno del líquido. Esta composición de iones de la fase líquida puede desplazar equilibrios termodinámicos del sistema de tal manera que, según sea el caso favorezca o desfavorezca los fenómenos de absorción, transporte, consumo y reacción que tienen lugar en el sistema. Por poner un ejemplo mencionaremos que: cuando el $\text{pH} = 7$ la especie predominante es HS^- , mientras que a $\text{pH} < 7$ la especie predominante es el H_2S . El conocimiento de la distribución de azufre reducido es importante para interpretar adecuadamente el comportamiento cinético del proceso. Aún mas, cuando el S es el producto final se debe usar el coeficiente de difusión del polisulfuro en lugar de la del sulfuro, y la relación de consumo $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ es 0.5, mientras que si la oxidación es completa dicha relación será de 2 y tendremos que usar el coeficiente de difusión del H_2S ó el HS^- .

Efecto de $[\text{O}_2]_d$.- En el sistema, para que el proceso de oxidación quimiolitótrofa tenga lugar, es necesario que del gas se absorban y transporten hasta la zona de consumo y reacción los siguientes substratos gaseosos: H_2S , CS_2 , O_2 y CO_2 , la concentración, velocidad de difusión y velocidad de consumo de cada uno de estos elementos por separado puede afectar tanto la velocidad de absorción como de transporte y consumo de los otros.

Por otro lado, valores de la $[\text{O}_2]_d$ crítica $> 2 \text{ mg/l}$, favorecen la velocidad de las reacciones de oxidación de los sulfuros disueltos, estos últimos serán consumidos rápidamente del medio líquido, favoreciendo con esto la restitución del gradiente que impulsa el fenómeno de absorción de estos compuestos, desde la fase gaseosa, aumentado así la velocidad global de la absorción.

En la literatura es conocido el hecho de que la $[\text{O}_2]_d$ puede determinar el que la reacción de oxidación se detenga en S como producto final, o que se siga hasta $\text{SO}_4^{=}$.

También es conocido en la literatura el carácter de substrato esencial

para el metabolismo aerobio del oxígeno. Cuando existen limitaciones de oxígeno en la biopelícula, se forman zonas anaerobia que ocasionan la muerte y el desprendimiento de fragmentes de película biológica. Este hecho deberá tomarse en cuenta cuando intentemos definir la eficiencia del sistema.

Efecto de Q_{gas} .- Dada una $Q_{líq.}$, el incremento de Q_{gas} , dentro de los límites de operación adecuada del sistema, debe favorecer el contacto gas-líquido, lo cual a su vez debe de favorecer la absorción de los compuestos gaseosos de interés, pudiéndose mejorar con ésto la velocidad global de remoción de los gases contaminantes por el sistema.

Efecto de $Q_{líq.}$.- Dada una Q_{gas} , el incremento en la $Q_{líq.}$, dentro de los límites de operación adecuada del sistema, debe favorecer el contacto gas-líquido y líquido-biopelícula, lo cual a su vez debe de favorecer la absorción, consumo y reacción de los compuestos gaseosos de interés, pudiéndose mejorar con esto la velocidad global de remoción de los gases contaminantes por el sistema.

Efecto de $[H_2S]$ y $[CS_2]$.- Conforme incrementamos la $[H_2S]$ y (ó) $[CS_2]$, podemos esperar un incremento general (debido a un aumento en las fuerzas impulsoras) en los procesos absorción-transporte-consumo-oxidación de las moléculas de estos compuestos contaminantes. Este comportamiento, sin embargo, presenta un límite, a partir del cual si continuamos aumentando la concentración, comienzan a registrarse fenómenos de inhibición por sustrato. También es importante entender que entre el H_2S y el CS_2 se establece una competencia para ser consumidos como sustratos, y puesto que el CS_2 es el compuesto menos soluble y mas recalcitrante, es probable que el H_2S sea preferido, por los microorganismos para su consumo, de tal suerte que altas concentraciones de este último compuesto, van a causar un efecto de inhibición, por competencia, de las reacciones de oxidación biológica del CS_2 .

También es reconocido en la literatura, el efecto de selectividad hacia la primera etapa de la reacción de oxidación de los sulfuros (formación de S), cuando existen en el sistema altas concentraciones de estos compuestos.

Efecto de $[SO_4]$.- No tenemos muchas argumentos para predecir el

efecto que causarían altas concentraciones de sulfatos en el sistema, es mas hemos llegado a detectar hasta 50,000 ppm de sulfatos, sin encontrar una inhibición significativa, ni de la actividad microbiana, ni de la eficacia y eficiencia de remoción en el sistema.

Por otro lado, la intuición nos hace suponer que altas concentraciones de esta sal, tienden a disminuir la solubilidad de nuestros compuestos gaseosos. También la teoría cinética de las reacciones, nos hacen pensar que la acumulación de un producto (el SO_4^{2-} lo es), tiende a disminuir la velocidad con que ocurre la reacción de oxidación de los reactivos.

Efecto de [S].- Cuando se combinan átomos de azufre elemental con las especies de monosulfuros, se forman los polisulfuros, que pueden ser representados por las fórmulas químicas H_2S_x , HS_x^- y S_x^{2-} (42).

En una solución acuosa de H_2S , el polisulfuro resultante contiene aproximadamente una mezcla equimolar de iones de tetra y pentasulfuros. Los polisulfuros en altas concentraciones, parecen ser potencialmente tóxicos para el cultivo y dificultan la precipitación del S, aunque algunos autores han reportado que en concentraciones menores los polisulfuros podrían actuar como catalizadores para la oxidación del H_2S , donde la oxidación hasta S es el paso determinante de la velocidad.

