CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DE UN BIORREACTOR DE LECHO ESCURRIDO EMPLEADO PARA LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE XILENOS

Tesis que presenta GLORIA MARIBEL TREJO AGUILAR

Para obtener el grado de DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICA E INGENIERÍA

CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DE UN BIORREACTOR DE LECHO ESCURRIDO EMPLEADO PARA LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE XILENOS

TESIS QUE PRESENTA GLORIA MARIBEL TREJO AGUILAR

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESORES

DR. RICARDO ALBERTO LOBO OEHMICHEN DR. SERGIO REVAH MOISEEV

JURADO

PRESIDENTEDR. FRÉDERIC THALASSO SIRETSECRETARIODR. RICARDO ALBERTO LOBO OEHMICHENVOCALDR. SERGIO HUERTA OCHOAVOCALDR. ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZVOCALDR. JOSÉ MARTINIANO ROCHA RÍOS

11 de diciembre de 2012

Dedicado a

Emilio y Julia

AGRADECIMIENTOS

A los Doctores Ricardo Lobo y Sergio Revah, por su paciencia y confianza y por la oportunidad de permitirme trabajar con Ustedes.

Al Dr. Fréderic Thalasso por su minuciosa revisión de la tesis y sus valiosas observaciones y sugerencias.

A los Doctores Sergio Huerta, José Rocha y Armando González por la revisión del documento y sus importantes comentarios.

Al Dr. Mariano Gutiérrez un gran colega y amigo.

A todos mis colegas del CyTAM y amigos del grupo de residuos sólidos.

A todos mis amigos de la PPU-4, Inés, Sergio, Sonia, Margarita, Roberto, Martín, con quienes compartí grandes momentos, gracias por su amistad.

A los técnicos del taller mecánico Nachito, Sr. Gil, Raúl, David, Eristeo, su gran disposición y creatividad hicieron posible que este proyecto funcionara.

Al Dr. Francisco Valdez (Paco) por su tiempo y asesoría y sobre todo su amistad.

De manera muy especial agradezco a mis hijos Emilio y Julia por todas sus muestras de cariño, infalibles vitaminas en mi ausencia.

A Arturo porque este logro no hubiera sido posible sin tu ayuda y sin tu amor y por supuesto tus anónimas sugerencias.

A Ma. Teresa Torres Mancera (comadre) por tu cariño y apoyo.

A toda mi familia, en especial a mis padres quienes a pesar de la distancia siempre me cuentan en sus oraciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca 130403

RESUMEN

En este documento se presentan los resultados del comportamiento hidrodinámico y de eliminación biológica de los isómeros de xilenos en dos birreactores de lecho escurrido: BLE-1 y BLE-2.

En el sistema BLE-1 se estudió el efecto del incremento del flujo del líquido como una estrategia para mejorar la capacidad de eliminación de los xilenos, midiéndose su efecto sobre las variables hidrodinámicas: caída de presión, tiempo de residencia promedio, volúmenes de retención dinámico del líquido y eficiencia de mojado, mientras que la eliminación biológica fue medida a través de la capacidad de eliminación, de la eficiencia de eliminación y del porcentaje de mineralización de los isómeros de xileno. El sistema BLE-2 permitió determinar las máximas capacidades de eliminación de los xilenos operando con y sin limitaciones de nitrógeno. En él se estudio el comportamiento bajo operación intermitente del flujo de líquido a fin de evaluar la eliminación de xilenos a través del contacto directo gas-biopelícula.

La reducción de la fracción vacía del lecho como resultado del incremento del espesor de la biopelícula, fue una variable de cambio a lo largo de la operación del BLE que estuvo íntimamente relacionado con el comportamiento de las variables de estudio hidrodinámicas y de eliminación biológica.

A través del análisis de las curvas de distribución de tiempos de residencia y de su ajuste con los modelos de dispersión axial y modelo de zonas estancadas y dinámicas (MDA y MZED respectivamente) se comprobó que la fase líquida no puede ser descrita con el modelo de flujo pistón, Se demostró a través del coeficiente de correlación de Pearson, que el MZED es más adecuado que el MDA para la estimación de los coeficientes de dispersión. Por otro lado los coeficientes de dispersión estimados, son de 24 a 140 veces más grandes que la difusión molecular.

Se determino gráficamente que los valores del inverso del número de Pe y el número de Re modificados (en términos del diámetro de partícula) determinados en biorreactores de lecho escurrido, con anillos Pall de 5/8 y 1 pulgada de diámetro como material de soporte, son del mismo orden magnitud que los reportados para lechos empacados de reactores de lecho escurrido químicos.

El análisis de las curvas de DTR permitió concluir que la presencia de la biopelícula y su aumento en el tiempo en el BLE produce efectos catastróficos sobre la estructura del lecho, favoreciéndose la formación de canales preferenciales y de zonas muertas donde quedan atrapados las fases móviles modificándose el patrón de flujo de las mismas.

Las variables hidrodinámicas: volumen de retención dinámico del líquido, eficiencia de mojado y tiempo de residencia medio aumentan cuando se incrementa el flujo de líquido hasta que la fracción vacía alcanza un valor de 0.69, por debajo de éste valor la tendencia de las variables hidrodinámicas señaladas cambia. Las caídas de presión muestran un aumento con el incremento del flujo del líquido pero también con la reducción de la fracción vacía. En éste caso la caída de presión en un inicio aumenta lentamente y posteriormente cambia rápidamente ajustándose su comportamiento a un modelo exponencial.

La caracterización de eliminación biológica mostró que la capacidad de eliminación de los xilenos fue favorecida con el incremento del flujo de líquido cuando la fracción vacía fue de 0.80, a fracciones vacías menores, el efecto no fue significativo.

El mejor rendimiento de BLE-1 se obtuvo a una fracción vacía del lecho de 0.80, alcanzándose una máxima capacidad de eliminación de xilenos igual a 33 g/m³h con un flujo másico del líquido igual a 14.1 kg/m²s. Estadísticamente no fue posible establecer un orden de degradación preferencial para los isómeros de xileno.

Se determinó que la biopelícula formada durante la operación del BLE-1 contenía un 98 % de agua, lo cual sugiere que la disminución de la capacidad de eliminación observada podría estar directamente afectada por un incremento de la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido y a la presencia de una baja concentración de biomasa.

El BLE-2 que fue operado bajo condiciones intermitentes y continuas del flujo de líquido y bajo diferentes cargas de alimentación, mostró un mejor desempeño que el BLE-1 pudiéndose operar casi el doble de tiempo. Por otro lado bajo operación intermitente se obtuvo una capacidad de eliminación por arriba de la máxima capacidad de eliminación obtenida bajo limitación de nitrógeno en operación continua de la fase líquida. Comparando ambos modos de operación (continuo e intermitente), para una fracción vacía de 0.69, la capacidad de eliminación así como la y eficiencia de remoción fue mejor bajo operación intermitente, lo cual permite suponer la eliminación de xilenos a través del transporte directo gas-biopelícula puede ser más importante que el transporte gas-líquido-biopelícula y que la resistencia a la transferencia de masa gas-biopelícula puede ser considerada despreciable.

Las características morfológicas de las biopelículas formadas bajo operación intermitente en el BLE-2 fueron más firmes y continuas y con menor porcentaje de agua que las observadas durante la operación del BLE-1, lo cual impacta en un mejor control de la acumulación de biopelícula y por lo tanto una mayor vida de operación del biorreactor.

INDICE

Resumen	1	
Índice	4	
Índice de Figuras	6	
Índice de Tablas	10	
Nomenclatura	12	
1Introducción	17	
2. Antecedentes	22	
2.1. Tratamiento de contaminantes orgánicos volátiles (COVs) en reactores	22	
biológicos.		
Biofiltros	23	
Biolavadores	25	
Biorreactores de lecho escurrido (BLE)	26	
2.2 Regímenes de flujo: Lecho escurrido	28	
2.2.1 Fenomenología en los biorreactores de lecho escurrido	30	
Naturaleza del mezclado		
Fracción volumétrica del retención del líquido	36	
Caída de presión	38	
Mojado de la biopelícula	41	
Acumulación de biomasa en BLE	47	
2.3 Tratamientos biológicos para la remoción de xilenos	49	
3. 3. Justificación e Hipótesis	54	
4Objetivos	55	
5. Estrategia experimental	56	
6-Materiales y métodos	58	
6.1 Unidad experimental: Biorreactor de lecho escurrido	58	
6.2 Microorganismos	62	
6.3 Fase líquida	63	
6.4 Medición de Variables hidrodinámicas	64	
6.5 Métodos analíticos	73	

	, 5
	Indice
7. Resultados y Discusión	77
7.1 Identificación del régimen de flujo escurrido	78
7.2 Caracterización hidrodinámica del biorreactor de lecho escurrido sin biomas	a 79
(BLE-sin biomasa)	
7.3 Caracterización hidrodinámica del BLE en presencia de biopelícula	93
Primera parte: Caracterización hidrodinámica del BLE-1	96
Segunda parte: Caracterización de eliminación biológica en el BLE-1	119
Caracterización Biológica Segunda parte BLE-2	130
Determinación de la Capacidad máxima de degradación de xilenos	131
Operación Intermitente: BLE-2	132
Conclusiones	141
Perspectivas	143
Referencias bibliográficas	144
Apéndice A Datos de la Caracterización hidrodinámica del BLE-1	153
Apéndice B Datos de la caracterización de eliminación biológica del BLE-1	155
Apéndice C Determinación del tiempo de residencia medio (t_m)	156
Apéndice D Coeficientes de partición	159
Apéndice E Perfiles de temperatura	162
Apéndice F Curvas de calibración de CO ₂	163
Apéndice G Curvas de calibración de los isómeros de xileno	164
Apéndice H Hoja de seguridad de los xilenos	166
Apéndice I Modelo del BLE	177
Apéndice J. Pe_p vs D/D_{eff}	188

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1 Esquema de un biofiltro.	24
Figura 2.1.2 Esquema de un biolavador para el tratamiento de contaminantes gaseosos	25
Figura 2.1.3 Biorreactor de lecho escurrido.	26
Figura 2.2.1 Mapa de régimen propuesto por Gianetto y Specchia (1992).	30
Figura 2.2.2 Gráfica de concentración de trazador en el tiempo para determinar el tipo	32
de patrón de flujo, de acuerdo a la varianza.	
Figura 2.2.3 Tipo de mezclador de acuerdo al valor de grado de dispersión en curvas	33
de distribución de tiempo de residencia.	
Figura 2.2.4 Representación de la presencia de zonas secas y mojadas en un BLE.	42
Figura 2.3.1 Principales contaminantes tóxicos emitidos en la ZMVM, 2008.	51
Figura 6.1 Diagrama del BLE	59
Figura 6.2 Diagrama del redistribuidor de líquido.	60
Figura 6.3 Diagrama de la trampa de separación de fases gas-líquido	61
Figura 6.4.1 Condición de frontera en recipiente cerrado-cerrado	68
Figura 7.1.1 Ubicación de la escala del reactor en el régimen de flujo escurrido de	78
acuerdo a los flujos másicos de operación del gas y del líquido (Sie y Krishna, 1998).	
Figura 7.2.1 Caídas de presión con el lecho lleno de gas en el régimen escurrido para	81
una fracción vacía de 0.95. Rango de G evaluado: 0.0255 a 0.0509 kg/m ² s.	
Figura 7.2.2 Caídas de presión con el lecho inundado en el régimen escurrido para una	82
fracción vacía de 0.95. Para un rango de L de 14.1 a 6.2 kg/m ² s y G evaluado fue de	
0.0255 a 0.0509 kg/m ² s.	
Figura 7.2.3 Ubicación del punto de estancamiento de un cuerpo estático dentro de un	83
fluido en movimiento.	
Figura 7.2.4 Caídas de presión bajo operación gas-líquido en el régimen escurrido para	83
una fracción vacía de 0.95. Rango de G evaluado: 0.0255 a 0.0509 kg/m ² s y L de 63.2 a	
$14.1 \text{ kg/m}^2 \text{s.}$	
Figura 7.2.5 Curva de distribución de tiempos de residencia en función de la	85

concentración de trazador. Fracción vacía de 0.95 y G de $4.47 \times 10-2$ kg/m²s.

Figura 7.2.6 Curvas de DTR ajustadas con los modelos MDA y MZED a cuatro 86 valores de flujo másico del líquido evaluados (L de 6.2 a 14.1 kg/m2s) y a una G de 0.0395 kg/m^2 s. La fracción vacía del BLE corresponde a $\varepsilon_B=0.95$

Figura 7.2.7 Efecto del aumento del flujo de líquido sobre el tiempo de residencia 88 promedio (t_m) a diferentes flujos de gas y una fracción vacía de 0.95. Rango de *L* evaluado: 63.2 a 14.1 kg/m²s.

Figura 7.2.8 Efecto del flujo de líquido sobre la fracción volumétrica del líquido 89 dinámico en un rango de *G* de 0.0255 a 0.0509 kg/m²s y *L* de 63.2 a 14.1 kg/m²s. Para una fracción vacía de 0.95.

Figura 7.2.9 Eficiencia de mojado en el régimen escurrido para una fracción vacía de 90 0.95. Rango de *G* evaluado: $0.0255 \text{ a } 0.0509 \text{ kg/m}^2 \text{s } \text{y } L$ de 63.2 a 14.1 kg/m²s.

Figura 7.3.1 Caídas de presión bajo condiciones operación gas líquido ($\Delta P_{2-\text{fases}}$), 97 manteniendo constante el flujo de líquido en *G*=0.0395 kg/m²s.

Figura 7.3.2 Caídas de presión bajo condiciones operación con gas ($\Delta P_{\text{lleno de gas}}$). 98 Manteniendo constante el flujo de líquido en *G*=0.0395 kg/m²s.

Figura 7.3.3 Caídas de presión bajo condiciones operación inundado ($\Delta P_{\text{inundado}}$). En 99 ausencia completa de flujo de gas.

Figura 7.3.4 Efecto de la adición de agente antiespumante sobre la caída de presión 100 ($\varepsilon_B=0.41$).

Figura 7.3.5 Tiempo de residencia promedio durante las cuatro etapas experimentales. 102

Figura 7.3.6 Curvas de distribución de tiempos de residencia en las cuatro etapas 103 experimentales obtenidas bajo operación gas líquido en un rango de *L* de 14.1 a 6.2 kg/m²s y para una *G* de 0.0395 kg/m²s. El pulso de trazador fue de 10 ml de azul de dextrana de concentración de 6000ppm.

Figura 7.3.7 Gráficas de ajuste de las curvas de DTR con el MDA y con el MZED para 105 una fracción vacía de 0.80. Para L= 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y G constante en 0.0395 kg/m²s.

Figura 7.3.8 Curvas de DTR y ajuste con el MDA para la fracción vacía de 0.69. Para 106 $L= 14.1, 11.5, 8.8 \text{ y} 6.2 \text{ kg/m}^2 \text{ s y } G$ constante en 0.0395 kg/m²s.

Figura 7.3.9 Curvas de DTR y ajuste con el MDA para la fracción vacía de 0.41. Para 107

 $L= 14.1, 11.5, 8.8 \text{ y} 6.2 \text{ kg/m}^2 \text{s} \text{ y} G \text{ constante en } 0.0395 \text{ kg/m}^2 \text{s}.$

Figura 7.3.10. Resultados teóricos y experimentales para lechos empacados con 109 soportes aleatorios (Tomado de Whitaker, 1999).

Figura 7.3.11 Comparación de los Curvas de DTR y ajuste con el MDA para la 110 fracción vacía de 0.41. Para L= 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y G constante en 0.0395 kg/m²s

Figura 7.3.12. Resultados experimentales sobre dispersión de fluidos que fluyen en 111 lechos empacados (De O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 2^a Ed. Copyright 1972 por John Wiley &, Song).

Figura 7.3.13 Resultados experimentales sobre dispersión de la fase líquida en BLE 112 para dos diferentes tipos de empaque: anillos Pall de acero inoxidable de 5/8 y 1 pulgada de diámetro.

Figura 7.3.14 Volumen de retención dinámica del líquido en las cuatro etapas 113 experimentales. Para L= 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y *G* constante en 0.0395 kg/m²s.

Figura 7.3.15 Eficiencia de mojado durante las cuatro etapas experimentales. Para L= 115 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y G constante en 0.0395 kg/m²s.

Figura 7.3.16 Efecto de la adición de agente antiespumante sobre la eficiencia de 117 mojado para $\varepsilon_{\rm B}$ =0.41.

Figura 7.3.17 Carga, capacidad de eliminación y eficiencia de mojado en las tres 122 etapas de operación con biomasa.

Figura 7.3.18 Porcentaje de eliminación para los isómeros de xileno a una fracción 123 vacía de 0.80

Figura 7.3.19 Porcentaje de eliminación para los isómeros de xileno a una fracción 124 vacía de 0.69.

Figura 7.3.20 Porcentaje de eliminación para los isómeros de xileno a una fracción 125 vacía de 0.41.

Figura 7.3.21 Variación de la fracción vacía a lo largo de la altura del lecho durante 130 todo el período de operación del BLE-

Figura 7.3.22 Máxima capacidad de eliminación como función de la carga en 131 condiciones con y sin limitación de nitrógeno

Figura 7.3.23 Determinación del período en que se alcanza el estado estacionario en el 133 BLE-2 operado sin flujo de líquido. Condiciones del ciclo: G=0.0395 kg/m²s y L=14.1 kg/m²s durante 30minutos cada 6 horas

Figura 7.3.24 Carga y CE en la operación de BLE-2.135

Figura 7.3.25 Orden de degradación de los isómeros de xileno en la operación 136 intermitente y continua del BLE-2

Figura 7.3.26 Características visuales de las biopelículas en el BLE-1 a) y en el BLE-2 137 b

Figura 7.3.27 Comparación de la disminución de la fracción vacía del lecho entre el 138 BLE-1 y el sistema BLE-2

INDICE DE TABLAS				
Tabla 2.1.1 Características de las tres principales tecnologías de biofiltración.				
Tabla 2.1.2 Comparación entre sistemas biológicos y métodos convencionales de				
manejo de aire contaminado.				
Tabla 2.3.1 Tabla de propiedades físico-químicas de los isómeros de xileno.	50			
Tabla 6.1.1 Características geométricas del BLE	58			
Tabla 6.1.2 Datos geométricos del empaque	58			
Tabla 6.2 Número de anillos para la determinación de biomasa en el BLE-1 a las	76			
diferentes fracciones vacías.				
Tabla 7.1.1 Flujos másicos superficiales del gas y del líquido evaluados	79			
experimentalmente.				
Tabla 7.2.2 Valores de los parámetros estimados con los MDA y MZED.	87			
Tabla 7.2.3. Volumen total de líquido retenido para cada flujo de líquido a una	91			
$\varepsilon_{\rm B}$ =0.95 y G= 0.0395 kg/m ² s				
Tabla 7.3.1 Calendario de actividades realizadas en las etapas de operación del	94			
BLE-1				
Tabla 7.3.2 Valores de los parámetros estimados con los modelos MDA y MZED.	108			
Tabla 7.3.3. Volumen de líquido dentro del BLE a diferentes velocidades de flujo				
másico para las fracciones vacías de lecho estudiadas				
Tabla 7.3.4 Capacidad de eliminación de xilenos, eficiencia de remoción y	119			
mineralización en el BLE, usando medio mineral limitado en nitrógeno como líquido				
de recirculación.				
Tabla 7.3.5 Fracciones vacías para el gas (ε_G) para cada fracción vacía y flujo másico				
superficial evaluado.				
Tabla 7.3.6 Porcentaje de eliminación para los tres isómeros de xileno.1				
Tabla 7.3.7 Balance global de carbono, durante la operación total del BLE-1	126			
Tabla 7.3.8 Biomasa total desarrollada durante cada etapa de operación del BLE-1-1.				
Tabla 7.3.9 Biomasa en peso seco desarrollada en cada módulo del BLE-1 durante la				
operación del BLE.				
Tabla 7.3.10 Variación axial de la fracción vacía del lecho durante la operación con				

microorganismos.

Ĺn	11 Idice
Tabla 7.3.11 Características de la operación intermitente del BLE-2.	134
Tabla 7.3.12 Comparación de biopelícula obtenida bajo condiciones de operación	138
continua e intermitente del flujo de líquido en los BLE1 y BLE2	
Tabla 7.3.13 Comparación de rendimiento del primer BLE y el BLE-2.	139

NOMENCLATURA

a _b	Superficie de biopelícula
A_{B}	Área externa total de biopelícula (m)
A_G	Área transversal promedio para el flujo de gas (m)
A_{L}	Área transversal promedio para el flujo de líquido (m)
A_{GL}	Área interfacial gas-líquido (m)
A_{GB}	Área de biopelícula en contacto con el gas (m)
A_{LB}	Área de biopelícula en contacto con el líquido (m)
a_B^r	área externa total de biopelícula por unidad de volumen de reactor (m^2/m^3)
a_{GL}^r	Área interfacial gas- líquido por unidad de volumen de reactor (m^2/m^3)
$a_{\scriptscriptstyle LB}^r$	Área interfacial líquido-biopelícula por unidad de volumen de reactor (m^2/m^3)
a_{GB}^r	área interfacial gas-biopelícula por unidad de volumen de reactor (m^2/m^3)
a_s	Área superficial de empaque por unidad de volumen de reactor (m^2/m^3)
a _T	Superficie específica del soporte o acarreador
Во	Número de Bodenstein
Bi _{GB}	Número de Biot gas-biopelícula
Bi_{LB}	Número de Biot líquido-biopelícula
b_R	Superficie de biopelícula/ superficie específica del soporte o acarreador
%CO ₂	Porcentaje de mineralización de CO ₂ (%)
CE	Capacidad de eliminación (g/m ³ h)
$C_{\scriptscriptstyle B}$	Concentración de sustrato en la biopelícula (g/m ³)
C _G , ent	concentración del sustrato en el seno del gas a la entrada del reactor (g/m ³)
C_G , sal	concentración del sustrato en el seno del gas a la salida del reactor (g/m ³)
C_{Gi}^{GL}	Concentración de sustrato en el gas en equilibrio con la fase líquida (g/m^3)
C_{Li}^{GL}	Concentración de sustrato en el líquido en equilibrio con la fase gas (g/m^3)
C_{Gi}^{GB}	Concentración de sustrato en el gas en equilibrio con la biopelícula (g/m^3)
C_{Bi}^{GB}	Concentración de sustrato en la biopelícula en equilibrio con la fase gas

	(g/m^3)
C_{Bi}^{LB}	Concentración de sustrato en la biopelícula en equilibrio con la fase líquida $(1, 3)$
C_{Ii}^{LB}	(g/m^2) Concentración de sustrato en el líquido en equilibrio con la biopelícula (g/m^3)
C_T	Concentración del trazador (mg/L)
C_d	Concentración de trazador en la zona dinámica
C_{e}	Concentración de trazador en la zona estática
d_K	Diámetro hidráulico del empaque (área de sección transversal/perímetro mojado)
d_p	Diámetro del empaque
D	Coeficiente de dispersión
D_c	Diámetro de la columna
D_e	Coeficiente de difusividad efectiva del sustrato en la biopelícula, m ² /s
ER	Eficiencia de remoción (%)
E_G	Coeficiente de dispersión del gas (m ² /s)
E_L	Coeficiente de dispersión del líquido (m ² /s)
$f_{\scriptscriptstyle W}$	Factor de eficiencia de mojado
F_{G}	Flujo de aire a la entrada del BLE (m ³ /h)
g	Constante gravitacional (m ² /s)
Ga_L	Número de Galileo modificado $Ga = \rho^2 g d_p^3 \varepsilon_B^3 / \mu^2 (1 - \varepsilon_B)^3$
l	Altura o largo del lecho (m)
G	Velocidad másica superficial del gas (kg/m ² s)
$k_L a_{ef}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa del líquido
k _L	Coeficiente individual de transferencia de masa del líquido (m/s)
k_G	Coeficiente individual de transferencia de masa del gas (m/s)
k _{GB}	Coeficiente transferencia de masa gas-biopelícula (m/s)
k _{LB}	Coeficiente transferencia de masa líquido-biopelícula (m/s)
K_{L}	Coeficiente global de transferencia de masa basado en la fuerza motriz en el

	líquido
L	Velocidad másica superficial del líquido (kg/m ² s)
m _{GB}	Coeficiente de partición del sustrato gas-biopelícula
m _{GL}	Coeficiente de partición del sustrato gas-líquido
Ν	Número de unidades de transferencia
N_{Bx}	Flux de sustrato a través de la biopelícula en dirección transversal $(g/m^2 \cdot s)$
Pe	Número de Péclet (lU_L/D)
$PM_{\rm CO2}$	Peso molecular del CO ₂ (g/mol)
$PM_{\rm xil}$	Peso molecular de los xilenos (g/mol)
Q_L	Flujo del líquido (L/min)
Re	Número de Reynolds modificado Re = $\rho \mu d_p / \mu (1 - \varepsilon_B)$
t _m	Tiempo de residencia promedio (s)
t _{ev}	Tiempo de evaporación de la mezcla de xilenos en el evaporador (h)
U_{G}	Velocidad intersticial del flujo de gas (m/s)
$U_{\rm L,ef}$	Velocidad intersticial efectiva (m/s)
U_{L}	Velocidad intersticial del flujo de líquido (m/s)
<i>u</i> _G	Velocidad superficial del aire (m/s)
u_L	Velocidad superficial del líquido (m/s)
V _{i-xileno}	Volumen evaporado de i-xileno (ml)
V_r	Volumen de reactor (m ³)
V_L	Volumen de líquido (m ³)
Z	Coordenada adimensional del biorreactor
Ζ	Coordenada axial del biorreactor (m)

Símbolos griegos

$Cos \theta$	Ángulo de contacto o humectancia
\mathcal{E}_{b}	Fracción volumétrica de la biopelícula por volumen de reactor (m^3/m^3)
\mathcal{E}_{B}	Fracción volumétrica del lecho vacío por volumen de reactor (m^3/m^3)

\mathcal{E}_{G}	Fracción volumétrica de gas retenido por volumen de reactor (m^3/m^3)
\mathcal{E}_L	Fracción volumétrica del líquido total retenido por volumen de reactor (m^3/m^3)
$\mathcal{E}_{_{Ls}}$	Fracción volumétrica del líquido estático retenido por volumen de reactor (m^3/m^3)
\mathcal{E}_{Lo}	Fracción volumétrica del líquido dinámico por volumen de reactor (m^3/m^3)
η_{ce}	Eficiencia de mojado externo
μ_G	Viscosidad del gas (kg/ms)
φ	Fracción del volumen dinámico efectivo $\varphi = \varepsilon_{Lo} / (\varepsilon_{Lo} + \varepsilon_{Ls})$
ϕ	Modulo de Thiele
$\Phi_{ m película}$	Fracción de flujo que escurre como película
$\Phi_{ m remolinos}$	Fracción de flujo que se mueve en forma de remolinos
$ ho_{_G}$	Densidad del gas (g/m ³)
$ ho_{\scriptscriptstyle L}$	Densidad del líquido (g/m ³)
$ ho_{i-xileno}$	Densidad de los isómeros de xileno (g/ml)
$\Delta P/L$	Caída de presión (Pa/m)
$\Delta P_{2-\text{fases}}$	Caída de presión bajo condiciones de operación gas-líquido(Pa/m)
$\Delta P_{ m lecho}$ inundado	Caída de presión bajo condiciones de operación inundado (P/m)
$\Delta P_{\text{lleno de gas}}$	Caída de presión bajo condiciones de operación sólo con gas (P/m)
$\eta_{_G}$	Factor de efectividad global en la zona de la biopelícula contactada por el
	gas en términos de la concentración del seno del gas
$\eta_{\scriptscriptstyle L}$	Factor de efectividad global en la zona de la biopelícula contactada por
	líquido en términos de la concentración del seno del líquido
K	Constante cinética volumétrica de la biorreacción (1/s)
$\sigma_{ m L}$	Tensión superficial del líquido

Subíndices

L	Líquido
G	Gas
GL	Interfase gas-líquido
GB	Interfase gas-biopelícula
LB	Interfase líquido-biopelícula
<i>i</i> -xileno	Orto, meta o para

INTRODUCCIÓN

Un importante problema de la sociedad actual es la contaminación ambiental. Esta es una consecuencia de la liberación de una gran cantidad de compuestos químicos al medio ambiente, producto principalmente de la actividad humana. En el ámbito científico este problema ha estimulado el desarrollo y la optimización de procesos de tratamiento que ayuden a reducir la contaminación del agua, del aire y del suelo.

Varios de los métodos fisicoquímicos convencionales de tratamiento existentes (incineración, adsorción, disolución, etc.), no constituyen una solución verdadera al problema de la disposición y eliminación de residuos, ya que sólo los transfieren de fase, generando nuevos contaminantes cuya toxicidad o peligrosidad no es menor que la del influente.

Como métodos alternativos y emergentes, los procesos biotecnológicos representan una opción viable para el tratamiento de contaminantes gaseosos. En estos procesos los microorganismos bacterias u hongos transforman los compuestos tóxicos en subproductos no tóxicos muchas veces con bajos costos de inversión y requerimientos energéticos reducidos.

Los procesos biológicos han encontrado su aplicación en el tratamiento de efluentes gaseosos como olores y contaminantes orgánicos volátiles (COVs) provenientes de diferentes procesos industriales. Los biorreactores usados en la industria para la remoción de olores y COVs incluyen a los biofiltros, biorreactores de lecho escurrido (BLE) y biolavadores. En general COVs altamente solubles y de bajo peso molecular (por ejemplo metanol, etanol, aldehídos, cetonas y algunos hidrocarburos aromáticos) son fácilmente biodegradables en estos biorreactores (Shareefdeen y Singh, 2005). No obstante el potencial de su aplicación, el conocimiento de los fenómenos que intervienen en los procesos de remoción de un contaminante gaseoso es aún limitado.

Los biorreactores de lecho escurrido consisten de columnas empacadas con material inerte (plástico, cerámica, acero inoxidable, poliuretano, etc.) que permite el desarrollo de una

película microbiana. Están constituidos de tres fases que son: 1) la fase gaseosa donde se encuentra el sustrato (contaminante gaseoso); 2) la fase líquida, donde el sustrato se absorbe y desde donde se transfiere a la biopelícula; y 3) la biopelícula donde ocurre el proceso de biodegradación del sustrato. En los BLE los procesos de absorción de gases y regeneración de la fase líquida ocurren de manera simultánea. La capacidad de eliminación de los contaminantes es el resultado de la combinación de fenómenos fisicoquímicos y biológicos. Los fenómenos fisicoquímicos están determinados por las variables hidrodinámicas de las fases como la naturaleza del mezclado, el régimen de flujo, los volúmenes de retención de las fases dentro del BLE, la caída de presión y la eficiencia de mojado de la biopelícula. La interacción de estas variables afecta las áreas de contacto gas-líquido, gas-biopelícula y líquido-biopelícula a través de las cuales ocurren los procesos de transporte de masa del sustrato y oxígeno a la biopelícula. Globalmente estas variables determinan las condiciones ambientales a las que están expuestos los microorganismos dentro del BLE. Los fenómenos biológicos están determinados por cada especie o consorcio microbiano a través de su metabolismo y capacidad para adaptarse.

En la operación de los BLE, el flujo de líquido tiene la función de ser el principal medio de transporte del contaminante entre la fase gaseosa y la biopelícula. Además de ser también el medio de trasporte de nutrientes y un posible sitio de reacción. Se ha encontrado que existe una relación directa entre el flujo de líquido y la capacidad de eliminación del contaminante. Esta dependencia se ha asociado al área de biopelícula que realmente es cubierta por el líquido. El líquido que escurre puede estar cubriendo sólo parte de la superficie de biopelícula por lo que el mojado es parcial. Una forma de cuantificar el factor de mojado de la biopelícula es a través de la determinación de la eficiencia de mojado de la misma (f_w) , que es un parámetro que permite medir la superficie activa de biopelícula. No obstante, se desconoce si bajo condiciones de mojado parcial de la biopelícula la zona no cubierta continuamente por el líquido (zona no mojada), contribuye en la remoción de sustrato. Dick y Ottengraf (1991b) suponen que solamente la biopelícula mojada es activa; sin embargo, la biopelícula "no mojada" aún cuando no está cubierta continuamente por líquido, no significa que se encuentre completamente seca, por lo tanto no necesariamente se encuentra inactiva. Su estructura constituida de poros, unos llenos de aire y otros llenos de agua, puede ser la responsable de los cambios de los coeficientes de difusión de los

contaminantes en la biopelícula. Bajo condiciones de poca agua, los coeficientes de difusión de algunos sustratos gaseosos en la biopelícula pueden llegar a ser más altos que cuándo escurre agua constantemente. Si el reactivo limitante se encontrara en la fase gas y la resistencia a la transferencia de masa es significativa en la biopelícula, un menor mojado podría resultar en un mejor funcionamiento del biorreactor. Este tipo de hipótesis aún no han sido resueltas en el estudio de los BLE.

Gai y Baumann (2001) proponen la estimación teórica de un coeficiente de mojado parcial que definen como la relación entre la superficie de biopelícula (a_b) y la superficie específica del soporte o acarreador (a_T) , sin embargo, no incluyen este coeficiente en el modelo del reactor debido a la falta de datos y sólo lo utilizan para hacer un análisis cualitativo de la influencia del incremento de la velocidad superficial del líquido y de las propiedades de mojado de la superficie del empaque caracterizadas. Los autores reportan que este coeficiente de mojado aumenta con el incremento de la velocidad superficial del velocidad superficial del líquido alcanzando valores cercanos a la unidad cuando se consideran soportes con biopelículas adheridas, en contraste, cuando se suponen soportes que no facilitan la adhesión de biopelículas el valor del coeficiente de mojado es menor y menos sensible al cambio de la velocidad del líquido.

En la actualidad no existen reportes en sistemas biológicos donde se haya evaluado la eficiencia de mojado. Si la eficiencia del mojado de la biopelícula no es considerada en el modelo de un BLE utilizado para mediciones cinéticas, es probable que se subestime la constante de tasa de biorreacción ya que la existencia de mojado parcial de la biopelícula causará una limitación en el suministro del sustrato, nutrientes y oxígeno a la biopelícula afectando la tasa de difusión interna.

Cox y col. (2000) sugieren que la reducción del espesor de la película líquida podría mejorar la transferencia de masa de los contaminantes volátiles y por lo tanto aumentar la capacidad de eliminación. De acuerdo a esta hipótesis la operación intermitente de la fase líquida en un BLE, podría ser un modo de mejorar la degradación de los contaminantes volátiles además de ser reportado como un método de control de biomasa.

En lechos empacados y colonizados con biopelícula, la naturaleza del mezclado se ha supuesto como flujo pistón para ambas fases (gas y líquido). En el régimen escurrido, que se caracteriza por una baja interacción gas-líquido, esta hipótesis puede ser considerada como válida para el gas. Sin embargo, para la fase líquida la presencia de la biopelícula, vista como una fase heterogénea que cambia con el tiempo y tiende a acumularse, puede dar lugar a la formación de canales preferenciales de flujo que alteran el grado de mezclado de la fase líquida y por consecuencia la magnitud del transporte de sustratos y otros nutrientes a la biopelícula. A la fecha algunos autores han señalado que existe dispersión en la fase líquida basándose en resultados de distribución de tiempos de residencia, sin embargo, no reportan los coeficientes de dispersión. El modelado debe considerar el grado de dispersión de lo contrario puede haber una mala interpretación de los datos experimentales. Una buena aproximación del grado de dispersión puede inferirse de la determinación de la distribución de tiempos de residencia, no obstante la metodología experimental y el tratamiento de los datos, está poco documentada para BLE.

Por otro lado, la excesiva formación de biomasa provocan la obstrucción del lecho y por consiguiente la reducción de la fracción vacía. Estos efectos se manifiestan en la elevación de las caídas de presión y la presencia de flujo canalizado así como una disminución en las capacidades de eliminación de los contaminantes. En sistemas biológicos operados sin flujo de líquido (biofiltros), la caída de presión ha sido utilizada para estimar la cantidad de biomasa. Cuando la fase líquida está presente de manera continua, como es el caso de los BLE, la estimación de la caída de presión gas-líquido presenta dificultades para su estimación, en tanto no existen correlaciones generalizadas para todo tipo de soportes.

Además de los ya mencionados, existen otros problemas fundamentales asociados a la hidrodinámica del biorreactor. La falta de caracterización del régimen de flujo también puede conducir a interpretaciones incorrectas de los datos de tasa de remoción. Otro problema es la determinación del área efectiva de contacto que aparece en los modelos de los reactores. Esta depende de las características de los empaques y de la hidrodinámica de los flujos que, asociados a la presencia de la biopelícula, hacen de la determinación de las áreas y coeficientes de transferencia de masa un problema más complejo.

Debido a su complejidad, la hidrodinámica de los flujos en los biorreactores de lecho escurrido es uno de los problemas menos estudiados. El entendimiento de la hidrodinámica de los BLE es esencial en el diseño, escalamiento y desempeño. Siendo el volumen de retención del líquido y la caída de presión importantes parámetros hidrodinámicos, el crecimiento de la biopelícula asociado a la caída de presión y a los cambios de la fracción vacía del lecho, son parámetros importantes en el desempeño de degradación de los contaminantes en el BLE. De particular interés son la correlación entre el flujo de líquido, el factor de mojado de la biopelícula y el crecimiento de ésta a lo largo del tiempo sobre la capacidad de eliminación de los contaminantes a tratarse en los BLE.

El aún limitado conocimiento que se tiene de los BLE hacen necesario el planteamiento de nuevas metodologías teóricas y experimentales diseñadas para biorreactores de lecho escurrido, que permitan comprender la interacción fenomenológica entre los aspectos hidrodinámicos (régimen de flujo, naturaleza de mezclado, caídas de presión, volúmenes de retención, eficiencia de mojado y transferencia de masa interfacial) y los biológicos (difusión y eliminación de los sustratos dentro de la biopelícula así como su crecimiento y acumulación de la misma) en los BLE.

