



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS
VOLÁTILES EN FILTROS DE ESCURRIMIENTO”

TESIS QUE PRESENTA

LUIS ALBERTO ARELLANO GARCÍA

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

DIRECTOR DE TESIS
DR. SERGIO REVAH MOISEEV

LA REALIZACIÓN DE ÉSTA TESIS CONTÓ CON EL APOYO ECONÓMICO
DE

CONACYT, MÉXICO
RED BIORECA, ESPAÑA
AUIP, ESPAÑA

MÉXICO DF A 19 DE JUNIO DEL 2009

Dedicado a la memoria de
Mercedes Arellano Vázquez

AGRADECIMIENTOS

A mis padres José Luis y Esther, a mis hermanos Abel y Alma y a la familia Trejo Arellano por la vida y la alegría.

A Itzel Palacios, por su amor y entusiasmo.

A Sergio Revah.

A la Universidad Autónoma Metropolitana.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

A los miembros del comité evaluador:

Dra. Anne Claire Texier Valentine

Dr. Frédéric Thalasso Siret

Dr. Ricardo Lobo Oehmichen

Dr. Sergio Revah Moiseev

A Domingo Cantero, José Manuel Gómez y Martín Ramírez y la Universidad de Cádiz.

A la red BIORECA y la Asociación Universitaria Iberoamericana de Posgrado.

A Armando González, Sergio Hernández, Antonio Velasco, Lizeth Dzul, Tania Galicia, Alma Toledo y mis compañeros de la PPU4 y el W107.

A Ricardo Cruz, Victoria Tamayo, Lijesh Joseph, Matías Manzano, Emilio Suárez, Dafnis Aguilar, Antonio Valle, Agustín Vargas, Katia Dahmani, Alejandro Suárez, Eliseo Hernández, Marie Fonteh, José Rocha, David Pasos, Hélène Ipas, Ernesto Páramo, Marylin Morocutti, Gustavo Fortunatt, George Maina, Daniel Tenorio, Cecilia Suárez, Rafael Muro, Marcello Felsani, Alejandro Livera, Jorge Sandoval, Félix Gódinez, Luis Espinosa y Germán Uribe.

“DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS
VOLÁTILES EN FILTROS DE ESCURRIMIENTO”

LUIS ALBERTO ARELLANO GARCÍA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contaminación del aire	1
1.1.1 Compuestos de azufre relacionados con la contaminación por malos olores	1
1.1.2 Características principales de los compuestos de azufre reducido	4
1.2 Tratamiento de aire contaminado con compuestos de azufre	6
1.2.1 Procesos fisicoquímicos de tratamiento.....	6
1.3 Métodos biológicos de tratamiento.....	8
2. REMOCIÓN BIOLÓGICA DE COMPUESTOS DE AZUFRE REDUCIDO.....	13
2.1 Biofiltración de compuestos de azufre.....	14
2.2 Biofiltración de compuestos selectos de azufre	15
2.2.1 Bisulfuro de carbono.....	16
2.2.2 Etanotiol.....	17
2.2.3 Dimetil sulfuro	19
2.3 Biofiltración alcalina de compuestos de azufre reducido.	20
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	22
Planteamiento del problema.....	22
Objetivo general.....	22
Objetivos particulares	22
4. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	24
4.1 Microorganismos	24
4.2 Medios minerales de cultivo	25
4.3 Materiales de soporte	26
4.4 Métodos de inmovilización.....	26
4.5 Sistemas cerrados.....	27
4.6 Biofiltros de lecho escurrido.....	27
4.7 Evaluación del desempeño de los biofiltros.....	31
4.8 Sistemas de generación de gases.....	31
4.9 Coeficiente de partición	33
4.10 Respirimetría.....	33
4.11 Técnicas analíticas	34
4.12 Modelamiento de la degradación de compuestos azufrados.....	35