En el proceso, el S y los polisulfuros son formados rápidamente, pero a un $\text{pH}=9.5$ la velocidad de oxidación decae rápidamente. Esto se puede deber a una menor formación de polisulfuros, o a que los polisulfuros formados contienen menos átomos de azufre covalente.

Así la [S] puede afectar indirectamente al sistema absorción-transporte-consumo-oxidación de los sulfuros presentes en el sistema.

V.2.6.2 Efecto de los procesos involucrados sobre variables.

Vamos ahora a analizar el efecto que pueden tener los fenómenos involucrados en el proceso, sobre cada una de las variables del sistema:

Efectos de la absorción.- Dada la naturaleza de los compuestos absorbidos, causa los siguientes efectos sobre el sistema:

- descenso del pH
- disminuye la $[\text{H}_2\text{S}]$ y $[\text{CS}_2]$ en el efluente gaseoso en sistema
- aumentar la $[\text{H}_2\text{S}]$ y $[\text{CS}_2]$ disuelta en el medio líquido del sistema
- aumentar la $[\text{O}_2]$ disuelta en el medio líquido del sistema

- aumentar la $[CO_2]$ disuelta en el medio líquido del sistema
- evolución del calor de disolución, incrementando la temperatura del medio (despreciable).

Como resultado de estos fenómenos tiende indirectamente a aumentar, tanto el transporte, como el consumo y oxidación de los compuestos gaseosos, así como la aparición de los productos de la oxidación.

Durante la absorción, la liberación de energía que ocurre en la interfase debido al calor latente y al calor de disolución, hace que la temperatura en la interfase sea mayor que la del líquido. Este hecho cambia las propiedades físicas, los coeficientes de transporte de masa y las concentraciones en el equilibrio, introduciendo efectos laterales sutiles, asociados con cambios en el volumen y difusión térmica.

Efectos del transporte.- No causan cambios químicos sobre las sustancia involucradas en el proceso, y por lo tanto no tienen una influencia directa sobre el comportamiento de las variables del sistema, sin embargo, en forma indirecta si las influyen, pues determinan la forma y velocidad con que las sustancia llegan hasta la zona de reacción, y esto trae un efecto indirecto sobre los fenómenos de absorción-consumo-reacción que a su vez van a causar variaciones en los parámetros involucradas en el sistema.

Efecto del consumo-reacción:

- durante la primera reacción de oxidación suben el pH del medio.
- durante la segunda etapa de oxidación, acidifican el pH del medio.
- liberan al medio tanto el calor de reacción como el calor metabólico, incrementando de esa manera la temperatura del medio líquido (despreciable).
- disminuye la $[H_2S]$ y $[CS_2]$ en el medio líquido del sistema
- aumenta la $[S]$ en el medio líquido del sistema
- aumenta la $[SO_4]$ en el medio líquido del sistema
- disminuye la $[O_2]$ y $[CO_2]$ disuelta en el medio líquido del sistema

Uno de los principales efectos del consumo-reacción es el de aumentar el gradiente de concentraciones (fuerza impulsora), aumentando así la velocidad de los procesos de absorción-transporte, y por lo tanto mejorando la eficiencia global del sistema.

CONCLUSIONES

El ácido sulfhídrico y el disulfuro de carbono son compuestos gaseosos peligrosos, que se generan tanto en forma biogénica como antropogénica. Por sus propiedades tóxicas, corrosivas y malodorantes es importante, para los sectores industriales y la sociedad en general, mantener las emisiones de estos gases dentro de los límites permisibles.

Si bien existen alternativas fisicoquímicas convencionales de solución para este problema, la alternativa biotecnológica se presenta como una opción mas completa y eficiente para cuando las concentraciones de los gases no exceden las 1000 ppm y la carga al reactor no rebasa los 20 g/m³-min.

En este trabajo se ha demostrado la factibilidad de remover concentraciones elevadas de H₂S y CS₂ de una corriente gaseosa, efluente de una industria química. El proceso seleccionado se basa en la capacidad de algunos microorganismos para utilizar los gases contaminantes como sustratos, transformarlos en sustancias menos dañinas, y en el mejor de los casos recuperables.

Los resultados obtenidos en las diferentes partes del estudio (laboratorio y planta piloto) satisfacen ampliamente los objetivos planteados al inicio del proyecto. Además se rebasan los rendimientos reportados en la literatura científica y comercial.

Dentro de los logros específicos de este trabajo cabe resaltar:

Investigación Documental

A la fecha se cuenta con la revisión y estructuración de mas de 60 referencias bibliográficas, que nos han permitido valorar los alcances y limitaciones que este tema tiene a nivel mundial.

Se estructuró un marco teórico importante, base para la correcta interpretación de resultados experimentales, y posteriormente, para modelar, simular y controlar los fenómenos que tienen lugar en el proceso.

Investigación de laboratorio

En cuanto a los objetivos microbiológicos se ha logrado mejorar la

actividad sulfoxidante de varios cultivos mixtos a través de su adaptación continua a mayores concentraciones de H_2S y CS_2 . Estos cultivos nos han permitido tener una fuente de inóculo constante y bien adaptada para la remoción de compuestos de azufre reducido.

Se reporta la composición de un medio de cultivo, con concentraciones bajas en sales de sodio y de fosfato, que es adecuado para el proceso. Se determinó que las condiciones adecuadas de operación en nuestro sistema son: $\text{pH}=7-8$, $T=30-35^\circ\text{C}$, $[\text{O}_2]\text{disuelto}>2\text{mg/l}$, pudiéndose utilizar una calidad de agua que esté libre de materia orgánica. Si bien es recomendable mantener concentraciones bajas de las sales de sulfato en el medio, no se encontró un efecto inhibitorio significativo aún a concentraciones superiores a las 50000 ppm.