2.-ANTECEDENTES

Este trabajo se basa en el estudio hidrodinámico y de eliminación de un biorreactor de lecho escurrido empleado para la degradación de xilenos por lo que en este capítulo se abordan primeramente las generalidades de ésta y otras biotecnologías para el tratamiento de COVs. Posteriormente se muestra en un mapa de regímenes de flujo la ubicación del régimen escurrido, abordándose posteriormente los aspectos fenomenológicos implicados en el estudio hidrodinámico de los BLE. Finalmente se presenta los antecedentes de la remoción de xilenos en sistemas de tratamiento biológico.

2.1. Tratamiento de contaminantes orgánicos volátiles (COVs) en reactores biológicos.

En esta sección se describen los métodos usados para el tratamiento y manejo de contaminantes orgánicos volátiles. Los avances y limitaciones reportados a la fecha en la literatura sobre el estudio de los biorreactores de lecho escurrido aplicados a la degradación de COVs.

Tradicionalmente, los contaminantes gaseosos de origen orgánico o inorgánico han sido tratados por métodos físico-químicos como absorción, adsorción, oxidación térmica, química o catalítica. En este tipo de tratamientos es frecuente la adición de compuestos que pueden reaccionar con la materia orgánica y formar productos halogenados o una nueva variedad de contaminantes de mayor potencial tóxico que el contaminante inicial (Rafson, 1998).

Los tratamientos biológicos conocidos como sistemas de biofiltración han emergido como una tecnología viable para el tratamiento de contaminantes volátiles. Su operación se fundamenta en la acción que tienen los microorganismos para oxidar y reducir la concentración de los contaminantes volátiles orgánicos o inorgánicos, convirtiéndolos en dióxido de carbono, agua, biomasa orgánica y posiblemente sales inorgánicas (Devinny y col., 2000 y Rafson, 1998). Los principales tipos de reactores biológicos incluyen a los biofiltros, biorreactores de lecho escurrido y biolavadores. Además recientemente se están

desarrollando nuevos sistemas como los reactores de membrana que están siendo usados para el control de COVs y de olores (Shareefdeen y Singh, 2005). Sus usos dependen de la carga y del tipo de contaminante a tratar.

En general las condiciones de operación de los tratamientos biológicos son próximas a las condiciones ambientales: temperatura ambiente (10-40°C), presión atmosférica teniendo grandes ventajas como una mínima generación de contaminantes secundarios que minimizan los costos de operación respecto a las tecnologías de tratamiento físico-químico. El uso de los sistemas de biofiltración efectivamente costeable se ha reportado para un rango de flujo de aire entre 1,000 y 50, 000 m³/h⁻¹ y concentraciones de contaminante de hasta 1g/m³ (Devinny y col., 2000; Deshusses y Cox, 2000).

Existen tres principales diseños de tratamientos biológicos: los biofiltros, los biolavadores y los biorreactores de lecho escurrido (BLE).

Las principales diferencias entre estas tres biotecnologías es la presencia o ausencia de material soporte donde crecerá la biopelícula así como la presencia de la fase líquida móvil (Tabla 2.1.1).

Diseño del reactor	Fase móvil	Material de soporte	Biomasa activa
Biofiltro	gas	Orgánico o sintético	Fija
Biolavador	gas y líquido	Ninguno	Fija o dispersa
BLE	gas y líquido	Sintético	Fija

Tabla 2.11 Características de las tres principales tecnologías de biofiltración.

A continuación se describe cada uno de estos sistemas.

Biofiltros

Los biofiltros constan de un lecho de composta, turba, carbón activado u otro material orgánico que sirve como soporte para los microorganismos y como fuente de nutrientes

para el crecimiento microbiano. El principio de los biofiltros consiste en hacer pasar la corriente gaseosa saturada de humedad que contiene al contaminante a través del lecho orgánico donde este es degradado por los microorganismos (Figura 2.1.1) Una característica importante de los biofiltros es la ausencia de la fase acuosa móvil, lo que los hace convenientes para tratar contaminantes poco solubles en agua, es decir con coeficientes de partición aire/agua menores a 1 (adimensional) (Kennes y Thalasso, 1998). Los biofiltros son típicamente empleados para tratar grandes volúmenes de corrientes contaminadas con COVs u olores a baja concentración. Las principales ventajas son su bajo costo de operación, bajas caídas de presión del gas a través del lecho, no se producen contaminantes secundarios. Aunque como desventajas los caracterizan la compactación y/o taponamiento del lecho debido a la degradación progresiva del soporte orgánico y el crecimiento microbiano.



Figura 2.1.1. Esquema de un biofiltro.

Biolavadores

Los biolavadores consisten de dos subunidades conocidas como: 1) la torre de absorción y 2) biorreactor. A diferencia de los biofiltros, en los biolavadores el compuesto a degradar primeramente es absorbido en la fase líquida que es recirculada en la torre de absorción. La operación consiste en hacer fluir el gas a contracorriente con la fase líquida para que los contaminantes gaseosos y el O₂ sean absorbidos en el líquido. Posteriormente éste es alimentado al biorreactor donde son degradados por microorganismos suspendidos en una fase acuosa que contiene nutrientes esenciales para su crecimiento y mantenimiento. (Figura 2.1.2). Estos sistemas han sido utilizados para compuestos volátiles y muy solubles en agua con coeficientes de partición aire/agua menor a 0.01 (Kennes y Thalasso, 1998). Las principales ventajas de los biolavadores son: 1) la remoción de los productos de reacción mediante el lavado que evita la acumulación de productos que pudieran tener efectos nocivos para los microorganismos; y 2) la facilidad de control del proceso biológico a través del control de la composición del medio líquido. Sin embargo, el requerimiento de dos equipos, uno para la absorción y otro para la biodegradación del contaminante los hace poco convenientes respecto a los biorreactores de lecho escurrido.



Figura 2.1.2. Esquema de un biolavador para el tratamiento de contaminantes gaseosos

Biorreactores de lecho escurrido (BLE)

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

A través del lecho se alimenta una corriente gaseosa que contiene al sustrato por biodegradar y una corriente líquida que es continuamente recirculada a través del lecho y que tiene la función de aportar nutrientes esenciales a la biopelícula, así como de remover los productos de degradación que de acumularse, pudieran alterar las condiciones fisiológicas de los microorganismos, por lo que resulta necesario renovar la fase líquida. En general el líquido desciende en delgadas capas sobre el material de empaque mientras que el gas fluye en dirección co-corriente con el líquido. El diagrama de operación de este sistema se muestra en la Figura 2.1.3.



Figura 2.1.3 Biorreactor de lecho escurrido. G representa el flujo de gas y L el flujo de líquido. Ambas fases fluyen en sentido co-corriente descendente.

Los BLE tienen similares ventajas que los biolavadores, ya que la recirculación del líquido facilita la eliminación de los productos de reacción, así como un mayor control sobre el proceso biológico a través del control del pH y la composición del medio líquido. La operación de absorción y biodegradación del contaminante en los BLE se llevan a cabo en un solo reactor, lo cual los pone en ventaja sobre los biolavadores. Se ha reportado que en ambos sistemas el principal problema de operación es la solubilización del gas en la fase acuosa, aunque este problema es menos crítico en los BLE, que pueden ser eficientes para el tratamiento de compuestos con coeficientes de partición aire/agua menores que 0.1 (Kennes y Thalasso, 1998), mientras que Gai y Baumann (2001) amplían su uso para compuestos con coeficiente de partición agua-aire superiores a 10.

Existen reportes en la literatura sobre el uso de agentes surfactantes que han mostrado mejorar la capacidad de remoción de compuestos altamente hidrofóbicos (Hassan y Sorial, 2008 y Song y col., 2011) ya que explican los surfactantes incrementan la solubilidad del compuesto hidrofóbico además de que aseguran un flujo suave a través del lecho previniendo la formación de canales preferenciales. Song y col. (2011) demostraron que el uso de un surfactante (Tritón X-100) puede mejorar la remoción de estireno además permite controlar la acumulación excesiva de biomasa.

La Tabla 2.1.2 resume las principales ventajas y desventajas de los sistemas biológicos descritos.

Biotecnologías de control	Ventajas	Desventajas
Biofiltro	 Altas superficies de contacto gas- líquido. Fácil arranque y operación. Bajos costos de inversión. Soporta períodos sin alimentación. Conveniente para operación intermitente. No produce agua de desecho. 	 Poco control sobre fenómenos de reacción. Baja adaptación a altas fluctuaciones de flujo de gas. Grandes volúmenes de reactor. No conveniente para tratamiento de contaminantes cuyos subproductos son compuestos ácidos.
Biolavador	 Mejor control de la reacción. Posibilidad de evitar acumulación de subproductos. Equipos compactos. Baja caída de presión. 	 Baja superfície de contacto gas-líquido. No soporta períodos sin alimentación. Genera lodo residual. Arranque complejo. Necesidad de aireación extra. Altos costos de inversión, operación y mantenimiento. Necesidad de suministrar nutrientes
BLE	 Control de concentración de sustratos. Posibilidad de evitar acumulación de subproductos. Equipos compactos. Baja caída de presión Alta transferencia de O₂ y del contaminante. Conveniente cuando hay subproductos ácidos. 	 Baja superficie de contacto gas-líquido. Generación de lodos. Necesidad de suministrar nutrientes. Arranque complejo. Altos costos de inversión, operación y mantenimiento. Taponamiento por biomasa.

Tabla 2.1.2 Comparación entre sistemas biológicos y métodos convencionales de manejo de aire contaminado Cox y Deshusses (2000) y Mudliar y col. (2010).

2.2 REGIMENES DE FLUJO: Flujo escurrido

Los reactores de lecho escurrido son sistemas multifásicos con dos fases de fluidos (gas y líquido) y una fase sólida inmovilizada (frecuentemente un catalizador soportado en un empaque inerte). Los reactores de lecho escurrido son usados en varios procesos industriales, en particular en la industria del petróleo, en tratamiento de aguas y en procesos bioquímicos y electroquímicos (Al-Dahhan y col., 1997).

Se pueden distinguir principalmente tres tipos de operación de los reactores de lecho escurrido: flujo de gas y líquido en sentido co-corriente descendente, co-corriente ascendente y flujo de las fases gas y líquido a contracorriente. Los reactores con modo de operación descendente son más usados en reactores industriales, mientras que los operados

en forma ascendente son comúnmente usados en reactores a escala laboratorio. La operación a contracorriente es la menos usada (Saroha y Khera, 1996).

En el modo co-corriente descendente se conocen cuatro regímenes de flujo: 1) el régimen escurrido donde el gas es la fase continua y el líquido que es la fase dispersa cubre al sólido formando una capa delgada sobre el empaque, las velocidades de ambos flujos son bajas; 2) el régimen de flujo en spray donde el gas es la fase continua y el líquido está altamente disperso, 3) régimen de flujo pulsado obtenido a altos flujos de gas y líquido (ambas fases pueden ser consideradas las fases continuas) y 4) el régimen de flujo burbujeante presente a altas velocidades de flujo de líquido (el flujo de líquido es la fase continua y el gas es conducido hacia abajo en forma de burbujas), (Saroha y Nigam, 1996). Las características del mezclado y los procesos de transporte dentro del reactor dependen fuertemente del régimen de flujo que prevalezca, y éste a su vez esta determinado principalmente por las velocidades superficiales del líquido y gas.

La transición para estos diferentes regímenes de flujo se muestra en el mapa de régimen de flujo presentado Gianetto y Specchia (1992) (Figura 2.2.1).

La localización precisa de cada región depende de las propiedades de los fluidos que para un determinado conjunto de flujos de gas y líquido dependerá de las condiciones de operación. Este diagrama es válido para líquidos no espumantes, la forma en que están agrupadas las constantes λ y Ψ (definidas por Baker, 1954) muestran que la tensión superficial, la viscosidad y la densidad son parámetros importantes para el líquido mientras que la densidad lo es para el gas (Sie y Krishna, 1998). Además de las propiedades de las fases fluidas, el régimen de flujo depende también de la naturaleza y tamaño del material de empaque.



Figura 2.2.1. Mapa de régimenes de flujo propuesto por Gianetto y Specchia (1992).

2.2.1 Fenomenología en los biorreactores de lecho escurrido

En los BLE la capacidad de eliminación del contaminante de la fase gas es el resultado de la combinación de fenómenos fisicoquímicos y biológicos. Los fisicoquímicos son determinados por las variables hidrodinámicas de las fases como el régimen de flujo de las fases móviles (gas y líquido), la naturaleza del mezclado de las fases móviles, la caída de presión, los volúmenes de retención y la eficiencia de mojado de la biopelícula. Dentro de los biológicos podemos citar al tipo de microorganismos o consorcios microbianos que participan en la degradación, su capacidad de eliminación y el efecto que tiene sobre ella las condiciones del medio (pH, temperatura, concentración de sustrato, nutrientes).

Los flujos de gas y líquido determinan el grado de mezclado y el régimen de flujo e influyen de manera determinante sobre la tasa de remoción del sustrato. Además, de sus características depende el grado de mojado de la biopelícula que, a su vez, tiene efecto sobre la de transferencia de masa del sustrato y oxígeno a la biopelícula. El crecimiento continuo de los microorganismos sobre los soportes generalmente inertes ocasiona cambios

geométricos y estructurales del lecho empacado que se reflejan principalmente en la reducción de la fracción vacía por donde fluyen las fases gas y líquido. Estos cambios afectan significativamente las magnitudes de los parámetros hidrodinámicos.

A continuación se analizan las variables hidrodinámicas presentes en los biorreactores de lecho escurrido.

Naturaleza de Mezclado

Desde el punto de vista del modelado y diseño de un BLE es importante determinar si el grado de mezclado de cada fase individual puede representarse por el límite ideal de flujo pistón o si es necesario emplear algún modelo de flujo no ideal. En reactores químicos de lecho escurrido se ha encontrado que la distribución del flujo de fluidos (gas y líquido) frecuentemente es no ideal, ya que algunas partes del catalizador no son cubiertas con el líquido, mientras que otras son sobrecubiertas. Estas desviaciones del mezclado ideal pueden ser causadas por la presencia de perfiles de velocidad no uniforme debidas a difusión turbulenta, o por la presencia de canales preferenciales por donde escurre el fluido. La presencia de canales puede impedir que el fluido llegue a toda la superficie del catalizador y exista mojado parcial del mismo, lo cual puede conducir a su utilización parcial (Moller y col., 1996).

Las características del mezclado de las fases fluidas de reactores empacados pueden inferirse de la distribución de tiempos de residencia (DTR) de las fases móviles. Iliuta y col. (2002), reportan que la fase gas se comporta como flujo pistón. El tipo de flujo puede determinarse de ciertas propiedades de la curva entre ellas está el ancho de la curva. Para flujo pistón se considera un el ancho es cero y para flujo de mezcla perfecta el ancho es mucho mayor. Una forma de medir el ancho de la curva es a través de la varianza. Figura 2.2.2.



Figura 2.2.2. Gráfica de concentración de trazador en el tiempo para determinar el tipo de patrón de flujo, de acuerdo al valor de la varianza.

Para el caso de la fase líquida la DTR se determina por medio de la técnica de trazadores que consiste en la inyección de un pulso de trazador a la entrada del reactor y la medición de la concentración del mismo en el fluido de salida del reactor. Una vez que se obtienen los datos de la distribución de los tiempos de residencia, las características de mezclado de cada fase pueden ser cuantitativamente evaluadas por el ajuste a modelos de flujo que permiten estimar la magnitud de los coeficientes de dispersión.

Pueden emplearse diversos tipos de modelos para caracterizar los tipos de flujo no ideal. Algunos modelos son útiles para explicar las desviaciones de los sistemas reales respecto al flujo pistón. Los diferentes modelos varían en complejidad, están los modelos de un sólo parámetro para reactores tubulares como el modelo de tanques en serie y el modelo de dispersión (MDA). En el modelo de tanques en serie el parámetro es el número de tanques en serie, n, y en el MDA es el coeficiente de dispersión axial, D. La dispersión axial del material se rige por una a analogía de la ley de difusión de Fick superpuesta al flujo. Así pues además del transporte por el flujo volumétrico cada componente de la mezcla se transporta a través de cualquier sección transversal del reactor por difusión molecular y por
convección (Fogler, 2001). El MDA es un modelo diferencial desarrollado para caracterizar el mezclado axial con base en el coeficiente de dispersión axial que es determinado a partir del inverso del número de Péclet (Pe) a través de la ecuación (2.2.1) (Levenspiel, 1995).

$$\frac{1}{Pe} = \frac{D}{u_L l}$$
 2.2.1)

En la ecuación (2.2.1) D es el coeficiente de dispersión, u_L , la velocidad lineal y l, una longitud característica. Si el valor de 1/Pe es pequeño significa que la dispersión es despreciable y el modelo de flujo puede ajustarse al flujo pistón, mientas que si el valor de 1/Pe es grande la dispersión se vuelve importante (Figura 2.2.3)



Figura 2.2.3 Tipo de mezclado de acuerdo al valor del grado de dispersión en curvas de distribución de tiempo de residencia (Levenspiel, 1995).

Cuando los modelos de un parámetro no representan satisfactoriamente las desviaciones del flujo ideal (en pistón o mezcla completa), y suponen que el reactor está constituido por regiones de flujo en pistón, disperso, mezcla completa, aguas estancadas, interconectadas

de varios modos como bypass, recirculación, flujo cruzado; suelen emplearse modelos de dos o más parámetros. El Modelo de zonas estancadas y dinámicas (MZED) es un modelo de tres parámetros y fue propuesto por Van Swaaij y col. (1969). Este modelo considera una zona de fluido dinámica en flujo pistón con dispersión axial que intercambia materia con una zona estática. Los parámetros de ajuste son el coeficiente de dispersión D, el número de unidades de transferencia (N) y la fracción del líquido dinámico (ϕ) que relaciona la cantidad de fluido que realmente se mueve a través del lecho. Cuando la variable ϕ es igual a uno, significa que el líquido fluye de manera constante sobre el lecho y no se acumula, pero cuando el valor ϕ disminuye indicaría que parte del fluido se está quedando estancado dentro del lecho, dicho en otras palabras aparece el término ε_{ls} que representa a la fracción de volumen de líquido que permanece estático en el lecho.

Los tres parámetros de ajuste del MZED están definidos por las ecuaciones 2.2.2 a 2.2.4.

$$Pe = \frac{U_{Lef} l_Z}{D}$$
(2.2.2)

$$N = \frac{ka_{\rm ef}l_Z}{U_{L,\rm ef}}$$
(2.2.3)

$$\varphi = \frac{\varepsilon_{ld}}{\varepsilon_{ld} + \varepsilon_{ls}}$$
(2.2.4)

El término $U_{L,ef}$ representa la velocidad intersticial corregido por la fracción de líquido dinámico que es un valor obtenido del ajuste con el MZED y se calcula como $U_{Lef} = u_L / \varepsilon_B(\varphi)$. El planteamiento y resolución de los modelos: MDA y MZED se tratarán con mayor detalle en la sección de materiales y métodos ya que se emplearan como métodos de ajuste de las DTR obtenidas en este trabajo.

Para sistemas biológicos, Mendoza y col. (2004) presentan una metodología para la determinación de la distribución de tiempos de residencia en la fase gas de un biofiltro. Los

autores utilizaron metano como trazador y ajustaron las curvas obtenidas con el modelo de tanques agitados en serie. Para este tipo de sistemas, los autores expresan este parámetro hidrodinámico en términos del número de tanques en serie y del número adimensional de Bodenstein (*Bo*) que está definido como:

$$Bo = u_G l / D_G \tag{2.2.5}$$

Donde u_G representa la velocidad superficial del aire, l es el largo del reactor y D es el coeficiente de dispersión. Además mencionan que cuando el número de Bo es igual 16 o mayor, la fase gaseosa del biofiltro se ajusta al modelo de flujo pistón. Devinny y col. (1999) reportan números de Bo de 52. Mendoza y col. (2004) reportan que para valores superiores a 20, el mezclado de la fase gas puede ser considerado como flujo pistón. Para este mismo estudio Mendoza y col. (2004) reportan que después de dos años de operación del biofiltro las curvas de DTR fueron asimétricas y con coleo pronunciado lo cual sugieren la presencia de zonas muertas y canalamiento, bajo estas circunstancias el número de Bo calculado fue de 8 ± 4 . La reducción en el número de Bo indicaría un aumento del grado de dispersión.

El número de *Bo* es un tipo especial del número de Péclet (*Pe*), frecuentemente usado para describir mezclado axial y al igual que el número de *Pe*, mide la contribución de los efectos convectivos y difusivos. La diferencia entre *Pe* y *Bo* radica en que en el primero la variable "*l*" representa la longitud del reactor, mientras que en con el número de *Bo*, "*l*" normalmente es el diámetro de partícula.

La determinación de la DTR depende en primera instancia de la elección correcta de los trazadores que puede representar un parámetro importante en la interpretación de las curvas de DTR. Para sistemas biológicos, Nardi y col. (1999) reportan que los trazadores pueden difundirse y adsorberse en la biopelícula provocando la distorsión de la forma de la curva de DTR. Recientemente Sharvelle y col. (2008) evaluaron la DTR en un BLE empleando KBr como trazador. La concentración del KBr fue determinada por conductividad en el

medio líquido. Esta sal es una sal higroscópica y altamente soluble, que puede difundir hacia el interior de las biopelículas y dar errores en la interpretación de las curvas de DTR. Los autores reportan haber obtenido una recuperación del trazador del 90 por ciento en presencia de biopelícula, mientras que, sin biopelícula la recuperación del trazador fue del 95%. Los autores explican que es difícil lograr una recuperación total del trazador debido a la existencia de zonas estancadas en el lecho del BLE donde el trazador queda atrapado. Los autores no precisan si el trazador quedó atrapado en las zonas muertas o simplemente por su solubilidad difundió hacia el interior de las biopelículas donde quedó retenido o ambos procesos. Una confiable determinación de las curvas de DTR debe considerar la correcta elección del trazador que permita una buena interpretación de los resultados de salida.

Además de Sharvelle y col. (2008), Séguret y col. (2000) y Mendoza y col. (2004) reportan que para sus sistemas experimentales las curvas de DTR son asimétricas y caracterizadas por un gran coleo y sugieren la existencia de zonas muertas. A gran escala la determinación de las curvas de DTR está sujeto a dificultades de medición que con lleva a obtener resultados con menor exactitud (Séguret y col., 2000).

Iliuta y col. (2002) describen al flujo de líquido con el modelo de dispersión axial mientras que el flujo de gas lo asumen como flujo pistón. Aún cuando este trabajo lo aplican a un sistema biológico de lecho escurrido, no describen la metodología experimental para la determinación de tiempos de residencia in situ. En trabajos recientes de modelado de sistemas biológicos aún se sigue asumiendo que las fases gas y líquido se comportan como flujo pistón (Arellano-García y col., 2010).

Fracción volumétrica del líquido retenido (EL)

Un importante parámetro hidrodinámico en el estudio de los BLE es la fracción volumétrica del líquido retenido (ε_L). Se define como el volumen total de líquido presente en un lecho empacado bajo condiciones de operación por volumen de reactor. La fracción

volumétrica del líquido retenido se compone de dos elementos: 1) la fracción volumétrica del líquido estático retenido (ε_{Ls}) y 2) la fracción volumétrica del líquido dinámico o de operación (ε_{Lo}) que es la cantidad de líquido que fluye por el empaque y se reporta como la fracción volumétrica de líquido dinámico retenido por volumen de reactor (ec.2.2.6).

$$\varepsilon_L = \varepsilon_{Ls} + \varepsilon_{Lo} \tag{2.2.6}$$

En los BLE el volumen de retención del líquido es un parámetro de diseño básico que está relacionado con la caída de presión, las áreas interfaciales gas-líquido y líquido-biopelícula, el coeficiente de dispersión axial, los coeficientes de transferencia de masa (Al-Dahhan, 1994). Además, de él depende el grado de mojado de la biopelícula, así como el espesor de la película líquida que fluye sobre ella.

A escalas de laboratorio y piloto, Cox y Deshusses (2002) reportan que las fracciones volumétricas del líquido total retenido son pequeñas (menos de 5% del volumen de lecho). Ello puede dar lugar a que el líquido fluya por trayectorias preferenciales ocasionando mala distribución del líquido y por consecuencia mojado parcial de la biopelícula (Crine y col., 1991). Este comportamiento afecta también la distribución de tiempos de residencia del líquido dentro del lecho. Por otro lado el crecimiento de la biopelícula modifica gradualmente las características geométricas del empaque y por lo tanto la capacidad para retener líquido, Gai y Baumann (2001) proponen una correlación (ec. 2.2.7) que permite estimar la fracción volumétrica total de líquido retenido en función de parámetros geométricos del lecho empacado tales como la porosidad del lecho (ε_B), el diámetro hidráulico del empaque (d_κ) y la velocidad superficial del líquido (u_L).

$$\varepsilon_{lo} = 2.2 \left[\left(\frac{u_L}{g^2} \right)^{1/3} \left(\frac{u_L \left(1 - \varepsilon_B \right)}{\varepsilon_B^2 d_K} \right) \right]^{0.5}$$
(2.2.7)

Los resultados experimentales de Gai y Baumann (2001) muestran un incremento en la fracción volumétrica del líquido retenido entre 50 y 100% (respecto al volumen de reactor) debido a la acumulación de biomasa. Trejo (2001) reporta resultados similares en la operación de un BLE empleado para degradación de metanol, obteniendo que la fracción volumétrica del líquido dinámico retenido en presencia de biopelícula es mayor comparado con la fracción volumétrica del líquido bacen suponer que el sistema con biopelícula tiene una mayor capacidad para retener el líquido pudiéndose deber a las características de la biopelícula misma o a la existencia de espacios muertos donde el líquido es retenido y tarda en drenar Trejo (2001) sugiere la determinación de la fracción volumétrica total del líquido retenido para determinar la existencia de espacios muertos. Sin embargo, la determinación de este parámetro está en función de la estimación del tiempo de residencia del líquido que es un parámetro poco documentado en el campo de los BLE.

Caída de presión

La caída de presión representa la energía disipada debido al flujo del fluido a través del lecho del reactor y constituye un importante parámetro de diseño de los BLE, debido que los costos de bombeo pueden representar una fracción significativa de los costos totales de operación. La disipación de energía en un reactor empacado gas-líquido en operación cocorriente descendente es debido a las pérdidas por fricción en la superficie del empaque y a las fuerzas motrices que actúan sobre el flujo del líquido. Las fuerzas motrices consisten en los gradientes de presión y la fuerza gravitacional. Los gradientes de presión dependen de la velocidad y de la densidad de los fluidos. Altas velocidades superficiales de líquido/gas y/o densidad del gas producen altos gradientes de presión mientras que altas densidades de líquido incrementan las fuerzas gravitacionales (Al-Dahhan y Dudukovic, 1994).

Usando analogías entre procesos de transferencia de momento y masa se han establecido correlaciones entre la caída de presión y variables de transporte como coeficientes de transferencia de masa gas-líquido y líquido sólido. Una de estas correlaciones teórica es la propuesta por Hutton y Leung (1974) que proponen para un sistema gas-líquido-soporte,

que el gradiente de presión es una función solamente del flujo de gas y del volumen de retención del líquido (ec.2.2.8);

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG} = \frac{\Delta P}{\Delta Z} \left(\varepsilon_L, i\right)$$
(2.2.8)

La ecuación para $(\Delta P / \Delta Z)_{LG}$ que Hutton y Leung (1974) definen:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right) = \left[\frac{8.5\mu_G a_s^2}{\rho_G} + \frac{a_s \mathbf{i}}{\rho_G} \left(\mathbf{i}^*\right)^{0.1}\right] \frac{1}{\left(1 - c - \varepsilon_L\right)^3}$$
(2.2.9)

donde a_s es el área superficial específica de empaque; ε_L es la fracción volumétrica total de líquido que se supone es dependiente solamente de la velocidad superficial del líquido (u_L) y la caída de presión en la columna:

$$\varepsilon_L = \varepsilon_L \left(u_L, \left(\Delta P / \Delta Z \right) \right) \tag{2.2.10}$$

Las correlaciones de caída de presión señaladas anteriormente suponen constante la fracción vacía del lecho. En operaciones industriales de hidrodesulfuración en reactores de lecho escurrido por ejemplo, se ha reportado que la caída de presión se incrementa con el tiempo. La caída de presión permanece constante durante un largo período inicial, donde las correlaciones propuestas anteriormente pueden ser útiles. Después de un tiempo la caída de presión incrementa rápidamente con el tiempo hasta que se requiere detener la operación debido a la excesiva caída de presión a través del lecho.

Para el caso de los reactores químicos, se ha reportado que la caída de presión es causada por la obstrucción (taponamiento) del catalizador debido a la deposición de sólidos. En sistemas biológicos la acumulación de biomasa causa el mismo efecto. Se ha publicado que la evolución de la caída de presión está muy ligada al crecimiento de la biomasa, que causa la reducción de la fracción vacía del lecho y en consecuencia la reducción de los tiempos de residencia del gas y del líquido (Laurenzis y col., 1998; Deront y col., 1998; Auria y col., 1993; Trejo, 2001 y Song y col., 2011).

Temas referentes al comportamiento y efecto del flujo de líquido sobre la caída de presión y el volumen de retención dinámico y acumulación de biomasa con las cuales están estrechamente relacionada las caídas de presión, han sido poco investigados en biorreactores de lecho escurrido. Thalasso y col. (2001) en un estudio sobre cómo controlar las caídas de presión en biofiltros provocada por el crecimiento de las biopelículas, sugieren la operación del biofiltro con flujo intermitente del líquido: Sus resultados demuestran que durante los períodos de secado en que no existe flujo de líquido y hay limitación de nutrientes por ausencia del mismo, existen efectos desfavorables sobre el crecimiento de la biopelícula y sobre el incremento de las caídas de presión que eventualmente derivan en el taponamiento del biorreactor.

Iliuta y col. (2005) modelaron el comportamiento hidrodinámico del sistema biológico experimentado por Alonso y col. (1997) como un ejemplo de aplicación de los BLE. En este trabajo Iliuta y col. (2005) reportan que la formación de biomasa afecta adversamente las caídas de presión ocasionando cambios durante el tiempo de operación del BLE. En un inicio aumenta lentamente y más tarde presenta un incremento casi exponencial debido a severas obstrucciones de biomasa. El modelo desarrollado por Iliuta y col. (2005) sugiere que los principales cambios que conlleva la acumulación de biomasa implican el incremento de la caída de presión como resultado de la reducción de la fracción vacía. Cabe resaltar que la estimación de la caída de presión considera el uso de correlaciones empíricas desarrolladas para reactores de lecho escurrido químicos.

Mojado de la biopelícula

El grado de mojado en la biopelícula es de gran importancia debido a que el contaminante gaseoso se encuentra disuelto en el líquido, y si una fracción de la superficie externa de la biopelícula no se moja, no participará en el proceso de transferencia líquido-biopelícula y por lo tanto, la tasa de eliminación se verá disminuida (Kennes y Thalasso, 1998). Por otro lado, el mojado de la biopelícula tiene la función de mantener activa a la biopelícula y de remover los productos de biodegradación que de acumularse podrían causar daños a los microorganismos (Cox y Deshusses, 1999; Lobo y col., 1999; Webster y col., 1999).

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

El grado de mojado de la biopelícula llamado también *eficiencia de mojado (fw)*, se define como la fracción de área externa de la biopelícula efectivamente mojada por el líquido que fluye a lo largo del lecho (Pironti y col., 1999; Gianetto y Specchia, 1992). Este parámetro hidrodinámico depende principalmente de la distribución de líquido y del volumen de retención dinámico del líquido. Por otro lado la distribución del líquido es dependiente de las características geométricas del empaque así como de su naturaleza. El trabajo de Sharvelle y col. (2008) señala que la fracción activa de reactor es afectada directamente por el tipo de empaque. Los resultados obtenidos para 3 diferentes tipos de soporte de diferente área superficial fueron muy diferentes. Con empaques Bee-cell que tenían la menor área superficial de los tres soportes, se comprobó que sólo una baja fracción de reactor estaba activa, mientras que para empaques tripacks que proveían de la mayor área superficial, se observó fuerte canalamiento por las paredes del reactor. Los autores recomiendan que la elección del empaque debe hacerse a fin de optimizar la hidrodinámica del BLE y no sólo por su área superficial específica.

Bajo condiciones de operación con flujo de líquido, es posible distinguir tres tipos de áreas (Figura 2.2.4): 1) área mojada de manera dinámica, relacionada con el volumen de retención dinámico del líquido; 2) área estática, relacionada con el volumen de retención estático del líquido y 3) área seca dada por una fracción de superficie de biopelícula no cubierta por líquido; sin embargo, esto no significa que la biopelícula no contenga agua. El término "área seca" se emplea sólo para describir que no existe una película líquida permanente sobre la biopelícula ya sea de manera dinámica o estática.



Figura 2.2.4 Representación de la presencia de zonas secas y mojadas en un BLE.

En operación con altos contenidos de agua es posible que existan altas resistencias a la transferencia de masa mientras que a bajo contenido de agua la difusión de los sustratos volátiles en la biopelícula pueda mejorar reduciendo con esto la resistencia a la transferencia de masa (Zhu y col., 1998). Un comportamiento similar señala Gai y Baumann (2001) así como Thalasso y col. (1996), quienes sugieren que bajo irrigación intermitente, la transferencia de masa del gas a la biopelícula puede incrementarse por la reducción del espesor de la película líquida.

Zhu y col. (1998) reportan mayores eficiencias de eliminación (ER) de dietil éter, bajo condiciones de escurrimiento que puede aproximarse a la condición de no mojado de la biopelícula. Tras un ciclo de lavado se suspendió el flujo de líquido y se dejo escurrir el agua y se determinaron las eficiencias de remoción (ER) cada 4 horas. Los autores reportan que entre 0 y 24 horas de escurrimiento la diferencia de ER fue de 73 a 94 aproximadamente. Su justificación teórica supone que la biopelícula no mojada, no está necesariamente inactiva. Bajo condiciones de poca agua la estructura porosa de la biopelícula contiene mayor cantidad de poros llenos de aire, esta distribución favorece que los coeficientes de difusión de los sustratos gaseosos en la biopelícula puedan llegar a ser más altos. En tal caso la eliminación de contaminantes gaseosos a través del transporte directo a la biopelícula debe ser expresado en términos de la fracción no mojada de biopelícula definida como $(1-f_w)$. En el Apéndice I se encuentra desarrollado el modelo matemático para el BLE, en el se detalla el procedimiento que define los términos f_w y (1 $f_w)$ en base a las áreas de transferencia.

A la fecha no existen trabajos que presenten una metodología experimental para evaluar la eficiencia de mojado de la biopelícula en un BLE. Por esta misma razón no existen modelos matemáticos para BLE que incorporen el término de eficiencia de mojado. Los modelos desarrollados para biorreactores de lecho escurrido por Diks y Ottengraf (1991a), Lobo y col. (1999) y Arellano-García y col. (2010), suponen mojado completo de la biopelícula. La información existente sobre eficiencia de mojado sólo se reporta para sistemas gas-líquido-catalizador sólido.

Trejo y Lobo (2000) modelaron teóricamente el efecto de la eficiencia de mojado en la altura de un BLE, expresada como unidades de transferencia. El modelo desarrollado supone que sólo la parte mojada es activa y por lo tanto solo a través de ella ocurre la biorreacción. La resistencia a la transferencia de masa en la interfase gas-biopelícula es considerada despreciable. Debido a la carencia de información, los autores se valen de correlaciones para la efectividad de mojado y caída de presión (ecuaciones 2.2.11 y 2.2.12) desarrolladas para reactores químicos de lecho escurrido (Shah, 1979).

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta Z}\right)_{LG} = \left[\frac{8.5\mu_G a_s^2}{\rho_G} + \frac{a_s \mathbf{i}}{\rho_G} \left(\mathbf{i}^*\right)^{0.1}\right] \frac{1}{\left|-c - \varepsilon_L\right|^3}$$
(2.2.11)

$$f_{w} = 1.104 \operatorname{Re}_{L}^{1/3} \left[\frac{1 + \left[\left(\Delta P / Z \right) / \rho_{L} g \right]}{Ga_{L}} \right]^{1/9}$$
(2.2.12)

Las ecuaciones 2.2.11 y 2.2.12, están descritas en función de la caída de presión, volumen de retención del líquido, flujo de gas y líquido, fracción vacía y propiedades físicas de los fluidos que son variables que pueden ser medidas experimentalmente. Para el caso de los BLE debe considerarse el crecimiento de la biopelícula en el cálculo y determinación de estas variables ya que a diferencia de los reactores químicos la biopelícula vista como un biocatalizador cambia en forma y actividad con el tiempo.