5. RESULTADOS	43
5.1 Coeficientes de partición.....	43
5.2 Degradación de bisulfuro de carbono en condiciones alcalinas	43
5.3 Degradación de etanotiol en condiciones alcalinas	47
5.4 Degradación de dimetil sulfuro.....	49
6. DISCUSIÓN	54
6.1 Efecto de la composición del medio mineral sobre la absorción de compuestos reducidos de azufre.	54
6.2 Degradación de bisulfuro de carbono	55
6.3 Degradación de etanotiol	57
6.4 Degradación de dimetil sulfuro.....	58
CONCLUSIONES	62
PERSPECTIVA	63
BIBLIOGRAFÍA	64
APÉNDICE A	70
APENDICE B	73

ABREVIATURAS

BLE	Biofiltro de lecho escurrido
CAR	Compuestos reducidos de azufre
CAS	Consortio alcalófilo sulfooxidante
CE	Capacidad de eliminación
ER	Eficiencia de remoción
L	Carga de sustrato
MMA	Medio mineral alcalino Sorokin y col. (2001)
MMoxidasa	Enzima metil mercaptano oxidasa
MT	Metanotiol
PTAR	Plantas de tratamiento de aguas residuales
TRLV	Tiempo de residencia de lecho vacío
TT	Medio mineral ATCC 290:S6 para el cultivo de <i>Thiobacillus</i>
TT+	Medio mineral ATCC 290:S6 con 9× más $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

NOMENCLATURA

a_s	Área superficial específica [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$]
C_B	Concentración del sustrato en fase líquida [g m^{-3}]
C_G	Concentración del sustrato en fase gas [g m^{-3}]
C_{G0}	Concentración del sustrato en fase gas a la entrada del biorreactor [g m^{-3}]
C_{GS}	Concentración del sustrato en fase gas a la salida del biorreactor [g m^{-3}]
CS_2	Bisulfuro de carbono
D_{ef}	Coefficiente de difusión efectiva [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
DMS	Dimetil sulfuro
ET	Etanotiol
h	Altura empacada del biofiltro del escurrimiento [m]
H_2S	Sulfuro de hidrógeno
H_i	Constante de Henry [$\text{atm mol}^{-1} \text{m}^3$]
h_T	Altura empacada total del biofiltro del escurrimiento [m]

K_1	Constante aparente de reacción del modelo de Ottengraf [h^{-1}]
k_f	Constante de reacción directa de formación enzima-sustrato [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]
k_{-1}	Constante de reacción inversa de formación enzima-sustrato [s^{-1}]
k_2	Constante de primer orden en la reacción de formación del producto [s^{-1}]
K_m	Constante de Michaelis Menten [mol L^{-1}]
k_0	Constante de reacción de orden cero [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]
K_s	Constante de saturación del modelo de Michaelis Menten [mmol L^{-1}]
m	Coefficiente de partición adimensional [$(\text{mol m}^{-3})_{\text{gas}}/(\text{mol m}^{-3})_{\text{liq}}$]
N_r	Número de unidades de reacción en el modelo de Ottengraf
pKa	Logaritmo negativo de la constante de solubilidad ($-\text{Log}_{10}Ka$)
q_{O_2}	Tasa de consumo de oxígeno [$\mu\text{mol}_{\text{O}_2} \text{g}_{\text{Prot}}^{-1} \text{min}^{-1}$]
U_G	Velocidad lineal del gas dentro del BLE [m s^{-1}]
V_M	Velocidad máxima de reacción, en el modelo de Michaelis-Menten.
x	Coordenada longitudinal transversal a la biopelícula [m]
δ	Espesor de la biopelícula [m]
μ_g	Velocidad específica de crecimiento [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]
μ_m	Máxima velocidad específica de crecimiento
σ	Coordenada longitudinal adimensional en la biopelícula
ϕ	Módulo de Thiele adimensional de transferencia de masa
ϕ_1	Módulo de Thiele adimensional de transferencia de masa
η	Fracción de conversión del sustrato en el modelo de Ottengraf
v	Velocidad de formación del producto [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]

RESUMEN

En éste trabajo se reporta la degradación CS₂, ET y DMS en filtros biológicos de escurrimiento. El uso de un medio de cultivo alcalino no aumentó significativamente la cantidad soluble de DMS; no obstante, incrementó la solubilidad del CS₂ y el ET en 50 y 80% respectivamente. Por lo tanto la degradación de CS₂ y ET se realizó en condiciones alcalinas usando un consorcio bacteriano alcalófilo sulfooxidante (CAS) y la degradación de DMS se llevó a cabo con la bacteria neutrófila *Thiobacillus thioparus*.