Los estudios en laboratorio con el tiosulfato de sodio muestran que la cinética de remoción de compuestos de azufre reducido va acompañada por la aparición, en primer término, de concentraciones equimolecular de S y $\text{SO}_4^{=}$, conforme el substrato se va terminando el proceso comienza a oxidar el azufre elemental hasta sulfatos. Este comportamiento concuerda con la estequiometría de la reacción propuesta en la literatura.

Cabe resaltar el diseño y validación de una técnica respirométrica, herramienta no sólo para estudiar la cinética de oxidación del proceso, sino también el impacto que tienen, los diferentes parámetros y variables del proceso, sobre la actividad del cultivo. Esta actividad (tasa de consumo del oxígeno disuelto), muestran una correlación significativa con parámetros importantes del proceso, como la concentración y la carga de los compuestos contaminantes, y el hecho de ser fácilmente medible, hacer de éste, un parámetro interesante para controlar el proceso.

Investigación Semiindustrial

Una de las principales aportaciones de este trabajo es el haber llevado a cabo investigación sobre la remoción conjunta de H_2S y CS_2 de corrientes gaseosas. Si bien existen referencias sobre la remoción del H_2S , es muy escasa la información sobre el CS_2 .

En la planta semiindustrial se ha encontrado que el sistema se ha adaptado paulatinamente a tolerar mayores cargas de gases contaminantes (hasta 5.86 y 3.26 $\text{g/m}^3\text{r-min}$ para H_2S y CS_2 respectivamente), esta adaptación se puede explicar por la formación de una biopelícula mas gruesa y constituida por microorganismos cada vez

mas adaptados a los substratos alimentados.

Bajo los criterios de diseño y operación establecidos, se ha encontrado que no obstante la inestabilidad que muestran parámetros como el pH, temperatura y la $[O_2]$ disuelto, el sistema ha tenido remociones excelentes, que superan los datos reportados en la literatura. Esto demuestra que contamos con un sistema robusto, capaz de tolerar cambios, incluso bruscos, en las condiciones de operación.

Es importante controlar los parámetros pH, temperatura y concentración de los compuestos contaminantes, de tal manera que se favorezcan los fenómenos de absorción-transporte-consumo que sustentan la remoción de H_2S y CS_2 en nuestro sistema.

Bajo condiciones controladas del sistema, las variables que mayor impacto tienen sobre su comportamiento son: la CR_{H_2S} Y CR_{CS_2} , siendo este efecto mas debido a las altas concentraciones del gas contaminante que a valores altos de la Q_{gas} , siempre y cuando este último parámetro esté dentro del rango recomendado para la operación de estos equipos. El estudio del comportamiento modular del sistema parece corroborar esta teoría.

La respuesta del sistema, frente a valores demasiado altos de CR_{H_2S} Y CR_{CS_2} , es bastante rápida y se manifiesta como un descenso tanto en el pH como en la $[O_2]$ disuelto, siendo este fenómeno mas marcado en el clarificador que en el colector. De prolongarse la sobrecarga en el sistema, este se desestabiliza y comienza a bajar sus rendimientos de remoción.

La estructura molecular del CS_2 hace que sea una molécula estable, y por lo tanto mas recalcitrante, ó difícil de remover que el H_2S por los microorganismos. Es probable que ésto repercuta en una mayor constante cinética para la velocidad de consumo y oxidación del H_2S , y ésto a su vez, aunado a la baja solubilidad del CS_2 , se traduzca en una absorción selectiva de H_2S sobre el CS_2 en el sistema.

En el BIOCYD I, la competencia como sustrato hace que las remociones del CS_2 sean bajas hasta que el H_2S ha sido removido casi por completo del sistema. Esto podría sugerir un modelo de inhibición por H_2S . El estudio del comportamiento de los módulos del sistema parece corroborar esta teoría.

APENDICE I

NOMENCLATURA y SIMBOLOGIA

AI.- Agua industrial
ACA.- Agua cal-aluminatos
AD.- Agua desmineralizada
ADP.- Adenosín difosfato
AMP.- Adenosín monofosfato
AP.- Agua pretratada
APS.- Adenosín-5'-fosfosulfato
ATP.- Adenosín trifosfato
AZE.- Agua zeolita especial
AZO-1.- Agua zeolita ordinaria 1
AZO-2.- Agua zeolita ordinaria 2
BR-01.- Bioreactor del sistema BIOCYD I (columna empacada percolación)
Cit.- Citrochromo
CL-01,- Clarificador del sistema BIOCYD I
CM.- Carga gaseosa al módulo de tratamiento ($\text{g/m}^3_{\text{m}}\text{-min}$)
CR.- Carga gaseosa al reactor de tratamiento ($\text{g/m}^3_{\text{r}}\text{-min}$)
EA.- Experimento de actividad
EC.- Experimento cinético
EE.- Experimento estequiométrico
ER.- Experimento sobre la recuperación del sistema después de lavado
FP.- Flujo pistón
gc.- Gas contaminante (ya sea H_2S o CS_2)
GS.- Glutation reducido
GSH.- Glutation
ID.- Investigación documental
II.- Investigación a nivel semiindustrial (7 M^3)
IL.- Investigación a nivel laboratorio
IPP.- Investigación a nivel planta piloto (110 litros)
L/G.- Relación líquido-gas
MA.- Cultivo mixto mezcla adaptada
 M^3_{r} .- metros cúbicos de reactor
 M^3_{m} .- metros cúbicos de módulo
MC.- Cultivo mixto combinado
meq.- Miliequivalentes
MO.- Cultivo mixto original
MPB.- Medio pobre base