Gai y Baumann (2001), proponen que la existencia de mojado parcial puede ser debida a una película líquida formada por remolinos que escurren sobre la biopelícula. Los autores explican que la forma y espesor de los remolinos de líquido están influenciados por la geometría de las estructuras como también por las propiedades de mojado de las superficies del empaque y estiman un coeficiente de mojado parcial (b_T ec. 2.2.14) definido como el cociente entre la superficie de biopelícula (a_b) y la superficie específica del soporte o acarreador (a_b) . La superficie de biopelícula es calculada a partir de la tensión superficial (σ_l) , el ángulo de contacto o humectancia (cos θ), (ec.2.2.13). Sin embargo, no incluyen estas estimaciones en el modelo del reactor debido a la falta de datos y sólo utilizan sus estimaciones para hacer un análisis cualitativo de la influencia del incremento de la velocidad superficial del líquido y de las propiedades de mojado de la superficie del empaque Para los cálculos de la superficie de biopelícula (a_b) recurren a los resultados de Pringle y Fletcher (1986), quienes consideran que para soportes de polipropileno sin adhesión de biopelículas, los valores característicos del $\cos\theta$ son menores a 0.2, mientras que para soportes de polipropileno con biopelículas adheridas los valores del ángulo de contacto son mayores a 0.9. Bajo estas consideraciones, Gai y Baumanan (2001) reportan

que cuando se consideran soportes con biopelículas adheridas ($\cos\theta$ por arriba de 0.9), el coeficiente de mojado aumenta con el incremento de la velocidad superficial del líquido alcanzando valores cercanos a la unidad, mientras que cuando se suponen soportes que no facilitan la adhesión de biopelículas ($\cos\theta$ menores a 0.2) el valor del coeficiente de mojado es menor y menos sensible al cambio de la velocidad del líquido.

$$a_{b} = 3.49 u_{L}^{0.4} \mu_{L}^{0.2} \left(\frac{\rho}{\sigma_{L}}\right)^{0.15} \left(1 - 0.93 \cos\theta\right)^{-1} \left(\frac{a_{T}^{2}}{4\pi\varepsilon_{B}}\right)^{0.6}$$
(2.2.13)

$$b_T = \frac{a_b}{a_T} \tag{2.2.14}$$

Recientemente Cheng y col. (2012) distinguen tres diferentes regiones en las que ocurre el flujo de líquido: 1) una región de líquido estancado, 2) una región en la cual el líquido escurre en forma de película y 3) una región en la que el líquido se mueve en forma de remolinos. Proponen una correlación para la estimación de la eficiencia de mojado externo (η_{ce}) que es igual a la suma de la fracción del flujo escurre como película $(\Phi_{pelicula})$ y la fracción de líquido que se mueve en forma de remolinos $(\Phi_{remolinos})$. El cálculo de estas fracciones de líquido está en función de las mediciones de la fracción volumétrica del flujo del líquido y de las caídas de presión (ec. 2.2.15). El ajuste obtenido entre los valores reales y los estimados no es bueno por lo que Cheng y col. (2012) proponen una nueva correlación basada en los números adimensionales de *Ga* y Re que consideran el tamaño del empaque y los efectos del flujo de gas sobre la eficiencia de mojado líquido-sólido (ec. 2.2.16).

$$\eta_{ce} = (\Phi_{\text{pelicula}}) + (\Phi_{\text{remolinos}})$$
(2.2.15)

$$\eta_{ce} = 4.85 \,\mathrm{Re}_{L}^{0.42} \,Ga_{L}^{-0.25} \,\mathrm{Re}_{G}^{0.083} \tag{2.2.16}$$

$$\eta_{ce} = (\Phi_{\text{película}}) + (\Phi_{\text{remolinos}})$$

Las estimaciones con esta última correlación (ec. 2.2.16) ajustan bien con sus datos experimentales, sin embargo, es cuestionable que no se distingan los términos de las contribuciones individuales de las regiones de flujo identificadas inicialmente.

En la literatura se proponen varios métodos para evaluar la eficiencia de mojado en sistemas químicos entre los cuales están el método de reacción y el método de trazador. El método de reacción compara las tasas de reacción en condiciones de operación con las fases gas y líquido con las tasas de reacción bajo operación con el reactor completamente lleno de líquido (Morita y Smith, 1978; Herskowitz y Mosseri, 1983; Lakota y Levec, 1990 y Llano y col., 1997). El método de trazador (Sicarti y col., 1980; Burghardt y col., 1990; Al-Dahhan y Dudukovic, 1995) que consiste en la inyección o pulso de un trazador que no se absorbe en el líquido que entra al reactor, mientras que a la salida del reactor se monitorea la concentración de salida del trazador. Para sistemas biológicos este método puede ser inadecuado debido a que parte del trazador se podría absorber en la biopelícula lo cual dificultaría la cuantificación del trazador a la salida del reactor dando resultados incorrectos (Nardi y col., 1999 y Fernández-Lahore y col., 1999), por lo que la elección del trazador debe hacerse cuidadosamente y seleccionar aquel que no difundan hacia el interior de las biopelículas.

Pironti y col. (1999) proponen un método para la determinación de la eficiencia de mojado en reactores de lecho escurrido con flujos de aire y líquido co-corriente descendente. Su modelo está basado en la comparación de esfuerzos cortantes líquido-sólido en el reactor operado con ambas fases (gas y líquido) y operando bajo condiciones de inundación (lleno de líquido). Ambos esfuerzos cortantes son determinados a la misma velocidad intrínseca del gas y líquido. La ventaja de este método respecto a los mencionados anteriormente es que el mojado externo es determinado indirectamente a partir de la medición de la caída de presión y del volumen de retención del líquido sin perturbación del sistema.

La determinación de efectividad de mojado por el método de reacción no distingue si las zonas estancadas participan o no en la reacción. Si esto fuera cierto, la eficiencia de mojado determinada a partir del método químico debiera ser menor a la efectividad de mojado

determinada por el método de trazador, que toma en cuenta toda el área, incluyendo la no reactiva (Llano y col., 1997).

Como ya se mencionó, el método de trazador puede no ser un método muy conveniente para determinar la efectividad de mojado en sistemas biológicos, por lo que en caso de seleccionarse como método para la cuantificar la eficiencia de mojado en sistemas biológicos, se deberá tener especial cuidado en la elección del trazador.

Acumulación de biomasa en biorreactores de lecho escurrido

Uno de los principales problemas presentes en los biorreactores de lecho escurrido (BLE) durante largos periodos de operación es la acumulación de biomasa sobre la superficie del empaque. Ello reduce el volumen vacío del lecho, causa indeseables incrementos en la caída de presión y flujo canalizado además de incrementar los costos de operación (Iliuta y Larachi, 2006). Además, la acumulación de biomasa disminuye el área interfacial (gasbiopelícula y líquido-biopelícula) de transferencia de masa y afecta la capacidad de eliminación del contaminante. También se ha reportado (Webster y col., 1999) que el cambio de cargas de alimentación así como la operación discontinua, puede ser un problema para mantener estable la densidad de la biomasa, lo que ocasiona su acumulación dentro del sistema. Esta acumulación puede causar obstrucciones dentro del BLE que impide la irrigación completa de la biopelícula ocasionando mojado parcial de la misma (Pederson y Arvin, 1995).

Debido al interés en estudiar la hidrodinámica de los BLE como pieza clave en el modelado de este tipo de sistemas biológicos, es necesario que como paso preliminar a su estudio se deba determinar una estrategia de control de biomasa que permita operar al BLE bajo condiciones conocidas y controlables. Lo deseable sería conservar biopelículas muy delgadas y activas más que espesas y menos activas. Existen varios trabajos que reportan diferentes métodos de remoción de biomasa, entre ellos están el llenado/drenado del lecho, el retrolavado, burbujeo de aire y adición de químicos. Mendoza y col. (2004) reportan que el método de llenado/drenado es el método menos efectivo pero también el que no genera

inhibición biológica, mientras que los métodos de retrolavado y burbujeo de aire afectan de manera similar a la biopelícula. De los métodos evaluados para la remoción de biopelícula, la adición de químicos fue el método más eficiente pero afectó significativamente el rendimiento biológico requiriéndose varios días para que el birreactor recuperara su rendimiento original (Mendoza y col., 2004).

Durante la operación por largos tiempos de los biorreactores de lecho escurrido, el continuo suplemento de nutrientes puede ocasionar la acumulación de biomasa en el biorreactor (Zuber, 1995; Cox y Deshusses, 1999 y Okkerse y col., 1999). Como se ha mencionado esto provoca la reducción gradual de la fracción vacía del lecho empacado manifestándose en cambios de las variables hidrodinámicas del biorreactor y cambios ambientales para los microorganismos.

La acumulación de biomasa en los BLE (taponamiento) es un factor que ha reducido notablemente la aplicación de BLE a escala industrial. El taponamiento es un fenómeno complejo que está determinado por diversos factores como las tasas de degradación de los microorganismos, tipo de sustrato a degradar, coeficientes de partición, resistencia mecánica y morfología de la biopelícula formada, densidad y características estructurales del material de empaque principalmente.

Con respecto a la estructura de la biopelícula, es conocido que el crecimiento sobre ciertos sustratos, especialmente compuestos aromáticos como tolueno y estireno favorecen el desarrollo de hongos, que se caracterizan por tener una densidad promedio baja (poca masa en mayor volumen). Ello trae como consecuencia la ocupación de un volumen alto del material de empaque en un tiempo corto.

Para un sistema dado, la tasa de acumulación de biomasa está principalmente impuesta por la carga del contaminante a degradar pero debido a la gran diversidad entre sistemas microbianos es difícil generalizar los resultados (Okkerse y col., 1999).

Los problemas hidrodinámicos presentes en los BLE no pueden ser vistos como un caso independiente ya que cada variable hidrodinámica está estrechamente relacionada con las demás. De manera general en los BLE los flujos de gas y líquido determinan el grado de mezclado y el régimen de flujo, que influyen de manera determinante sobre la tasa de eliminación del sustrato. Por otro lado también determinan el grado de mojado de la biopelícula que a la vez la transferencia de masa del sustrato y oxígeno a la biopelícula.

No obstante la similitud que guardan los BLE con los reactores de lecho escurrido químicos, se desconoce hasta qué punto la teoría desarrollada para el estudio de las variables hidrodinámicas de este tipo de reactores pueden ser válidas para la estimación o predicción en BLE.

2.3 Tratamientos biológicos para la eliminación de xilenos

Existe una larga lista de trabajos que reportan la eliminación de contaminantes gaseosos provenientes de fuentes contaminantes, los isómeros de xilenos: orto, meta y para son un importante ejemplo de ellos. Poseen características fisicoquímicas muy similares lo cual los hace atractivos como un contaminante modelo para estudios de degradación y caracterización en sistemas de biotratamiento. En la Tabla 2.3.1 se presentan algunas de las propiedades físicas de los isómeros de xileno.

Los xilenos son uno de los principales constituyentes de las gasolinas. Además es usado como solvente en pinturas y barnices. En Canadá en 1991 se estimó que las emisiones de xileno correspondieron a 96 000 t/año de los cuales, el 58 % de las emisiones constituyen su uso como solvente y un 39 % como emisiones de vehículos (Jorio y col. 2000).

En México, los xilenos fueron reportados como uno de los contaminantes tóxicos identificados en las emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México (Inventario de emisiones de contaminantes de la ZMVM, 2008). Sus efectos tóxicos tienen principal afectación en el sistema nervioso central y en los ojos. Las emisiones de los isómeros de xileno representaron el 10% de las emisiones totales de contaminantes tóxicos y

correspondieron a 18,902 ton/año, de las cuales 8,480 ton/año provinieron del recubrimiento de superficies industriales y de su uso comercial y doméstico como solventes (Inventario de emisiones de contaminantes de la ZMVM, 2008) Ver Figura 2.3.1.

Rango de ebullici ón	138- 142°C		
solubilidad en agua	ligeramente soluble en agua fría (<0.1%p/p		
Estado físico	líquido		
Coeficiente de partición octanol/agua Log ₁₀	2.95	3.15	3.2
Coeficiente de difusión en aire (cm^2/s)	0.087	0.0769	0.07
Coeficiente de difusión acuosa (cm ² /s)	0.00001	0.0000084	0.0000078
Peso molecular (g/mol	106.16	106.2	106.16
ρ (g/m ³)	0.868	0.861	0.897
\mathbb{m}_{GL}	0.1709	0.2477	0.2721
Isómero de xileno	o-xileno	p-xileno	m-xileno

Tabla 2.3.1 Tabla de propiedades físico-químicas de los isómeros de xileno (Rafson, 1998 y Hoja de seguridad de materiales MSDS, 2008 Apéndice H).

Otro porcentaje importante de emisión de xilenos proviene de las fuentes móviles y corresponde al 27% (5,103 ton/año). Dentro de estas fuentes la combustión de los automóviles representa la principal fuente de generación de éste contaminante.



Figura 2.3.1 Principales contaminantes tóxicos emitidos en la ZMVM, 2008. (Fuente: Inventario de emisiones contaminantes tóxicas de la ZMVM, 2008).

Existen pocos estudios de biofiltración enfocados al estudio de eliminación de xilenos como compuesto único sin embargo, la biofiltración de mezclas de benceno, tolueno, xileno (BTX) y otros vapores de hidrocarburos han sido investigados previamente por varios investigadores (Lu y Chu, 2000; Ortiz y col., 2003, Oh y col., 1994; Prenafeta-Boldú y col., 2002 y Lee y col., 2002).

Lu y Chu (2000) examinaron el funcionamiento de un biorreactor de lecho escurrido para la degradación de la mezcla de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX). Compararon las capacidades de eliminación individual entre cada uno de los componentes de la mezcla de BTEX y cuando estaban en mezcla y reportan que las capacidades de eliminación para

los vapores individuales fueron mayores que en mezcla. Esta diferencia los autores la atribuyen a la posible competencia por sustratos. Bajo similares cargas de los sustratos, encontraron que los vapores de BTEX fueron degradados preferencialmente en el siguiente orden: tolueno, benceno, o-xileno y etilbenceno. En un trabajo similar de Ortiz y col. (2003) donde emplean una mezcla de benceno, tolueno, etilbenceno y los tres isómeros de xileno como fuente de carbono, los autores reportan completa degradación para tolueno, benceno, para y meta-xileno, siguiendo ese orden de degradación, mientras que el orto-xileno sólo se eliminó en un 85 %.

Otros autores (Lee y col., 2002; Prenafeta-Boldú y col., 2002 y Oh y col., 1994) han reportan que en la degradación de vapores de BTEX, el xileno se eliminó cometabólicamente en presencia de tolueno y no fue utilizado como un sustrato de crecimiento.

Dentro de los estudios de biofiltración que emplean xilenos como única fuente de carbono y energía, Jorio y col. (2000) reportan el efecto del flujo de gas y la concentración de entrada sobre la capacidad de eliminación de los isómeros de xileno. Los resultados experimentales muestran que existe un orden de degradación preferencial para el meta-xileno, seguido del para-xileno y orto-xileno. Las máximas capacidades de eliminación obtenidas en este estudio fueron: 67, 52 y 41 g/m³h para flujos de gas de 0.4, 0.7 y 1 m³/h respectivamente. En particular el meta-xileno fue completamente removido a una flujo de gas de 0.4 m³/h para todo el rango de concentraciones de entrada probadas (0.2-4 g/m³). En general el biofiltro probó ser altamente eficiente en la eliminación de xileno a un flujo de gas de 0.4 m³/h que corresponde a 157 s de tiempo de residencia.

Como se puede apreciar el estudio individual de los isómeros de xileno (orto, meta y para) ha sido poco estudiado. Hasta la fecha no existe información que apunte bajo qué condiciones o qué tipo de sistemas favorezca un orden en particular de degradación. Las características fisicoquímicas similares entre los tres isómeros los hace atractivos por un lado para emplearlos como sustrato modelo para la determinación hidrodinámica del BLE, y por otro lado la selectividad de degradación impuesta por los microorganismos los hace

un compuesto interesante para el estudio de los fenómenos en la biopelícula, en particular la cinética de la reacción.

3. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS

Justificación

No existen correlaciones ni fórmulas desarrolladas para biorreactores de lecho escurrido que permitan inferir el patrón de flujo de la fase líquida en dichos sistemas. Se cree que el incremento del flujo de líquido favorece la capacidad de eliminación de los contaminantes gaseosos al favorecer el mojado de la biopelícula, sin embargo, a la fecha no existen metodologías experimentales que permitan cuantificar la eficiencia de mojado en BLE para usarse en la cuantificación de las contribuciones de la zonas mojadas y no mojadas en la biodegradación de compuestos orgánicos volátiles.

Hipótesis

"Bajo el régimen de flujo escurrido, la fase líquida se comportará de acuerdo al modelo de flujo pistón. A mayores flujos de líquido mayor será el área de biopelícula cubierta que participará en la eliminación biológica de los contaminantes gaseosos. La contribución de la parte de biopelícula que no se moja no contribuirá significativamente en la eliminación del contaminante".

4 OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar las características hidrodinámicas y de eliminación biológica de un biorreactor de lecho escurrido empleado para la degradación de los isómeros de xilenos bajo operación continua e intermitente del flujo de líquido.

Objetivos particulares

1. Verificar la hipótesis de flujo pistón de la fase líquida en un biorreactor de lecho escurrido.

2. Determinar el efecto del incremento del flujo del líquido y la reducción de la fracción vacía sobre las variables hidrodinámicas.

3. Determinar el efecto del flujo del líquido y la reducción de la fracción vacía sobre la capacidad de eliminación, eficiencia de remoción porcentaje de mineralización.

4. Determinar el desempeño del BLE bajo operación continua e intermitente del flujo de líquido.

5. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

5.1 Operación BLE-1



5.2 Operación BLE-2



6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Unidad experimental: biorreactor de lecho escurrido

Los experimentos fueron llevados a cabo en un biorreactor de lecho escurrido construido de tubo de acrílico. Las dimensiones del biorreactor fueron de 0.15 m de diámetro interno y una longitud total empacada de 1.32 m, en la Tabla 6.1 se presentan las características geométricas del reactor. Se utilizó como material de empaque, anillos Pall de acero inoxidable de 16 mm (5/8 pulgada) de diámetro; sus características y aspecto visual se muestran en la Tabla 6.1.2

Tabla 6.1.1 Características geométricas del BLE.

Variable	Unidades	Valor calculado
Longitud del lecho	m	1.59
Diámetro columna	m	0.1500
Área transversal de la columna	m^2	0.0177
Volumen lecho	m ³	0.02809
Volumen de módulo	m ³	0.0059
Densidad del gas (ρ_G , aire)	kg/m ³	1.1840*
Densidad del líquido (p _{L)}	kg/m ³	997

* Valor correspondiente a 0°C y 1 atm. Perry's Chemical Engineers Handbook Sixth Edition, 1984.

Tabla 6.1.2 Datos geométricos del empaque.

	Material	Acero inoxidable
	Número de piezas/m ³	214,000
	Diámetro (mm)	16
	Tamaño (mm)	16×16×0.3
	Área superficial (m^2/m^3)	362
	Espacio vacío (%)	94.9 (≈95)

El BLE fue operado dentro de un cuarto con temperatura controlada a $25^{\circ}C \pm 5$ y a presión atmosférica (aproximadamente 585 mmHg en la Ciudad de México). Cabe mencionar que no hubo variaciones significativas de la temperatura a lo largo del reactor por lo que ésta variable no se analizará en este trabajo. Los datos de temperatura pueden consultarse en el Apéndice E. En la Figura 6.1 se muestra un diagrama esquemático del BLE.



Figura 6.1. Diagrama del BLE. 1-reactor, 2-compuerta con o-ring para cierre hermético, 3puertos de muestreo, 4-termopares, 5-distribuidor de líquido, 6-puerto de inyección, 7saturador de xilenos, 8-tanque contenedor de la fase líquida, 9-controlador de flujo másico, 10-flujómetro, 11-electrodo de pH, 12-bomba de líquidos, 13-controlador de pH, 14solución de HCl, 15-sistema automático de adquisición de temperatura, 16-compresor de aire, 17-trampas para separar las fases gas-líquido, 18- redistribuidor de líquido.

El BLE consistió de cuatro módulos idénticos de 34 cm de longitud. Cada uno estuvo soportado por una rejilla de acero inoxidable. Debajo de los tres primeros módulos, se colocó un plato redistribuidor de líquido (Figura 6.2) con el objeto de mantener un flujo uniforme de líquido a través de la altura total de lecho empacado. El redistribuidor consistió de un plato de nylon del mismo diámetro del reactor, con orificios de ¹/₄ de pulgada

distribuidos en toda la superficie del plato. En el centro del plato fue conectado un tubo de cobre de ¼ de pulgada que conectaba directamente a los puertos de muestreo localizados en la pared exterior del BLE. El redistribuidor fue diseñado con una inclinación de 10° con el fin de direccionar parte de las fases fluidas hacía el tubo que conectaba a los puertos de muestreo.



Figura 6.2. Diagrama del redistribuidor de líquido.

EL BLE contaba con cinco puertos de muestreo localizados equidistantemente a lo largo del reactor. Para el análisis por separado de la fase gas como líquida, se utilizaron unos dispositivos de acrílico denominadas en este documento, trampas de separación (Figura 6.3). De acuerdo a su diseño las trampas permitieron separar por gravedad el gas del líquido extraídos del BLE. Las trampas consistieron en tubo de acrílico de 2 pulgadas de diámetro interno, al cual se le instalaron dos válvulas de paso de plástico. Por la válvula 1 (V1), ubicada a 7 centímetros por arriba de válvula 2 (V2), fluían las fases gas y líquido juntas, mientras que por la V2 se podía colectar la fase líquida ya separada. En la parte superior de la trampa se encontraba la salida de la fase gaseosa. En este punto había conectada una manguera de vitton® al cual se podía instalar un bulbo de vidrio de 500 ml para la recolección de la fase gaseosa. Conociendo el flujo de salida del gas se calculaba el tiempo necesario para reemplazar el volumen de aire del bulbo por muestra gaseosa, esto garantizaba la homogeneidad de la muestra en cada puerto de muestreo.

La fase líquida fue alimentada por la parte superior del BLE y chocaba inmediatamente sobre un plato distribuidor de acrílico. Éste plato distribuidor consistió de 37 tubos de acero

inoxidable de ¹/₄ de pulgada de diámetro, distribuidos uniformemente a través del área seccional del plato.



Figura 6.3. Diagrama de la trampa de separación de fases gas-líquido.

La fase gaseosa contaminada con xilenos que se alimentaba al BLE, se obtuvo de la mezcla de una pequeña corriente de aire (corriente primaria) que era pasado a través de una mezcla pura y equimolar de los isómeros de xileno con una segunda corriente (corriente secundaria) de aire que permitía establecer la carga de entrada del contaminante. La mezcla fue introducida al BLE por la parte superior izquierda. El flujo de ambas corrientes se registró con controladores de flujo másico (Aalborg 0-5 y 0-100 LPM, USA) a través de tubería de cobre de ½ pulgada. El contacto entre las fases gas y líquido ocurrió antes de que las fases toquen al lecho empacado.

En la parte baja del BLE se encontraba un tanque con una capacidad de 16 litros en el cual se colectaba la fase líquida que circulaba a través del BLE. La fase líquida fue bombeada

con una bomba hidráulica (¹/₈ HP) que también se ubicaba en la parte baja del BLE. Los cambios de pH fueron controlados por la adición de solución de HCl mediante un controlador automático (BARNANAT, USA). El pH del controlador se fijó en 6.9.

Todas las tuberías utilizadas para alimentar las fases fluidas fueron de cobre debido a la solubilidad de los xilenos en otros materiales. Se registró la variación de la temperatura a lo largo del BLE, empleándose termopares de acero inoxidable conectados a un registrador automático (Digi-Sense Scanning Thermometer, Cole-Parmer, 12-Channel, Model: 92000-00, USA).

6.2 Microorganismos

Se utilizó un consorcio bacteriano y fúngico obtenido de un biofiltro operado previamente por aproximadamente 3 años para tratar vapores de gasolina como fuente de carbono (Hernández, 2002). En un matraz erlenmeyer de 1 L se colocó medio mineral con este consorcio microbiano y fue alimentado durante un mes con xilenos como única fuente de carbono y energía para su aclimatación antes de ser inoculado en el BLE. Este sistema se mantuvo agitado durante todo el periodo de aclimatación.

6.3 Fase líquida

La fase líquida que fue alimentada y recirculada a través del lecho, fue preparada con una relación de 9 litros de agua destilada y 1 litro de solución mineral (Acuña y col., 1999) conteniendo KNO₃ como fuente de nitrógeno. Esta solución diluida fue usada con el propósito de limitar la cantidad de nitrógeno disponible y así también controlar el crecimiento de biomasa, de ésta manera se aseguró mantener constante la porosidad del lecho durante cada serie experimental.

Cuándo fue necesario cambiar a una nueva porosidad del lecho, el BLE fue alimentado con medio mineral sin diluir incrementándose la cantidad de nitrógeno disponible para el crecimiento de biomasa.

La composición del medio mineral usado fue (g/L): KNO₃ 4.6; KH₂PO₄, 0.6; K₂HPO₄, 2.4; MgSO₄·7H₂O, 1.5; CaSO₄·2H₂O, 0.15; 5ml/L de solución de elementos traza. La composición de la solución de elementos traza empleada fue (g/L): FeCl₃·6H₂O, 0.54; ZnSO₄·7H₂O, 0.144; MnSO₄·H₂O, 0.84; CuSO₄·5H₂O, 0.025; CoCl₂·6H₂O, 0.026; H₃BO₃, 0.00662; NiCl₂·6H₂O, 0.009; Na₂MoO₄·2H₂O, 0.049; EDTA, 0.76.

6.4 Medición de Variables hidrodinámicas

Caídas de Presión

De acuerdo al modelo físico propuesto por Pironti y col. (1999) se requiere evaluar experimentalmente la caída de presión bajo tres condiciones de operación: 1) gas-líquido, ($\Delta P_{2-fases}$); 2) lleno de líquido, (ΔP_{lecho} inundado); y 3) lleno de gas (ΔP_{lecho} de gas). A continuación se describen la metodología experimental para cada tipo de caída de presión.

Caída de presión bajo condiciones de operación gas-líquido ($\Delta P_{2-\text{fases}}$)

La caída de presión se determinó a lo largo del BLE empleando un manómetro de vidrio en forma de U que fue colocado y fijado en un tablero que contenía papel milimétrico de fondo. Para facilitar la toma de lectura de la presión. Se uso agua como fluido manométrico por lo que la unidad de medida fue milímetros de agua (mm H₂O). Las caídas de presión gas-líquido corresponden a la diferencia entre las presiones de entrada y salida de aire a través del lecho empacado medidas bajo operación continua gas-líquido.

Caída de presión lleno de líquido (inundado) ($\Delta P_{lecho inundado}$)

Esta caída de presión corresponde a la diferencia entre las presiones de entrada y salida del BLE, medidas bajo condiciones de inundación, es decir, en ausencia de fase gas. Para determinarla fue necesario inundar el lecho a flujo de líquido constante. Para lograrlo fue necesario restringir el área transversal por dónde el fluido abandonaba el lecho empacado.

Esta restricción se consiguió cerrando la compuerta indicada con el número 2 en el diagrama del BLE de la Figura 6.1. Una vez cerrada esta compuerta, el fluido salía del BLE a través de una llave de paso ubicada a la misma altura de la compuerta y caía al tanque contendor. La presión fue medida empleando un manómetro de vidrio en forma de U y reportada en centímetros de agua.

Caída de presión lleno de gas ($\Delta P_{\text{lleno de gas}}$)

Esta caída de presión corresponde a la diferencia entre las presiones de entrada y salida medidas bajo operación sólo de la fase gas, (en ausencia de líquido). Fue medida empleando un manómetro de vidrio en forma de U y reportada en centímetros de agua.

Determinación del volumen de retención del líquido Total (EL)

Se define como la cantidad total de líquido presente en un lecho empacado bajo condiciones de operación. El volumen de retención total del líquido se obtiene de multiplicar el flujo de líquido por su tiempo de residencia promedio en el BLE (determinado a partir de la distribución de tiempo de residencia para la fase líquida).

El volumen de retención se divide en dos: 1) el volumen de retención estático definido como el volumen de líquido que no drena del empaque cuando el suministro de líquido al reactor se suspende y se reporta como la fracción volumétrica de líquido estático retenido por volumen de lecho (ε_{Ls}) y 2) el volumen de retención dinámico o de operación que se define como la diferencia entre el volumen de retención total y el estático (ec. 6.4.1), y puede entenderse como la cantidad de líquido que fluye por el empaque; se reporta como la fracción volumétrica de líquido dinámico retenido por volumen de lecho (ε_{Lo}).

Fracción volumétrica del flujo de líquido dinámico (ELO)

El volumen de retención dinámico (ε_{Lo}) fue determinado por el método de drenado (Urrutia, 1996) que consiste en colectar el líquido que escurre del BLE después de suspender completamente el flujo de líquido. En el sistema experimental la suspensión del flujo de líquido fue seguida por el cierre de la compuerta situada en la parte baja del BLE con el fin de colectar todo el fluido escurrido por espacio de 30 min. El líquido colectado fue medido con una probeta graduada de 2000 ml.

Estático (ELS)

El volumen de retención estático definido como la fracción de volumen de lecho que es ocupada por el líquido estancado fue estimado a partir de la diferencia entre el volumen de retención total menos el volumen de retención de operación o dinámico.

Determinación de las curvas de distribución del tiempo de residencia del líquido (DTR) y análisis

En esta sección se describe la metodología para la determinación de las curvas de DTR mediante la técnica de pulso de un trazador a partir de las cuales se puede determina el tiempo de residencia medio. En seguida se presenta la metodología para analizar curvas de DTR a fin de investigar más acerca de las características del mezclado. Para éste análisis se presentan los modelos de dispersión axial (MDA) de un solo parámetro y el modelo de zonas estancadas y dinámicas (MZED) de 3 parámetros.

Técnica de pulso de trazador

La distribución de tiempos de residencia del líquido, fue determinado por la técnica de pulso o estímulo respuesta, empleando azul de dextrana (Sigma Chemical, USA) como trazador. Se eligió utilizar al azul de dextrana como indicador por ser un colorante de alto peso molecular y que no difunde hacía los poros de la biopelícula. Esta técnica supone que

el trazador se distribuye entre el líquido que fluye dinámicamente y el que permanece estático o estancado.

Bajo condiciones de régimen escurrido se inyectó un volumen de 10 ml de una solución de azul de dextrana a una concentración de 6,000 ppm en el puerto de inyección de trazador (60 mg de trazador), este puerto está localizado en la parte más alta del BLE (Figura 1). Durante 60 segundos se colectaron volúmenes de muestras entre 3 y 5 ml en la parte baja del BLE. Las muestras fueron centrifugadas (Eppendorf digital centrifuge 5415D, USA) a 11,000 rpm durante 25 minutos para separar la biomasa suspendida. El líquido sobrenadante fue analizado por espectrofotometría (ThermoSpectronic Genesys 6, USA) a 650 nm.

Determinación del tiempo de residencia medio t_m

El cálculo del tiempo de residencia promedio (t_m) fue calculado a partir de la curva de distribución de concentraciones del trazador en el tiempo con la siguiente ecuación:

$$t_m = \frac{\int_{0}^{\infty} tCdt}{\int_{0}^{\infty} Cdt}$$
(6.4.2)

Para el cálculo es necesario tabular las parejas de datos concentración del trazador y tiempo al que corresponde dicha concentración y calcular los términos: Δt_i , $C_i \Delta t_i$ y $tC_i \Delta t_i$ a partir de las cuales se resuelven las integrales como sumatorias (ec. 6.2). En el Apéndice C se muestra un ejemplo de la hoja de cálculo empleada para la determinación de t_m .

$$t_m \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \tag{6.3.2}$$

Ajustes de las curvas de DTR

Modelo de dispersión axial (MDA)

De acuerdo a la metodología propuesta por Levenspiel (1995), el modelo de dispersión axial (MDA) de un sólo parámetro, cumple el siguiente balance de moles del trazador.

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_T}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_T}{\partial Z} \mathbf{u}_L$$
(6.4.3)

Sustituyendo las siguientes variables adimensionales

$$c = \frac{C_T}{C_{To}}, \quad z = \frac{Z}{l} \quad y \quad \theta = \frac{tu_L}{l} \tag{6.4.4}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z}$$
(6.4.5)

Donde

Por considerarse la presencia de distribuidores localizados tanto a la entrada como a la salida del BLE para efectos de condiciones de frontera, el sistema será considerado como cerrado-cerrado. Bajo esta restricción las condiciones de frontera son:

$$z = 0; \quad c = 1 + \frac{1}{\operatorname{Pe}} \frac{\partial c(0^+, \theta)}{\partial z}; \qquad z = 1; \quad \frac{\partial c(1^-, \theta)}{\partial z} = 0$$
(6.4.7)

La condición inicial es:

$$\theta = 0; \quad c(z,\theta) = 0 \tag{6.4.8}$$



Figura 6.4.1 Condición de frontera en recipiente cerrado-cerrado

La solución del MDA adimensional se realizó con la versión libre para estudiantes del *software FlexPDE* versión 5.0.12 que utiliza el método del elemento finito para la solución numérica de ecuaciones diferenciales parciales (Cruz- Díaz y col., 2007).

Modelo de zonas estancadas y dinámicas (MZED)

El MZED considera una zona de fluido dinámica en flujo pistón con dispersión axial que intercambia materia con una zona estática. Las ecuaciones básicas que se derivan del balance de masa del trazador, son las siguientes:

En la zona dinámica:

$$\frac{\partial c_d}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_d}{\partial Z^2} - u_L \frac{\partial c_d}{\partial Z} - k_L a_{ef} \left(c_d - c_e \right)$$
.....(6.4.9)

En la zona estática:

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = k_L a_{ef} \left(c_d - c_e \right) \tag{6.4.10}$$

Sustituyendo las variables adimensionales:

$$c_d = \frac{C_d}{C_0}; \ c_e = \frac{C_e}{C_0}; \ z = \frac{Z}{l}; \ \theta = \frac{tU_{L,ef}}{l}$$
 (6.4.11)
$$\operatorname{Pe}_{d} = \frac{U_{L, \operatorname{ef}} L_{Z}}{D}; \quad N = \frac{k a_{\operatorname{ef}} L_{Z}}{U_{L, \operatorname{ef}}}; \quad \varphi = \frac{h_{d}}{h_{d} + h_{s}}$$
 (6.4.12)

$$\varphi \frac{\partial c_d}{\partial \theta} = \frac{1}{\operatorname{Pe}_d} \frac{\partial^2 c_d}{\partial z^2} - \frac{\partial c_d}{\partial z} - N(c_d - c_e)$$
(6.4.13)

$$\frac{\partial c_e}{\partial \theta} = \frac{N}{1 - \varphi} (c_d - c_e)$$
(6.4.14)

Las condiciones de frontera e inicial del MZED son:

$$z = 0; \quad c_d = 1 + \frac{1}{\operatorname{Pe}_d} \frac{\partial c_d(0^+, \theta)}{\partial z}; \quad z = 1; \quad \frac{\partial c_d(1^-, \theta)}{\partial z} = 0$$
 (6.4.15)

$$\theta = 0; \quad c_d(z,\theta) = c_e(z,\theta) = 0$$

$$(6.4.16)$$

El parámetro φ se aproximó a partir de los volúmenes de retención de líquido experimentales. El parámetro *D* ó Pe, se calculó a partir del ajuste con el MDA y *N* se ajustó a los datos experimentales La solución del MZED se llevó a cabo con el *software FlexPDE* versión 5.0.12

Determinación de la fracción vacía del lecho (porosidad del lecho)

La fracción vacía del lecho (ε_B) o porosidad del lecho fue determinada por inundación del lecho. El BLE fue llenado lentamente con agua con el fin de desplazar todo el aire. Una vez inundado el BLE, se drenó módulo por módulo y se midió el volumen colectado. La fracción vacía del lecho se obtuvo de dividir el volumen total del líquido drenado entre el volumen de reactor (ec. 6.4.17).

$$\varepsilon_B = \frac{V_L}{V_r} \tag{6.4.17}$$

Determinación de la eficiencia de mojado de la biopelícula (f_w)

La eficiencia de mojado fue determinada a través del modelo propuesto por Pironti y col. (1999). Se fundamenta en la comparación de esfuerzos cortantes definidos como fuerza por unidad de área y determinados a partir del balance de fuerzas entre las fases Este modelo está definido en términos de la caída de presión, el volumen de retención total del líquido y la fracción vacía del lecho. Pironti y col. (1999) definen al término de efectividad de mojado, como la relación entre el esfuerzo cortante sólido-líquido bajo condiciones de flujo en que las dos fases fluidas están presentes (gas y líquido) y el esfuerzo cortante bajo condiciones de lecho inundado con líquido, que supone mojado completo. Ambos esfuerzos cortantes son determinados a la misma velocidad intrínseca de gas y líquido.

La eficiencia de mojado definida en función de los esfuerzos cortantes, se expresa como la relación entre el esfuerzo cortante a través del área interfacial liquido-sólido bajo condiciones de escurrimiento de las dos fases móviles entre el esfuerzo cortante a través del área total bajo condiciones de lecho inundado (ec. 6.4.18)

$$f_{w} = \frac{\left(\tau_{LS} a_{LS}\right)_{2-\text{fases}}}{\left(\tau_{LS} a\right)_{\text{lecho inundado}}}$$
(6.4.18)

La fracción de empaque no mojada por el líquido está definida por $(1-f_w)$ y es igual a la relación de esfuerzos cortantes obtenido bajo condiciones de escurrimiento de las dos fases entre el esfuerzo cortante bajo condiciones de operación solo con la fase gas (ec. 6.4.19).

$$1 - f_w = \frac{\left(\tau_{LS} a_{LS}\right)_{2-\text{fases}}}{\left(\tau_{GS} a\right)_{\text{lleno de gas}}}$$
(6.4.19)

Balance de fuerzas para el reactor operado bajo condiciones de sequedad. Las fases involucradas son el gas y el sólido a través de toda el área interfacial. Las fuerzas que resultan del balance son las fuerzas de presión y las fuerzas gravitacionales (ec. 6.4.20).

$$\left(\tau_{GS}a\right)_{\text{lleno de gas}} = \frac{\varepsilon_B\left(\Delta P\right)_{\text{lleno de gas}}}{L} + \varepsilon_B\rho_G g \qquad (6.4.20)$$

Para el sistema operado bajo condiciones de inundación. Las fases involucradas son el líquido y el sólido a través de toda el área interfacial. Las fuerzas que resultan del balance son las fuerzas de presión y las fuerzas gravitacionales (ec. 6.4.21).

$$\left(\tau_{LS}a\right)_{\text{lecho inundado}} = \frac{\varepsilon_B \left(\Delta P\right)_{\text{lecho inundado}}}{L} + \varepsilon_B \rho_L g \tag{6.4.21}$$

Los balances de fuerzas bajo condiciones de escurrimiento de las fases móviles (gas y líquido) se analizan por separado diferenciando los esfuerzos cortantes ejercidos por cada fase.