Se utilizaron pruebas de respirometría para evaluar la constante de saturación (K_s) y la máxima velocidad de consumo de oxígeno (q_{O_2max}) del CAS. Durante la oxidación de CS₂ se obtuvieron valores de K_s y q_{O_2max} de 0.46 mM y 7.0 $\mu\text{mol}_{O_2} \text{g}_{Prot}^{-1} \text{min}^{-1}$ respectivamente, mientras que para la degradación de ET se obtuvieron una K_s de 2.9 mM y una q_{O_2max} de 7.0 $\mu\text{mol}_{O_2} \text{g}_{Prot}^{-1} \text{min}^{-1}$.

Posteriormente, el CAS se inoculó en biofiltros de lecho escurrido (BLE), donde la máxima capacidad de eliminación de CS₂ fue de 5.69 $\text{g}_{CS_2} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$, en tanto que la tasa máxima de degradación de ET fue de 7.2 $\text{g}_{ET} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$. En ambos casos la eficiencia de remoción fue del 50%.

Por otro lado, durante la biofiltración de DMS se obtuvo una capacidad de eliminación de 2.8 $\text{g}_{DMS} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ después de 25 días de operación. A continuación se variaron algunos parámetros de operación y se determinó que el pH del medio mineral circundante es la característica que tiene mayor impacto sobre el desempeño del sistema,

Al alimentar una dosis extra de nitrógeno en el medio de cultivo del BLE, inoculado con *T. thioparus*, la eliminación de DMS se incrementó y se llegó a eliminar hasta 22 $\text{g}_{DMS} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ al final del experimento.

Una concentración de sulfato de 10 g L^{-1} no inhibió la remoción, al 100%, de cargas de hasta 12 $\text{g}_{DMS} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$.

Fue posible ajustar un modelo matemático a los datos experimentales de concentración de DMS en el gas, tomando en cuenta una reacción de degradación de orden uno.

Tabla 1.1 Varios compuestos azufrados y el estado de oxidación de cada uno de ellos (adaptado de Lomans y col., 2002)

Compuesto	Fórmula	Estado de oxidación
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	H ₂ S/HS ⁻	-2
Bisulfuro de carbono (CS ₂)	CS ₂	-2
Sulfóxido de carbonilo (COS)	COS	-2
Dimetil sulfuro (DMS)	CH ₃ SCH ₃	-2
Dimetil disulfuro (DMDS)	CH ₃ SSCH ₃	-2
Metanotiol (MT)	CH ₃ SH	-2
Etanotiol (ET)	CH ₃ CH ₂ SH	-2
Sulfuros metálicos	FeS, FeS ₂	-2
Azufre pirético	S ₂ ²⁻	-1
Azufre elemental	S	0
Tiosulfato	S ₂ O ₃ ²⁻	+2
Tetrationato	S ₄ O ₆ ²⁻	+2 ½
Dióxido de azufre	SO ₂	+4
Sulfito	SO ₃ ²⁻	+4
Sulfato	SO ₄ ²⁻	+6

Algunos compuestos de azufre reducido como: H₂S, DMS, DMDS, CS₂ y COS se emiten de manera natural en: océanos, marismas saladas, pantanos, suelo, vegetación, volcanes, fumarolas y durante la combustión de materia orgánica (Kelly y Smith, 1990).

En la naturaleza, algunos organismos marinos emiten dimetil sulfopropionato (DMSP) como regulador osmótico (De Zwart y Kuenen, 1992), que eventualmente se transforma en DMS y se emite en la superficie marina (Malin y col., 1992). En la atmósfera, el DMS se oxida y forma sulfato, que a su vez, promueve la producción de aerosoles con potencial para afectar la fracción de luz reflejada por las nubes y por ende el balance de calor que recibe la Tierra por radiación (Charlson y col., 1987; Andreae y Crutzen, 1997).