MPF(+).- Medio pobre con una cantidad alta de fosfatos

MPF(-).- Medio pobre con una cantidad alta de fosfatos

MR.- Medio Rico

MRB.- Medio rico base

MRCO₃.- Medio rico con carbonatos

NADP⁺.- Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato

NADPH.- Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reducido

OAP.-Operación adecuada del proceso

PAP.- 3'-fosfoadenosina-5'-fosfato

PAPS.- 3'-fosfoadenosin-5'-fosfosulfato

ppm.- partes por millón

PV-01.- bomba centrífuga 01

Qgas.- Flujo volumétrico de gas (m³/min)

Qlíquido.- Flujo volumétrico de líquido (m³/min)

TK-01.- Tanque atmosférico 01 para la preparación de soluciones

TK-02.- Tanque atmosférico 02 para la preparación de soluciones

VL-01.- Ventilador que alimenta al sistema de tratamiento de gases

%ReM.- % de remoción específica del módulo

%RR.- % de remoción del reactor

%RrM.- % remoción relativa del módulo

[]- símbolo para denotar la concentración de compuestos químicos

APENDICE 2

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL H₂S Y EL CS₂

Propiedades Físicas

Acido Sulfhídrico (H₂S) .- Gas incoloro, detectable por su característico olor a "huevo podrido" en el aire a muy bajas concentraciones (0.002 mg/l aire ó 0.0005 ppm de H₂S). Es capaz de decolorar varios tipos de pinturas. Sus gases son corrosivos cuando se enfrían por debajo de su punto de rocío, tiene un olor objetable y causa problemas en la fabricación del hierro.

Sus principales parámetros físicos son (48):

- Punto de ebullición ----- -59.6 °C
- Solubilidad en agua ----- 6 g/litro (@ 20 °C y 101.3 KPa)
- Gravedad específica (en referencia al aire a 15-20°C) ----- 1.1895
- Punto de fusión ----- -82.3 °C
- Densidad del gas saturado ----- 1.54 Kg/M³ (@ 20 °C)
- Temperatura crítica ----- 100.4 °C
- Presión crítica ----- 9007 KPa
- Solubilidad en agua
 - + @ 0 °C ----- 6.649 g/100 g de H₂O
 - + @ 20 °C ----- 6 g/100 g de H₂O
 - + @ 40 °C ----- 2.830 g/100 g de H₂O
- Calor de vaporización ----- 0.01867 KJ/mol (@ 25°C)
- Calor específico del gas ----- 34.62 J/mol°C (@ 25°C y 101.3 KPa)
- Calor de formación del gas ----- -19.96 KJ/mol (@ 25 °C y 101.3 KPa)
- Difusividad (@ 25 °C y 101.3 KPa)
 - + En agua ----- 1.61 X 10⁻⁵ cm²/s

Disulfuro de carbono (CS₂).- Es un excelente solvente para la mayoría de los compuestos orgánicos. El producto comercial presenta el característico mal olor de los compuestos azufrados (65), mismo que se percibe a concentraciones de hasta 0.2 ppm (19). Sus principales parámetros físicos son (66):

- Flamabilidad en aire ----- (1-5% en volumen)
- Punto de autoignición ----- (100°C)
- Punto o temperatura de inflamación (-30°C)
- Punto de ebullición ----- 46.23 °C
- Punto de fusión ----- -111.6 °C

- Densidad de líquido ----- 1260 Kg/M³ (@ 25 °C)
- Gravedad específica (en referencia al aire a 15-20°C) ----- 2.63
- Densidad del gas saturado ----- 8.07 Kg/M³ (@ 20 °C)
- Temperatura crítica ----- 273 °C
- Presión crítica ----- 7600 KPa
- Tensión superficial ----- 32.3 mN/m (@ 20 °C)
- Índice de refracción del líquido ----- 1.62546 (@ 20 °C)
- Conductividad eléctrica ----- $78 \times 10^{-19} \text{ }^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (@ 18 °C)
- Constante dieléctrica ----- 2.63 (@ 20 °C)
- Tensión interfacial CS₂-H₂O ----- 48.2 mN/m
- Calor de combustión ----- 1032 KJ/mol (@ 25°C)
- Calor de formación del gas ----- 117.1 KJ/mol (@ 25 °C y 101.3 KPa)
- Calor de fusión ----- 4.390 KJ/mol
- Calor de vaporización ----- 27.41 KJ/mol (@ 25°C)
- Calor específico del líquido ----- 76.45 J/mol^oK (@ 25 °C)
- Calor específico del gas ----- 237.83 J/mol^oC (@ 25°C y 101.3 KPa)
- Entropía del gas ----- 237.83 j/mol^oK (@ 25°C y 101.3 KPa)
- Energía libre de formación del gas -- 66.9 KJ/mol (@ 25°C y 101.3KPa)
- Conductividad térmica del líquido -- 0.162 W/mK (@ 25°C y 101.3KPa)
- Conductividad térmica del gas ---- 0.0078 W/mK (@ 25°C y 101.3KPa)
- Viscosidad del líquido ----- 0.36 mPa's (@ 25 °C y 101.3 KPa)
- Viscosidad del gas ----- 0.0098 mPa's (@ 25 °C y 101.3 KPa)
- Difusividad del gas (@ 0 °C y 101.3 KPa)
 - + Autodifusión ----- 0.0472 cm²/s
 - + En aire ----- 0.0892 cm²/s
 - + En CO₂ ----- 0.063 cm²/s
- Difusividad del líquido (@ 25 °C y 101.3 KPa)
 - + Autodifusión ----- $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Solubilidad en agua
 - + @ 0 °C ----- 0.242 g/100 g de H₂O
 - + @ 10 °C ----- 0.230 g/100 g de H₂O
 - + @ 20 °C ----- 0.210 g/100 g de H₂O
 - + @ 30 °C ----- 0.185 g/100 g de H₂O
 - + @ 40 °C ----- 0.111 g/100 g de H₂O
 - + @ 50 °C ----- 0.014 g/100 g de H₂O
- Presión de vapor
 - + @ 0 °C ----- 16.95 KPa
 - + @ 10 °C ----- 26.41 KPa