Para el líquido, el esfuerzo de cortante que ejerce el líquido sobre el sólido (retención) es igual al esfuerzo de corte (de arrastre) gas-líquido más las fuerzas de presión más las fuerzas gravitacionales (ec. 6.4.22).

$$AL(\tau_{LS}a_{LS})_{2\text{-fases}} = AL(\tau_{LG}a_{LG}) + A\varepsilon_{L}(\Delta P)_{2\text{-fases}} + \varepsilon_{L}\rho_{L}gAL$$
(6.4.22)

Para el gas, el esfuerzo de cortante que ejerce el gas sobre el sólido (retención) es igual al esfuerzo de corte (de retención) líquido-gas más las fuerzas de presión más las fuerzas gravitacionales (ec. 6.4.23).

$$AL(\tau_{LG}a_{LG}) + AL(\tau_{GS}a_{GS})_{2-\text{fases}} = A(\varepsilon_B - \varepsilon_L)(\Delta P)_{2-\text{fases}} + (\varepsilon_B - \varepsilon_L)\rho_G gAL \dots (6.4.23)$$

Finalmente relacionando la expresión para eficiencia de mojado correspondiente a la fracción mojada (f_w) y la no mojada ($1-f_w$) en función de los diferentes esfuerzos cortantes (ecuaciones 6.4.20 a 6.4.23).simplificando se llega a la ecuación 6.4.24 que permite estimar la eficiencia de mojado como función de variables medibles experimentalmente bajo

condiciones de operación tales como: caídas de presión, fracciones volumétricas del líquido retenido, propiedades de las fases como densidad y altura del reactor.

$$f_{w} = \frac{g\left[\rho_{L}\varepsilon_{L} + \rho_{G}\left(\varepsilon_{B} - \varepsilon_{L}\right)\right] - \varepsilon_{B}\rho_{G}g + \varepsilon_{B}\left[\left(\Delta P/l\right)_{2\text{-fases}} - \left(\Delta P/l\right)_{\text{lleno de gas}}\right]}{\varepsilon_{B}g\left(\rho_{L} - \rho_{G}\right) + \varepsilon_{B}\left[\left(\Delta P/l\right)_{\text{lleno inundado}} - \left(\Delta P/l\right)_{\text{lleno de gas}}\right]}$$
(6.4.24)

Los términos $\rho_{G \text{ y}} \rho_L$ son las densidades del gas y líquido respectivamente; $(\Delta P/l)_{2\text{-fases}}$ es la caída de presión por unidad de longitud cuando ambas fases gas y líquido fluyen dentro del BLE; $(\Delta P/l)_{\text{lleno de gas}}$ es la caída de presión por unidad de longitud de lecho cuando sólo la fase gas fluye en el BLE; $(\Delta P/l)_{\text{lleno inundado}}$ es la caída de presión por unidad de longitud de longitud del BLE cuando el lecho está inundado, el termino *g* es la aceleración de la gravedad.

6.5 Métodos analíticos

Contaminante modelo: Isómeros de xilenos

Se empleo como contaminante modelo una mezcla de los tres isómeros de xilenos: orto, meta y para. (Sigma- Aldrich) en proporción 1:1:1. La concentración de alimentación al BLE se logró pasando una corriente primaria de aire a través de difusor de vidrio sinterizado acoplado a un recipiente de vidrio que contenía la mezcla de los tres xilenos. Esta corriente de aire se mezcló con una corriente secundaria para finalmente alimentarse al BLE. El volumen evaporado de la mezcla de xilenos fue restablecido a través de la adición de volúmenes aproximados a los evaporados para cada isómero Los volúmenes de cada isómero de xileno se calculó mediante la ec. 6.5.1.

$$V_{i-xileno} = C_{i-xileno} F_T \rho_{i-xileno}^{-1} t_{ev}$$
(6.5.1)

Donde:

 $V_{i-xileno}$ Volumen evaporado de i-xileno (ml)

 $C_{i-xileno}$ Concentración de i-xileno medido en la fase gas a la entrada del BLE (g/m³) $F_{\rm T}$ Flujo de corriente de aire primaria + flujo de corriente de aire secundaria (m³/h) $\rho_{i-xileno}$ Densidad de i-xileno (g/ml)

 t_{ev} Tiempo de evaporación de la mezcla de xilenos en el evaporador (h)

i: orto, meta o para

Cuantificación de xilenos y CO2 por cromatografía de gases

Los isómeros de xilenos fueron analizados por cromatografía de gases, con un detector de ionización de flama (AGILENT 6890 N, USA) equipado con una columna capilar de 25 m \times 250 µm \times 0.20 µm de diámetro nominal (AT-TM-WAX, Alltech USA). Se uso helio como gas acarreador a un flujo de 0.8 ml/min. El cromatógrafo de gases fue alimentado con un flujo de hidrógeno 30 ml/min y con aire a un flujo de 300 ml/min respectivamente. Las

temperaturas del inyector, horno y detector se mantuvieron a 200, 65 and 160 °C, respectivamente. El CO₂ fue analizado por cromatografía de gases con un detector de conductividad térmica (AGILENT 6890 N, USA), equipado con una columna empacada (Porapack Q S.0.0.730-83977-13, USA). Se uso helio como gas acarreador a un flujo de 4.1 ml/min. Las temperaturas del inyector, horno y detector se mantuvieron fueron 110, 65 and 250 °C respectivamente. El cromatógrafo de gases estaba equipado con dos puertos de inyección de tal forma que fue posible analizar simultáneamente los xilenos y el CO₂.

Con ayuda de las trampas de separación de las fases, las muestras gaseosas fueron colectadas en bulbos de vidrio de 0.5 L de capacidad (Alltech, USA). Con jeringas de precisión analíticas (VICI Precision Sampling, USA) se tomaron volúmenes de 250 μ l de aire de los bulbos y fueron inyectados en el cromatógrafo de gases para ser analizados en ambos detectores: de ionización de flama y de conductividad térmica. Los tiempos de retención de los isómeros de xilenos fueron (minutos): *p*-xileno, 6.0; *m*-xileno, 6.2; *o*-xileno, 7.5.

Para la cuantificación de los xilenos en la fase líquida se filtraron 5 ml de fase líquida a través de membrana de celulosa de $0.45\mu m$ de tamaño de poro. El filtrado se colocó en un frasco de vidrio de 25 ml con válvula mininert®, al cual se le añadieron 5g de NaCl para desorber los xilenos de la fase acuosa. Posteriormente se inyectaron volúmenes de 250 μ l tomados del espacio de cabeza del frasco y se inyectaron en el cromatógrafo de gases para ser analizados con el detector de ionización de flama

Determinación del Rendimiento del BLE

La evaluación de la biodegradación de los isómeros de xilenos por la biopelícula en el BLE fue seguido a través de los parámetros siguientes:

$$CE = \frac{F_G}{V_r} \left(C_{\text{G,ent}} - C_{\text{G,sal}} \right)$$
(6.5.2)

%
$$ER = \frac{C_{G,ent} - C_{G,sal}}{C_{G,ent}} \times 100$$
 (6.5.3)

$$%CO_2 = CE \times \frac{8PM_{CO_2}}{PM_{Xil}} \times 100$$
 (6.5.4)

CE, representa la capacidad de eliminación del contaminante, %*ER*, es la eficiencia de eliminación del contaminante y %*CO*₂ representa al porcentaje de mineralización. Los términos $C_{G,ent}$ y $C_{G,sal}$ representan las concentraciones de la mezcla de xilenos a la entrada y a la salida del BLE respectivamente (g/m³); *F*_G es el flujo total de aire (m³/h); *V*_r es el volumen de reactor (m³) y *PM* es el peso molecular de los xilenos (g/mol).

Determinación de la biomasa por módulo

En cada serie experimental se tomó una muestra de 100 ± 2 anillos Pall como muestra representativa de cada módulo. Los anillos con biomasa se colocaron en una charola de aluminio para determinarles su peso inicial (P_h), posteriormente se pusieron a secar en una estufa a 200°C durante 24 horas. Pasado ese tiempo se peso nuevamente la charola junto con los anillos (P_s). La pérdida de humedad se registró por la diferencia en pesos. La cantidad de biomasa seca por módulo se calculó a partir de la siguiente expresión (ec. 6.5.4):

$$P_x = (P_h - P_s - P_{anillos} - P_{charola}) / No \text{ de anillos}$$
(6.5.4)

donde:

 P_x : peso de la biomasa seca(g)

 P_h : peso de los anillos con biomasa húmeda adherida (g)

 P_s : peso de los anillos con biomasa seca adherida (g)

 $P_{anillos}$: peso de los anillos limpios y secos (g)

 $P_{charola}$: peso de la charola limpia y seca (g)

El número de anillos tomados de cada módulo en cada experimento (cada fracción vacía evaluada) se presenta en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Número de anillos para la determinación de biomasa en el BLE-1 a las diferentes fracciones vacías.

Módulo	No anillos Pall		
	<i>E</i> _B 0.80	<i>Е</i> В 0.69	<i>ɛ</i> _B 0.41
M1	100	102	99
M2	100	99	102
M3	100	101	101
M4	100	100	101

La biomasa total del BLE se calculó a partir de la suma total de biomasa de los cuatro módulos multiplicada por la densidad de empaque de los anillos Pall que corresponde a 21,400 unidades de anillos/m³.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En éste capítulo se presentan los resultados derivados de la operación de un reactor de lecho escurrido en ausencia de microorganismos (BLE sin biomasa) y en presencia de ellos en forma de una biopelícula desarrollada sobre el material de empaque, que será denotado como "BLE-1" (biorreactor de lecho escurrido 1). Además se presentan los resultados de un segundo sistema experimental (BLE-2) que fue operado bajo operación intermitente y continua del flujo del líquido. De manera simultánea se presenta la discusión de los resultados.

Primero se presentarán los resultados correspondientes al estudio de caracterización hidrodinámica del BLE-1sin biomasa, la cual correspondió una fracción vacía inicial de 0.95. Posteriormente se mostrarán los resultados de la caracterización hidrodinámica y de eliminación de los isómeros de xileno en el BLE-1 bajo la alimentación de una corriente gaseosa contaminada con los tres isómeros de xilenos para su biodegradación. La operación del BLE-1 fue clasificada a través del cambio de la fracción vacía de lecho, por lo que los resultados reportados corresponden a tres valores de fracción vacía del lecho: 0.80, 0.69 y 0.41. Cada fracción vacía de lecho será considerada una etapa de operación del BLE-1. Durante cada etapa se evaluó el efecto del flujo másico del líquido (L) sobre las variables hidrodinámicas: caídas de presión, la distribución de tiempos de residencia, los volúmenes de retención dinámico del líquido, y las eficiencias de mojado.

El desempeño de la eliminación biológica del BLE-1 durante las etapas experimentales, fue evaluado a través de la capacidad de eliminación de los isómeros individuales de xileno, de la eficiencia de eliminación individual para cada isómero de xileno y del grado de mineralización total de los isómeros.

La operación del BLE-2 al ser tratado inicialmente de manera continua permitió evaluar la máxima CE y el rendimiento del biorreactor para poderlo comparar con los datos de rendimiento biológico obtenidos con datos de la literatura en sistemas biológicos de tratamiento (biofiltros y BLE).

Finalmente se analiza la operación intermitente-continua-intermitente del BLE-2 y se evalúan las CE, eficiencia de eliminación individual de los isómeros de xileno y reducción de la fracción vacía, a lo largo de este tren de operación.

7.1 Identificación del régimen de flujo escurrido.

Este trabajo está referido al estudio hidrodinámico de un reactor que opera en el régimen escurrido, por lo que es necesario determinar las condiciones de operación gas-líquido bajo las cuales ocurre este régimen.

Varios autores señalan que el régimen escurrido está caracterizado por la baja interacción gas-líquido. Sie y Krishna, (1998) presentan un mapa de régimen de flujo en términos de las velocidades másicas de las fases gas y líquido. En la Figura 7.1.1 se muestra el rango de operación propuesto para el presente trabajo, que corresponde para el eje de las "X" a una velocidad másica superficial del líquido de 6.2 a 14.1 kg/m2s y para el eje "Y" a velocidades másicas superficiales del gas que van desde 0.0255 hasta 0.0209.



Figura 7.1.1 Ubicación de la escala del reactor en el régimen de flujo escurrido de acuerdo a los flujos másicos de operación del gas y del líquido (Sie y Krishna, 1998).

Por facilidades de manejo experimental, en la Tabla 7.1.1 se expresan los flujos másicos evaluados también en unidades de flujo volumétrico (L/min) que es como viene graduado en los instrumentos de medición utilizados en el sistema experimental.

L		G	
(L/min)	(kg/m ² s)	(L/min)	(kg/m ² s)
15	14.1	30	0.0255
12	11.5	40	0.0395
9	8.8	50	0.0424
7	6.2	60	0.0509

Tabla 7.1.1 Flujos másicos superficiales del gas y del líquido evaluados experimentalmente.

La operación del BLE en los rangos de flujos volumétricos propuestos permiten ubicar el tamaño de reactor de lecho escurrido cercano a la escala "piloto", de acuerdo al esquema propuesto por Sie y Krishna, (1998) (Figura 7.1.1).

Es importante mencionar que las variables de diseño del BLE: longitud del reactor, diámetro de la columna y diámetro nominal del material de empaque fueron calculadas tomando en cuenta que se quería operar un reactor en el cual la no existiera dispersión axial. Por esta razón las dimensiones seleccionadas fueron una longitud de reactor de 1.59 m, diámetro de la columna de 15 cm y anillos Pall de 5/8 pulgada de diámetro nominal como material de empaque. Con estas dimensiones el BLE puede ser considerado como un reactor a escala piloto de acuerdo a la clasificación que hacen Perego y Peratello (1999), usando como criterio empírico las condiciones dadas por las ecuaciones 7.1.1 y 7.1.2:

$$l/d_{\rm p} \ge 100$$
 (7.1.1)

y

$$D_c/d_p \ge 10.$$
 (7.1.2)

donde:

l: es la longitud del reactor

 $d_{\rm p}$: diámetro de empaque

 D_c : diámetro de la columna

Perego y Peratello (1999), confirman que bajo éste criterio geométrico la dispersión axial es despreciable.

Para el presente trabajo los criterios geométricos obtenidos a partir de las ecuaciones 7.1.1 y 7.1.2 son $l/d_p \approx 100$ y $D_c/d_p \approx 10$. Ambos cocientes cumplen con el criterio geométrico.

7.2 Caracterización hidrodinámica del biorreactor de lecho escurrido sin biomasa.

Los resultados de esta sección corresponden a una fracción vacía inicial de 0.95. Durante esta etapa experimental se exploró el comportamiento de las variables hidrodinámicas: las caídas de presión obtenidas bajo tres diferentes condiciones de operación $\Delta P_{2-\text{fases}}$, $\Delta P_{\text{inundado}}$ y $\Delta P_{\text{lleno de gas}}$, la distribución de tiempos de residencia del líquido, el volumen de retención del líquido dinámico, y la eficiencia de mojado en el rango de los flujos másicos del gas (*G*) y líquido (*L*) seleccionados para verificar la operación del BLE en el régimen escurrido (Tabla 7.1.1). Estos resultados permitieron determinar las condiciones de operación del biorreactor de lecho escurrido en presencia de microorganismos. Las variables hidrodinámicas evaluadas en el BLE sin biomasa mostraron tendencias similares a las reportadas en los trabajos que caracterizan a los típicos reactores de lecho escurrido químicos (Ramachandran y Chaudhari, 1998) y biológicos (Cruz, 2005). Los resultados se muestran en las Figuras 7.2.1 a 7.2.10.

Caídas de presión

En la Figura 7.2.1 se observa que la caída de presión bajo operación sólo con flujo de gas $(\Delta P_{\text{lleno de gas}})$, no cambia con el incremento de *G* y se mantiene constante alrededor de 15 Pa/m (2 mmH₂O) para todos los casos; estos resultados sugieren que el flujo de aire cuando el BLE está vacío no existen variaciones del área transversal ni existen perdidas por fricción debidas al contacto con las paredes del reactor y con el material de empaque.

Las caídas de presión bajo condiciones de inundación ($\Delta P_{\text{lecho} inundado}$) sí muestran un aumento con el incremento del flujo de líquido (Figura 7.2.2). Estos cambios pueden estar asociados a la energía cinética que lleva el fluido. En este contexto, se cree que sobre todo cuerpo estacionario colocado en un fluido en movimiento existe un punto de estancamiento tal como sucede con los anillos Pall dentro del BLE. Bajo estas condiciones algunos fluidos circulan sobre y algunos circulan bajo el objeto. La línea divisoria se denomina línea de corriente de estancamiento y termina en el punto de estancamiento sobre el cuerpo (Figura 7.2.3). La presión de estancamiento, es la mayor presión obtenible a lo largo de una línea de corriente dada y representa la conversión de toda la energía cinética en un aumento de presión (Bird y col., 1992).



Figura 7.2.1 Caídas de presión con el lecho lleno de gas en el régimen escurrido para una fracción vacía de 0.95. Rango de *G* evaluado: $0.0255 \text{ a} 0.0509 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

En la operación gas-líquido ($\Delta P_{2-\text{fases}}$) se observa que la caída de presión aumenta con el incremento del flujo del líquido (Figura 7.2.4) y también lo hace con el incremento del flujo de gas a excepción del flujo de gas más pequeño ($G = 3.35 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ s). En el caso de la caída de presión con las dos fases fluidas, el aumento observado indica que la interacción líquido-sólido causa pérdidas por fricción y no así la interacción gas sólido ya que, como se discutió anteriormente el aumento del flujo del gas no afecta la caída de la presión a través del lecho.



Figura 7.2.2 Caídas de presión con el lecho inundado en el régimen escurrido para una fracción vacía de 0.95. Para un rango de *L* de 14.1 a 6.2 kg/m²s y *G* evaluado fue de 0.0255 a 0.0509 kg/m^2 s.



Figura 7.2.3 Ubicación del punto de estancamiento de un cuerpo estático dentro de un fluido en movimiento.



Figura 7.2.4 Caídas de presión bajo operación gas-líquido en el régimen escurrido para una fracción vacía de 0.95. Rango de *G* evaluado: 0.0255 a 0.0509 kg/m²s y *L* de 63.2 a 14.1 kg/m²s.

Distribución de tiempos de residencia de la fase líquida

Las curvas de distribución de tiempos de residencia (Figura 7.2.5) son de tipo asimétricas y muestran un ligero coleo al final de la curva. Esta forma de las curvas indica la posible existencia de recirculación y regiones estancadas posiblemente al interior del lecho y al interior del empaque, en las que ocurre lenta transferencia de masa entre del trazador y el líquido estancado. Un comportamiento similar es reportado por Van Swaaij y col. (1969) para reactores químicos de lecho escurrido empacados con soportes mojables, llamados así por su capacidad para absorber agua. Los autores señalan que la lenta transferencia de masa en las zonas estancadas causa el coleo y es ocasionada posiblemente por cambios en la dirección de los remolinos, por la ruptura y coalescencia del flujo local, por difusión turbulenta etc. Estos resultados indican que el comportamiento hidrodinámico del BLE sin biomasa no puede ser considerado como un sistema ideal, sin embargo, éste tipo de aseveraciones merece ser comprobado a través de la determinación de los coeficientes de dispersión obtenidos del análisis de las curvas de DTR. El grado de dispersión del tipo de flujo deberá determinarse a través de criterios apropiados como el número de Péclet (Pe) o Bodenstein (*Bo*).

Se propuso ajustar las curvas de DTR con el MDA siguiendo la metodología propuesta por Levenspiel (1995), (*D*). De acuerdo a la Figura 7.2.5, la mayor parte de la curva está cargada ligeramente hacía la izquierda, indicando que existe un pequeño grado de dispersión. La parte final de la curva caracterizada por el coleo es ligeramente prolongada y con pequeñas perturbaciones que indican que la concentración de trazador aumenta y disminuye. Este comportamiento es indicativo de que existen zonas estancadas en las que el trazador difunde y tarda en salir y cuando lo hace, la velocidad de difusión no es constante.



Figura 7.2.5 Curva de distribución de tiempos de residencia a diferentes flujos de líquido. Fracción vacía de 0.95 y *G* de 0.0395 kg/m²s.

Estos resultados soportan la hipótesis de la presencia de zonas muertas por lo que se ajusto simultáneamente las curvas de DTR con el modelo de dispersión axial con transferencia de masa en zonas estancadas y dinámicas (MZED). Cómo se había mencionado en los antecedentes, el MZED propuesto por Van Swaaij y col. (1969), es un modelo de tres parámetros que considera una zona de fluido dinámica en flujo pistón con dispersión axial que intercambia materia con una zona estática. El coeficiente de dispersión obtenido con el MZED depende de un número de Pe que es función de la velocidad intersticial del líquido y que por lo tanto toma en cuenta la porosidad del medio. Los resultados de ambos ajustes, se presentan en la Figura 7.2.6.



Figura 7.2.6 Curvas de DTR ajustadas con los modelos MDA y MZED a cuatro valores de flujo másico del líquido evaluados (*L* de 6.2 a 14.1 kg/m²s) y a una *G* de 0.0395 kg/m²s. La fracción vacía del BLE corresponde a $\varepsilon_{\rm B}$ =0.95

Los resultados del ajuste con ambos modelos fueron comparados con los datos experimentales a través del coeficiente de correlación de Pearson (r) que mide el grado de dependencia lineal entre los datos experimentales y los ajustados. De acuerdo a los valores del coeficiente de correlación de Pearson el mejor ajuste de los datos se obtiene con el MZED.

			ε _B =0.95			
	MDA		MZED			
L	D_{MDA}	$D/u_L L$ D_{MZED} N φ $D/U_{L,eff}$			$D/U_{L,eff}L$	
kg/m ² s	(m^2/s)		(m ² /s)			
6.2	0.00009	0.01009	0.00012	0.07	0.990	0.01317
8.8	0.00019	0.01724	0.00025	0.07	0.950	0.02046
12.2	0.00026	0.01754	0.00034	0.07	0.960	0.02109
14.1	0.00021	0.01136	0.00029	0.07	0.980	0.01468

Tabla 7.2.2 Valores de los parámetros estimados con los MDA y MZED.

Los valores de los coeficientes de dispersión estimados con el MDA (Tabla 7.2.2) comparados con los datos de la Figura 2.2.3 sugieren que la dispersión es pequeña. Si comparamos la magnitud de los coeficientes de dispersión ajustados con el MZED los coeficientes de dispersión son casi dos órdenes de magnitud mayores que con el MDA. Ambos resultados alejan el comportamiento del BLE del modelo de flujo pistón. No se observa ninguna tendencia con el aumento del flujo de líquido.

En la Figura 7.2.7 se muestra el tiempo de residencia promedio de la fase líquida calculado a partir de los datos de concentración de trazador en función del tiempo, cabe recordar que estos datos se obtuvieron a partir de la técnica de pulso, descrito en el capítulo de materiales y métodos. Se observa que con el incremento del flujo másico del líquido (*L*), el t_m disminuye linealmente. Estos resultados eran de esperarse ya que en base a la relación $t_m = V_r / Q_L$ (Sharvelle y col., 2008) el tiempo es inversamente proporcional al flujo de líquido (*Q_L* en litros/min) y directamente proporcional con el volumen de reactor (*V_r*, litros).

Por otro lado el incremento del flujo másico del gas (*G*) no muestra un efecto significativo sobre el t_m ya que sólo se observa una ligera disminución del t_m con el aumento de *G*, debido probablemente a una baja interacción gas líquido.



Figura 7.2.7 Efecto del aumento del flujo de líquido sobre el tiempo de residencia promedio (t_m) a diferentes flujos de gas y una fracción vacía de 0.95. Rango de *L* evaluado: 63.2 a 14.1 kg/m²s.

Volumen de retención dinámico del líquido

En la Figura 7.2.8 se observa un incremento significativo del volumen de retención dinámico del líquido con el aumento del flujo másico del líquido (L). El incremento del volumen de retención del líquido con el aumento de L es razonable ya que existe una capa de líquido más gruesa escurriendo a través del lecho empacado. Por otro lado el incremento del flujo másico del gas (G) mostró muy poca influencia sobre la fracción de líquido. De acuerdo a Ramachandran y Chaudhari (1983) a presión atmosférica no hay cambio apreciable del volumen de retención del líquido por efecto del incremento del flujo másico del gas. Cabe mencionar que en ese experimento se suspendía el flujo de líquido para poder colectar el líquido que estaba circulando dentro del BLE, y al mismo tiempo se mantenía el flujo de gas. El efecto del incremento de G, apenas se aprecia en el flujo másico de líquido más bajo y al más alto de los cuatro flujos evaluados. Las curvas presentadas en la Figura

7.2.8 presentan una tendencia lineal por lo que podríamos concluir que existe una baja interacción gas-líquido. Holub y col. (1993) corroboran que bajo estas condiciones el volumen de retención del líquido no es afectado por los cambios de flujo del gas.



Figura 7.2.8 Efecto del flujo de líquido sobre la fracción volumétrica del líquido dinámico en un rango de *G* de 0.0255 a 0.0509 kg/m²s y *L* de 63.2 a 14.1 kg/m²s. Para una fracción vacía de 0.95.

Eficiencia de mojado (f_w)

En la Figura 7.2.9 se muestra el efecto del flujo del líquido sobre la eficiencia de mojado calculada a partir de la ecuación empírica propuesta por Pironti y col. (1999) y que fue presentada en el capítulo de materiales y métodos (ec. 6.4.12). En general la Figura 7.2.9 muestra que a mayor flujo de líquido (L) mayor eficiencia de mojado del empaque, mientras que el incremento de G no muestra impactos significativos sobre la misma. De acuerdo a la ecuación 6.4.12, el cálculo de la eficiencia de mojado, está en función de las

variables hidrodinámicas anteriormente evaluadas (caídas de presión, $\Delta P_{2-fases}$, $\Delta P_{inundado}$, ΔP_{gas}); fracción vacía, ε_B ; y volumen de retención total del líquido, ε_L . La respuesta lineal de las variables señaladas se ve reflejada en la tendencia lineal que guarda la eficiencia de mojado con el incremento de *L*.



Figura 7.2.9 Eficiencia de mojado en el régimen escurrido para una fracción vacía de 0.95. Rango de *G* evaluado: $0.0255 \text{ a } 0.0509 \text{ kg/m}^2 \text{s } \text{y } L$ de 63.2 a 14.1 kg/m²s.

De acuerdo a la literatura era de esperarse que el aumento del flujo de líquido incrementaría la capacidad de mojado del empaque (visto como el incremento de la eficiencia de mojado), ya que habría una mayor cantidad de líquido fluyendo dentro del reactor; sin embargo, llama la atención la magnitud de los valores obtenidos, ya que en ningún caso, éstos alcanzan valores cercanos a la unidad, aún cuando se comprobó por inspección visual que

el líquido cubría completamente el material de empaque cuando el flujo másico fue de 14.1 kg/m²s.

El producto entre el t_m y el flujo de líquido permite determinar el volumen de líquido total en el reactor (estático y dinámico). Los resultados de éste cálculo se presenta en la Tabla. 7.2.3 donde se puede ver que conforme el flujo de líquido aumenta, el volumen total del liquido dentro del reactor es mayor lo cual sostiene que el incremento del flujo del líquido favorece el mojado del empaque, sin embargo, en casos de limitación por la transferencia de masa líquido-biopelícula el operar a flujos altos si garantiza un mayor fluido dentro del reactor pero reduce los tiempos de contacto entre las fases.

Tabla 7.2.3. Volumen total de líquido retenido para cada flujo de líquido a una $\varepsilon_{\rm B}$ =0.95 y G= 0.0395 kg/m²s.

L	t _m	volumen total de líquido
kg/m ² s	S	Litros
14.1	19	3.8
11.5	21	3.1
8.8	22	2.6
6.2	25	1.8

La prevalencia del régimen de flujo escurrido parece ser clara en un rango de flujo másico de líquido comprendido entre 6.2 y 14.1 kg/m²s y para el gas entre 0.0225 y 0.0509 kg/m²s. De acuerdo al mapa de régimenes de flujo de la Figura 2.2.1, este trabajo está situado dentro del tamaño escala piloto y comprendido en el régimen escurrido, cercano a la zona de transición de baja-alta interacción. En este rango de flujos de trabajo las respuestas de las variables hidrodinámicas analizadas: caídas de presión, volumen de retención, tiempo de residencia medio y eficiencia de mojado, muestran un incremento lineal con el incremento de *L*. que es insensible al aumento del flujo másico del gas (*G*) en un rango probado. Los resultados presentados comprueban que de la zona de trabajo elegida está caracterizada por una baja interacción gas líquido.

Como el siguiente paso experimental fue la operación del BLE en presencia de microorganismos y de los isómero de xilenos como contaminante gaseoso, se decidió

trabajar con un flujo másico del gas de 0.0395 kg/m^2 s que corresponden a 40 L/min, debido que a ese flujo se pudo controlar la concentración la carga de los isómeros de xilenos que se alimentaban al BLE. Para evaluar el efecto del flujo del líquido se dejó el intervalo probado entre 6.2 a 14.1 kg/m²s.

7.3 Caracterización hidrodinámica del BLE en presencia de biopelícula

En esta sección se describirán los resultados obtenidos durante la operación del BLE con biomasa que de aquí en adelante simplemente se denotará como BLE-1.

Después de la caracterización hidrodinámica del BLE sin biomasa, se procedió a su inoculación. Esta actividad consistió en recircular a través del lecho una suspensión de microorganismos en medio mineral que previamente había sido adaptado a la presencia de xilenos como única fuente de carbono y energía La inoculación se llevó a cabo en condiciones sin limitación de nutrientes y se mantuvo así por 30 días (Tabla 7.3.1). Durante este período la fracción vacía del reactor pasó de 0.95 a 0.80, es decir, la biomasa ocupaba aproximadamente el 15 por ciento del espacio vacío. Bajo estas condiciones se procedió a la caracterización del comportamiento hidrodinámico y biológico del BLE.

El análisis siguiente se realizó en tres etapas de operación del BLE-1 con desarrollo de biopelícula, que corresponden a tres porosidades o fracciones vacías del En la Tabla 7.3.1 se muestra el calendario de actividades llevadas a cabo durante las tres etapas experimentales correspondientes a las siguientes fracciones vacías del lecho: 0.80, 0.69 y 0.41.

Las variables hidrodinámicas evaluadas experimentalmente fueron: las caídas de presión gas–líquido ($\Delta P_{\text{lleno de gas}}$, $\Delta P_{\text{inundado}} \Delta P_{2-\text{fases}}$); la distribución de tiempo de residencia del líquido, el volumen de retención dinámico del líquido y la eficiencia de mojado calculada a partir de la ec. 6.2 (Pironti y col., 1999).

La caracterización de eliminación de xilenos se llevó a cabo a través de la evaluación de la capacidad de eliminación (*CE*) global e individual de los isómeros de xilenos, el porcentaje de eliminación (%ER) y de mineralización ($%CO_2$).

Los efectos del flujo de líquido sobre las variables hidrodinámicas fueron evaluados en orden de mayor a menor flujo con el fin de mantener un control sobre la acumulación de biomasa y de no alterar la forma de la biopelícula por efectos de corte debidas al contacto con el flujo de líquido.

Ftana				Flujo másico del
experimental	ε _B	Días	Actividad	líquido (L)
experimental				(kg/m^2s)
1	0.95	0		6.2-14.1
		1-4	CH sin microorganismos	14.1
		5	Inoculación del BLE-1	14.1
		5-28	Crecimiento de biomasa	14.1
2	0.80	30	CHE	14.1
		31-33	EE	11.5
		34	CHE	11.5
		35-37	EE	8.8
		38	CHE	8.8
		39-41	EE	6.2
		42	CHE	6.2
		43-89	Crecimiento de biomasa	14.1
				14.1
3	0.69	90	CHE	14.1
		91-93	EE	11.5
		94	CHE	11.5
		95-97	EE	8.8
		98	CHE	8.8
		99-101	EE	6.2
		102	CHE	6.2
		103-118	Crecimiento de biomasa	14.1
				14.1
4	0.41	120	CHE	14.1
		121-123	EE	11.5
		124	CHE	11.5
		125-127	EE	8.8
		128	CHE	8.8
		129-131	EE	6.2
		132	CHE	6.2

Tabla 7.3.1 Calendario de actividades realizadas en las etapas de operación del BLE-
--

CH: Caracterización hidrodinámica

CHB: Caracterización hidrodinámica y de eliminación biológica

EE: estado estacionario

Después de cada cambio de *L* se dejó pasar un tiempo de aproximadamente 48 horas para permitir al sistema biológico alcanzar un estado pseudo-estacionario representativo de las nuevas condiciones de operación del BLE-1. En un experimento previo se comprobó que en ese tiempo el sistema alcanzaba nuevamente el estado "estacionario" después de un cambio de flujo de líquido. Cabe aclarar que durante la caracterización hidrodinámica y de eliminación biológica, el BLE-1 fue alimentado con medio mineral diluido en una relación 1:10 permitiendo reducir principalmente la fuente de nitrógeno (N-NO₃) como un control de crecimiento microbiano (Cruz-Díaz, 2005). Al finalizar esta actividad el BLE-1 fue alimentado con medio mineral sin diluir (sin limitaciones de nitrógeno) para permitir que la biomasa aumentara y el sistema alcanzara la siguiente fracción vacía.

Los resultados serán presentados en dos partes, primero se mostrará la caracterización hidrodinámica en las tres fracciones vacías y después se presentará el comportamiento de eliminación biológica del BLE-1.

Primera parte: Caracterización hidrodinámica del BLE-1

A continuación se presentan los resultados de las variables: caída de presión bajo condiciones de operación gas-líquido ($\Delta P_{2-\text{fases}}$); inundado ($\Delta P_{\text{inundado}}$) y sólo operado con gas ($\Delta P_{\text{lleno de gas}}$); distribución de tiempos de residencia del líquido; el volumen de retención dinámico del líquido y la eficiencia de mojado (f_w). Con fines comparativos se incluyen los resultados obtenidos en la caracterización inicial ($\varepsilon_B=0.95$).

Caídas de presión

El crecimiento de la biomasa dentro del BLE condujo a la reducción de la fracción vacía y por consecuencia también la reducción del área transversal libre para el flujo de las fases fluidas del BLE-1. Esta reducción de área causó el incremento de la caída de presión. En la Figura 7.3.1 se muestra que a una misma fracción vacía, la caída de presión gaslíquido ($\Delta P_{2-\text{fases}}$); se acentúa con el incremento del flujo másico del líquido (L) esto mismo ocurre en las otras dos fracciones vacías analizadas, observándose un mayor efecto a flujos altos de líquido.



Figura 7.3.1 Caídas de presión bajo condiciones operación gas líquido ($\Delta P_{2-\text{fases}}$), manteniendo constante el flujo de líquido en *G*=0.0395 kg/m²s.

La caída de presión bajo condiciones de operación sólo con el gas ($\Delta P_{\text{lleno de gas}}$); permaneció casi constante durante las tres primeras fracciones vacías del lecho pero cuando la fracción vacía alcanzó un valor de 0.41 el aumento de la caída de presión tuvo una respuesta exponencial, respecto a la fracción vacía. En la Figura 7.3.2 se muestra el ajuste de los datos a un modelo exponencial.



Figura 7.3.2 Caídas de presión bajo condiciones operación con gas ($\Delta P_{\text{lleno de gas}}$). Manteniendo constante el flujo de líquido en *G*=0.0395 kg/m²s.

Comportamientos similares se observan en los tres tipos de caídas de presión analizadas (Figuras 7.31, 7.3.2 y 7.3.3). Primero se observa un incremento suave a fracciones vacías por debajo de 0.69 pero cuando alcanza un valor de 0.41 las caídas de presión aumentan drásticamente. En el caso de la caída de presión con el lecho inundado se observa hasta un orden de magnitud de diferencia. Este tipo de comportamientos pueden ser indicativos de que existen severas obstrucciones de biopelícula en el lecho del BLE que ocasionan la disminución del área transversal por donde circulan las fases fluidas, ocasionando un aumento en las velocidades de movimiento de las mismas a través del lecho. Como mencionan Al-Dahhan y Dudukovic (1994) altas velocidades superficiales de líquido/gas, producen altos gradientes de presión.



Figura 7.3.3 Caídas de presión bajo condiciones operación inundado ($\Delta P_{\text{inundado}}$). En ausencia completa de flujo de gas.

Durante la operación del BLE-1 se observó la formación de espuma que ocasionó algunas dificultades operacionales como derrames de líquido en el tanque de recirculación y tuberías de salida del gas. Esta situación advirtió la necesidad de adicionar un controlador de espuma por lo que se adicionó Clerol® como agente antiespumante (aproximadamente 1ml por cada 10 litros de fase líquida). Cabe aclarar que todos los experimentos a excepción de los correspondientes a una fracción vacía de 0.95 fueron realizados con el agente antiespumante presente y en particular cuando la fracción vacía fue de 0.41, los problemas de operación fueron más considerables.

La adición del antiespumante redujo notablemente la producción de espuma y disminuyó significativamente la caída de presión. En la Figura 7.3.4 que corresponde a una fracción vacía de 0.41, se observa que la diferencia de las caídas de presión con y sin agente

antiespumante es de un orden de magnitud, es decir la caída de presión con agente antiespumante es 10 veces menor que la caída de presión sin él. Esta marcada diferencia puede ser atribuida al incremento de la tensión superficial en el líquido causado por el agente antiespumante. Recientemente Song y col. (2011) reportan un comportamiento similar al aquí observado. En experimentos que consideran la adición de un surfactante para incrementar la solubilidad de estireno, observaron que en presencia del surfactante la caída de presión es considerablemente menor que cuando no es añadido, sin embargo, sus observaciones apuntan a que la presencia del surfactante puede tener un efecto positivo sobre el control de acumulación de biomasa.



Figura 7.3.4 Efecto de la adición de agente antiespumante sobre la caída de presión $(\varepsilon_B=0.41)$.