Una de las fuentes antropogénicas de emisión de CAR es la descomposición de residuos orgánicos, que se lleva a cabo en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), rellenos sanitarios, instalaciones de compostaje y plantas de recuperación de materia orgánica (Smet y Van Langenhove, 1998).

Existen otros procesos industriales que liberan CAR a la atmósfera como en la industria del papel, donde se usa el proceso Kraft para la producción de pulpa, generándose MT, DMS, COS y H₂S como desechos gaseosos (Zwart y Kuenen, 1992).

La emisión de CS₂ a la atmósfera se debe mayormente (58% del total) a actividades industriales (Smet y col., 1998). Durante la manufactura del rayón y celofán, el CS₂ se integra a una mezcla de celulosa e hidróxido de sodio para formar xantogenato de celulosa que, después de la extrusión para darle forma, pasa por un baño ácido donde la celulosa se regenera y el CS₂ se evapora en combinación con H₂S y otros CAR. A inicios de los años ochenta, de las 400 000 toneladas de CS₂ producidas anualmente en el mundo, de 80 a 90% se utilizaban en la fabricación de rayón y celofán (Grothaus y col., 1982). Un análisis del esquema de producción del rayón muestra que de cada kilo de CS₂ que se usaba, 0.56 kg se evaporan (Pol y col., 2007), emitiéndose como desechos gaseosos. En la atmósfera el CS₂ se oxida y forma COS, que es el compuesto atmosférico de azufre más abundante, ya que posee un tiempo de vida de aproximadamente un año (Kelly y Smith, 1990).

Metanotiol y etanotiol se emiten, junto con otros compuestos, en plantas de tratamiento de aguas residuales y durante la refinación del petróleo cuando se usa una solución cáustica para retirar impurezas del crudo, entre las que se encuentran compuestos de azufre (Sipma y col., 2004). Además, los tioles de bajo peso molecular se usan como intermediarios en la manufactura de pesticidas, acaricidas, herbicidas y defoliantes (Norell y Louthan, 1983).

El ciclo del azufre es complejo y muchas corrientes lo componen; sin embargo, existen flujos principales que se destacan por la cantidad de masa que contienen. Entre ellos se encuentran las emisiones naturales a la atmósfera de DMS desde los océanos y de H₂S a partir del suelo y la vegetación. La suma de estos dos llega a ser hasta el 45% del total de azufre que se libera a la atmósfera (tabla 1.2), mientras que el dióxido de azufre que se genera industrialmente a partir de la combustión de hidrocarburos y carbón mineral representa otro 43%.

Debido a que la cantidad de CAR que se libera en la industria tiene una baja contribución al ciclo global del azufre (tabla 1.2), los problemas ambientales asociados a

éstas emisiones se presentan a escala local en las cercanías de instalaciones industriales, donde la contaminación por olores y la toxicidad son las principales causas de acaecimiento. Gostelow y col. (2001) sostienen que una de las consecuencias del crecimiento de las zonas urbanas será una mayor incidencia de problemas de olores, debido a la proximidad de fuentes de emisión antes aisladas de los asentamientos humanos.

Tabla 1.2 Emisiones a la atmósfera de algunos compuestos de azufre (adaptado de Lomans y col., 2002)

Origen	Emisión (Tg año ⁻¹)							Total
	SO ₂	H ₂ S	DMS	DMDS	CS ₂	COS	MT	
Océanico	n.d.	0-15	38-40	0-1	0.3	0.4	n.d.	38.7-56.7
Marisma salada	n.d.	0.8-0.9	0.58	0.13	0.07	0.12	n.d.	1.7-1.8
Pantanos	n.d.	11.7	0.84	0.2	2.8	1.85	n.d.	15.06
Suelo y vegetación	n.d.	3-41	0.2-4.0	1	0.6-1.5	0.2-1.0	n.d.	5.0-48.5
Quema de biomasa	7	0-1	n.d.	0-1	n.d.	0.11	n.d.	7.11-9.11
Volcanes/fumarolas	8	1	n.d.	0-0.02	0.01	0.01	n.d.	9.02-9.04
Industria	110 ^c	n.d.	n.d.	n.d.	0.4 ^a	0.2	n.d.	110.6
Total	125	16.5-70.6	39.6-45.4	1.3-3.4	4.2-5.1	2.7-3.5	1.3-3.4 ^b	190.6-256.4