- + @ 20 °C ----- 39.76 KPa
- + @ 30 °C ----- 58.03 KPa
- + @ 46.22 °C -- 101.3 KPa
- + @ 60 °C ----- 155.7 KPa

Propiedades químicas:

Acido Sulhídrico (H₂S).- Presenta las siguientes reacciones características (66):

- Es muy combustible.
- Explosivo en mezclas de aire.
- Soluble en álcalis, formando sulfuros alcalinos y precipitando los sulfuros de los metales pesados, prácticamente insolubles en H₂O.
- Sus soluciones acuosas son ácidas
- Presenta las siguientes constantes de disociación:
 - + K₁ = 5.7 X 10⁻⁸
 - + K₂ = 1.2 X 10⁻¹⁵
- Es oxidado de la siguiente manera:
 - + hasta S en soluciones de yodo
 - + hasta SO₂ por combustión en aire
 - + hasta H₂SO₄ por cloro y bromo, en presencia de O₂.

Disulfuro de carbono (CS₂).- Sus principales compuestos de oxidación son el SO₂, COS y CO, mismos que eventualmente pueden ser oxidados hasta SO₄ y CO₂. (65)
Presenta las siguientes reacciones características (66):

En solución alcalina, reacciona lentamente para formar carbonatos y tritocarbonatos.



Con álcalis alcohólicas para producir xantatos (sales de dicarbonatos)



Con amonio, y dependiendo de la concentración de éste y la temperatura, puede producir ditiocarbonatos, tritocarbonatos y tiocianatos de amonio.





Con aminas primarias y secundarias produce principalmente sales de ditiocarbamatos.



El CS_2 reacciona realmente con el H_2O , en la presencia de alúmina y catalizadores, a temperatura de 150°C (@ $200\text{-}300^\circ\text{C}$ la conversión al equilibrio del sulfuro de carbonilo COS es casi completa) para rendir CO_2 y H_2S :



A temperaturas arriba de $100\text{-}200^\circ\text{C}$, y en la presencia de catalizadores de sulfuros metálicos (sulfuros de molibdeno y níquel), el CS_2 es reducido por hidrógeno para dar productos como metanotiól, sulfuro de dimetilo, metano y H_2S .

APENDICE 3

REPORTE DE CALIDAD DE LOS DIFERENTES TIPOS DE AGUA

Parámetro	AI	ACA	AZO-1	AZO-2	AP	AZE	AD
pH	6.8-7.8	6.8-8.4	7-8.2	7-8	7.5-8	7.5-8	7.4-9.5
Alcalinidad Total	260-360	40-100	100-120	50-98	120-182	140-180	16-40
Dureza	240-330	160-240	0-10	0-10	210-276	0-10	0
Cloruros	46-88	46-88	50-94	50-98	20-46	25-60	4-14
Sulfatos	86-180	175-280	180-290	180-296	80-170	80-175	0
Sólidos Suspendidos	10-30	0-8	0-4	0-4	0-6	0-4	0
Sólidos disueltos totales	840-1200	700-920	900-1100	790-960	480-620	500-690	12-30
Alkyl Bencen sulfonates	16-40	16-35	16-28	16-30	0	0	0
Demanda química de O₂	40-120	37-90	40-80	40-90	0	0	0
Turbiedad	10-50	5-18	6-10	8-10	0-4	0-4	0
P₀₄	12-39	2-5	2-5	2-5	0-0.2	0-0.2	0
SiO₂	8-30	6-26	6-28	6-28	6-18	8-22	0-0.2
Fe	0.1-0.7	0.1-0.2	0.1-0.15	0.1-0.15	0-0.1	0-0.1	0

Fuente: Reporte de Celulosa y Derivados S.A. de C.V. Planta Copropiedad

APENDICE 4

COMPOSICION DE LOS MEDIOS DE CULTIVO EMPLEADOS

Medio Basal (1)

Compuestos	g/l
S	10.0
CaCO ₃	10.0
K ₂ HPO ₄	1.0
Mg ₂ SO ₄ 7H ₂ O	0.5
NH ₄ NO ₃	1.0
Agua destilada c.b.p. 1000 ml	

Medio Basal Diferencial (1)

Compuestos	g/l
K ₂ HPO ₄	0.50
Mg ₂ SO ₄ 7H ₂ O	0.25
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5
CaCl ₂	10.0
1 ml de silicato de sodio	
10 ml de sol. de minerales traza (*)	
2 ml de sol. de polisulfuros (**)	
Agua destilada c.b.p. 1000 ml	

(*) Solución de metales traza (1)

Compuestos	g/l
EDTA ácido	50.0
ZnSO ₄ 7H ₂ O	22.0
CaCl	5.44
MnCl ₂ 4H ₂ O	5.06
FeSO ₄ 7 H ₂ O	4.99
(NH ₄) ₆ MO ₇ O ₂ 4H ₂ O	1.10
CuSO ₄ 5H ₂ O	1.57
CoCl ₂ 6H ₂ O	1.61
Agua destilada c.b.p. 1000 ml	

(**) Solución de polisulfuros (1)

Saturar una solución saturada de Na₂S en agua con azufre elemental.