Tiempo de residencia promedio de la fase líquida (t_m)

En la Figura 7.3.5 se muestran los tiempos de residencia promedio (t_m) para cada etapa. Se observa que el t_m para una misma L aumenta conforme disminuye la fracción vacía del lecho. Esta observación es válida hasta una fracción de 0.69, ya que para 0.41 el t_m disminuye. La reducción de la fracción conlleva a la ocupación del espacio vacío del lecho, por el aumento de la biopelícula y es muy posible que cuando la fracción vacía se reduce a 0.41, el líquido escurra en gran parte por las paredes del reactor y por la superficie de biopelícula disponible a través de canales formados.

El incremento del flujo másico del líquido muestra un efecto lineal sobre el t_m , observándose menores t_m a mayores flujos de líquido. Este comportamiento es de esperarse, ya que a mayor flujo de líquido, la velocidad del fluido aumenta y el trazador sale más rápido. Este mismo comportamiento se puede apreciar en las curvas de la Figura 7.3.6 en la que se presentan las curvas de distribución de tiempos de residencia (DTR) para cada fracción vacía. En general las curvas de la Figura 7.3.6 son no simétricas. Las flechas verticales indican el tiempo medio de residencia del líquido (t_m) para cada flujo másico del líquido. Se observa que la principal porción de las curvas aparece antes del t_m . Al final de las curvas de DTR se observa un coleo prolongado que indica la existencia de zonas estancadas dentro del BLE-1. También se distinguen varios picos y "jorobas" que indican la existencia de procesos de canalamiento y recirculación (Levenspiel, 1995). Para una fracción vacía de 0.41 se observa que las curvas de DTR muestran un desplazamiento hacia la izquierda lo que significa menor tiempo de residencia del líquido respecto a las otras curvas de DTR. Además, los picos de las curvas de DTR para $\varepsilon_B=0.41$ presentan picos más cortos y colas más largas. Este comportamiento es indicativo de grandes regiones estancadas así como de canalamiento y recirculación interna de líquido.



Figura 7.3.5 Tiempo de residencia promedio durante las cuatro etapas experimentales.



Figura 7.3.6 Curvas de distribución de tiempos de residencia en las cuatro etapas experimentales obtenidas bajo operación gas líquido en un rango de *L* de 14.1 a 6.2 kg/m²s y para una *G* de 0.0395 kg/m²s. El pulso de trazador fue de 10 ml de azul de dextrana de concentración de 6000ppm

La forma irregular de las curvas de DTR presentadas así como la presencia de un marcado coleo al final de la curva sugieren la existencia de transferencia de masa del trazador hacia las regiones estancadas de líquido en los que existe un lento intercambio de masa. De acuerdo a estas suposiciones es posible rechazar la hipótesis de flujo pistón en la fase líquida, ya que el patrón de flujo en el BLE se desvía considerablemente de él. Esta evidencia impacta considerablemente el modelado de los BLE, que la mayoría de los modelos se desarrolla bajo la suposición de flujo pistón, lo cual es claramente falso, por esta razón el termino dispersivo ha sido incorporado al modelo del modelo del BLE que se presenta en el Apéndice I.

Para poder comprobar la desviación del flujo pistón de la fase líquida, se realizó el ajuste de la curvas de DTR tanto con el MDA como con el MZED. Ambos ajustes fueron realizados para las fracciones vacías 0.80, 0.69 y 0.41. Los resultados se presentan en las Figuras 7.3.7 a la 7.3.9 así como los resultados del coeficiente de Pearson usado como criterio de ajuste para ambos modelos.

De acuerdo al valor del coeficiente de Pearson para las tres etapas experimentales, se observa un mejor ajuste de los datos experimentales con el MZED, aunque cabe aclarar que el juste con el MDA es aceptable.

En particular cuando la fracción vacía fue de 0.41 y L= 14.1kg/m²s, la estimación con el MDA no es estadísticamente aceptable (r=39.5), mientras que con el MZED el ajuste es del 94.6%.


Figura 7.3.7 Gráficas de ajuste de las curvas de DTR con el MDA y con el MZED para una fracción vacía de 0.80. Para L= 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y G constante en 0.0395 kg/m²s.



Figura 7.3.8 Curvas de DTR y ajuste con el MDA para la fracción vacía de 0.69. Para L= 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y G constante en 0.0395 kg/m²s.

En la Tabla 7.3.2 se presentan los valores de los coeficientes de dispersión estimados a partir del ajuste con el MDA y con el MZED así como los 2 parámetros adicionales de ajuste de éste último modelo (ϕ y N). Se incluyen los resultados correspondientes a la fracción de 0.95.



Figura 7.3.9 Curvas de DTR y ajuste con el MDA para la fracción vacía de 0.41. Para L= 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y G constante en 0.0395 kg/m²s.

			<i>ε</i> _B =0.95			
	MI	DA		M	ZED	
L	D_{MDA}	$D/u_L l$	D_{MZED}	N	$\varphi_{ m MZED}$	$D/U_{L,ef}l$
kg/m ² s	(m^2/s)		(m^2/s)			
6.2	0.00009	0.01009	0.00012	0.07	0.990	0.01317
8.8	0.00019	0.01724	0.00025	0.07	0.950	0.02046
12.2	0.00026	0.01754	0.00034	0.07	0.960	0.02109
14.1	0.00021	0.01136	0.00029	0.07	0.980	0.01468
			<i>ε</i> _{<i>B</i>} =0.80			
	MI	DA		M	ZED	
L	D_{MDA}	$D/u_L l$	D_{MZED}	Ν	φ	$D/U_{L,ef}l$
kg/m ² s	(m^2/s)		(m^2/s)			
6.2	0.00004	0.00459	0.00023	0.07	0.990	0.02126
8.8	0.00010	0.00952	0.00021	0.07	0.990	0.01510
12.2	0.00019	0.01316	0.0003	0.07	0.999	0.01637
14.1	0.00015	0.00800	0.00026	0.07	0.950	0.01075
			<i>ε</i> _{<i>B</i>} =0.69			
	MI	DA		M	ZED	-
L	D_{MDA}	$D/u_L l$	D_{MZED}	N	φ	$D/U_{L,ef}l$
kg/m ² s	(m^2/s)		(m^2/s)			
6.2	0.00006	0.00694	0.00027	0.07	0.990	0.02173
8.8	0.00007	0.00594	0.00017	0.07	0.990	0.01055
12.2	0.00013	0.00862	0.0003	0.07	0.999	0.01407
14.1	0.00013	0.00719	0.00028	0.07	0.980	0.01041
			<i>ε</i> _{<i>B</i>} =0.41			
	MI	DA		M	ZED	-
L	D_{MDA}	$D/u_L l$	D_{MZED}	N	φ	$D/U_{L,ef}l$
kg/m ² s	(m^2/s)		(m^2/s)			
6.2	0.00004	0.00455	0.00042	0.07	0.960	0.01912
8.8	0.00013	0.01149	0.00039	0.07	0.950	0.01435
12.2	0.00012	0.00813	0.00055	0.07	0.920	0.01410
14.1	0.00016	0.00885	0.00067	0.07	0.810	0.01216

Tabla 7.3.2 Valores de los parámetros estimados con los modelos MDA y MZED.

De acuerdo a la magnitud de los valores estimados del parámetro $D/u_L l$ (Pe⁻¹) con ambos modelos, el grado de dispersión del flujo de líquido en el BLE-1 puede ser considerado de pequeña a intermedia de acuerdo a la Figura 2.2.3.

Sin embargo hasta este momento no sabemos cuál es la contribución de la difusión molecular y de la dispersión convectiva en la magnitud del coeficiente dispersivo. Whitaker (1999) reporta el comportamiento entre el coeficiente de dispersión y la difusión molecular respecto al número de Pe_p , que define como el número de Pe de partícula, llamado así por considerar el diámetro de la partícula como longitud característica. Los valores calculados de Pe_p y D*/Deff se presentan en el Apéndice J y son presentados en el recuadro insertado en la Figura 7.3.10. Los valore de Pe_p van desde 0.61 y 1.25 de acuerdo a la Figura 7.3.10, para este rango de valores, el coeficiente de dispersión es aproximadamente de 25 a 140 veces el valor de la difusividad molecular. De la definición del coeficiente de dispersión (Bird y col., 2007), bajo estas condiciones, puede suponerse que la dispersión hidrodinámica adquiere más importancia que la difusividad efectiva (molecular si se tratase de una sola fase) en el lecho. En otras palabras, bajo estas condiciones, los valores del coeficiente de dispersión están determinados por la magnitud del flujo.



Figura 7.3.10. Resultados teóricos y experimentales para lechos empacados con soportes aleatorios (Tomado de Whitaker, 1999).

Por otro lado, comparando los valores obtenidos para 1/Pe con ambos modelos (Figura 7.3.11) se observa que a las cuatro fracciones evaluadas las estimaciones con el MDA están

por debajo de las estimaciones con el MZED y sólo cuando no hay presencia de biopelícula (ε_B =0.95) ambos modelos siguen la misma tendencia En las demás fracciones vacías (0.80, 0.69 y 0.41), los valores del término dispersivo son erráticos (suben y bajan) lo cual indica la heterogeneidad del interior del lecho y la presencia de zonas estancadas.



Figura 7.3.11 Comparación de los Curvas de DTR y ajuste con el MDA para la fracción vacía de 0.41. Para L= 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y G constante en 0.0395 kg/m²s.

Cabe señalar que el término dispersivo estimado con el MZED fue determinado a través de la $U_{L,eff}$ que es la velocidad intersticial corregida por la fracción de líquido dinámico. De acuerdo a los valores del coeficiente de Pearson calculados, los valores del parámetro 1/Pe estimados con el MZED son más confiables que los estimados con el MDA.

Levenspiel (1972) presentó una correlación gráfica que permite determinar los coeficientes de dispersión en lechos empacados a partir del inverso del número de Péclet modificado que considera la porosidad del lecho y el diámetro de partícula como longitud característica

 $(1/Pe_p)$ y el número de Reynolds que requiere también del diámetro de partícula como longitud característica (Figura 7.3.12).



Figura 7.3.12. Resultados experimentales sobre dispersión de fluidos que fluyen en lechos empacados (De O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 2^a Ed. Copyright 1972 por John Wiley & ,Song).

Partiendo de los valores estimados con el MZED para $1/Pe_p$ y del diámetro de empaque (anillos Pall de 5/8 de pulgada), fueron graficados los datos obtenidos de acuerdo a la correlación propuesta por Levenspiel (1972). En la Figura 7.3.13 se presentan los resultados obtenidos en este trabajo junto con los resultados obtenidos por Cruz-Díaz (2007) en un BLE empacado con anillos Pall de acero inoxidable de 1 pulgada de diámetro y empleado para la degradación de isopropanol. Como se puede observar, la nube de datos de ambos trabajos cae dentro del rango y orden de magnitud de los coeficientes correlacionados en la Figura 7.3.12 lo cual añade certidumbre a la propuesta gráfica presentada en la Figura 7.3.13 para la estimación de coeficientes de dispersión en BLE. Hasta el día de hoy, en la literatura no existen correlaciones que sirvan para la estimación de coeficientes de dispersión en BLE por lo que éste tipo de correlaciones gráficas puede ser una herramienta útil en la predicción del grado de dispersión si se tiene información de la porosidad del medio (fracción vacía), el tamaño del material de empaque y la velocidad del fluido.



Figura 7.3.13 Resultados experimentales sobre dispersión de la fase líquida en BLE para dos diferentes tipos de empaque: anillos Pall de acero inoxidable de 5/8 y 1 pulgada de diámetro.

Siguiendo con el análisis de los parámetros estimados con el MZED, en la Tabla 7.3.2, se muestran los valores del parámetro φ que representa la fracción del volumen de líquido dinámico respecto al volumen total (estático + dinámico). Para las fracciones vacías de 0.95, 0.80y 0.69 los valores estimados para φ , oscilan alrededor de 0.95 y 0.99 que podría interpretarse como que casi todo el volumen de líquido que entra al BLE-1 se comporta como volumen dinámico; para cuando la fracción vacía es de 0.41 el rango de variación de φ va desde 0.96 hasta 0.81, en este caso, la reducción de ϕ indica que existe una disminución del volumen dinámico pero a la vez un aumento del volumen de líquido estático (ε_{Ls}) que puede estar directamente relacionado con la presencia de zonas muertas en el lecho del BLE-1 así como canales preferenciales.

Volumen de retención dinámico del líquido (ELO)

En la Figuras 7.3.14 se muestra el comportamiento del volumen de retención del líquido dinámico. Se observa una pendiente positiva en todo el rango de flujo másico del líquido. Existe un incremento del volumen de retención del líquido con la disminución de la fracción vacía. Este comportamiento es similar hasta una fracción de 0.61 por lo que podríamos sugerir que está asociado a la acumulación de biomasa que tiene capacidad de absorber agua. Gai y Baumann (2001) reportan resultados similares obtenidos en un BLE para tratamiento de tolueno y m-cresol. Los autores señalan que existe un aumento del volumen de retención dinámico del líquido entre 50 y 100% y que es debido a la acumulación de biomasa. En la fracción vacía de 0.41 el volumen de retención dinámico disminuye, esto probablemente se deba a que el líquido ya no pasa por el interior de lecho sino lo hace a través de canales preferenciales formados por el aumento de la biopelícula.



Figura 7.3.14 Volumen de retención dinámica del líquido en las cuatro etapas experimentales. Para $L= 14.1, 11.5, 8.8 \text{ y} 6.2 \text{ kg/m}^2 \text{s y } G$ constante en 0.0395 kg/m²s.

Eficiencia de mojado de la biopelícula (f_w)

La eficiencia de mojado mostró un patrón similar al observado con la fracción del volumen de retención dinámico del líquido (ε_{Lo}) y con el tiempo de residencia promedio (t_m). Se observó que la eficiencia de mojado aumentaba con el incremento del flujo másico del líquido, tal como se esperaba (Figura 7.3.15) ya que a mayor flujo existe un mayor volumen del mismo que está en contacto con la biopelícula. Como se comprueba con los datos presentados en la Tabla 7.3.3, los volúmenes de líquido en el lecho del BLE-1, aumentan con el incremento de *L* y lo hacen también con la reducción de la fracción vacía, hasta que esta alcanza un valor de 0.41, por debajo de éste valor el volumen de líquido disminuye.

Por otro lado se observó que la eficiencia de mojado también se incrementa con la reducción de la fracción vacía, esto debido posiblemente a la reducción del área superficial de la biopelícula provocada por el crecimiento de la biomasa pero muy probablemente también debido a las propiedades de las biopelículas de absorber agua ya que como se menciono en el párrafo anterior el volumen de líquido aumento con la reducción de la fracción vacía. Sin embargo, para $\varepsilon_{\rm B}$ =0.41, la eficiencia de mojado disminuyó al igual que el volumen total de liquido en el lecho del BLE-1. Estos resultados pueden deberse probablemente a la existencia de fuerte canalamiento del líquido y a el aumento de la velocidad superficial del líquido debido a la reducción del área transversal.



Figura 7.3.15 Eficiencia de mojado durante las cuatro etapas experimentales. Para L= 14.1, 11.5, 8.8 y 6.2 kg/m²s y *G* constante en 0.0395 kg/m²s.

Como ya antes se había mencionado cuando la fracción vacía fue de 0.41, hubo serios problemas de operación debido la formación de espuma, por lo que sólo a esta fracción se realizaron las determinaciones de las caídas de presión antes y después de la adición de agente antiespumante.

Tabla 7.3.3. Volumen de líquido dentro del BLE a diferentes velocidades de flujo másico para las fracciones vacías de lecho estudiadas.

	ε _B =	0.95	ε _B	=0.80	ε _B =().69	ε _B =041	
L	t _m	volumen total de líquido	t _m	volumen total de líquido	t _m	volumen total de líquido	t _m	volumen total de líquido
kg/m ² s	S	Litros	s	Litros	s	Litros	s	Litros
14.1	19	3.8	23	5.642	24	6.018	19	4.764
11.5	21	3.1	27	5.399	27	5.501	20	4.075
8.8	22	2.6	28	4.388	30	4.702	23	3.605
6.2	25	1.8	33	3.620	34	3.730	28	3.072

De acuerdo a la ecuación de Pironti y col. (1999) (ec. 6.4.12), la eficiencia de mojado depende fuertemente de la caída de presión y del volumen de retención del líquido. Al ser afectada la caída de presión por la adición del agente antiespumante tal como se señalo en párrafos anteriores, es de esperarse que la estimación de la eficiencia de mojado refleje también el efecto del cambio de la tensión superficial inducido por la adición del agente antiespumante. En la Figura 7.3.16 se presentan los resultados de la eficiencia de mojado estimados a partir de los valores de las caídas de presión determinadas con y sin agente antiespumante correspondientes a la fracción vacía del lecho de 0.41.

Las eficiencias de mojado calculadas en ausencia del agente antiespumante son mayores que las calculadas en presencia del mismo. Estos valores son del rango de 24 % más grandes para el menor flujo másico del líquido y de 38% mayor al flujo másico mayor. Al igual que las eficiencias de mojado calculadas para la fracción vacía inicial ($\varepsilon_{\rm B}$ =0.95) nunca se alcanzan valores próximos a la unidad, esto querría decir que nunca se alcanza la condición de máximo mojado o que la ecuación de Pironti y col. (1999) no predice adecuadamente el mojado en el BLE-1. Vale la pena recordar que aún cuando esta ecuación fue desarrollada para estimar la eficiencia de mojado en sistemas empacados con soportes cilíndricos bien distribuidos en el lecho y en los que la porosidad del lecho no varía con el tiempo. En los BLE, la geometría de los empaques cubiertos con biopelícula bien pueden aproximarse a la forma de un cilindro compacto, sin embargo, la heterogeneidad de la fracción vacía del lecho a lo largo del lecho y con variaciones en el tiempo pudieran ser la explicación de una representación no real de la eficiencia de mojado en el BLE. Estas diferencias sugieren la necesidad de adecuar las metodologías para la estimación de la eficiencia de mojado, tomando en cuenta los cambios espaciales y temporales de la biomasa en el BLE. Estas adecuaciones podrían ser representados a través de un modelo que describa los cambios axiales y temporales de la fracción vacía del lecho y que están directamente relacionada con la cantidad de biomasa presente en el lecho del BLE.



Figura 7.3.16 Efecto de la adición de agente antiespumante sobre la eficiencia de mojado para $\varepsilon_{\rm B}$ =0.41.

Cheng y col. (2012) proponen una correlación para calcular la eficiencia de mojado (ec. 2.2.16) basada en el número de Reynolds del gas y del líquido (Re_L , Re_G) y número de Galileo para el líquido (Ga_L). Cheng y col. (2012) destacan que la influencia del líquido en la correlación está elevada a la potencia 0.42 y que éste es un valor más alto que otros valores reportados en la literatura(de 0.146 a 0.4). Además esta correlación toma en cuenta el tamaño del empaque y los efectos del flujo de gas y del líquido sobre la eficiencia de mojado y ajusta los datos experimentales reportados por Cheng y col. (2012), sin embargo, al tratar de predecir la eficiencia de mojado con los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo (resultados no mostrados), los valores obtenidos fueron mayores a la unidad lo que nos permite descartar este tipo de correlaciones como una herramienta de análisis para los BLE.

Al igual que la correlación propuesta por Pironti y col. (1999), la ecuación propuesta por Cheng y col. (2012) no fue desarrollada para sistemas biológicos, sin embargo, las estimaciones del factor de mojado con la correlación de Pironti (1999) dependen directamente de datos experimentales que pueden ser medidos a diferentes tiempos y bajo diferentes condiciones de operación de los BLE. Asimismo, los valores estimados caen dentro del rango definido f_w (entre 0 y 1).

Segunda parte: Caracterización de eliminación biológica en el BLE-1

En esta sección se presenta los resultados de la eliminación de los isómeros de xileno a lo largo del tiempo de operación del BLE-1, al igual que el análisis hidrodinámico, el análisis de eliminación fue estudiado durante tres fracciones vacías de lecho que correspondieron a tres diferentes estados de acumulación de biopelícula en el BLE-1.

En la Tabla 7.3.4 se presentan los datos de carga, capacidad y eficiencia de remoción de los isómeros de xilenos así como el porcentaje de mineralización para los tres experimentos con biomasa. Estos resultados muestran que la reducción de la fracción vacía del lecho tiene un efecto negativo sobre la capacidad y eficiencia de remoción de los xilenos así como también en el grado de mineralización.

Tabla 7.3.4 Capacidad de eliminación de xilenos, eficiencia de remoción y mineralización en el BLE, usando medio mineral limitado en nitrógeno como líquido de recirculación.

$\begin{array}{c} L \rightarrow \\ (\text{kg/m}^2\text{s}) \end{array}$		14.1	12.2	8.8	6.2	14.1	12.2	8.8	6.2	14.1	12.2	8.8	6.2
\mathcal{E}_B	Carga \downarrow (g/m ³ h)	Capa	cidad (g	de elin /m ³ h)	minación	Efici	encia d (%	e remo 6)	ción	Μ	linerali (%	zaciói)	1
0.80	42	32	29	22	20	78	70	50	48	82	85	75	62
0.69 0.41	52 44	28 8	28 5	27 5	29 6	54 18	53 11	53 12	56 13	58	57	50	41

Números con barra arriba: Valores promedio

Sólo para la fracción vacía igual a 0.8 se observa que el incremento del flujo másico del líquido tiene una influencia positiva sobre la capacidad de eliminación, eficiencia de remoción y mineralización de los xilenos. Para las fracciones de 0.69 y 0.41, estas variables son insensibles al incremento de *L*. Dado que los xilenos no fueron detectados en la fase líquida, se puede suponer que la transferencia de masa en la interfase gas-líquido controla la tasa de remoción de xilenos en el BLE (Lobo y col., 1999).

Por otro lado si analizamos la CE en términos de la fracción volumétrica del gas (Tabla 7.3.5) se puede destacar que cuando la fracción vacía es de 0.41, la fracción del gas (ε_G) se ha reducido a casi la mitad del valor que tenía cuando la fracción vacía era de 0.80. Bajo

estas condiciones de operación la reducción de la fracción vacía conlleva a la disminución de las áreas transversales por donde circulan las fases fluidas y por lo tanto las velocidades a las que se mueven las mismas son mayores que las iniciales, estos cambios traen como consecuencia que el tiempo de contacto entre las fases se vean disminuidos pudiendo ser insuficientes para lograrse la solubilización del sustrato desde el gas hasta el líquido o bien que no se logre el transporte directo entre la fase gas y la biopelícula lo cual afecta negativamente a la capacidad de eliminación.

Supermentar e (diadae).				
L	Carga	CE	ε _B	E _G
kg/m ² s	g/m ³ reactorh	g/m³ gas h		
14.1	41	60	0.80	0.541
11.5	41	52	0.80	0.553
8.8	43	36	0.80	0.599
6.2	41	31	0.80	0.634
14.1	52	68	0.69	0.414
11.5	53	64	0.69	0.438
8.8	52	57	0.69	0.475
6.2	51	55	0.69	0.519
14.1	42	42	0.41	0.192
11.5	44	23	0.41	0.223
8.8	44	23	0.41	0.245
6.2	45	23	0.41	0.269

Tabla 7.3.5 Fracciones vacías para el gas (ε_G) para cada fracción vacía y flujo másico superficial evaluado.

Por otro lado haciendo un análisis global entre las CE y las eficiencias de mojado durante todo el período de operación del BLE, en la Figura 7.3.17 se observa que durante las tres etapas de operación del BLE, la eficiencia de mojado se favorece con el incremento de *L* pero sólo para cuando $\varepsilon_{\rm B}$ =0.80 el incremento de la capacidad de eliminación es proporcional al incremento de la eficiencia de mojado. Para las fracciones vacías de lecho 0.69 y 0.41 no existe ninguna correspondencia entre estas dos variables.

Cabe resaltar que cuando la fracción vacía alcanza el valor de $\varepsilon_{\rm B}$ =0.41, la eficiencia de mojado disminuye, probablemente a consecuencia de la disminución del volumen de líquido que circula en el lecho (Tabla 7.3.3) y la reducción del área superficial de la

biopelícula como resultado del incremento de biomasa. Bajo estas condiciones las CE obtenidas representan las más bajas de todo el período de operación. Como ya se mencionó cuando existen altas concentraciones de biomasa acumulada, es probable que el patrón de flujo de la fase líquida se haya modificado. Chen y col (2012) proponen que el líquido puede moverse en forma de dos maneras: en forma de película y escurrir sobre una parte del empaque (biopelícula en el caso de los BLEs) o moverse en forma de remolinos. Estas dos formas de movimiento del líquido que Chen y col. (2012) llaman "texturas de flujo" contribuyen de manera diferente sobre la eficiencia de mojado. Mientras el flujo de película provee áreas de contacto líquido-sólido, el flujo en forma de remolinos dispone de volúmenes de contacto líquido-sólido. Estos tipos de contacto entre las fases afectan de manera distinta el transporte del contaminante del líquido a la biopelícula. Por lo tanto cuando las fracciones vacías del lecho son bajas y la acumulación de biomasa favorece la formación de remolinos de líquido, es probable que se dé una disminución del tiempo de contacto entre el líquido y la biopelícula que finalmente se traduce en una baja CE.

Por otro lado la formación de remolinos puede ser la causante de la formación de espuma y por consecuencia de los problemas de operación de los BLE tal y como se reveló cuando la fracción vacía del lecho fue de0.41



Figura 7.3.17 Carga, capacidad de eliminación y eficiencia de mojado en las tres etapas de operación con biomasa.

En la Tabla 7.3.6 se presentan los resultados de eficiencia de remoción para cada isómero de xileno. En general se observa que durante las tres etapas de operación del BLE, el oxileno fue preferentemente removido seguido del m-xileno y del p-xileno.

$L \rightarrow (kg/m^2s)$	14.1	12.2	8.8	6.2	14.1	12.2	8.8	6.2	14.1	12.2	8.8	6.2
$\epsilon_{\rm B}\downarrow$	o-xileno					m-xi	eno		p-xileno			
		(%	6)			(%	(0)			(%)		
0.80	83	78	57	49	81	73	59	50	65	57	43	45
	(±9.40)	(±3.30)	(±7.30)	(±0.0)	(±7.90)	(±2.80)	(±2.70)	(±0.00)	(±9.10)	(±0.00)	(±0.90)	(±0.00)
0.69	63	62	60	63	55	55	54	56	46	44	45	50
	(±5.90)	(±2.34)	(±0.49)	(±1.47)	(±6.45)	(±2.79)	(±1.63)	(±2.85)	(±6.60)	(±3.33)	(±0.56)	(±2.74)
0.41	15	13	13	12	10	11	11	15	11	11	12	13
	(±4.00)	(±0.00)	(±0.00)	(±0.00)	(±5.00)	(±0.90)	(±0.00)	(±1.50)	(±6.80)	(±1.10)	(±0.00)	(±0.00)

 Tabla 7.3.6 Porcentaje de eliminación para los tres isómeros de xileno.

Cuando la fracción vacía fue de 0.8, se observa que para todos los flujos de líquido evaluados, no hay diferencia significativa entre la eliminación del orto y meta xileno por lo que no existe un orden de eliminación preferencial entre estos dos isómeros. A juzgar por lo resultados, el para xileno es el compuesto más recalcitrante de los tres isómeros por tener los porcentajes más bajos de degradación. (Figura 7.3.18).



Figura 7.3.18 Porcentaje de eliminación para los isómeros de xileno a una fracción vacía de 0.80.

En la Figura 7.3.19 se observa que para la fracción vacía de 0.69 se repite el patrón de eliminación observado a una fracción vacía de 0.80., siendo el orto y meta xilenos preferentemente eliminados respecto al para-xileno.



Figura 7.3.19 Porcentaje de eliminación para los isómeros de xileno a una fracción vacía de 0.69.

Finalmente para la fracción vacía correspondiente a 0.41, la Figura 7.3.20 muestra claramente que nos es posible establecer un orden preferencial de eliminación entre los tres isómeros ya que no existen diferencias significativas entre sus valores de porcentaje de eliminación obtenidos.



Figura 7.3.20 Porcentaje de eliminación para los isómeros de xileno a una fracción vacía de 0.41.

La baja solubilidad de los xilenos implica pensar que la principal resistencia a la transferencia de masas se encuentra en el líquido, era de esperarse que el orden de degradabilidad preferentemente de mayor a menor solubilidad (o>p>m). La heterogeneidad del medio y las características particulares de los microorganismos involucrados pueden ser las principales razones para que los resultados obtenidos no permitan establecer un patrón de degradación en el BLE-1.

En un biofiltro convencional Ortiz y col. (2003) obtuvo la remoción del 100% para los isómeros meta y para xileno, y del 85% para el o-xileno. Jorio y col. (2000) reportan que el orden de biodegradabilidad se ve favorecido en el siguiente orden m>p->-o.

Balance global de carbono

Considerando que los xilenos degradados en el BLE son transformados a CO_2 por mineralización total y biomasa principalmente. En la Tabla 7.3.7 se presenta el balance de consumo de xilenos expresado como gramo de carbono. Los datos representan el acumulado durante las tres etapas de operación con biomasa (etapas 2, 3 y 4).

Además del CO₂ y biomasa como destinos finales del carbono de xilenos, en el balance global de carbono se consideró también el carbono disuelto en forma de especies carbonatadas (carbonatos y bicarbonatos) por efecto del pH del medio de recirculación. Para convertir los datos a gramos de carbono a partir de unidades de concentración g/m³h que es como se expresó la carga y capacidad de eliminación de xilenos, se empleo una relación estequiométrica 1 a 8 entre los xilenos y el carbono. Para el CO₂ y especies carbonatadas, la estequiometria usada fue 1:1. El carbono de la biomasa fue calculado a partir de la cantidad total de biomasa (seca) desarrollada en el BLE (Tabla 7.3.10) y la fórmula mínima CH_{1.81}O_{0.52}N_{0.21} (PM 25.07 g/mol) sugerida por Nielsen y Villadsen (1994) para biomasas heterogéneas y que está basada en su composición química. El valor de biomasa considerado para el balance fue de 211 g de biomasa total formada.

Tabla 7.3.7 Balance global de carbono, durante la operación total del BLE-1.

	BALANCE DE CARBONO							
	Entrada	Entrada Salida CO ₂ Biomasa Carbonatos Otros						
g C	1011	566	266	101	>1	77		
%	100	100 56 26 10 0.10 8						

De acuerdo a los resultados de la Tabla 7.3.7, la mineralización de los isómeros de xilenos corresponde al 26% mientras que la formación de biopelícula a un 10%.

La ecuación balanceada en unidades Cmol, teniendo como sustrato los isómeros de xileno, oxígeno y NH₃ como fuente de nitrógeno reducida por y como productos de reacción la biomasa, CO₂ y agua es la siguiente:

$$1.7 \text{CH}_{125} + 0.147 \text{NH}_3 + 0.54637 \text{O}_2 \rightarrow 0.7 \text{CH}_{181} \text{O}_{052} \text{N}_{021} + \text{CO}_2 + 0.54325 \text{H}_2 \text{O}_{12} \text{O}_{12$$

A partir de esta ecuación balanceada la relación C/N en condiciones de no limitación de nitrógeno que debería mantenerse es de C/N=11.5 y bajo condiciones de limitación de nitrógeno para limitar el crecimiento de la biopelícula esta relación debería ser C/N=115. De acuerdo a los gramos de xilenos suministrados en un período de 15 días que fue el

tiempo promedio que se mantenía estable el BLE-1 sin adición de medio mineral fresco, las relaciones C/N bajo no limitación y con limitación de N fueron respectivamente. 51 y 510. La comparación entre las relaciones C/N teóricas y las experimentales permiten suponer que el crecimiento de biopelícula puedo estar fuertemente limitado por nitrógeno.

Se observó que con la disminución de la fracción vacía se incrementa el volumen de biopelícula. De acuerdo a los valores de biomasa determinados a lo largo de las tres etapas de operación en presencia de microorganismos (Tabla 7.3.8) el incremento de biopelícula implica el incremento de microorganismos inmovilizados en el BLE pero también un incremento de la cantidad de agua retenida (biomasa húmeda). En este trabajo fue posible analizar la caracterización hidrodinámica como de degradación biológica través de la reducción de la fracción vacía del lecho como una variable relacionada directamente con la cantidad de biomasa en el BLE responsable de los cambios internos del BLE.

\mathcal{E}_{B}			Porcentaje de H ₂ O
	Biomasa seca	Biomasa húmeda	en la biopelícula
	(g)	(kg)	%
0.95	0	0	0
0.8	106	4	77
0.69	139	8	86
0.41	211	11	98

 Tabla 7.3.8 Biomasa total desarrollada durante cada etapa de operación del BLE-1.

En la Tabla 7.3.8 se presentan los pesos de la biomasa seca y húmeda formada en cada etapa. Es importante resaltar la diferencia de unidades entre los valores de biomasa seca (g) y biomasa húmeda (kg). De acuerdo a los valores de porcentaje de agua presentes en la biopelícula, para una fracción vacía de 0.8, el porcentaje de agua en la biopelícula húmeda es de 77, que significa que habría 77 g de agua por cada 100 g de biopelícula húmeda (33 g biopelícula seca + 77 g de H₂O), simplificando tenemos que por cada gramo de biopelícula seca, habría poco más de 2 mL de agua. Análogamente para una fracción de 0.69 la proporción cambia y habría por gramo de biopelícula seca biomasa 6 ml de agua y

finalmente para una fracción de 0.41 donde el porcentaje de agua fue del 98 % indicaría que por cada gramo de biopelícula seca habría 49 ml de agua. Un valor típico de densidad de biopelícula reportado es de 100kg/m³ (Shareefdeen y Singh, 2005), este valor implica que el 90% de la biopelícula es agua. Bajo estas condiciones habrá por cada gramo de biopelícula seca 9 ml de agua. Estos resultados muestran que la ocupación del espacio vacío no corresponde solamente al crecimiento de la biopelícula que sabemos tiene una composición compleja (microorganismos y exo-polímeros) sino también a una importante cantidad de agua que queda capturada o embebida en la biopelícula. Esta característica de la biopelícula para atrapar agua indica que la reducción de la fracción vacía está directamente relacionada con cambios en la composición de la biopelícula. El incremento de agua retenida comprueba nuevamente la existencia de zonas de líquido estancado en el BLE-1 y que además evoluciona en el tiempo.

Bajo estas observaciones es posible que la disminución de la capacidad de eliminación observada cuando la fracción vacía disminuye, pueda no solo estar relacionada con la presencia de menor área superficial (debida al incremento de la biopelícula) sino también al aumento de la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido y a la existencia de una baja concentración de biomasa que además pudiera también haber perdido actividad con el tiempo.

Por otro lado la biopelícula seca que debiera considerarse como el biocatalizador activo del BLE alcanzó valores del orden de 106 a 211 gramos de biopelícula (peso seco) en todo el BLE-1. Si el volumen del BLE fue de 0.02809 m³ y hay aproximadamente 14000 piezas de empaque/m³ podemos determinar que el volumen de lecho del BLE estaba conformado de aproximadamente 6011 anillos Pall. Con estos datos de podemos llegar la deducir que se formaron aproximadamente 24 mg de biopelícula seca/anillo Pall. Estos datos corresponden al día 30 de operación mientras la fracción vacía del lecho era de 0.80. Tresse y col. (2003) reportan que las máximas concentraciones de células vivas obtenidas fueron de 50.3 mg en peso seco/empaque cuando el BLE-1 llevaba 60 días de operación.

En la Tabla 7.3.9 se presentan los resultados de biomasa medida como peso seco en cada módulo del BLE. De manera similar en la Tabla 7.3.10 se muestran la variación de la

fracción vacía a lo largo de la altura del BLE durante las tres etapas de operación en presencia de microorganismos.

Mediciones de la fracción vacía a lo largo del lecho para cada experimento (Tabla 7.3.12), demostraron que existe un perfil axial de concentraciones de biomasa a lo largo del BLE. Estos resultados indican que la mayor parte de biopelícula está concentrada en el primer módulo, siguiéndole el módulo 2, 3 y finalmente el 4. Por esta razón es de esperarse que la mayor degradación ocurra en el primer módulo.

El análisis de la cantidad de biomasa y de la variación de la fracción vacía a través del lecho muestra que existe una marcada heterogeneidad axial de la cantidad de biomasa en el BLE.

Tabla 7.3.9 Biomasa en peso seco desarrollada en cada módulo del BLE-1 durante la operación del BLE.

Etapa experimental	1	2	3	4		
Módulo del BLE	biomasa (g peso seco)					
M1	0	29	47	53		
M2	0	29	38	52		
M3	0	25	31	54		
M4	0	23	24	52		
TOTAL	0	106	139	211		

Tabla 7.3.10 Variación axial de la fracción vacía del lecho durante la operación con microorganismos.

Etapa experimental	1	2	3	4
Módulo del BLE		Е	В	
M1	0.95	0.76	0.66	0.41
M2	0.95	0.79	0.68	0.41
M3	0.95	0.81	0.69	0.41
M4	0.95	0.82	0.71	0.41

De la Figura 7.3.21 se puede concluir que la fracción vacía no varía con la altura del lecho en los extremos del período de operación, es decir al inicio cuando no hay biomasa y al final, cuando la biomasa ha ocupado más del 69 del volumen de reactor.



Figura 7.3.21 Variación de la fracción vacía a lo largo de la altura del lecho durante todo el período de operación del BLE-1.

Caracterización biológica Segunda Parte (BLE-2)

La operación del BLE-2 se comenzó sin limitación de nutrientes a fin de lograr alcanzar una cantidad de biomasa apreciable para evaluar la máxima capacidad de eliminación del BLE en términos de la carga de alimentación.

Determinación de la Capacidad máxima de degradación de xilenos

A una carga de entrada de xilenos de 78 g/m³h se obtuvo que la máxima capacidad de eliminación esta alrededor de 33 g/m³h con una eficiencia de remoción del 42 % (Figura 7.3.22). Bajo estas condiciones la capacidad de eliminación crítica, que es la máxima concentración que la biopelícula elimina al 100%, fue de aproximadamente 11 g/m³h. Lu y col. (2004) y Ortiz y col. (2003), presentan resultados similares que fueron obtenidos en sistemas de biofiltros bajo operación gas-sólido. Los autores reportan eficiencias de remoción cercanas al 100% para cargas de 15 y 10 g/m³h respectivamente.