^a Pol y col., 2007; ^b De Zwart y Kuenen, 1992; ^c Smith y col., 2004; n.d. No disponible.

1.1.2 Características principales de los compuestos de azufre reducido

La alta volatilidad y toxicidad de los CAR han propiciado la regulación en la concentración máxima aceptable para la respiración humana (tabla 1.3).

Tabla 1.3 Volatilidad, percepción y toxicidad de algunos compuestos de azufre reducido.

Compuesto	P. eb. (° C)	UO ^a (mg m ⁻³)	CMA ^b (mg m ⁻³)	Olor característico
H ₂ S	-60.3	0.003-0.02 [*]	10.7 [§]	Huevos podridos
CS ₂	46.2 [♦]	0.022 [†]	23.9 [‡]	Sulfuro vegetal
COS	-50.0 [♦]	n.d.	n.d.	n. d.
DMS	37.3 [♦]	0.001 -0.078 [§]	39 [§]	Vegetales podridos
DMDS	109.7 [♦]	0.0003-0.010 [§]	59.2 [§]	Putrefacción
MT	6.2 [♦]	0.001-0.012 [§]	0.8 [§]	Col podrida
ET	36.5 [♦]	0.001 ⁵	1.0 ⁵	n. d.

^a Umbral Olfativo ^b Concentración máxima aceptada, American Conference on Governmental Industrial Hygienists. Time Weighted Average; ^c a 25°C y 0.77atm; ^{*} Strickland y col., 2003; [§] De Zwart y Kuenen, 1992; [‡] Pol y col., 2007; [†] Smet y Van Langenhove, 1998; [♦] Arkema Inc. MSDS, 2007; n.d. no disponible.

La baja solubilidad es una característica de los CAR y el pH tiene efecto en la disociación de algunos de ellos, como lo muestran los valores de pK_a de la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Solubilidad y pK_a de algunos compuestos reducidos de azufre.

Compuesto	P.M. (g mol ⁻¹)	Solubilidad (g L ⁻¹)	H _{25° C} [†]	pK_a
H ₂ S	34.08	4.0	0.41 [§]	¹ 6.9, ² 12.75*
CS ₂	76.14	2.0	0.65 [‡]	n.d.
COS	60.06	n.d.	1.91 [§]	n.d.
DMS	62.09	19.8	0.09 [§]	-6.99•
DMDS	94.15	n.d.	0.05 [§]	n.d.
MT	48.08	2.4	0.13 [§]	9.7
ET	62.09	6.8	0.12 [§]	10.61*

*NIST, 2004; [†]Constante adimensional de Henry ((mol m⁻³)_{aire}/((mol m⁻³)_{agua}); [‡] Przyjazny y col., 1983; [§]

Perry and Green, 2008; [•]Canadian Centre for Occupational Health & Safety, 2007.

Para mostrar la influencia del pH sobre la disociación del H₂S y el ET, se muestran las gráficas (figuras 1.2, 1.3) de la distribución de especies en función del pH, para soluciones: 0.12M y 0.11M de H₂S y ET respectivamente, que corresponden a la máxima solubilidad de éstas sustancias en agua, en condiciones normales (pH 7.0, 1 atm, 20° C).