Medio Weringa (50)

Compuestos	g/l
$\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.15
KH_2PO_4	0.05
KCl	0.05
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01
10 ml de sol. 10% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
Agua destilada c.b.p. 1000 ml	

Medio Nitratos (1)

Compuestos	g/l
$\text{NA}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.0
NH_4Cl	0.5
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.5
KH_2PO_4	2.0
KNO_3	2.0
NaHCO_3	1.0
10 ml de sol. de metales traza (*)	
Agua destilada c.b.p. 1000 ml	

Medio Mineral Tiosulfato (1)

Compuestos	g/l
$\text{NA}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10.0
NH_4Cl	1.0
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0.5
KH_2PO_4	1.0
Agua destilada c.b.p. 1000 ml	

BIBLIOGRAFIA

1 Aeronson Sheldon; "EXPERIMENTAL MICROBIAL ECOLOGY"; Academic Press, New York, 1970.

2 Arnaud Alain y Guiraud Joseph Pierre; "BIOQUIMICA MICROBIANA" En : Rene Scriban (Coordinador); "BIOTECNOLOGIA"; Cap. 3; Editorial El Manual Moderno S.A. de C.V.; México 1985.

3 Al-Ghawas H.A. and Sandall O.; "SIMULTANEOUS ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE, CARBONYL SULFIDE AND HYDROGEN SULFIDE IN AQUEOUS METHYLDIETHANOLAMINE"; Chemical Engineering Science Vol. 46, N° 2, pp. 665-575; 1971

4 Asai S., Konishi Y and Yabu T., "KINETICS OF ABSORPTION OF HYDROGEN SULFIDE INTO AQUEOUS FERRIC SULFAT SOLUTIONS"; AIChE J., 36, 1331-1338 (1990)

5 Atkinson, B., "REACTORES BIOQUIMICOS", Ed. Reverté, México 1986

6 Bartlett J.K. and Skoog D.A.; "COLORIMETRIC DETERMINATION OF ELEMENTAL SULFUR IN HYDROCARBONS"; Analytical Chemistry Vol. 26 N° 6. pp.1008-1011 (1954).

7 Bergeys

8 Berzaczy L., Niedermayer E., Kloimstein L., Windsperger A.; "BIOLOGICAL EXHAUST GAS PURIFICATION IN THE RAYON FIBER MANUFACTURE"; Presentado en el congreso: "Recent Advances on Bioprocess Technology"; 14 Marzo de 1988; Graz, Austria.

9 Berzaczy L, Etzenberger W, Kloimstein L, Niedermayer E, Schmidt A and Anzbach M.; "PROCEDURE FOR MICROBIOLOGICAL TRANSFORMATION OF SULPHUR CONTAINING HARMFUL COMPONENTES IN EXHAUST GASES"; United States Patent (4,968,622), Nov. 6, (1990).

- 10 Boogerd F.C.; van den Beemd C., Stoelwinder T.; Bos P. and Kuenen J.G.; "RELATIVE CONTRIBUTIONS OF BIOLOGICAL AND CHEMICAL REACTIONS TO THE OVERALL RATE OF PYRITE OXIDATION AT TEMPERATURA BETWEEN 30°C AND 70°C"; *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 38, pp 109-115; (1991).
- 11 Buisman C.J.N.; Post R.; Ijspeert P.; Geraats B.G.; Lettinga G.; "BIOTECHNOLOGICAL PROCESS FOR SULPHIDE REMOVAL WHIT SULPHUR RECLAMATION"; *Acta Biotechnol.*, 9, 271-283; (1989)
- 12 Buisman C.J.N.; Geraats B.G.; Ijspeert P.; Lettinga G.; "OPTIMIZATION OF SULPHUR PRODUCTION IN A BIOTECHNOLOGICAL SULPHIDE-REMOVING REACTOR"; *Biotechnol. Bioengng.* Vol. 35, pp 50-56; (1990)
- 13 Buisman C.J.N.; Lettinga G.; "SULPHIDE REMOVAL FROM ANAEROBIC WASTE TREATMENT EFFLUENT OF A PAPERMILL"; *Wat. Res.* Vol 24, N° 3, pp 313-319; (1990)
- 14 Buisman C.J.N.; Wit B.; Lettinga G.; "BIOTECHONOLOGICAL SULPHIDE REMOVAL IN TREE POLYURETHANE CARRIER REACTORS: STIRRED REACTOR, BIOROTOR REACTOR AND UPSTREAM REACTOR"; *Wat. Res.* Vol 24, pp 245-252; (1990)
- 15 Buisman C.J.N.; Ijspeert P.; Janssen A.; Lettinga G.; "KINETICS OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL SULPHIDE OXIDATION IN AQUEOUS SOLUTIONS"; *Wat. Res.* Vol 24, N° 5, pp 667-671; (1990)
- 16 Buisman C.J.N.; Ijspeert P.; Hof A.; Janssen A.J.H; ten Hagen R.; Lettinga G.; "KINETIC PARAMETERS OF A MIXED CULTURE OXIDIZING SULFIDE AND SULFUR WITH OXYGEN"; *Biotechnology and Bioengineering*. Vol 38, pp 813-820; (1991).
- 17 Cadenhead P., Sublette K.L.; "OXIDATION OF HIDROGEN SULFIDE BY THIOBACILLI"; *Biotechnol. Bioengng.* Vol. 35, pp 1150-1154; (1990)