Figura 7.3.22 Máxima capacidad de eliminación como función de la carga en condiciones con y sin limitación de nitrógeno.

Es importante resaltar que estos resultados fueron obtenidos usando como líquido de recirculación medio mineral diluido en nitrógeno (limitado por nitrógeno). Considerando que durante la operación del BLE-1 se operó también sin limitaciones de nitrógeno cuando

se deseaba cambiar la fracción vacía, se procedió a llevar a cabo el experimento para determinar el mejor funcionamiento del reactor bajo estas condiciones. En la Figura 7.3.22 se muestran estos resultados. Sin limitación de nitrógeno la máxima capacidad de eliminación fue de 78 g/m³h para una carga de 118 g/m³h, la eficiencia de remoción alcanzada fue de 67 por ciento y una capacidad de eliminación crítica de 20 g/m³h. Para hacer comparativos los resultados entre en BLE-2 y el BLE-1, ambos experimentos fueron llevados a cabo a un flujo másico del líquido igual a L=14.1 kg/m³h y una fracción vacía de 0.80.

De los resultados mostrados en la operación del primer BLE, se obtuvo que la máxima capacidad de eliminación se alcanzó cuando la fracción vacía de lecho del BLE fue de 0.80. Partiendo de este conocimiento y de que la fracción vacía del lecho estaba cercana a ese valor, una vez determinada la capacidad máxima de degradación de xilenos, se procedió a operar el BLE-2 de forma intermitente.

Los objetivos de esta segunda parte de caracterización biológica fueron examinar el rendimiento del BLE bajo diferente tipo de operación: continuo e intermitente. La hipótesis a demostrar es que la reducción del espesor de la película líquida podría mejorar la transferencia de masas de los contaminantes volátiles y por lo tanto aumentar la capacidad de eliminación. De acuerdo a esta hipótesis la operación intermitente de la fase líquida en un BLE, podría ser un modo de mejorar la degradación de los contaminantes volátiles además de ser reportado como un método de control de biomasa.

Operación intermitente: BLE-2

Como un primer paso para la operación intermitente se determinó el período de apagado denominado así por estar reprimido el flujo de líquido y por lo tanto también el suministro de nutrientes disueltos en él. Una vez que el BLE-2 operaba bajo estado estacionario se suspendió el flujo de líquido y se midieron las concentraciones de los xilenos en la fase gaseosa hasta que el sistema alcanzará nuevamente el equilibrio. Estos resultados se muestran en la Figura 7.3.23.



Figura 7.3.23 Determinación del período en que se alcanza el estado estacionario en el BLE-2 operado sin flujo de líquido. Condiciones del ciclo: G=0.0395 kg/m²s y L= 14.1 kg/m²s durante 30minutos cada 6 horas.

En un tiempo entre 4 y 6 horas se alcanzó el estado estacionario, no existiendo diferencias significativas entre la CE y la carga en éste período de tiempo, por lo que se decidió trabajar con ciclos de 6 horas en los que el BLE operaba sin flujo de líquido. Pasado ese tiempo se reanudaba el flujo de líquido y permanecía así durante 30 minutos para completar un ciclo.

Para comparar la operación intermitente con la operación en continuo, el BLE-2 fue operado en una etapa intermitente (I-1) seguida de una etapa en continuo y finalizando con una segunda etapa intermitente (I-2). La duración de cada etapa a si como las cargas promedio se muestran en la Tabla 7.3.11.

Sistema	Tipo de operación	Duración	Fracción vacía	Carga	CE promedio	ER
		(días)	$(\varepsilon_{\rm B})$	promedio	$(g/m^{3}h)$	promedio
				(g/m^3h)		
	Intermitente 1 (I-1)	30	0.8- <u>0.69</u>	59±5	40±5	70
BLE-2	Continua (C)	60	0.69-0.52	43±5	23±5	54
	Intermitente 2 (I-2)	23	0.52-0.48	61±5	30±5	50
BLE-1	Continua BLE-1		0.69	52±5	28±5	54

 Tabla 7.3.11 Características de la operación intermitente del BLE-2.

La Figura 7.3.24 muestra el comportamiento de la CE a lo largo de la operación intermitente-continuo-intermitente. Por cuestiones experimentales no fue posible mantener constante la carga de alimentación, sin embargo, los valores promedio (Tabla 7.3.11) de cargas y CE no son significativamente diferentes.

Comparando los resultados de la operación continua del BLE-2 con los resultados a una fracción vacía de 0.69 del BLE-1, es posible concluir que el comportamiento biológico de los sistemas experimentales empleados (ambos BLEs) puede ser reproducible.

Por otro lado si comparamos la primer operación intermitente en el BLE-2 con los resultados de CE de la operación continua del BLE-1 observamos que cuando en ambas la fracción vacía es cercana a 0.69 y operan con cargas similares (no hay diferencia significativa entre 52 ± 5 y 59 ± 5), el BLE-2 es 43 % más eficiente en la remoción de los xilenos que el BLE-1, además la CE en el BLE-2 supera a la máxima CE obtenida bajo operación con limitación de nitrógeno (33 g/m³h, Figura 7.3.22).

Estos resultados sugieren que la CE de los xilenos está limitada por la transferencia de masa gas-líquido y que las zonas no mojadas de biopelícula pueden tener una contribución importante en la remoción de los isómeros de xilenos a través del transporte directo gas-biopelícula.

Por otro lado el orden de degradabilidad observado en el tren de tratamiento muestra que bajo operación intermitente se favorece la degradación de meta-xileno seguido de para-

xileno y finalmente de orto- xileno. Mientras que en la operación continua cambia un poco el orden: m>o>p. Sin embargo, las diferencias significativas sólo permiten establecer con precisión el orden de degradación para el segundo tratamiento intermitente (Figura 7.3.25).



Figura 7.3.24 Carga y CE en la operación de BLE-2.



Figura 7.3.25 Orden de degradación de los isómeros de xileno en la operación intermitente y continua del BLE-2.

Formación de biopelícula

En la operación de ambos BLEs se pudo apreciar de manera visual diferencias en la apariencia de la biopelícula formada sobre el medio de soporte (anillos Pall). En la Figura 7.3.26 se muestra una fotografía de los anillos cubiertos por biopelícula, se puede apreciar que para el BLE-1 la biopelícula no cubre de forma continua la superficie del empaque además de tener una apariencia gelatinosa, en cambio la biopelícula formada en el BLE-2 fue visiblemente uniforme y firme sobre la superficie externa como interna de los anillos Pall.

De acuerdo a los datos reportados de biopelícula total desarrollada en la operación del BLE-1, la consistencia visual de las biopelículas puede deberse en gran parte a la cantidad de agua que fue capaz de retener en comparación con la biopelícula desarrollad en el BLE-2. La biopelícula del BLE-1 al estar mayor tiempo expuesta al esfuerzo cortante del flujo del líquido probablemente sufre daños que rompen su estructura de adhesión al soporte, mientras que la biopelícula en el BLE-2 tiene mayor tiempo para adherirse y desarrollarse sobre la superficie del empaque durante los períodos de no uso.



Figura 7.3.26 Características visuales de las biopelículas en el BLE-1 a) y en el BLE-2 b)

Con fines comparativos en la Tabla 7.3.12. se presentan las cantidades de biopelícula total obtenida al finalizar la operación de cada BLE. Para una fracción de 0.48 en el BLE-2 la cantidad de biopelícula medida fue de 309 g de biomasa seca y 9 kg como biopelícula húmeda, siendo la proporción de agua ligeramente menor que la observada en el BLE-1 para una fracción de 0.41.

Tabla 7.3.12 Comparación de biopelícula obtenida bajo condiciones de operación continua
e intermitente del flujo de líquido en los BLE1 y BLE2.

ε _B	Biopelícula seca	Biopelícula húmeda	Porcentaje de H ₂ O			
	(g)	(kg)	%			
BLE-1						
0.41	211	11	98			
BLE-2						
0.48	309	9	96			

Aún cuando la cantidad de biopelícula acumulada en el BLE-2 fue más alta que en el BLE-1 (aproximadamente 46 % más) pudo operarse por un período más largo que BLE-1, (Figura 7.3.27).



Figura 7.3.27 Comparación de la disminución de la fracción vacía del lecho entre el BLE-1 y el sistema BLE-2.

Comparando las CE bajo operación intermitente del BLE-2 con la operación continua del BLE-, ambas a una fracción vacía de 0.69, se puede observar que el BLE-2 tiene un mejor desempeño al presentar un porcentaje de eliminación superior al obtenido en el BLE-1 (Tabla 7.3.13). Por otro lado la CE igual a 40 g/m³h supera a la máxima CE que pudo ser alcanzada bajo limitación de nutrientes (33g/m³h). Estos resultados contradicen la hipótesis de que a mayor mojado mejor CE ya que habiendo en la operación intermitente menor cantidad de líquido dinámico, se obtuvieron mayores capacidades de eliminación que cuando se operó bajo operación continua del flujo de líquido. Estos resultados sugieren que el transporte directo gas-biopelícula de los isómeros de xileno puede ser más importante que el transporte gas-líquido- biopelícula. En tal caso es necesaria la evaluación del transporte considerando el uso de coeficientes de transporte en las interfases gas-líquido y gas biopelícula, a fin de determinar cuál es el paso controlante del sistema. Sin embargo, las correlaciones para la determinación de coeficientes de transporte existentes son empíricas y han sido desarrolladas para materiales de empaque específicos en sistemas muy diferentes, por lo que no son adecuadas para aplicarlas a cualquier tipo de sistema. Dorado y col. (2009) coinciden con Kim y Deshusses (2008) en que el uso de correlaciones matemáticas empíricas no es universal para cualquier BLE o biofiltro y que su uso generalizado en el cálculo de coeficientes de transferencia de masa predice erróneamente los resultados obtenidos experimentalmente. Por lo tanto el empleo de estas correlaciones en estudios de moldeamiento no es confiable y puede ser una importante causa de la discrepancia entre los valores predichos y los valores experimentales.

Tipo de operación	Duración	Fracción vacía	Carga promedio	CE promedio	%ER
	(días)	$(\epsilon_{\rm B})$	(g/m^3h)	(g/m^3h)	promedio
Continua (BLE-1)	125	0.69	52±5	28±5	54
Intermitente (BLE-2)	209	0.69	59±5	40±5	70

Tabla 7.3.13 Comparación de rendimiento del primer BLE y el BLE-2.

Los resultado obtenidos en esta última parte del trabajo dejan abierta la posibilidad para seguir explorando la operación intermitente como una estrategia de control de acumulación

de biopelícula además de poder determinar la magnitud de las contribuciones del mojado parcial sobre la eficiencia de remoción de los contaminantes gaseoso.
CONCLUSIONES

Se estudio el comportamiento de las variables hidrodinámicas (caídas de presión, fracciones volumétricas del líquido, tiempo de residencia promedio y eficiencias de mojado) y la eliminación biológica de los isómeros de xileno, en un Biorreactor de lecho escurrido, a través del efecto del flujo másico del líquido y de los cambios de la fracción vacía del lecho como una respuesta a la acumulación de biopelícula en el tiempo.

Los resultados indican que la eficiencia de mojado mejora con el incremento del flujo de líquido, observándose las mismas tendencias con las fracciones volumétricas del líquido y con el tiempo de residencia promedio hasta que la fracción vacía es de 0.69. Para fracciones vacías menores ocurren efectos catastróficos en los que las características de la biopelícula cambian y la estructura del lecho se modifica favoreciéndose la formación de canales preferenciales para el flujo de las fases y zonas estancadas.

El análisis de las curvas de DTR mediante los modelos; MDA y MZED permitió comprobar que la fase líquida no puede ser modelada como flujo pistón. Por otro lado, la diferencia de magnitud entre los coeficientes de dispersión y la difusividad molecular (D >25 a 140 veces que D_{eff}) sugieren que la dispersión está principalmente determinada por la magnitud flujo más que por la difusión. Mediante el coeficiente de correlación de Pearson se determinó que el MZED es más adecuado que el MDA para la estimación de los coeficientes de dispersión.

Las gráficas entre del inverso del número de Pe y el número de Re modificados reportadas en la literatura para sistemas de lecho empacado, pueden ser aplicables para biorreactores de lecho escurrido, al menos cuando se usen anillos Pall de 5/8 y 1 pulgada de diámetro como material de soporte

En el presente trabajo se determinó por primera vez el término de eficiencia de mojado en un sistema biológico a partir de una correlación que depende sólo de datos experimentales, lo cual añade certidumbre a la interpretación de los resultados. La máxima capacidad de eliminación de xilenos fue de 33 g/m³h obtenida en el BLE-1 con un flujo másico del líquido igual a 14.1 kg/m²s. y una fracción vacía del lecho de 0.80. Estadísticamente no fue posible establecer un orden de degradación de preferencia de los isómeros del xileno.

En la operación con flujo de líquido continuo (BLE-1) la capacidad de eliminación de los xilenos se favoreció con el incremento del flujo de líquido a una fracción vacía de 0.80, con fracciones vacías menores, el efecto no fue significativo. Por otro lado al comparar la operación continua con la intermitente del flujo de líquido, los resultados sugieren que el transporte directo gas-biopelícula de los isómeros de xileno, puede ser más importante que el transporte gas-líquido-biopelícula indicando además que la principal resistencia a la transferencia de masa está en el líquido. Por otro lado a operación intermitente del flujo de líquido permitió un mejor control del crecimiento de las biopelículas, al reducirse la velocidad de taponamiento del sistema, favoreciéndose una mayor vida de operación del BLE

El conocimiento de la caracterización hidrodinámica, es un primer paso para comprender los mecanismos por los cuales son transportados y eliminados los contaminantes. Esta información permitirá un mejor planteamiento de modelos más adecuados para describir a los BLE. Este ejercicio queda como un perspectiva de trabajo.

PERSPECTIVAS

Evaluar simultáneamente la operación en forma continua con el flujo de líquido con la operación intermitente, empleando como contaminantes modelos a compuestos de diferente volatilidad así como de diferente solubilidad. Estos estudios permitirían evaluar y cuantificar las contribuciones del transporte directo gas-biopelícula y del transporte gas-líquido-biopelícula en función de las características de termodinámicas de los compuestos.

Con los datos de diferentes sistemas experimentales, correspondientes a diferentes materiales de empaque, tamaños de reactor, contaminantes de diferente solubilidad establecer correlaciones gráficos como los reportados en la literatura para sistemas químicos, pero aplicados a sistemas biológicos. Algo más ambicioso sería llevarlo hasta la construcción de simuladores.

La determinación de las variables desconocidas del modelo del BLE (coeficientes de transferencia de masa gas-líquido y gas-biopelícula, constante cinética,) pueden ser determinadas ya sea experimentalmente o través del ajuste matemático de parámetros (MATHCAD) Finalmente integrar estos resultados en el modelo del BLE y evaluar la bondad del ajuste.

Referencias bibliográficas

1. Al-Dahhan M. H; Dudukovic M. P; 1994, Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors, *Chemical Engineering Science*, **49**: 5681-5698.

2. Al-Dahhan, M.H. Y Dudukovic, M.P; 1995, Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at reactors at high pressure, *Chemical Engineering Science*, **50**: 2377-2389.

3. Al-Dahhan, M.H.; Larachi, F.; Dudukovic, M.P. y Laurent A.; 1997, High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review, *Industrial Engineering Researcher*, **36**: 3292-3314.

4. Alonso C., Suidan M., Sorial G., Smith F., Biswas P., Smith P y Brenner R. 1997, Gas Treatment in Trickle-Bed Biofilters: Biomass, How Much is Enough? *Biotechnology and Bioengineering*, **54**: 583-594.

5. Arellano-García L., González-Sánchez A., Baquerizo G., Hernández-Jiménez S. y Revah S. 2010, Treatment of carbon disulfide and ethanethiol vapors in alkaline biotrickling filters using alkaliphilic sulfo-oxidizing bacterial consortium, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, **85**:328-335.

6. Auria R; Morales M; Villegas E. y Revah S; 1993, Influence of mold grown on the pressure drop in aerated solid state fermentation, *Biotechnology and Bioengineering*, **44**: 1007-1013.

7. Bird, R. B., Stewart, W. E. y Lightfoot. E. N. 2007. <u>Fenómenos de Transporte</u>. Reverte. Barcelona.

8. Burghardt A; Kolodziej A y Jaroszynski M; 1990, Experimental study of liquidsolid wetting efficiency in trickle-bed cocurrent reactors, *Chemical Engineering Process*, **28**: 35.

9. Cheng Z-M., Kong X-M., Zhu J., Wang Z-Y., Jin J. y Huang Z-B., 2012, Hydrodynamic modeling on the external liquid-solid wetting efficiency in a trickling flow reactor, *Applied industrial chemical engineering Journal*, 1-12.

10. Cox H.H.J., y Deshusses M. A. 2002, *Biotrickling Filters for Air Pollution Control.* Vol. 2. In G. Bitton (Editor-in-Chief), The Encyclopedia of Environmental Microbiology. J. Wiley & Sons. p. 782-795.

11. Crine M; Schlitz M; Vandevenne L; 1991, A partial wetting model for aerobic trickling filters, *Chemical Engineering Journal*, **46:** B59-B68.

12. Cruz D. M., 2005. <u>Tesis: Estudio hidrodinámico de un biorreactor de lecho</u> escurrido para la remoción de isopropanol UAM-Iztapalapa.

13. Cruz-Díaz M.R., Cabello J.J y Lobo R. 2007, Distribución de tiempos de residencia de la fase líquida en un biorreactor de lecho escurrido. AMIDIQ Manzanillo, Colima, México.

14. Deront M; Samb F; Adler N; Péringer P; 1998, Biomass growth monitoring using pressure drop in a cocurrent biofilte*r, Biotechnology and Bioengineering*, **60**: 98-105.

15. Deshusses M; Cox H; 1999, A cost benefit approach to reactor sizing and nutrient supply for biotrickling filters for air pollution control, *Environmental Progress*, **18**: 188-196.

16. Deshusses M; Cox H; 2000, Biotrickling filters for air pollution control. *Reporte Técnico. Huub H. J. Cox. Department of Chemical and Environmental Engineering.* University of California, (www.engr.ucr.edu/ mdeshuss/index/html)

17. Devinny J.; Deshusses M. y Webster T; 1999, *Biofiltración for air pollution control*, Lewis Publishers, USA. Pp: 5-13

18. Diks R. y Ottengraf S; 1991a, Verification studies of a simplified model for the removal of dichlomethane from waste gases using a biological trickling filter (Part I), *Bioprocess Engineering*, **6**: 93-99.

19. Diks R. y Ottengraf S; 1991b, Verification studies of a simplified model for the removal of dichlomethane from waste gases using a biological trickling filter (Part II), *Bioprocess Engineering*, **6**: 131-134.

20. Dorado D. A., Rodríguez G., Rivera G., Bonsfills A., Gabriel D., Lafuente J. y Gamisans X. 2009. Evaluation of mass transfer coefficients in biotrickling filters: experimental determination y comparison to correlations. *Chemical Engineering Technology*, **32**: 1941-1950.

21. Fernández-Lahore H. M., Kleef R., Kula R. M., y Thömmes. 1999. The Influence of Complex Biological Feedstock on the Fluidization and Bed Stability in Expanded Bed Adsorption. *Biotechnology and bioengineering*. **64**:484-496.

22. Fogler H. Scott. 2001, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, Prentice Hall. Estado de México. Pp: 871-893.

23. Gai L. S. and Baumann K. H. 2001. The role of the liquid phase in the degradation of toluene and m-cresol within a biofilm trickle-bed reactor. *Engineering Life Science*. **24**:159172.

24. Gianetto A; Specchia V; 1992, Trickle bed reactors: State of the art and perspectives, *Chemical Engineering Science*, **47**: 3197-3213.

25. Li G., He Z., An T., Zeng X., Sheng G y Fu J., 2008, Comparative study of the elimination of toluene vapours in twin biotrickling filters using two microorganisms *Bacillus* cereus S1 and S2, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, **8**3: 1019-1026.

26. Hassan A.A. y Sorial G.A. 2008, n-Hexane Biodegradation in trickle bed air biofilters, *Water air soil pollution*, **8**: 287-296.

Hernández A., 2002, Control de vapores de gasolina a través de biofiltración,
 Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.

28. Herkowitz M. y Mosseri S; 1983, Global rates of reaction in trickle bed reactors: Effects of gas and liquid flow rates, *Industrial. Chemical. Fundamentals*, **22**: 4

29. Hutton, B. E.T. y Leung L.S. 1974. Chemical Engineering Science, 29:1681

30. Holub, R. A., Dudukovic M. P. y Ramachandran P.A. 1993. Pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in trickle flow. *AICHE*, **39**:302-321.

31. Iliuta I., y Larachi F. 2006. Dynamic of cell attachment, aggregation, growth and detachment in trickle-bed bioreactors, *Chemical Engineering Science*, **61**: 4893-4902.

32. Iliuta I., Iliuta M. C., y Larachi F. 2005, Hydrodynamic Modeling of Bioclogging in Waste gas Treating Trickle Bed Bioreactors, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **44**: 5044-5052.

33. Inventario de emisiones de contaminantes de la ZMVM, 2008

34. Jorio H., Bibeau L. Viel G. Y Heitz M., 2000, Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance, *Chemical Engineering Journal*, **76**: 209-221.

35. Kennes C. y Thalasso F; 1998, Review: Waste gas biotreatment technology, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **72**: 303-319.

36. Kim D., Cai Z. y Sorial G., 2005, Behavior of trickle-Bed air biofilter for Toluene Removal: Effect of Non-Use Periods, *Environmental Progress*, **24**: 155-161.

37. Kim S. y Deshusses M.A. 2008. Determination of mass transfer coefficients for packing material used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 1. Experimental results. *Chemical Engineering Science*. **63**: 841-855.

38. Kim S. y Deshusses M.A. 2008. Determination of mass transfer coefficients for packing material used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 2. Development of mass transfer coefficients correlations. *Chemical Engineering Science*. **63**: 856-861.

39. Lakota A. y Levec J. 1990, Solid-liquid mass transfer in packed beds with concurrent downward two-phase flow, *Advances. Ind. Chemical. Engineering*, **36**: 1444.

40. Laurenzis A; Heits H; Wübker S.-M. y Friedrich C; 1998, Continuous biological waste gas treatment in stirred trickle-bed reactor with discontinuous removal of biomass, *Biotechnology and Bioengineering*, **57**: 497-503.

41. Lee E. Y., Jun Y.S., Cho K. y Ryu H. W. 2002. Degradation characteristics of

toluene, benzene, ethylbenzene y xylene by *Strenotrophomonas* maltophilia T3-c., *Journal of the Waste Management Association*, **52**:400-406.

42. Levenspiel O. 1995. Ingeniería de las Reacciones químicas. Reverte. México.

43. Llano J; Rosal R; Sastre H y Díaz D; 1997, Determination of wetting efficiency in trickle-bed reactors by a reaction method, *Industrial Engineering Chemical Researcher*, **36**: 2616

44. Lobo R; 1999, *<u>Tesis de Doctorado en Ciencias</u>*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México

45. Lobo R; Revah S. y Viveros T; 1999, An analysis of a trickle-bed biorreactor: Carbon disulfide removal, *Biotechnology and Bioengineering*, **63**: 98-109.

46. Lu C. Chu W. y Lin M., 2000. Removal of BTEX Vapor from Waste Gases by a Trickle Bed Biofilter, *Journal of the Air & Waste Management Association*. **50**: 411-417.

47. Lu C. y Chang K., 2004, Biofiltration of Butyl Acetate and Xylene Mixtures Using a Trickle-Bed Air Biofilters, *Engineering Life Science*, **4**: 131-137.

48. Mendoza J., Prado O., Veiga M.C. y Kenees C. 2004, Hydrodynamic behavior and comparison of technologies for the removal of excess biomass in gas-phase biofilters. *Waters Research*, **38**: 404-413.

49. Moller L. B; Halken C; Hansen J; Battholdy J; 1996, Liquid and gas distribution in trickle-bed reactors, *Ind. Eng. Chemical. Research*, **35**:926-930.

50. Morita S. y Smith J; 1978, Mass transfer and contacting efficiency in a tricklebed reactor, *Ind. Engineering. Chemical. Fundamentals*, **1**7: 113.

51. Mudliar S., Giri B., Padoley K., Satpute E., Dixit R., Bhatt P., Pandey R., Juwarkar A. y Vaidya A. 2010. Bioreactors for treatment of VOCs and odours- A review. *Journal of Environmental Management*, **91**: 1039-1054.

52. Nardi R., Zaiat M. Y Foresti E., 1999, Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors, *Bioprocess Engineering*, 469-476.

53. Nielsen J. y Villadsen J., 1994, *Bioreaction engineering principles*, Plenum Press. U.S.A.

54. Oh Y., Shareefdeen Z., Baltzis B.C. y Bartha R., 1994, Interactions between benzene, toluene y p-xylene (BTX) during their biodegradation. *Biotechnology and Bioengineering*, **44**:533-538

55. Okkerse W; Ottengraf S; Osinga-Kuipers B. y Okkerse M; 1999, Biomass accumulation and clogging in biotrickling filters for waste gas treatment. Evaluation of a dynamic model using dichlomethane as a model pollutant. *Biotechnology and Bioengineering*, **63**: 418-430.

56. Ortiz I., Revah S. y Auria R., 2003, Effects of packing material on the biofiltration of benzene, toluene and xylene vapors. *Environmental Technology*, **24**:265-275.

57. Pederson A.R. y Arvin E., 1995, Removal of toluene in waste gases using a biological trickling filter. *Biodegradation*, **6**: 109-118.

58. Perego, C. y Peratello, S.1999. Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, **52**: 133-145.

59. Pironti F; Mizrahi D; Acosta A. y González M. D; 1999, Liquid-solid wetting factor in trickle-bed reactors: its determination by a physical method, *Chemical Engineering Science*, **54**: 3793-3800.

60. Prenafeta-Boldú F. X. Vervoort J. Grotenhuis J. T. y Groenestijn J. W.; 2002, Substrate interactions during the biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene y xylene (BTEX) hydrocarbons by the fungus *Cladophialophora* sp. Strain T1. *Applied and Environmental Microbiology*. 2660-2665.

61. Pringle J.H y Fletcher M.;1986, Influence of substratum hydration and adsorbed macromolecules on bacterial attachment to surfaces. *Applied and environmental microbiology*. 1321-1325

62. Rajashekharam M. Jaganathan R. y Chaudhari R. 1998, A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2, 4 dinitrotoluene: experimental verification, *Chemical*

engineering science, 53: 787-805.

63. Ramachandran P.A: y Chaudhari R. V. 1983. Three-Phase Catalytic Reactors. Gordon and Breach Science Publishers. Great Britain.

64. Rafson H. J; 1998, Odor<u>and VOC control Handbook</u>. Section 8.8.1 Biological systems: Biofilters. Mc Graw-Hill. U.S.A. Pp. 8.150-8.192

65. Sahora, A. K. y Nigam, K. D. P., 1996. Trickle bed reactors. *Reviews in Chemical Engineering*. **12**: 207-347.

66. Séguret F., Racault Y. y Sardin M., 2000. Hydrodynamic behavior of full scale trickling filters. *Waters Research*. **34**: 1551-1558.

67. Shah Yatish. 1979. Gas-Liquid-Solid Reactor Design. Mc Graw-Hill. U.S.A.

68. Shareefdeen Z. y Singh., 2005. <u>Biotechnology for odors and air pollution control</u>. Springer, Berlin. Heidelberg, Ney York.

69. Sharvelle, S.; McLamore, E. y Banks M. K., 2008. Hydrodynamic Characteristics in Biotrickling Filters as Affected by Packing Material and Hydraulic Loading Rate. *Journal of Environmental Engineering*. **134**: 346-352.

70. Sicardi S; Baldi G; y Gianetto A; 1980, Catalyst area wetted by flowing and semi-stagnant liquid in trickle bed reactors, *Chemical Engineering Science*, **35**: 67.

71. Sie, S.T. y Krishna, R., 1998. Process development and scale up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. *Reviews in Chemical Engineering*, **14**, 203-252.

72. Song T., Yang C., Zeng G., Yu G. y Xu C. 2011. Effect of surfactant on styrene removal from waste gas streams in biotrickling filters. *Journal Chemistry Technology Biotechnology*. In Press.

73. Thalasso F., Naveau H, y Nyns E-J, 1996, Effect of dry periods in a "Mist-Foam" Bioreactor Designed for gaseous substrate, *Environmental Technology*, **17**: 909-913.

74. Thalasso F., Razo_Flores E., Ancia R., Naveau H, y Nyns E-J, 2001, Pressure-

drops control strategy in a fixed-bed reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **B**81: 115-122..

75. Trejo G. y Lobo R; 2000, Efecto del mojado parcial de la biopelícula en la altura de un biorreactor de lecho escurrido, *XX1 Encuentro Nacional de la AMIDIQ*.Gto.

76. Trejo G; 2001 Caracterización de un Biorreactor de Lecho Escurrido para la degradación de metanol durante un período largo de operación. <u>Tesis de Maestría</u>. Universidad Autónoma Metropolitana. México.

77. Trejo-Aguilar G., Revah S. y Lobo-Oehmichen R., 2005. Hydrodynamic characterization of a trickle bed air biofilter. *Chemical Engineering Journal*. **113**:145–152.

78. Tresse, O., Lescob, S. y Rho, D., 2003. Dynamics of living and dead bacterial cells within a mixed-species biofilm during toluene degradation in a biotrickling filter. *Journal of Applied Microbiology*, **94**: 849–855

79. Urrutia G; 1996, On Dynamic liquid holdup determination by the drainage method, *Chemical Engineering Science*, **51**: 3721-3716.

80. Van Swaaij W. P. M., Charpentier J. C. y Villermaux, J., 1969, Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns. *Chemical Engineering Science*. **24**: 1083-1095.

81. Webster T; Cox H. y Deshusses M; 1999, Resolving Operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-state biotrickling filter reactor, *Environmental Progress*, **18**: 162-172.

82. Whitaker Stephen 1999, <u>The method of volume averaging</u>, Kluwer Academic Publishers. London.

Zhu X., Alonso C., Suidan M.T., Cao H., Kim B. J. y Kim R.J., 1998^a, The effect of liquid phase on Voc removal in trickle-Bed Biofilters, *Water Science Technology*, 38: 315:322.

84. Zuber L; 1995, Trickling filter and three-phase airlift biorreactor for the removal of dichloromethane from air, <u>Ph. D. thesis</u>, Swiss Federal Institute of Technology

Zurich, Switzerland (citado en Cox y Deshusses 1999).

APÉNDICE A

Datos de la Caracterización hidrodinámica del BLE-1

<i>ε</i> _B =0.95								
I	ΔP	ΔP	ΔP	C. I.	6.	ç.	t	f
L	2 fases	lecho inundado	lleno de gas	C Ld	U _{Ls}	υL	m	Jw
kg/m ² s	Pa/m	Pa/m	Pa/m	m^3/m^3	m^3/m^3	m^3/m^3	S	
14.1	90	143	15	0.124	0.051	0.174	19	0.191
11.5	65	113	15	0.095	0.046	0.141	21	0.154
8.8	40	91	15	0.084	0.035	0.119	22	0.129
6.2	15	75	15	0.056	0.027	0.083	25	0.089
<i>ε</i> _B =0.80				con antiesp	oumante			
	ΔΡ	ΔΡ	ΔΡ					0
L	2 fases	lecho inundado	lleno de gas	E _{Ld}	\mathcal{E}_{Ls}	ε _L	t _m	∫ w
kg/m ² s	Pa/m	Pa/m	Pa/m	m^3/m^3	m^3/m^3	m^3/m^3	S	
14.1	151	287	15	0.194	0.065	0.259	23	0.329
11.5	113	151	15	0.186	0.061	0.247	27	0.316
8.8	45	136	15	0.167	0.034	0.201	28	0.253
6.2	15	87	15	0.141	0.025	0.166	33	0.208
c = 0.60								
<i>в</i> _В -0.09				con antiesp	oumante			
е _В -0.09	ΔΡ	ΔΡ	ΔΡ	con anties	oumante			C
L	ΔP 2 fases	ΔP lecho inundado	ΔP lleno de gas	$\varepsilon_{\rm Ld}$	ε_{Ls}	\mathcal{E}_{L}	t _m	$f_{ m W}$
$\frac{L}{\text{kg/m}^2\text{s}}$	ΔP 2 fases Pa/m	ΔP lecho inundado Pa/m	ΔP lleno de gas Pa/m	$\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$	$\frac{\varepsilon_{Ls}}{m^3/m^3}$	$\varepsilon_{\rm L}$ m ³ /m ³	t _m s	$f_{ m w}$
$\frac{L}{kg/m^2s}$ 14.1	ΔP 2 fases Pa/m 174	ΔP lecho inundado Pa/m 332	ΔP lleno de gas Pa/m 15	$\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$ 0.231	$\frac{\varepsilon_{Ls}}{\text{m}^3/\text{m}^3}$	$\varepsilon_{\rm L}$ m ³ /m ³ 0.276	t _m s 24	f _w
<i>L</i> <i>kg</i> /m ² s 14.1 11.5	ΔP 2 fases Pa/m 174 113	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241	ΔP lleno de gas Pa/m 15 15	$\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$ 0.231 0.205	$\frac{\varepsilon_{Ls}}{m^3/m^3}$ 0.044 0.047	$\varepsilon_{\rm L}$ m ³ /m ³ 0.276 0.252	t _m s 24 27	f _w 0.404 0.368
<i>L</i> <i>kg</i> /m ² s 14.1 11.5 8.8	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181	ΔP lleno de gas Pa/m 15 15 15	con antiesp \mathcal{E}_{Ld} m^3/m^3 0.231 0.205 0.181	$\frac{\varepsilon_{L s}}{m^3/m^3}$ 0.044 0.047 0.035	\mathcal{E}_{L} m ³ /m ³ 0.276 0.252 0.215	t _m s 24 27 30	f _w 0.404 0.368 0.312
<i>L</i> <i>kg</i> /m ² s 14.1 11.5 8.8 6.2	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136	ΔP lleno de gas Pa/m 15 15 15 15 15 15	$ \begin{array}{c} \varepsilon_{Ld} \\ \hline m^3/m^3 \\ 0.231 \\ 0.205 \\ 0.181 \\ 0.151 \end{array} $	$\frac{\varepsilon_{L \text{ s}}}{\text{m}^3/\text{m}^3}$ 0.044 0.047 0.035 0.020	$\varepsilon_{\rm L}$ m ³ /m ³ 0.276 0.252 0.215 0.171	t _m s 24 27 30 34	f _w 0.404 0.368 0.312 0.246
	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136	ΔP lleno de gas Pa/m 15 15 15 15 15	$\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$ 0.231 0.205 0.181 0.151 con antiest	$\varepsilon_{L s}$ m ³ /m ³ 0.044 0.047 0.035 0.020	\mathcal{E}_{L} m ³ /m ³ 0.276 0.252 0.215 0.171	t _m s 24 27 30 34	f _w 0.404 0.368 0.312 0.246
	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15 ΔP	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136	ΔP lleno de gas Pa/m 15 15 15 15 15 25 25 25 25 25 25 25 25 25 2	$\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$ 0.231 0.205 0.181 0.151 con antiesp	ε_{Ls} m^3/m^3 0.044 0.047 0.035 0.020	\mathcal{E}_{L} m ³ /m ³ 0.276 0.252 0.215 0.171	t _m s 24 27 30 34	f _w 0.404 0.368 0.312 0.246
	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15 ΔP 2 fases	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136 ΔP lecho inundado	ΔP Ileno de gas Pa/m 15 15 15 15 15 ΔP Ileno de gas	$\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$ 0.231 0.205 0.181 0.151 con antiesp	$\frac{\varepsilon_{Ls}}{m^3/m^3}$ $\frac{0.044}{0.047}$ $\frac{0.047}{0.035}$ $\frac{0.020}{0.020}$ but mante ε_{Ls}	$\varepsilon_{\rm L}$ m ³ /m ³ 0.276 0.252 0.215 0.171 $\varepsilon_{\rm L}$	t _m s 24 27 30 34 t _m	f _w 0.404 0.368 0.312 0.246
	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15 ΔP 2 fases Pa/m	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136 ΔP lecho inundado Pa/m	ΔP Ileno de gas Pa/m 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15	$\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$ 0.231 0.205 0.181 0.151 con antiesp $\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$	$\frac{\varepsilon_{L s}}{m^3/m^3}$ $\frac{0.044}{0.047}$ $\frac{0.035}{0.020}$ $\frac{\varepsilon_{L s}}{m^3/m^3}$	\mathcal{E}_{L} m ³ /m ³ 0.276 0.252 0.215 0.171 \mathcal{E}_{L} m ³ /m ³	t _m s 24 27 30 34 t _m s	f _w 0.404 0.368 0.312 0.246
$ \begin{array}{c} L \\ kg/m^2 s \\ 14.1 \\ 11.5 \\ 8.8 \\ 6.2 \\ \varepsilon_B = 0.40 \\ L \\ kg/m^2 s \\ 14.12 \end{array} $	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15 ΔP 2 fases Pa/m 370	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136 ΔP lecho inundado Pa/m 6125	ΔP lleno de gas Pa/m 15 15 15 15 15 15 ΔP lleno de gas Pa/m 23	$\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$ 0.231 0.205 0.181 0.151 con antiesp $\frac{\varepsilon_{Ld}}{m^3/m^3}$ 0.203	$\varepsilon_{L s}$ m^3/m^3 0.044 0.047 0.035 0.020 pumante $\varepsilon_{L s}$ m^3/m^3 0.015		t _m s 24 27 30 34 t _m s 19	f _w 0.404 0.368 0.312 0.246 f _w 0.350
$ \begin{array}{c} L \\ kg/m^2s \\ 14.1 \\ 11.5 \\ 8.8 \\ 6.2 \\ \varepsilon_B=0.40 \\ L \\ kg/m^2s \\ 14.12 \\ 11.48 \\ \end{array} $	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15 ΔP 2 fases Pa/m 370 245	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136 ΔP lecho inundado Pa/m 6125 6020	ΔP Ileno de gas Pa/m 15 15 15 15 ΔP Ileno de gas Pa/m 23 23	con antiesp \mathcal{E}_{Ld} m^3/m^3 0.231 0.205 0.181 0.151 con antiesp \mathcal{E}_{Ld} m^3/m^3 0.203 0.155	ε_{Ls} m^3/m^3 0.044 0.047 0.035 0.020 pumante ε_{Ls} m^3/m^3 0.015 0.032		t _m s 24 27 30 34 t _m s 19 20	f_{w} 0.404 0.368 0.312 0.246 f_{w} 0.350 0.297
$ \begin{array}{c} L \\ kg/m^2s \\ 14.1 \\ 11.5 \\ 8.8 \\ 6.2 \\ \varepsilon_B=0.40 \\ L \\ kg/m^2s \\ 14.12 \\ 11.48 \\ 8.83 \\ \end{array} $	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15 ΔP 2 fases Pa/m 370 245 201	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136 ΔP lecho inundado Pa/m 6125 6020 5914	ΔP Ileno de gas Pa/m 15 15 15 15 15 ΔP Ileno de gas Pa/m 23 23 23 23	con antiesp \mathcal{E}_{Ld} m^3/m^3 0.231 0.205 0.181 0.151 con antiesp \mathcal{E}_{Ld} m^3/m^3 0.203 0.155 0.149	ε_{Ls} m^3/m^3 0.044 0.047 0.035 0.020 pumante ε_{Ls} m^3/m^3 0.015 0.032 0.016	\mathcal{E}_{L} m ³ /m ³ 0.276 0.252 0.215 0.171 \mathcal{E}_{L} m ³ /m ³ 0.218 0.187 0.165	t _m s 24 27 30 34 t _m s 19 20 23	f_w 0.404 0.368 0.312 0.246 f_w 0.350 0.297 0.264
$ \begin{array}{c} L \\ kg/m^2s \\ 14.1 \\ 11.5 \\ 8.8 \\ 6.2 \\ \varepsilon_B=0.40 \\ L \\ kg/m^2s \\ 14.12 \\ 11.48 \\ 8.83 \\ 6.18 \\ \end{array} $	ΔP 2 fases Pa/m 174 113 45 15 ΔP 2 fases Pa/m 370 245 201 100	ΔP lecho inundado Pa/m 332 241 181 136 ΔP lecho inundado Pa/m 6125 6020 5914 5809	ΔP Ileno de gas Pa/m 15 15 15 15 15 ΔP Ileno de gas Pa/m 23 23 23 23 23	ε_{Ld} m^3/m^3 0.231 0.205 0.181 0.151 con antiesp ε_{Ld} m^3/m^3 0.203 0.155 0.149 0.121	$\varepsilon_{L s}$ m^3/m^3 0.044 0.047 0.035 0.020 pumante $\varepsilon_{L s}$ m^3/m^3 0.015 0.032 0.016 0.020	$\frac{\mathcal{E}_{L}}{m^{3}/m^{3}}$ 0.276 0.252 0.215 0.171 \mathcal{E}_{L} m^{3}/m^{3} 0.218 0.187 0.165 0.141	t _m s 24 27 30 34 t _m s 19 20 23 28	f_w 0.404 0.368 0.312 0.246 f_w 0.350 0.297 0.264 0.222