- 18 Cardenas González Beatriz; "CARACTERIZACION MICROBIOLOGICA DE BACTERIAS SULFOOXIDANTES DE DIVERSAS FUENTES PARA EL TRATAMIENTO DE CORRIENTES GASEOSAS CON COMPUESTOS AZUFRADOS REDUCIDOS"; Trabajo de servicio social en la licenciatura de Ing. Bioquímica Industrial asesorado por Dr. Sergio Revah Moiseev y el Ing. Octavio González Castillo; UAM-I, México 1992.
- 19 Corbitt Robert A.P.E.K; "AIR QUALITY CONTROL"; en Robert A. Corbitt (Editor principal); "STANDARD HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING"; ED. McGraw-Hill; USA 1990.
- 20 Chen K.Y.; Morris J. C. "KINETICS OF OXIDATION OF AQUEOUS SULPHIDE BYO₂" Env. Sci. Technol. Vol. 6, 529-537; 1972
- 21 Cork D.J.; Ma S.; "ACID-GAS BIOCONVERSION FAVORS SULFUR PRODUCTION"; Biotechnol. Bioengng. Symp. N° 12, pp 285-290; (1982)
- 22 Cork D.J., Garunas R., Sajjad A.; "CHLOROBIVUM LIMICOLA FORMA THIOSULFATOPHILUM: BIOCATALYST IN THE PRODUCTION OF SULFUR AND ORGANIC CARBON FROM A GAS STREAM CONTAINING H₂S AND CO₂"; Appl. Environ. Microbiol. Vol. 45, pp 913-918; (1983)
- 23 Cork D.J., Jerger D.E., Maka A.; "BIOCATALYTIC PRODUCTION OF SULFUR FROM PROCESS WASTE STREAMS"; Biotechnol. Bioengng. Symp. N° 16, pp 149-162; (1986)
- 24 Deitle W; "ANALISIS OF AIR POLLUTANTS"; Ann Merbow Sci. Publ.; 1971.
- 25 De Meo, M., Laget, M., Phan-Tan-Luu, R., Matieu, D. y Duménil, G.; "APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES A L'OPTIMISATION DES MILIEUX ET DES CONDITIONS DE CULTURE EN FERMENTATION, BIO-SCIENCE, 24(4)99-102.; (1985)
- 26 Dullien F.A.L.; "INTRODUCTION TO INDUSTRIAL GAS CLEANING"; Academic Press, Inc.; USA 1989.
- 27 Gadre R.V.; "REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE FROM BIOGAS BY CHEMOAUTOTROPHIC FIXED FILM BIOREACTOR"; Biotechnol. Bioengng. Vol. 34 , pp 410-414; (1989)

28 Hines Anthony L., Maddox Robert N.; "TRANSFERENCIA DE MASA: Fundamentos y aplicaciones"; Cap 8 y 12; Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana S.A.; México 1987.

29 Holland Charles D.; "FUNDAMENTOS DE DESTILACION DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES"; Cap. 13 y 14; Ed. LIMUSA, México D.F., 1988.

30 Institut National de la Propriété Industrielle; "PROCEDE D'ELIMINATION D'UN COMPOSEE MINERAL MALODORANT DANZ UN GAZ R'ESIDUAIRE"; Patente Francesa N° 76 34115; 1976

31 Kanagawa T., Mikami E.; "REMOVAL OF METHANETHIOL, DIMETHYL SULFIDE, DIMETHYL DISULFIDE, AND HIDROGEN SULFIDE FROM CONTAMINATED AIR BY THIOBACILLUS THIOPARUS TK-m"; Appl. Environ. Microbiol. Vol. 55, N° 3, pp 555-558; (1989)

32 Kim Byung Woo, Kim In Kyu, Chang Ho Nam; "BIOCONVERSION OF HIDROGEN SULFIDE BY FREE AND IMMOBILIZED CELLS"; Biotechnology Letters Vol. 12, n° 5, pp 381-386; (1990)

33 Kirsop; "MAINTENANCE MEDIUM OF MICROORGANISMS"; Academic Press, Inc; USA 1984.

34 Kuenen J.G., Kelly D.P., Harrison A.P en Bergey's Manual of Determinative Bacteriology.

35 Kuhn A. T., Kelsall G. H., Chana M. S. "A REVIEW OF THE AIR OXIDATION OF AQUEOUS SULPHIDE SOLUTIONS" J. Chem. Tech. Biotechnol. Vol. 33A, 406-414; (1983)

36 Mehra and Sharma; "ABSORPTION OF HYDROGEN SULFIDE IN AQUEOUS OF IODINE"; citado por Wubs, H.J., Beenackers, A.A.C.M. y Krishna R., Chemical Engineering Science , 46(2). 703-706; (1988).

37 Meo M., Laget M., Phan-Tan-Luu R., Mathieu D., Duménil G.; "APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES A L'OPTIMISATION DES MILIEUX DES CONDITIONS DE CULTURE EN FERMENTATION"; Bio-Sciences Vol. 4, N° 4 (1985)

38 Moncayo Jorge Vazquez; "CINETICA DE OXIDACION DEL TIOSULFATO DE SODIO EN UN BIOPROCESO"; Trabajo de tesis de licenciatura en Ing. Química, asesorado por el Dr. Sergio Revah Moissev y el Ing. Octavio González Castillo, UAM-I, México 1992.

39 Montgomery A. D.; McInerney M. J. and Sublette K.L.; "MICROBIAL CONTROL OF THE PRODUCTION OF HYDROGEN SULFIDE BY SULFATE-REDUCING BACTERIA"; Biotechnology and Bioengineering, Vol 35, pp 533-539; (1990).

40 Murray Moo-Young (editor en jefe); "MICROBIAL GROWTH DYNAMICS" en Comprehensive Biotechnology; Vol. 1, Cap. 11; Pergamo press; USA 1985.

41 Murray Moo-Young (editor en jefe); "WASTE MANAGEMENT AND POLLUTION CONTROL" en Comprehensive Biotechnology; Vol. 4, Sec. 3, Cap. 40,41,42,43,45,54 y 55; Pergamo press; USA 1985.