<i>ε</i> _в =0.40	0.40 sin antiespumante								
I	ΔΡ	ΔΡ	ΔP	6	<u> </u>	ç.	t	f	
	2 fases	lecho inundado	lleno de gas	e Ld	e L s	۶Ľ	۳	Jw	
kg/m ² s	Pa/m	Pa/m	Pa/m	m ³ /m ³	m^3/m^3	m^3/m^3	S		
14.1	2723	6125	23	0.203	0.015	0.218	19	0.499	
11.5	1916	6020	23	0.155	0.032	0.187	20	0.403	
8.8	1697	5914	23	0.149	0.016	0.165	23	0.359	
6.2	890	5809	23	0.121	0.020	0.141	28	0.272	

APÉNDICE B

Datos de la caracterización de eliminación biológica del BLE-1

L	Carga	CE	CO ₂	PE Total	PE p-xileno	PE m-xileno	PE o-xileno	Entrada de xilenos	Xilenos consumidos	Salida de xilenos	CO ₂	Otros	CO ₂	Otros
Kg/m ² s		g/m ³ h				%				gC			% en	base C
14.1	42	32	87	78	65	81	83	37	29	8	24	5	82	18
11.5	42	29	81	70	57	73	78	37	26	11	22	4	85	15
8.8	42	22	54	50	43	59	57	39	20	19	15	5	75	25
6.2	42	20	40	48	45	50	49	37	18	19	11	7	62	38

Tabla B-1. Resultados de la Etapa 1, correspondiente a una $\varepsilon_{\rm B}$ = 0.80

Otros: Carbono en forma de carbonatos, incorporado a biomasa y el carbono degradado en la fase líquida

Tabla B-2. Resultados de la Etapa 2, correspondiente a una $\varepsilon_{\rm B}$ = 0.69

L	Carga	CE	CO ₂	PE total	PE p-xileno	PE m-xileno	PE o-xileno	Entrada de xilenos	Xilenos consumidos	Salida de xilenos	CO ₂	Otros	CO ₂	Otros
Kg/m ² s		g/m ³ h				%				gC			% en t	base C
14.1	52	28	48	54	46	55	63	46	26	21	13	12	51	49
11.5	53	28	47	53	44	55	62	47	25	22	13	12	51	49
8.8	52	27	42	53	45	54	60	47	25	22	12	13	47	53
6.2	51	29	37	56	50	56	63	46	26	20	10	16	39	61

Tabla B-3. Resultados de la Etapa 2, correspondiente a una $\varepsilon_{\rm B}$ = 0.41

L	Carga	CE	CO ₂	PE total	PE p-xileno	PE m-xileno	PE o-xileno	Entrada de xilenos	Xilenos consumid os	Salida de xilenos	CO ₂	Otros	CO ₂	Otros
Kg/m ² s		g/m ³ h				%				gC			% en t	base C
14.1	42	8	19	18	17	17	20	38	7	31	5	2	78	22
11.5	44	5	9	11	9	11	13	40	4	36	3	2	58	42
8.8	44	5	9	12	13	11	13	40	5	35	3	2	51	49
6.2	45	6	8	13	13	14	12	41	5	36	2	3	40	60

APÉNDICE C

Determinación del tiempo de residencia medio (t_m)

El tiempo de residencia medio (t_m) es un parámetro usado con frecuencia y sólo en el caso en que la dispersión es nula se cumple que el tiempo de residencia medio es igual al tiempo espacial del fluido en el reactor.

Para un reactor ideal se calcula fácilmente dividendo el volumen del reactor (V_r) por el flujo de fase líquida que entra al reactor (Q_L).

$$t_m(\min) = \frac{V_r}{Q_L} = \frac{\text{Volumen de reactor (L)}}{\text{flujo de líquido (L/min)}} [=]\min$$
C-1

El cálculo del tiempo de residencia medio en u reactor no ideal puede ser calculado a partir de la curva de distribución de concentraciones del trazador en el tiempo. Así pues, el tiempo de residencia medio puede ser calculado a partir de la siguiente expresión:

$$t_{m} = \frac{\int_{0}^{\infty} tCdt}{\int_{0}^{\infty} Cdt} \cong \frac{\sum t_{i}C_{i}\Delta t_{i}}{\sum C_{i}\Delta t_{i}}$$
C-2

Sin embargo es conveniente representar la distribución de tiempos de residencia (DTR) de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad. Para ello representaremos a la distribución de concentraciones como la distribución de edades del reactor E(t).

$$E(t) = \frac{Cdt}{\int_{0}^{\infty} Cdt}$$
 C-3

El tiempo de residencia medio descrito a través de la función de distribución es igual a:

$$t_m = \frac{\int_0^\infty tE(t)dt}{\int_0^\infty E(t)dt}$$
C-4

Expresado en términos de sumatorias los términos de la ecuación C-4:

$$t_m \approx \frac{\sum t_i C_i \Delta t}{\sum t_i C_i \Delta t}$$
C-5

En la Tabla C-1, se muestra como ejemplo la hoja de cálculo para un flujo másico del líquido (L) de 14.1kg/m²s a una fracción vacía de 0.95

Tabla C-1. Tabla de datos para la determinación del tiempo de residencia promedio t_m a partir de una hoja de cálculo diseñada en el programa Excel[®].

Tiempo	Tiempo	Ci	Δt	$C_i \Delta t$	$t_i C_i \Delta t$	A + * + ² C	t(@)	Б	E(Q)
(s)	(min)	(ppm)	(min)	(ppm*min)	(ppm*min ²)	$\Delta t^* t_i C_i$	1(0)	E	E(0)
0	0.0000	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.0167	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.053	0.000	0.000
2	0.0333	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.105	0.000	0.000
3	0.0500	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.158	0.000	0.000
4	0.0667	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.211	0.000	0.000
5	0.0833	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.264	0.000	0.000
6	0.1000	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.316	0.000	0.000
7	0.1167	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.369	0.000	0.000
8	0.1333	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.422	0.000	0.000
9	0.1500	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.475	0.000	0.000
10	0.1667	0	0.017	0.000	0.000	0.000	0.527	0.000	0.000
11	0.1833	0.36	0.017	0.006	0.001	0.000	0.580	0.071	0.022
12	0.2000	0.36	0.017	0.006	0.001	0.000	0.633	0.071	0.022
13	0.2167	5.302	0.017	0.088	0.019	0.004	0.686	1.044	0.330
14	0.2333	11.48	0.017	0.191	0.045	0.010	0.738	2.260	0.714
15	0.2500	21.36	0.017	0.356	0.089	0.022	0.791	4.205	1.329
16	0.2667	34.95	0.017	0.583	0.155	0.041	0.844	6.880	2.174
17	0.2833	42.37	0.017	0.706	0.200	0.057	0.897	8.341	2.635
18	0.3000	42.37	0.017	0.706	0.212	0.064	0.949	8.341	2.635
19	0.3167	33.72	0.017	0.562	0.178	0.056	1.002	6.638	2.097
20	0.3333	30.01	0.017	0.500	0.167	0.056	1.055	5.908	1.867
21	0.3500	23.83	0.017	0.397	0.139	0.049	1.108	4.691	1.482
22	0.3667	16.42	0.017	0.274	0.100	0.037	1.160	3.232	1.021
23	0.3833	13.95	0.017	0.233	0.089	0.034	1.213	2.746	0.868
24	0.4000	10.24	0.017	0.171	0.068	0.027	1.266	2.016	0.637
25	0.4167	6.538	0.017	0.109	0.045	0.019	1.319	1.287	0.407
26	0.4333	1.596	0.017	0.027	0.012	0.005	1.371	0.314	0.099
27	0.4500	1.596	0.017	0.027	0.012	0.005	1.424	0.314	0.099
28	0.4667	0.36	0.017	0.006	0.003	0.001	1.477	0.071	0.022
29	0.4833	0.36	0.017	0.006	0.003	0.001	1.530	0.071	0.022
30	0.5000	4.067	0.017	0.068	0.034	0.017	1.582	0.801	0.253
31	0.5167	0.36	0.017	0.006	0.003	0.002	1.635	0.071	0.022
32	0.5333	0	0.017	0.000	0.000	0.000	1.688	0.000	0.000
33	0.5500	1.596	0.017	0.027	0.015	0.008	1.741	0.314	0.099
34	0.5667	1.596	0.017	0.027	0.015	0.009	1.793	0.314	0.099
		Ci	∆t(ppm*n	5.080					
			$\Sigma t_i C_i \Delta t =$	1.605					
			t (min)=	0.316					
			t (s)=	19					

APENDICE D

Coeficientes de partición

Metodología para la determinación de los coeficientes de partición

La disponibilidad de los contaminantes en aire y en la fase líquida depende de su solubilidad en el líquido. Los coeficientes de participación son un adecuado parámetro para la estimación de las concentraciones interfaciales. Cuando el contaminante gaseoso se transporta de la fase gas a la líquida, la concentración en la interfase se puede estimar a través del coeficiente de partición gas-líquido. Si se considera la existencia de transporte directo del contaminante gaseoso a la biopelícula, la concentración entre estas fases puede ser calculada a través del coeficiente de partición gas-biopelícula.

Como los coeficientes de partición no forman parte de las variables a analizar, pero si son importantes en la interpretación de la solubilidad de los isómeros de xileno en las diferentes interfaces presentes en el BLE (gas-líquido y gas-biopelícula). Los resultados se muestran a continuación.

Coeficiente de partición gas-líquido (m_{GL})

Bajo condiciones de equilibrio (presión atmosférica y temperatura de $25^{\circ}C \pm 5$), se determinó el coeficiente de partición de xilenos gas-líquido a través de la medición directa de la concentración de xilenos en la fase gas. La concentración de xilenos en la fase líquida se calculó a partir de la diferencia entre la cantidad de xilenos inyectados en el sistema experimental y la cantidad medida en la fase gas. Los experimentos se llevaron a cabo en matraces erlenmeyer de vidrio de 147 ml que se mantuvieron herméticamente cerrados con válvulas mininert®.

Los matraces de colocaron en un agitador mecánico ubicado en un cuarto de temperatura controlada a $25^{\circ}C \pm 5$. El agitador fue llenado con agua para cubrir el nivel líquido de los

matraces. A partir de las 62 horas, las concentraciones de xilenos permanecieron constantes por lo que se seleccionó este tiempo como el necesario para alcanzar el equilibrio.

El experimento se hizo por duplicado. Los volúmenes inyectados de la mezcla de xilenos se muestra en la Tabla D-1. El volumen de medio mineral adicionado a cada matraz fue de 20 ml, lo que deja un volumen de espacio de cabeza (headspace) de 127 ml.

 Tabla D-1 Relación de volúmenes de xilenos para la determinación de coeficientes de partición.

No Matraz	Volumen de xilenos
	(ml)
1	0.3
2	0.6
3	0.9
4	1.5
5	2
6	2.5

Coeficiente de partición gas-biopelícula (m_{GB})

El modelo experimental fue similar al descrito en el punto anterior. Se remplazo la fase líquida por biomasa húmeda e inerte. En cada matraz de colocaron 0.5 g de biomasa. La biomasa se tomo de material de empaque del BLE y fue sometida a esterilización en autoclave y posteriormente a radiación UV para su completa inactivación. Una vez alcanzado el equilibrio (después de 62 horas) se midió la concentración de xilenos en la fase gaseosa. Los xilenos absorbidos en la biomasa se determinaron a través de un balance de masa del sistema.

Determinación de los coeficientes de partición gas-líquido y gas-biopelícula

Previo a la caracterización del BLE, se determinaron los coeficientes de partición gaslíquido (m_{GL}) y gas- biopelícula (m_{GB}), para esta última se empleo biomasa inmovilizada del BLE, previamente inactivada. Los resultados se muestran en la Tabla D-2.

Coeficiente de partición (25°C)	p-xileno	m-xileno	o-xileno
m_{GL} ^a	0.2477	0.2721	0.1709
m_{GL} b	0.3032	0.3242	0.1821
m_{GB}	0.0010	0.0009	0.0009

Tabla D-2 Coeficientes de partición individuales determinados experimentalmente.

^a Con agua como fase acuosa (Rafson H. J., 1998)

^b Con medio mineral como fase acuosa (determinado en éste trabajo)

Respecto al coeficiente gas-líquido, se observa que el valor teórico determinado en agua es del mismo orden de magnitud que el valor determinado experimentalmente en medio mineral, sin embargo, los coeficientes gas-biopelícula son dos órdenes de magnitud menores a los coeficientes gas-líquido.

APENDICE E

Perfiles de temperatura

En éste Apéndice se presenta los perfiles de temperatura a lo largo del BLE durante las etapas experimentales con biomasa inmovilizada.

En la Figura E.1 se observa que la temperatura a lo largo del lecho no cambia, observándose prácticamente una sola línea de tendencia en la que se ubican las temperaturas en los diferentes porcentajes de la altura del lecho, desde la entrada (0%) hasta la salida del BLE (100%). Durante las etapas experimentales, se observó que la temperatura varió entre 25 °C±1.25, sin embargo, durante la operación del BLE con biomasa no se observaron cambios de temperatura a lo largo de la altura del lecho, lo cual soporta la suposición de operación isotérmica.



Figura E.1. Perfiles de tempaeratura a lo largo del BLE. Durante las etapas de operación con biomasa.

APENDICE F

Curvas de calibración de CO₂

Concentración de	Área bajo la
CO_2 (ppm)	curva
0	1.97
1000	3.36
2000	4.81
5000	8.90
6000	10.60
8000	13.88



APENDICE G

Curvas de calibración de los isómeros de xileno

isómero	para		m	eta	orto		
Mezcla equimolar (ml)	área bajo la curva	Concentración g/m ³	área bajo la curva	Concentración g/m ³	área bajo la curva	Concentración g/m ³	
0.05	1.6	0.0287	1.6	0.0289	1.6	0.0299	
0.2	6.3	0.1148	6.3	0.1157	6.4	0.1196	
0.3	9.7	0.1722	9.5	0.1736	9.6	0.1794	
0.4	13.7	0.2296	13.6	0.2315	13.8	0.2392	
0.5	16.2	0.2870	16.1	0.2893	16.5	0.2990	







Clasificación de Riesgos

HMIS NFPA

Xileno



CITGO Petroleum Corporation 1701 Golf Road, Suite 1-1101 No. Rolling Meadows, IL 60008-4295 Fec United States of America IMPORTANTE: Lea esta MSDS antes de manejar o d

 No. de MSDS
 07306

 Fecha de Revisión
 12/19/2008

IMPORTANTE: Lea esta MSDS antes de manejar o desechar este producto y haga disponible esta información a sus empleados, clientes y usuarios de este producto.

disponible esta in	tormación a sus emp	leados, client	es y usuarios de este producto.	Ries go para Salud	* 2	2
	Reseña	Riesgo de Incendio Reactividad	3 0	3 0		
Estado Físico Color	Líquido. Transparente, incoloro.	*= Riesgos Crónico	is para	la Salud		
ADVERTEN Líquido infla Dañino o fat causar daño Puede causa respiratorio. Sobreexpos central (SNC Respiración irregulares o	CIA: umable; el vapo al si es tragado a. ar irritación de l ición puede cau c) y efecto sobr de altas conce del corazón que	Equipo de P Recomendad Ver detalles en	rotec o mínin la Secc	ción 10. ión 8		

SECCION 1. IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

Nombre Comercial	Xileno	Contacto Técnico	(847) 734-7699 8am - 4pm CT Lunes a Viernes
Número de Producto	07306	Emergencia Médica	(832) 486-4700
Núm ero CAS	Mezcla	Emergencia CHEMTREC (Solamente en los Estados Unidos)	(800) 424-9300
Familia de Productos	Solvente hidrocarburo de petróleo		
Sinónimos	Xilolo; Xilenos Mezclados; Xileno Isom	ieros y Etilbenceno; Dimetilbenceno	os y Etilbenceno;

Xilolo; Xilenos Mezclados; Xileno Isomeros y Etilbenceno; Dimetilbencenos y Etilbenceno; Alquilbencenos de C8; Aromáticos de C8; Solvente de Hidrocarburo Aromático de C8; Xileno de Industrial-grado (Satisface las especificaciones del ASTM D-364); Xileno de Diez-grado (Satisface las especificaciones del ASTM D-846) Código(s) del producto anterior: 2173 y 19173 Código de Producto de CITGO®: 07306

SECCION 2. COMPOSICION

Nombres de los Componentes	No. Registro CAS	Concentración (%)
Xileno, todos los isómeros	1330-20-7	60 - 100
Etil benceno	100-41-4	10 - 30
Tolueno	108-88-3	<1

MSDS Nro 07306

Fecha de Revisión 12/19/2008

Continúa en la Página Siguiente

e Página Número: 1

SECCION 3. IDENTIFICACION DE RIESGOS

Ver también Reseña de MSDS	e Emergencias y Clasificación de Riesgos en la parte superior de la Página 1 de esta
Vía Principal de Entrada	Contacto con la piel. Inhalación.
Señales y Síntomas de	Exposición Aguda
Inhalación	La respiración de altas concentraciones puede ser dañino. Respirar la condensación o los vapores puede causar irritación de la garganta y de los pulmones. Respirar este material puede causar depresión del sistema nervioso central con síntomas como náusea, dolor de cabeza, mareo, fatiga, somnolencia, o inconsciencia. Respirar este material en altas concentraciones, por ejemplo, en un espacio cerrado o intencionalmente, puede causar irregularidad en los latidos del corazón que podría causar la muerte.
Contacto con los Ojos	s Este material puede causar la irritación del ojo con lagrimeo, enrojecimiento, o una sensación de picadura o ardor. También, puede causar inflamación de los ojos con visión borrosa. Los efectos pueden llegar a ser más serios con el contacto repetido o prolongado.
Contacto con la Piel	Este material puede causar irritación leve en la piel con enrojecimiento y/o una sensación de picazón o ardor. Los efectos pueden llegar a ser más serios con el contacto repetido o prolongado. Es probable que este material pueda entrar a el cuerpo a través de la piel y pueda causar efectos similares a la inhalación o ingestión.
Ingestión	Ingerir este material puede ser dañino. Ingerir este material puede causar malestar estomacal o intestinal con dolor, náusea, y/o diarrea. Este material puede llegar a los pulmones durante la ingestión o la vomitar. Cantidades pequeñas en los pulmones pueden causar daño del pulmón, posiblemente conduciendo a la disfunción crónica del pulmón o muerte. Ingerir este material puede causar efectos similares a ésos descritos en la sección de la inhalación (véase la "inhalación" arriba).
Resumen de los Efecto de Salud Crónicos	SEI contacto prolongado y/o repetido puede causar irritación e inflamación de la piel. Los síntomas incluyen pérdida de grasa, coloración roja, ampollas, lesiones y dermatitis escamosa.
	Los efectos crónicos de la ingestión y la subsecuente aspiración dentro de los pulmones puede causar la formación de un neumatocele (cavidad pulmonar) y una disfunción crónica del pulmón.
	Los informes han asociado la sobreexposición ocupacional repetida y prolongada a los productos de petróleo ligero con daños irreversible al cerebro y al sistema nervioso. (designados a veces el " síndrome del solvente o del pintor "). El uso erróneo intencional deliberadamente concentrando e inhalando este producto puede ser dañino o fatal.
	Sobreexposición prolongada o repetida a xileno, un componente de este producto, se ha asociado con daño a el sistema de audición en los animales de laboratorio.
	Este material (o un componente) puede causar daño al feto humano basado en pruebas con animales de laboratorio. Este material, o un componente de este material, ha sido evidenciado como causante de cáncer en animales de laboratorio. La importancia de estos resultados a la salud humana no es clara.
	Vea Información Toxicológica (Sección 11)
Condiciones Agravadas Por Exposición	s Los siguientes desórdenes de órganos o de los sistemas de órganos que se pueden agravar por la exposición significativa a este material o a sus componentes incluyen: Piel, Sistema Respiratorio, Hígado, Riñones, Sistema Nervioso Central (SNC), Corazón (Cardiaco)
Órganos Afectados	Puede causar daños a los órganos siguientes: la sangre, riñones, pulmones, hígado, membranas mucosas, corazón, tracto respiratorio superior, piel, el sistema auditivo, sistema nervioso central (SNC), ojo, lente de ojo o córnea
Potencial Cancerígeno	
MSDS Nro 07306	Fecha de Revisión 12/19/2008 Continúa en la Página Siguiente Página Número: 2

Este material contiene etil benceno en concentraciones en niveles de o sobre 0,1%. El etil benceno es considerado posiblemente carcinógeno a los seres humanos por la IARC (Grupo 2B) basados en estudios de laboratorio con animales.

La Clasificación de Riesgos según OSHA está indicada con una "X" en la casilla junto al tipo de riesgo. Si la "X" no está señalada, el producto no exhibe el riesgo según está definición de la Norma OSHA de Comunicación de Riesgos (29 CFR 1910.1200).									
Clasificación de Riesgo a la Salud OSHA				Clasificación de Riesgo Físico OSHA					
Irritantes Tóxico Corrosivo	X	Sensible Muy Tóxico Cancerígeno		Combustible Inflamable Gas Comprimido		Explosivo [Oxidante [Peróxido Orgánico [Pirofórico Hidro-reactivo Inestable	

SECCION 4. MEDIDAS PARA PRIMEROS AUXILIOS

Tome las precauciones adecuadas para asegurar su propia salud y seguridad antes de intentar un rescate o proveer primeros auxilios. Para información más específica, remítase a Controles de Exposición y Protección Personal en la Sección 8 de esta MSDS.

Inhalación	Mueva inmediatamente a la víctima al aire fresco. Si la víctima no respira, comience inmediatamente la respiración de rescate. Si el corazón se ha detenido, comience inmediatamente la resucitación cardiopulmonar (RCP). Si la respiración se realiza con dificultad, personal calificado debe administrar oxígeno 100 por ciento humidificado. Busque atención médica inmediatamente.
Contacto con los Ojos	Enjuague los ojos con agua fresca, limpia, y de baja presión a los menos para 15 minutos. Sostenga los párpados separados para asegurar la irrigación completa del tejido del ojo y del párpado. Si está logrado fácilmente, verificar y retirar lentes de contacto. Si las lentes de contacto no se pueden sacar, busque atención médica inmediatamente. No utilice ungüento en los ojos. Busque atención médica.
Contacto con la Piel	Quite los zapatos y la ropa contaminados. Limpie el área afectada con copias cantidades de agua. Si la superficie de la piel es dañada, aplique un vendaje limpio y busque atención médica. No utilice ungüentos. Si la superficie de la piel no es dañada, limpie el área afectada a fondo con jabón suave y agua. Busque la atención médica si el tejido fino aparece dañado o si persiste el dolor o la irritación.
Ingestión	No induzca el vómito. Si el vómito está a punto de ocurrir, colocar la cabeza de la víctima debajo de sus rodillas. Si la víctima esta soñolienta o inconsciente, coloque la cabeza hacia la izquierda y hacia abajo. Nunca se debe suministrar nada por vía oral a una persona que no esté completamente consciente. No deje la víctima desatendida. Busque atención médica inmediatamente.
Notas para el Médico	INHALACIÓN: La sobreexposición por inhalación puede producir efectos tóxicos. Controlar posible emergencias respiratorias. Si se presentar la tos o dificultades en la respiración, evalúe si existe inflamación de la vía respiratoria superior, bronquitis, o neumonia. Administre oxígeno suplemental con ventilación asistida según que sea requerido.
	Este material (o un componente) sensibiliza el corazón a los efectos de aminas simpaticomiméticas. Epinefrina y otras drogas simpaticomiméticas pueden iniciar arritmias cardíacas a los individuos expuestos a este material. La administracion de drogas simpaticomiméticas debe ser evitada.
	INGESTIÓN: Si es ingerido, este material presenta un peligro significativo de la aspiración y de la neumonitis química. La inducción del vómito no se recomienda. Considere el carbón activado y/o el lavado gástrico. Si el paciente no esta completamente consciente, despeje las vías respiratorias colocando a la persona en posición de Trendelenburg y en posición de cúbito dorsal izquierdo.

MSDS Nro 07306

ión 12/19/2008 Continúa

Continúa en la Página Siguiente Página Número: 3

SECCION 5. MEDIDAS CONTRA INCENDIO

Clasificación de Inflamabilidad de NFPA	Líquido inflamable clase-IC de a	cuerdo con NFPA.	
Punto de Inflamación	Vaso cerrado: 27°C (81°F).		
Límite Inferior de Inflamabilidad	AP 1 %	Límite Superior de Inflamabilidad	AP 7 %
Temperatura de Auto-ignición	432°C (810°F)		
Productos de Combustión Riesgosos	Bióxido de carbono, monóxido d aldehinos y otros productos de l	e carbono, humo, humos, hi a combustión incompleta.	drocarburos no quemodos,
Propiedades Especiales	Líquido Inflamable! Este materi Cuando está mezclado con aire ignición, su vapor puede causar adecuada. Los vapores son má hasta alcanzar una fuente de igr vapor con aire puede crear un p alcantarillas. Si un envase no s	al produce vapores en tempe en ciertas proporciones y es fuego con llama. Utilice sol s pesados que el aire y pued nición con la producción de f eligro de explosión en espac e enfría correctamente, pued	eraturas ambientales o menores. s expuesto a una fuente de amente con la ventilación den viajar las largas distancias uego o llama. Una mezcla del sios confinados tales como le producir una llama.
Medios de Extinción	FUEGO PEQUEÑO: Utilice pro gas inerte (nitrógeno). El dióxid cuidado al aplicar el dióxido de FUEGO GRANDE: Utilice espu es eficaz. El agua puede fallar a aerosol es eficaz en los envases se puede utilizar para refrescar autoignición o la explosión. NO en el fuego como el agua puede	ductos químicos secos, el di o de carbono y gas inerte pu carbono o gas inerte en espa ma, niebla de agua, o aeroso a extinguir el fuego. Sin emb s que se refrescan y en las e as paredes externas de vaso DEBE utilizarse una corrient separar el fuego a un área i	óxido de carbono, espuma, o ede desplazar oxígeno. Tenga icios confinados. ol de agua. A veces el agua no ivargo, el uso de la niebla y structuras adyacentes. El agua os para prevenir la presión, la e sólida del agua directamente más grande.
Protección de los Combatientes de Incendios	Los bomberos deben usar todo s autónomo con presión positiva a de productos peligrosos y para la fuego desde una distancia máxin inyectores automáticos. Cubra e radiación del calor, pueden acun ubicados en las adyacencias de que el fuego haya cesado. Retí emitido desde algún dispositivo - recipiente, tanque o tubería. Es Notifique a las autoridades adec líquido entra en alcantarillas o el	su equipo protector incluyeno probado por NIOSH para pro as deficiencias de oxígeno. na o utilice los sostenedores el líquido con espuma. Los r nular presión, por esta razón l fuego, con una cantidad ge rese inmediatamente del áre de seguridad o incluso si obs té alerta de que el líquido en uadas del peligro potencial o n canales de desagües.	do el aparato respiratorio otegerse contra la combustión Evacue el área y combata el de la manguera o los ecipiente si son expuestos a la debe enfriar los recipíentes nerosa de agua, incluso después a si percibe un sonido de alerta serva la decoloración de algún ignición flotará en el agua. le fuego y de explosión si el

SECCION 6 MEDIDAS CONTRA DERRAMES O FUGAS ACCIDENTALES

Tomar precauciones adecuadas para proteger su salud propia y seguridad antes de intentar limpiar o controlar un derrame. Para información más específica, remítase a la Reseña de Emergencias en la Página 1, Controles de Exposición y Protección Personal en la Sección 8 y Consideraciones sobre la Disposición Final en la Sección 13 de esta MSDS.

> Líquido Inflamable! La liberación causa un peligro inmediato del fuego o de la explosión. Evacue a todo el personal no esencial del área inmediata y establezca una "zona regulada" con control y seguridad de sitio. Una espuma que suprime los vapores se puede utilizar para reducir los vapores. Elimine todas las fuentes de ignición. Todo el equipo usado durante la manipulación de este material debe ser puesta a tierra. Pare el escape de producto si puede hacerlo sin riesgo. No toque ni camine a través del material derramado. Quite el derramamiento inmediatamente de las áreas lisas en cual se tiene que caminar. Prevenga la entrada de material derramado en los canales, las alcantarillas, los sótanos, o en las áreas confinadas. Absorba o cubra con la tierra seca, arena, u otro material no combustible y

MSDS Nro 07306

Fecha de Revisión 12/19/2008

Continúa en la Página Siguiente Página Número: 4

transferencia a contenedores de desechos apropiados. Utilice herramientas limpias que no generen chispas, para recoger el material absorbido.

Para los derrames grandes, acordone el área y controle el acceso. Prevenga la entrada de material derramado en el sistema de drenajes, sumideros para agua de lluvias, otros alcantarillados, o canales naturales. Haga un dique o franja recolectora delante del derrame de algún líquido, para asegurar la maxima recolección del mismo. La niebla o el aerosol del agua se puede utilizar para reducir o para dispersar los vapores; pero hay la posibilidad de ignición en espacios cerrados. Este material flotará en el agua y si se escapa se puede crear un riesgo de explosión o de incendio. Verifique que los trabajadores de la emergencia estén adecuadamente entrenados de acuerdo a los lineamientos HAZWOPER y que estén equipados con equipo respiratorio apropiado y de ropa no inflamable, duarante la operación de limpieza. En un área urbana, limpie los derrames en la manera más rapida, y en áreas naturales, haga la limpieza de acuerdo a las recomendaciones de los especialistas. Retire los líquidos presentes y recíclelos o descártelos si la operación puede realizarse en una forma segura y con el uso de equipo contra explosión. Recoja cualquier exceso de material con los cojines absorbentes, la arena u otros materiales absorbentes inertes a la combustión. Coloque los absorbentes usados en los recipientes para residuos apropiados para su disposición final. Cúmpla con todas la leyes y regulaciones de locales, del estado y de las autoridades federales que son aplicables.

SECCION 7. MANEJO Y ALMACENAJE

Manejo

Un derrame o escape puede causar un peligro inmediato de fuego o explosión. Mantenga los envases cerrados, y no los manipule ni almacene cerca del calor, las chispas, o de cualquier otra fuente potencial de ignición. NO entre en contacto con materiales oxidables. NO respire el vapor. Utilice solamente con ventilación adecuada y protección personal. Nunca trate de eliminarlo por via oral. Evite el contacto con los ojos, piel, y ropa. Prevenga el contacto con alimentos y productos del tabaco. NO tome internamente.

Al realizar reparaciones y mantenimiento en el equipo contaminado, mantenga a las personas innecesarias alejadas del área. Elimine todas las fuentes potenciales de ignición. Drene y purgue el equipo, como sea necesario, para eliminar residuos materiales. Siga los procedimientos de entrada apropiados, incluyendo conformidad con las reglas de 29 CFR 1910.146 antes de entrar en espacios confinados tales como tanques o hoyos. Utilice guantes elaborados con materiales impermeables y ropa protectora, si se anticipa el contacto directo. Utilice la protección respiratoria apropiada cuando las concentratciones exceden los niveles de exposión permisibles establecidos para lugares de trabajo (véase la sección 8). Quite puntualmente la ropa y zapatos contaminados. Lave la piel expuesta espusta a fondo con jabón y agua después de tocar el producto.

Las condiciones que no están en equilibrio pueden aumentar el riesgo de incendios asociado a este producto. Una carga eléctrica estática puede acumular cuando este material este producto está fluyendo por o a través de tuberías inyectores o filtros y cuando se agita. Una descarga estática de la chispa puede encender los vapores acumulados particularmente durante condiciones atmosféricas secas. Conecte siempre los contenedores que están recibiendo el producto a la pipa antes de la cual se utiliza llenar el contáiner y durante el proceso de cargamento. Confirme siempre que el envase de recepción está correctamente conectado a tierra. Conexión correcta entre contenedores y conexión a tierra pueden ser inadecuados para eliminar los peligros del fuego y de la explosión asociados a las cargas electrostáticas. Revise cuidadosamente las operaciones que pueden aumentar los riesgos asociados a electricidad estática tales como relleno del tanque y del envase, limpieza del tanque, el muestreo, la calibración, la cargar, lafiltración, la mezcla, y la agitación, etc. Además de conectar los contenedores correctamente y conexción a tierra, las medidas de atenuar los peligros de una descarga electrostática no se pueden incluir, sin limitación, a la ventilación, la neutralización de cargas electrostáticas y/o reducción de las velocidades de la transferencia. La disipación de cargas electrostáticas se puede mejorar con el uso de los añadidos de la conductividad cuando está utilizado con otros medidas de mitigación incluyendo la conexción entre contenedores y conexción a tierra. Mantenga siempre el inyector en contacto con el contenedor durante el proceso de cargamento.

NO llene ningún envase portable en un vehículo o sentado en un vehículo. NO utilice aire

MSDS Nro 07306

Fecha de Revisión 12/19/2008

2008 Continúa en la Página Siguiente

Página Número: 5

comprimido para llenar, descargar o para otras operaciones de manejo. El contenedor de producto NO esté diseñado para presión elevada. NO presurice, corte, suelde, perfore o esmerile los contenedores. NO exponga los contenedores del producto a las llamas, las chispas, el calor o a otros potenciales fuentes de ignición. Los envases vacíos pueden contener residuos del producto que pueden encenderse con fuerza explosiva. Observe las precauciones indicadas en la etiqueta.

Almacenaje Mantenga los contenedores firmemente cerrados. Almacene en un lugar fresco, seco, bien-ventilado. Almacene solamente en contenedores aprobados. No almacenar con agentes oxidantes. No almacenar a temperaturas elevadas o a la luz directa del sol. Proteje los contenedores contra el daño físico. Los espacios sobre el producto líquido en tanques y otros envases puede contener una mezcla del aire y del vapor en la gama inflamable. El vapor se puede encender por descarga estática. El área de almacenamiento debe mantener los requisitos del OSHA y códigos aplicables para prevenir los fuegos. La información adicional con respecto al diseño y el control de los peligros asociados con la dirección y el almacenaje de líquidos inflamables y combustibles se puede encontrar en documentos profesionales e industriales incluyendo, no pero limitado a, las publicaciones del Associación Nacional de Protección Contra Incendios (NFPA) (en ingleis), NFPA 30 ("Flammable and Combustible Liquid Code"), NFPA 77 ("Recommended Practice on Static Electricity") y el Instituto Americano de Petróleo (API) Práctica Recomendada 2003, ("Protection Against Ignitions Arising Out of Static, Lightning, and Stray Currents").

Consultar con las autoridades federales, estatales y locales antes de re-utilizar, reacondicionar, recuperar, reciclar o desechar los contenedores vacíos o residuos de desecho de este producto.

SECCION 8. CONTROLES DE EXPOSICION Y PROTECCION PERSONAL

 Controles de Ingeniería
 Proporcione la ventilación u otros controles de ingeniería para mantener las concentraciones del vapor o de nieblas dentro de los límites aplicables de la exposición del lugar de trabajo indicados abajo. Todo el equipo eléctrico debe cumplir con lo indicado en el Código Eléctrico Nacional. Una estación para lava ojos de emergencia y ducha de seguridad se deben colocar cerca del sitio de trabajo.

 Equipo de Protección
 El equipo de protección personal debe seleccionarse con base en las condiciones en que será utilizado este producto. Una evaluación de los riesgos del área de trabajo para los requerimientos de PPE (Equipos de Proteción Personal) debe ser realizada por un

ersonal será utilizado este producto. Una evaluación de los riesgos del área de trabajo para los requerimientos de PPE (Equipos de Proteción Personal) debe ser realizada por un profesional calificado según reglamentación OSHA. El siguiente pictograma representa los requerimientos mínimos para el equipo de protección personal. Para ciertas tareas puede ser necesario equipo de proteción personal adicional.



Protección para los
OjosLos anteojos de seguridad equipados con pantallas laterales se recomiendan como
protección mínima en localizaciones industriales. Los anteojos químicos deben ser usados
durante las operaciones de la transferencia o cuando hay una probabilidad de salpicar, o de
rociar (con vaporizador) de este material. Una estación lava ojos de emergencia y ducha de
seguirdad se deben colocar cerca del sitio de trabajo.Protección para las
ManosEvite el contacto de la piel. Utilice los guantes para uso industrial de trabajo construidos de
materiales resistentes químicos tales como Viton®. Lave las manos y otras partes
expuestas de la piel con jabón suave y auga antes de comer, beber, fumar, usar el baño o al
salir del trabajo. NO DEBE utilizarse gasolina, kerosene, solventes o abrasivos severos
como limpiadores de piel.

MSDS Nro 07306

Fecha de Revisión 12/19/2008

Página Número: 6

Protección para el Cuerpo	Evite el contacto con la piel. Use la ropa no inflamable de manga larga (por ejemplo, Nomex®) mientras trabaja con los líquidos inflamables y combustibles. Se requerirán aditamentos protectores adicionales resistentes al ataque químico si existen condiciones de rociado o derrame. Esto puede incluir un delantal, botas de seguridad y una protección facial adicional. Si el producto entra en contacto con la ropa, retirela inmediatamente y dúchese. Elimine y deseche, rapidamente, todo material de cuero contaminado.
Protección Respiratoria	Para las concentraciones sabidas del vapor sobre las pautas ocupacionales de la exposición (vea abajo), use un respirador del vapor orgánico aprobado por NIOSH si se proporciona la protección adecuada. Los factores de la protección varían depender del tipo de respirador usado. Los respiradores se deben utilizar de acuerdo con los requisitos del OSHA (29 CFR 1910.134). Para las concentraciones del vapor transportadas por el flujo aéreo que exceden los parámetros de protección recomendados para los respiradores para vapores orgánicos, utilice un respirador para cara llena con presión positivo de aire provisto. Debido a los peligros de incendio y de explosión, no se debe entrar atmósferas que contienen concentraciones de vapor más que 10% del límite inferior de inflamabilidad de este producto.
Comentarios Generales	Advertencial El uso de este material en los espacios sin la ventilación adecuada puede dar lugar a la generación de niveles peligrosos de productos combustibles y/o de los niveles inadecuados de oxígeno para respirar. El olor es una advertencia inadecuada para las condiciones peligrosas.
Guias de Exposición Oc	upacional
Sustancia	Niveles de Exposición Permisibles para Lugares de Trabajo
Xileno, todos los isómeros	ACGIH (Estados Unidos). TWA: 100 ppm 8 hora(s). STEL: 150 ppm 15 minuto(s). OSHA (Estados Unidos). TWA: 100 ppm 8 hora(c).
Etil benceno	ACGIH (Estados Unidos). TVVA: 100 ppm 8 hora(s). TVVA: 100 ppm 8 hora(s). STEL: 125 ppm 15 minuto(s). OSHA (Estados Unidos).
Tolueno	TWA: 100 ppm 8 hora(s). ACGIH (Estados Unidos). Piel TWA: 20 ppm 8 hora(s). OSHA (Estados Unidos). TWA: 200 ppm 8 hora(s). CEU 200 ppm 8 hora(s).

CEIL: 300 ppm PEAK: 500 ppm 1 veces por turno, 10 minuto(s).

SECCION 9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS (TÍPICO)

Estado Físico	Líquido.	Color	Transparen incoloro.	te,	Olor	Azucarado, hidrocarburo aromática acre.
Gravedad Específica	0.87 (Agua = 1)	рН	No aplica.		Densidad de Vapor	3.70 (Aire= 1)
Rango del Punto de Ebullición	138 - 142°C (280 - 288°F)		Punto de Fusión/Congelación		-48 a -25°C (-54 a -13°F)	
Presión de Vapor	0.9 kPa (7 mm Hg) (a 20°C)			Volatilidad		872 g/l VOC (w/v)
Solubilidad en Agua	Muy ligeramente soluble en agua fría. (<0.1 % w/w)		Viscosic (cSt @ 4	lad 0°C)	No disponible.	
Punto de Inflamación	Vaso cerrado: 27°C (81°F).					
Propiedades Adicionales	Ninguna información a	idicional.				

MSDS Nro 07306

Fecha de Revisión 12/19/2008

Continúa en la Página Siguiente Página Número: 7

SECCION 10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad Química	Estable	Polimerización Riesgosa	No se espera que ocurra.
Condiciones a Evitar	Mantenerse alejado del calor alejado de las condiciones qu	r, llama y otras fuentes de ignic ue oxidan con fuerza y de los a	ción potenciales. Mantenerse agentes que oxigenen.
Materiales a Evitar	Ácidos fuertes, álcalis y oxidantes tales como clorina líquida, peróxido de hidrógeno y oxígeno.		
Descomposición Productos Riesgosos	No se identificó productos pe productos de la combustión i	eligrosos adicionales de la deso dentificados en Sección 5 de e	composición con excepción de los este MSDS.

SECCION 11. INFORMACION TOXICOLOGICA

Para más información relacionada con la salud, referirse a la Reseña de Emergencias en la Página 1 y a la Identificación de Riesgos en la Sección 3 de esta MSDS.

Datos de	e To	xici	idad
----------	------	------	------

Xileno, todos los isómeros

Efectos de Exposición Aguda:

ORAL (LD₅₀), Agudo: 4.300 mg/kg [rata].

INHALACIÓN (LC50), Aguda: 4,550 ppm por cuatro horas [rata].

CUTÁNEO (LD₅₀), Agudo: 14.100 uL/kg [conejo].

Una sobreexposición al xileno puede producir irritación del tracto respiratorio superior, dolor de cabeza, cianosis, daño al sistema nervioso central, cambios del sistema de la sangre y narcosis. Efectos pueden aumentar con el consumo de bebidas alcohólicas. Evidencia de debilitación del hígado y del riñón fue reportada en trabajadores que se recuperaban de una sobreexposición extrema.

Efectos de Exposición Prolongada o Repetida:

Deterioro de la función neurológica fue reportado en trabajadores expuestos a los solventes incluyendo el xileno. Los estudios en animales de laboratorio han demostrado evidencia de deterioro en la audición después de altos niveles de exposición. Los estudios en animales de laboratorio sugieren algunos cambios en órganos reproductivos después de altos niveles de exposición pero no se observó ningunos efectos significativos sobre la reproducción. Los estudios en animales de laboratorio sugieren algunos cambios en órganos reproductivos después de altos niveles de exposición pero no se observó ningunos efectos significativos sobre la reproducción. Los estudios en animales de laboratorio indican malformaciones esqueléticas y viscerales, desarrollo retrasado, y crecientes incidentes de resorciones fetales después de las madres sean expuestas a niveles extremadamente altos de dichos solventes. Los efectos nocivos sobre el hígado, riñón, médula (cambios en parámetros de las células de la sangre) fueron observados en animales de laboratorio después de altos niveles de exposición. La importancia de estos resultados en los seres humanos no es clara en este momento.

Etil benceno

Efectos de Exposición Aguda: Oral (LD₅₀), Agudo: 3.500 mg/kg [rata]. Cutáneo (LD₅₀), Agudo: 17.800 uL/kg [conejo]. Intraperitoneal (LD₅₀), Agudo: 2.624 mg/kg [rata]

Efectos de Exposición Prolongada o Repetida:

Los resultados de un estudio de dos años de duración de inhalación en roedores conducidos por NTP fueron los siguientes: Los efectos fueron observados solamente en el nivel de exposición más alto (750 PPM). A este nivel la incidencia de tumores renales fue elevada en ratas masculinos (carcinomas del túbulo renal) y en ratas hembras (adenomas tubulares). La incidencia de tumores también fue elevada en los ratones masculinos (carcinomas del alveolares y quiolar) y en ratones hembra (carcinomas hepatocelulares). La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha señalado al etil benceno como posible carcinógeno en a seres humanos (Grupo 2B). Los estudios en animales de laboratorio indican una cierta evidencia de muertes de la post-implantación después de altos niveles de la exposición maternal. La importancia de estos resultados los humanos no es clara en estos momento. Los estudios en animales de laboratorio indican que la evidencia limitada de malformaciones renales, de resorciones, y de desarrollo retrasado después de

MSDS Nro 07306

Fecha de Revisión 12/19/2008

Página Número: 8

altos niveles de la exposición maternal. La importancia de estos resultados los humanos no es clara en este momento. Los estudios en animales de laboratorio indican una cierta evidencia de efectos nocivos sobre al hígado, el riñón, la tiroides, y la glándula pituitaria.

SECCION 12. INFORMACION ECOLOGICA

Ecotoxicidad Esta mezcla contiene componentes que son potencialmente tóxicos a los ecosistemas de agua dulce y de agua salada.

Destino Ambiental Biodegradabilidad: Rápidamente biodegradable en condiciones aerobias.

El coeficiente de partición octanol-agua (log Kow): 2 a 3 (basado en los materiales similares)

Fotodegradación: Basado en los materiales similares, este producto tendrá una tedencia significativa para repartir en el aire. Hidrocarburos de este producto que reparta en el aire puede fotodegradar rápidamente.

Estabilidad en agua: La degradación de este producto en agua ocurre sobre todo por la acción microbiana.

Distribución: Principalmente al aire.

SECCION 13. CONSIDERACIONES SOBRE LA DISPOSICION FINAL

Las características de riesgo y la clasificación regulatoria de los desechos pueden cambiar con el uso del producto. De acuerdo con esto, es responsabilidad del usuario determinar la metodología apropiada para el almacenaje, transporte, tratamiento y/o desecho de los materiales usados y residuos en el momento de su disposición final.

Maximice la recuperación del material para la reutilización o el reciclje. El material no-usable se puede regular por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América como desechos peligrosos (U239). El material no-usable recuperado se puede regular por los E.E.U.U. EPA como desechos peligrosos debido a su capacidad de encender (D001) y/o a sus características tóxicas (D018). Es la responsabilidad del usuario determinar si el material es un "desecho peligroso" sujeto a RCRA en el momento de su disposición. El transporte, tratamiento, almacenaje y disposición final del material de desecho debe ser llevado a cabo de acuerdo con los reglamentos de RCRA (ver 40 CFR 260 hasta 40 CFR 271). El estado y/o las regulaciones locales pueden ser más restrictivos. Contacte su oficina regional de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América para solicitar orientación concerniente a casos específicos sobre disposición final.

SECCION 14. INFORMACION SOBRE EL TRANSPORTE

La descripción para el envío que aparecen a de bajo quizás no representan los requisitos para todos los modos de transporte, de los métodos del envío, o para localizaciones fuera de los Estados Unidos de América. Material regulado por el Departamento de Transporte (DOT) de los E.E.U.U. Clasificación DOT de FEUU Nombre Correcto para RQ, Xylenes, 3, UN 1307, PG II or III Transporte ll o III Clasificación de Riesgo 3 Grupo(s) de Embalaje Número ONU/NA UN1307 RQ 100 libras. [Basados sobre la concentración máxima del Xileno de 100% y de RQ 100 **Cantidad Reportable** libras.] Letrero(s)

MSDS Nro 07306

Fecha de Revisión 12/19/2008

Página Número: 9



No. de Guía para
Respuesta de Emergencia130Clasificación MARPOL III
Marino" por DOT de
acuerdo con 49 CFR
171.8.No es un "Contaminante
Marino" por DOT de
acuerdo con 49 CFR
171.8.

SECCION 15. INFORMACION REGLAMENTARIA

Inventario TSCA	Este producto y/o sus componentes están en la lista del inventario de la Ley de Control de Sustancias Tóxicas ("Toxic Substances Control Act" o TSCA).
SARA 302/304 Planificación y Notificación de Urgencias	El Título III de la ley SARA (Superfund Amendments and Reauthorization Act) de 1986 requiere que las instalaciones sujetas a las Sub-secciones 302 y 304 suministren información sobre planificación y notificación de emergencias con una base en Cantidades Umbrales de Planificación (Threshold Planning Quantities o TPQ's) y Cantidades Reportables (RQ's) para "Sustancias Sumamente Peligrosas" indicadas en las reglas 40 CFR 302.4 y 40 CFR 355. No se identificaron componentes.
SARA 311/312 Identificación de Peligros	El Título III de la ley SARA (Superfund Amendments and Reauthorization Act) de 1986 requiere que las instalaciones sujetas a esta Sub-sección suministren información adicional sobre químicos clasificados como "Categoría de Riesgo" tal como se define en las reglas 40 CFR 370.2. Este material sería clasificado bajo las siguientes categorías de riesgo: fuego, riesgo de salud inmediato, riesgo de salud tardío
SARA 313 Notificación de Emisión de Sustancias Químicas Tóxicas	Este producto contiene los siguientes componentes en concentraciones superiores a los niveles mínimos que se indican como químicos tóxicos en las reglas 40 CFR Parte 372 según los requerimientos de la Sección 313 de SARA; Xileno, todos los isómeros [Nº CAS: 1330-20-7] Concentración: 70 - 90% Etil benceno [Nº CAS: 100-41-4] Concentración: 10 - 30%
CERCLA	El "Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act of 1980" (CERCLA) requiere que se indique al Centro Nacional de Inspección (Secretaría Nacional de Protección al Medio Ambiente), la emisión de cantidades de sustancias peligrosas cuando esta cantidad sea igual o superior al valor (RQ) inscrito en el CFR 40 302.4. Según lo definido por CERCLA, el término "sustancia peligrosa" no incluye el petróleo, no incluyendo el petróleo crudo o ninguna fracción de eso que no se señale de otra manera específicamente en 40 CFR 302.4. Las sustancias químicas presentes en este producto o corriente de la refinería que están sujetos a dicho reporte según este reglamento son: Xileno, todos los isómeros [N° CAS: 1330-20-7] RQ = 100 lbs. (45,36 kg.) Concentración: 60 - 100% Etil benceno [N° CAS: 100-41-4] RQ = 1000 lbs. (45,36 kg.) Concentración: 10 - 30% Benceno [N° CAS: 71-43-2] RQ = 10 lbs. (4,536 kg.) Concentración: <0,01%
Acta Limpio del Agua (CWA)	Se clasifica este material como un aceite bajo la Sección 311 del acta limpio del agua ("Clean Water Act" o CWA) y del acto de la contaminación por petróleo de 1990 ("Oil Pollution Act" o OPA). Descarga o derramamientos que producen un brillo visible en las aguas de los Estados Unidos de Américas, sus litorales colindantes, o en los conductos que conducen a las aguas superficiales se deben divulgar al centro nacional de la respuesta de EPÁs al (800) 424-8802.
Propuesta 65 de California	Este material puede contener los siguientes componentes que se conocen en el estado de California por causar cáncer, defectos del nacimiento u otros daños reproductivos, y puede estar sujeto a los requisitos de la Propuesta 65 de California (la Sección 25249,5 del código de la salud y de la seguridad del CA): Etil benceno: 10 - 30% Tolueno: <1% Benceno: <0,01%

MSDS Nro 07306

Fecha de Revisión 12/19/2008

ión 12/19/2008 Continúa

Continúa en la Página Siguiente Página Número: 10

Rótulo de la ley de Derecho al Conocimiento, New Jersey

Observaciones Adicionales Para Nueva Jersey R-T-K requisitos de etiquetado, refiera a los componentes enumerados en la sección 2

Las sustancias peligrosas federales actúan, relacionaron los estatutos, y las regulaciones de la Comisión de la seguridad del producto de consumo, según lo definido por 16 CFR 1500.14(b)(3) y 1500.83(a)(13): Este producto contiene los xileno que pueden requerir el etiquetado especial si están distribuidos de una manera prevista o empaquetada en una forma conveniente para el uso en la casa o por los niños. El diálogo preventivo de la etiqueta debe exhibir el siguiente: PELIGRO: Contiene Xileno! Dañoso o fatal si está tragado! Llame Médico Inmediatamente. Vapor Dañoso! MANTENGA ESTE PRODUCTO FUERA DEL ALCANCE DE LOS NIÑOS!

SECCION 16. OTRAS INFORMACIONES

Refiérase a la parte Superior de la Página 1 para la Clasificación de Riesgo de la HMIS y NFPA para este producto. INFORMACIÓN SOBRE REVISIONES Nro. de Versión 45 Fecha de Revisión 12/19/2008 ABREVIACIONES AP: Aproximadamente EQ: Igual a >: Mayor que <: Menos que NA: No Aplica ND: No hay Datos NE: No se ha Establecido ACGIH: Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales AIHA: Asociación Americana de Higiene Industrial IARC: Centre International de Recherche sur le Cancer NIOSH: Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional NPCA: Asociación Nacional de Fabricantes de Pinturas y Recubrimiento EPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos HMIS: Sistema de Información de Materiales Peligrosos OSHA: Administración de Seguridad y Salud Ocupacional NTP: Programa Nacional de Toxicología NFPA: Associación Nacional de Protección Contra Incendios

RENUNCIA A RESPONSABILIDAD CIVIL

LA INFORMACIÓN EN ESTA MSDS FUE OBTENIDA DE FUENTES QUE CREEMOS SON CONFIABLES. SIN EMBARGO, LA INFORMACIÓN SE OFRECE SIN GARANTÍA, EXPRESA O IMPLICITA REFERENTE A SU EXACTITUD. CIERTA INFORMACIÓN Y CONCLUSIONES AQUÍ PRESENTADAS SON OBTENIDAS DE FUENTES DISTINTAS A LAS DE LAS PRUEBAS DIRECTAS SOBRE LA SUSTANCIA EN SI. ESTA MSDS FUE PREPARADA Y DEBE UTILIZARSE SOLAMENTE PARA ESTE PRODUCTO. SI EL PRODUCTO SE UTILIZA COMO COMPONENTE DE OTRO PRODUCTO, LA INFORMACIÓN DE ESTA MSDS QUIZA NO SEA APLICABLE. LOS USUARIOS DEBEN REALIZAR SUS PROPIAS INVESTIGACIONES PARA DETERMINAR SI LA INFORMACIÓN Y EL PRODUCTO SON ADECUADOS PARA SU PROPÓSITO PARTICULAR.

LAS CONDICIONES O METODOS PARA EL MANEJO, ALMACENAJE, USO Y DISPOSICION FINAL DEL PRODUCTO ESTÁN FUERA DE NUESTRO CONTROL Y PUEDEN ESTAR FUERA DEL ALCANCE DE NUESTRO CONOCIMIENTO. POR ESTA Y OTRAS RAZONES, NO ASUMIMOS RESPONSABILIDAD Y DESCONOCEMOS EXPRESAMENTE LA RESPONSABILIDAD POR PÉRDIDAS, DAÑOS, O GASTOS QUE SURGIERAN O QUE ESTEN EN CONEXION DE ALGUNA MANERA CON EL MANEJO, ALMACENAJE, USO O DISPOSICION FINAL DEL PRODUCTO.

***** FIN DE LA MSDS ****
APÉNDICE I

MODELO DEL BLE

De acuerdo a la Figura I-1, en el balance de un BLE existen 3 fases: gas (G), líquido (L) y biopelícula, y dos zonas activas en las cuales ocurre biorreacción: la zona mojada y la zona no seca (caracterizada por no estar cubierta por una película líquida).



Figura I-1. Representación esquemática para el modelo del BLE. Se distinguen dos zonas para el transporte y la biorreacción: la zona mojada y la zona seca.

Suposiciones para el modelo:

- 1. No hay resistencia a la transferencia de masa en la interfase gas-biopelícula.
- 2. Sólo existe transporte uni-direccional dentro de la biopelícula (en la dirección transversal).
- 3. Estado estacionario.
- 4. No existen gradientes de concentración radial.
- 5. Sistema isotérmico

Balance de masa en la fase gas

$$E_{G}\frac{d^{2}C_{G}}{dz^{2}} - u_{G}\frac{dC_{G}}{dz} - k_{L}a_{L}(\frac{C_{Gi}}{m_{GL}} - C_{L}) - k_{Gb}a_{Gb}(C_{G} - C_{Gi}^{Gb}) = 0$$
....(I-1)

El primer termino representa transporte de masa en la dirección axial debido a la dispersión del sustrato en la fase gas, el segundo termino representa la transporte convectivo de masa en la dirección axial Y el tercer término representa el transporte de masa del gas a la biopelícula través de la interfase gas-biopelícula.

Dividiendo entre el volumen de reactor y sustituyendo $C_{Gi}^{Gb} = m_{Gb}C_{bi}^{Gb}$

$$\varepsilon_{G}E_{G}\frac{d^{2}C_{G}}{dz^{2}} - \varepsilon_{G}u_{G}\frac{dC_{G}}{dz} - k_{L}a_{GL}^{r}(C_{Li}^{GL} - C_{L}) - k_{Gb}a_{Gb}^{r}(C_{G} - m_{Gb}C_{bi}^{Gb}) = 0$$
(I-2)

Donde

$$a_{Gb}^{r} = \frac{dA_{Gb}}{dV_{r}} = \frac{\text{área interfacial gas-biopelícula}}{\text{volumen de reactor}}$$
(I-3)

 k_{Gb} es la constante de transferencia de masa gas-biopelícula u_{G} es la velocidad superficial del gas

Si definimos

$$dA_b = dA_{Gb} + dA_{Lb} \tag{I-4}$$

 dA_{Gb} : es el área gas-biopelícula dA_{Lb} : es el área líquido-biopelícula dA_{b} : es el área total de la biopelícula en V_{r}

Dividiendo la ecuación I-4 entre el área total de biopelícula (dA_b)

$$1 = \frac{dA_{Gb}}{dA_b} + \frac{dA_{Lb}}{dA_b}$$
(I-5)
área de biopelícula seca área de biopelícula mojada

donde el término

$$\frac{dA_{Lb}}{dA_{b}} = f_{w} \tag{I-6}$$

El termino f_w representa la fracción de área de biopelícula que es mojada por la fase líquida. Despejando de la ecuación (I-5) la expresión para el área no mojada en función del factor f_w y dividiendo entre el volumen de reactor se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{dA_{Gb}}{dV_r} = \left(1 - f_w\right) \frac{dA_b}{dV_r}$$

$$a_{Gb}^r \qquad (I-7)$$

 $a_{Gb}^{'} = \frac{\text{área interfacial gas-biopelícula}}{\text{volumen de reactor}}$

 $a_b^r = \frac{\text{área total de la biopelícula}}{\text{volumen de reactor}}$

Finalmente la ecuación de balance de masa para la ecuación I-2 queda como:

$$\varepsilon_{G}E_{G}\frac{d^{2}C_{G}}{dz^{2}} - \varepsilon_{G}u_{G}\frac{dC_{G}}{dz} - k_{L}a_{GL}^{r}(C_{Li}^{GL} - C_{L}) - (1 - f_{w})a_{b}^{r}k_{Gb}(C_{G} - m_{Gb}C_{bi}^{Gb}) = 0$$
(I-8)

1) El primer término representa el transporte de masa en la dirección axial debido a la dispersión del sustrato en la fase gas,

2) El segundo término representa el transporte interfacial gas-líquido.

3) El tercer término representa la transporte convectivo promedio de masa en la dirección axial

4) Tercer término representa el transporte de masa desde el seno del gas hacia la interfase gas-biopelícula a través del área interfacial gas-biopelícula por volumen de reactor y por la fracción del área no mojada de biopelícula $(1-f_w)$.

Balance de masa en la fase líquida.

De manera análoga al balance de masa de la fase gas, a continuación se presenta el balance de masa en la fase líquida.

En el estado estacionario el balance de masa de sustrato en la fase líquida es igual al transporte de masa en la dirección axial debido a la dispersión del sustrato más el transporte convectivo de masa en la dirección axial más la transferencia de masa interfacial a través del área gas-líquido más el transporte de masa desde el seno del líquido hacia la interfase líquido-biopelícula a través del área de biopelícula mojada (ecuación I-9).

$$E_{L} \frac{d^{2}C_{L}}{dz^{2}} - u_{L} \frac{dC_{L}}{dz} + k_{L}a_{L}(\frac{C_{Gi}}{m_{GL}} - C_{L}) - k_{Lb}a_{Lb}(C_{L} - C_{Li}^{LB}) = 0$$
(I-9)

Dividiendo la ecuación I-9 entre el volumen de reactor

$$\varepsilon_{L}E_{L}\frac{d^{2}C_{L}}{dz^{2}} - \varepsilon_{L}u_{L}\frac{dC_{L}}{dz} + k_{L}a_{GL}^{r}(C_{Li}^{GL} - C_{L}) - k_{Lb}a_{Lb}^{r}(C_{L} - C_{Li}^{LB}) = 0$$
(I-10)

Donde

$$a_{L}^{r} = \frac{dA_{GL}}{dV_{r}} = \frac{\text{área interfacial gas-líquido}}{\text{volumen de reactor}}$$

$$a_{Lb}^{r} = \frac{dA_{Lb}}{dV_{r}} = \frac{\text{área interfacial líquido-biopelícula}}{\text{volumen de reactor}}$$

Si
$$a_{Lb}^{\nu} = \frac{dA_{Lb}}{dV_r} \cdot \frac{dA_b}{dA_b} = \frac{dA_{Lb}}{dA_b} \cdot \frac{dA_b}{dV_r}$$
 (I-11)

simplificando;

$$a_{Lb}^r = f_w \cdot a_b^r \tag{I-12}$$

La ecuación I-12 permite expresar la fracción de biopelícula mojada en términos del factor f_w que finalmente sustituyendo en la ecuación de líquido queda como sigue:

$$\varepsilon_{L}E_{L}\frac{d^{2}C_{L}}{dz^{2}} - \varepsilon_{L}u_{L}\frac{dC_{L}}{dz} + k_{L}a_{L}^{r}(C_{Li} - C_{L}) - k_{Lb}f_{w}a_{b}^{r}(C_{L} - C_{Li}^{Lb}) = 0$$
(I-13)

Balance para la biopelícula.

A continuación se presenta el modelo para la biopelícula considerando que existe difusión y bioreacción unidireccional (Basado en el modelo de Ramachandran y Smith, 1979)

Suposiciones:

- 1. Sólo hay difusión-bioreacción unidimensional (dirección *x*).
- 2. Transporte difusivo de acuerdo a la Ley de Fick.

$$-\frac{dN_{bx}}{dx} = \kappa C_b \tag{I-14}$$

Cada término de la ecuación (I-14) está definido tanto para la zona mojada como la zona seca. Asumiendo que el sustrato solo se transforma por difusión, el transporte difusivo puede reescribirse como la Ley de Fick:

$$N_x = -De\frac{dC_b}{dx} \tag{I-15}$$

Sustituyendo I-15 en I-14

$$De\frac{d^2C_b}{dx^2} = \kappa C_b \tag{I-16}$$

Para resolver la ecuación I-16 es necesario definir las condiciones de frontera tanto para la zona mojada como para la seca:

Con condiciones de frontera para la parte mojada

$$CF1 \ x = 0 \qquad C_b = C_{bi}^{Lb} \tag{I-17}$$

$$CF2 x = l \qquad \frac{dC_b}{dx} = 0 \tag{I-18}$$

Con condiciones de frontera para la zona seca

$$CF3 \quad x = 0 \qquad C_b = C_{bi}^{Gb} \tag{I-19}$$

$$CF4 \quad x = l \qquad \frac{dC_b}{dx} = 0$$
 (I-20)

Resolviendo para la zona seca:

$$C_{b} = C_{Gb}^{Gb} \frac{\cosh\left\{l\sqrt{\kappa/De}\left[1 - \frac{x}{l}\right]\right\}}{\cosh\left[l\sqrt{\kappa/De}\right]}$$
(I-21)

Agrupando

$$\phi = l\sqrt{\kappa/De} \dots (I-22)$$

$$C_{b} = C_{Gb}^{o} \frac{\cosh \phi \left[1 - \frac{x}{l}\right]}{\cosh \phi}$$
(I-23)

En la interfase biopelícula-contacto con el gas

$$N_{Gb} = k_{Gb} \left(C_G - m_{Gb} C_{bi}^{Gb} \right) = -De \left. \frac{dC_b}{dx} \right|_{x=0}$$
(I-24)

Sacando la derivada de la ecuación (I-24) y evaluando en *x=0* (CF3)

$$-De\frac{dC_b}{dx}\Big|_{x=0} = \frac{\phi}{l}C^o_{Gb}De\frac{senh\phi}{\cosh\phi}$$
(I-25)

$$N_{Gb} = k_{Gb} \left(C_G - m_{Gb} C_{bi}^{Gb} \right) = \frac{C_{Gi}^{Gb} De}{l} \phi \tanh \phi$$
(I-26)

Despejando C_{bi}^{Gb} de la ecuación I-26

$$C_{bi}^{Gb} = \frac{C_G / m_{Gb}}{1 + \frac{\phi \tanh \phi}{m_{Gb} B i_{Gb}}}$$
(I-27)

Donde

$$Bi_{Gb} = \frac{k_{Gb}l}{De}$$
(I-28)

que representa al número de biot gas-biopelícula.

Sustituyendo la expresión la ecuación (I-27) en (I-26)

$$N_{Gb} = k_{Gb} \left(C_G - m_{Gb} C_{bi}^{Gb} \right) = \frac{(C_G / m_{Gb}) De}{l} \frac{\phi \tanh \phi}{1 + \frac{\phi \tanh \phi}{m_{Gb} Bi_{Gb}}}$$
(I-29)

Multiplicando y dividiendo la ecuación (I-29) por κl

$$N_{Gb} = \frac{\kappa l (C_G / m_{Gb}) De}{\kappa l^2} \frac{\phi \tanh \phi}{1 + \frac{\phi \tanh \phi}{m_{Gb} B i_{Gb}}}$$
(I-30)

Agrupando

$$\frac{De}{\kappa l^2} = \frac{1}{\phi^2} \tag{I-31}$$

$$N_{Gb} = \frac{\frac{1}{\phi} \tanh \phi}{1 + \frac{\phi}{m_{Gb} B i_{Gb}} \tanh \phi} \kappa l \frac{C_G}{m_{Gb}}$$
(I-32)

La expresión I-32 la podemos simplificar:

$$N_{Gb} = \eta_G \kappa l \frac{C_G}{m_{Gb}} \tag{I-33}$$

Donde

$$\eta_G = \frac{\frac{1}{\phi} \tanh \phi}{1 + \frac{\phi}{mBi_{Gb}} \tanh \phi}$$
(I-34)

 $\eta_G = \frac{\text{tasa de bioreacción con difusión}}{\text{tasa de bioreacción a las condiciones del seno del gas}}$ (I-35)

 η_G se define como el factor de efectividad global en la zona de la biopelícula contactada por gas, en términos de la concentración en el seno del gas. Cuando no exista resistencia a la transferencia de masa gas-biopelícula $Bi_{Gb} \rightarrow \infty$, la ecuación (I-33) se reduce a:

La ecuación (I-33) en términos del área de biopelícula por volumen de reactor queda:

Finalmente la ecuación (I-8) puede expresarse como:

$$N_{Gb} = (1 - f_w) k_{Gb} a_b^r (C_G - m_{Gb} C_{Gb}^{Gb}) = \eta_G \kappa \frac{\varepsilon_b}{a_b^r} \frac{C_G}{m_{Gb}} (1 - f_w)$$
(I-38)

$$\varepsilon_G E_G \frac{d^2 C_G}{dz^2} - \varepsilon_G u_G \frac{dC_G}{dz} - (1 - f_w) \eta_G \kappa \frac{\varepsilon_b}{a_b^r} \frac{C_G}{m_{Gb}} = 0 \dots (I-39)$$

Para la biopelícula en contacto con la zona mojada el procedimiento matemático es similar al realizado para la zona seca. Empleando las CF1 Y CF2 se llega al siguiente resultado:

$$N_{Lb} = k_{Lb}a_b^r f_w \left(C_L - C_{Li}^{Lb} \right) = \eta_L k \varepsilon_b C_L f_w \tag{I-40}$$

$$\eta_L = \frac{\frac{1}{\phi} \tanh \phi}{1 + \frac{\phi}{mBi_{Lb}} \tanh \phi}$$
(I-41)

donde

$$Bi_{Lb} = \frac{k_{Lb}l}{De}$$
 es el número de Biot líquido-biopelícula

Faltaría determinar el transporte a través de la interfase gas-líquido. Partiendo del supuesto de estado estacionario en la interfase gas-líquido, el flux de sustrato proveniente de la fase gaseosa es igual al flux en la fase líquida, es decir:

$$N_{abs} = k_G (C_G - C_{Gi}^{GL}) = k_L (C_{Li}^{GL} - C_L)$$
(I-42)

en equilibrio $C_{Li} = \frac{C_{Gi}^{GL}}{m_{GL}}$, sustituyendo en la ecuación (I-42)

$$k_G(C_G - m_{GL}C_{Li}^{GL}) = k_L(C_{Li} - C_L) \dots (I-43)$$

Despejando C_{Li}^{GL} de la ecuación (I-43)

$$C_{Li}^{GL} = \frac{k_G C_G + k_L C_L}{1 + \frac{k_L}{m_{GL} k_G}} \frac{1}{m_{GL} k_G}$$
(I-44)

se puede agrupar el termino

$$\eta_L = \frac{1}{1 + \frac{k_L}{m_{GL}k_G}} \tag{I-45}$$

Multiplicando la ecuación (I-45) por $\frac{1}{k_L}$

$$\eta_{L} = \frac{\frac{1}{k_{L}}}{\frac{1}{k_{L}} + \frac{1}{m_{GL}k_{G}}}$$
(I-46)

donde η_L es un factor de efectividad gas-líquido. Sustituyéndolo en la ecuación (I-44) y después en la ecuación (I-43)

$$C_{Li}^{GL} = \frac{k_G C_G + k_L C_L}{m_{GL} k_G} \eta_L = \left[\frac{k_G C_G}{m_{GL} k_G} + \frac{k_L C_L}{m_{GL} k_G}\right] \eta_L = \left[\frac{C_G}{m_{GL}} + \frac{k_L C_L}{m_{GL} k_G}\right] \eta_L$$
(I-47)

$$k_{G}(C_{G} - m_{GL}C_{Li}^{GL}) = k_{L}\eta_{L}\left[\frac{C_{G}}{m_{GL}} - C_{L}\right]$$
(I-48)

el término $k_L \eta_L$ se puede sustituir por el coeficiente global K_L basado en la fuerza motriz del líquido

$$k_{G}(C_{G} - m_{GL}C_{Li}^{GL}) = K_{L}\left[\frac{C_{G}}{m_{GL}} - C_{L}\right]$$
(I-49)

Finalmente

$$k_{G}(C_{G} - C_{Gi}^{GL}) = k_{L}(C_{Li}^{GL} - C_{L}) = K_{L}\left[\frac{C_{G}}{m} - C_{L}\right].$$
 (I-50)

Sustituyendo la ecuación (I-50) en la ecuación de balance del líquido así como los términos de reacción en las interfases gas-biopelícula y líquido-biopelícula dados por las ecuaciones (I-38) e (I-40) respectivamente llegamos a las ecuaciones de balance global para las fases gas y líquido.

$$\varepsilon_G E_G \frac{d^2 C_G}{dz^2} - \varepsilon_G u_G \frac{d C_G}{dz} - K_L \left[\frac{C_G}{m_{GL}} - C_L \right] - (1 - f_w) \eta_G \varepsilon_b \kappa \frac{C_G}{m_{Gb}} = 0 \dots (I-51)$$

$$\varepsilon_L E_L \frac{d^2 C_L}{dz^2} - \varepsilon_L u_L \frac{d C_L}{dz} - K_L \left[\frac{C_G}{m} - C_L \right] - f_w \varepsilon_b \kappa \eta_L C_L = 0 \dots (I-52)$$

APÉNDICE J

$Pe_{\rm p}$ vs $D/D_{\rm eff}$

Los datos de la Tabla J.1 corresponden a los números de Peclet de partícula que consideran como longitud característica al diámetro del empaque. El término de D_{eff} corresponde a la difusividad efectiva que fue considerada del orden de 10^{-6} .

L	De	$D*/D_{eff}$
(kg/m^2s)	Pe _p	calculado
	<i>ε</i> _в =0.95	
6.2	0.98	25.67
8.8	0.63	53.48
12.2	0.61	72.74
14.1	0.88	62.04
	<i>ε</i> _в =0.80	
6.2	0.61	49.21
8.8	0.86	44.93
12.2	0.79	64.18
14.1	1.20	55.62
<i>ε</i> _в =0.69		
6.2	0.60	57.76
8.8	1.23	36.37
12.2	0.92	64.18
14.1	1.25	59.90
ε _в =0.41		
6.2	0.68	89.85
8.8	0.90	83.44
12.2	0.92	117.67
14.1	1.07	143.34