42 O'Brien D.J., Birkner F.B.; "KINETICS OF OXYGENATION OF REDUCED SULFUR SPECIES IN AQUEOUS SOLUTION"; Environmental Science & Technology; Vol. 11, N° 12, pp. 1114-1120; 1977

43 Ochiai E.; "QUIMICA BIOINORGANICA"; Ed. Reverte, S.A. España 1985.

44 Ohta Y., Fukuoka M., Fujii K., Sato S.; "RAPID MICROBIAL DEODORIZATION OF AGRICULTURAL AND ANIMAL WASTES";

45 Ongcharit Ch., Dauben P., Sublette K.L.; "IMMOBILIZATION ON AN AUTOTROPHIC BACTERIUM BY COCULTURE WITH FLOC-FORMING HETEROTROPHS"; Biotechnol. Bioengng. Vol. 33, pp 1077-1080; (1989)

46 Ongcharit Ch., Sublette K.L., Shah Y. T.; "OXIDATION OF HYDROGEN SULFIDE BY FLOCCULATED *THIOBACILLUS DENITRIFICANS* IN A CONTINUOUS CULTURE"; Biotechnology and Bioengineering, Vol 37, pp 497-504; (1991).

47 Ottengraf S.P.P.; "REVIEWS: BIOLOGICAL SYSTEMS FOR WASTE GAS ELIMINATION"; 1987

48 Perry Robert H. y Chilton Cecil H. (editores); "MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO"; Cap 14 y 18; 5ª edición (2ª en español); Ed. McGraw-Hill; México, D.F. 1982.

49 Plas C., Harant H., Danner H., Jelinek E., Wimmer K., Holubar P. and Braun R., "RATIO OF BIOLOGICAL AND CHEMICAL OXIDATION DURING THE AEROBIC ELIMINATION OF SULPHIDE BY COLOURLESS SULPHUR BACTERIA"; Appl. Microbiol. Biotechnol., 36, 817-822 (1992).

50 Rodina A.G.; "METHODS IN AQUATIC MICROBIOLOGY"; University Park Press; USA 1972.

51 Salvat Editores, S.A.; "ENCICLOPEDIA SALVAT DICCIONARIO"; España 1971.

52 Scott Elliot; "THE SOLUBILITY OF CARBON DISULFIDE VAPOR IN NATURAL AQUEOUS SYSTEMS"; Atmospheric Environmenta Vol 23. No 9, pp. 1977-1980; Great Britain 1989.

53 Schäfer-Treffenfeldt W., Engel R., Onken U.; "REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE FROM EXHAUST GAS BY MICROBIAL OXIDATION"

54 Shenn R.T., Kahler H.L y Ross E.M.; "TURBIDIMETRIC DETERMINATION OF SULFATE IN WATER"; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed 7 pp 262 (1953)

55 Snell y Snell; "COLORIMETRIC METHODS OF ANALYSIS"; 3a Ed. Vol II.

56 Sublette K.L, Sylvester N.D.; "OXIDATION OF HYDROGEN SULFIDE BY THIOBACILLUS DENITRIFICANS: DESULFURIZATION OF NATURAL GAS"; Biotechnol. Bioengng. Vol. 29, pp 249-257; (1987)

57 Sublette K.L, Sylvester N.D.; "OXIDATION OF HYDROGEN SULFIDE BY CONTINUOUS CULTURES OF THIOBACILLUS DENITRIFICANS"; Biotechnol. Bioengng. Vol. 29, pp 753-758; (1987)

58 Sublette K.L; "AEROBIC OXIDATION OF HYDROGEN SULFIDE BY THIOBACILLUS DENITRIFICANS"; Biotechnol. Bioengng. Vol. 29, pp 690-695; (1987)

- 59 Sublette K.L, Sylvester N.D.; "OXIDATION OF HYDROGEN SULFIDE BY MIXED CULTURES OF THIOBACILLUS DENITRIFICANS AND HETEROTROPHOS"; Biotechnol. Bioengng. Vol. 29, pp 759-761; (1987)
- 60 Sublette K.L.; "PRODUCTION OF MICROBIAL BIOMASS PROTEIN FORM AUTOTROPHIC FERMENTATION OF HIDROGEN SULFIDE"; Biotechnology and Bioengineering, Vol 32, Nº 5, pp 408-409; (1988).
- 61 Sublette K. L.; "MICROBIAL TREATMENT OF SOUR GASES FOR THE REMOVAL AND OXIDATION OF HIDROGEN SULPHIDE"; (1989).
- 62 Sublette K.L, Woolsey M.; "SULFIDE AND GLUTARALDEHYDE RESISTANT STRAINS OF THIOBACILLUS DENITRIFICANS"; Biotechnol. Bioengng. Vol. 34, pp 565-569; (1989)
- 63 Thomas J.F., Cotton J.E.; "A TURBIDIMETRIC SULFATE DETERMINATION"; Water and Sewage Works 101 pp426 (1954)
- 64 Torres Cardona M.; Revah Moiseev S; Viveros García T y González Castillo O. "DESCONTAMINACION DE GASES DE INDUSTRIA QUIMICA DE PROCESO POR UN METODO BIOTECNOLOGICO"; Trabajo ganador de la categoría profesional del Premio SERFIN "El medio ambiente 1991"; México D.F.; Nov. 1991.
- 65 Treybal Robert E.; "OPERACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA"; Cap. 1, 5, 6 y 8; Ed. McGraw-Hill, México 1991.
- 66 Ullman's; "INDUSTRIAL CHEMISTRY ENCYCLOPEDIA"; 1985.