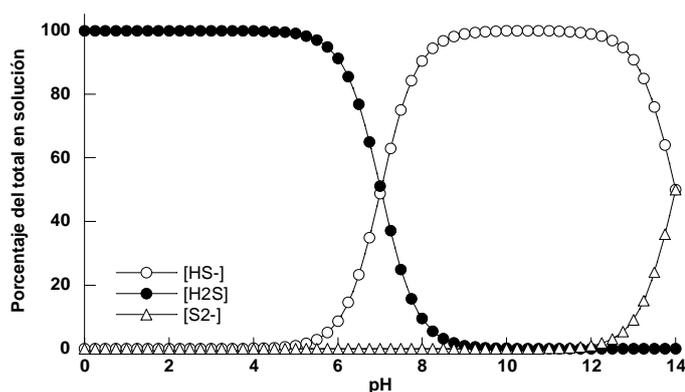


Figura 1.2 Distribución de especies solubles derivadas de una solución 0.12 M de H₂S, en función del pH.

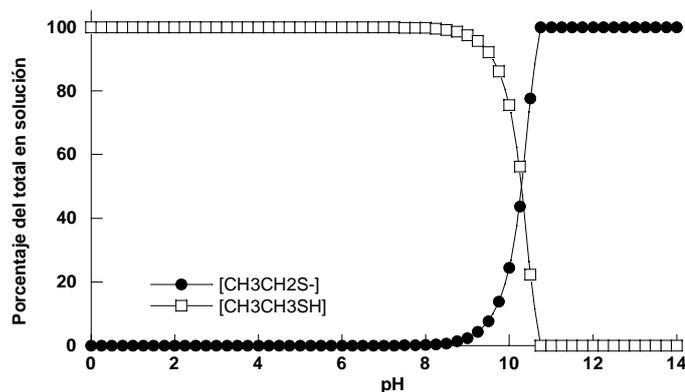


Figura 1.3 Distribución en función del pH de especies derivadas de una solución 0.11 M de etanotiol.

En algunos casos la solubilidad de los iones derivados de la disociación es mayor que aquella de la molécula original. Tal es el caso de la disociación del H_2S , donde los iones sulfuro (S^{2-}) e hidrosulfuro (HS^-) poseen solubilidades de 82 y 190 g L^{-1} respectivamente. De esta forma a niveles altos de pH es posible solubilizar una mayor cantidad de H_2S gaseoso, que en soluciones neutras o ácidas.

1.2 Tratamiento de aire contaminado con compuestos de azufre

Sin importar el origen industrial específico de los CAR, el bajo umbral de percepción y la alta toxicidad que los caracteriza (tabla 1.3), hace necesario el tratamiento de los efluentes gaseosos que los contengan. Las tecnologías utilizadas para la remoción de compuestos de azufre reducido se dividen en fisicoquímicas y biológicas.

En la figura 1.4 se presentan, como ejemplo, las tecnologías disponibles para la remoción de H_2S .

1.2.1 Procesos fisicoquímicos de tratamiento

Las alternativas de tratamiento que aprovechan características de la materia tales como: solubilidad, temperatura de ebullición, fuerzas electrostáticas y reactividad química para remover CAR, reciben el nombre de procesos fisicoquímicos de tratamiento.

La condensación criogénica, absorción en soluciones alcalinas o de aminas, adsorción sobre carbón activado o zeolitas y la oxidación son algunas de las alternativas

fisicoquímicas. En la industria de la refinación del petróleo se utiliza comúnmente el lavado de corrientes de hidrocarburos con soluciones de: aminas, hidróxido de sodio, alcoholes y éteres para remover impurezas de azufre (Richardson y O'Connell, 1975). La regeneración de algunas de estas soluciones implica producir corrientes gaseosas altamente concentradas en CAR, que se tratan comúnmente mediante el proceso Claus de oxidación a altas temperaturas, obteniéndose azufre elemental líquido como producto final.

Otras tecnologías fisicoquímicas utilizan el lavado oxidativo de los gases, con soluciones de peróxido, hipoclorito y ozono; no obstante, estas alternativas de tratamiento emplean reactivos que no se regeneran después de la remoción de los CAR, e implican, por tanto, altos costos debido al consumo de materias primas y disposición de residuos. La adsorción con carbón activado y la precipitación química se encuentran también dentro de esta categoría de tratamientos.

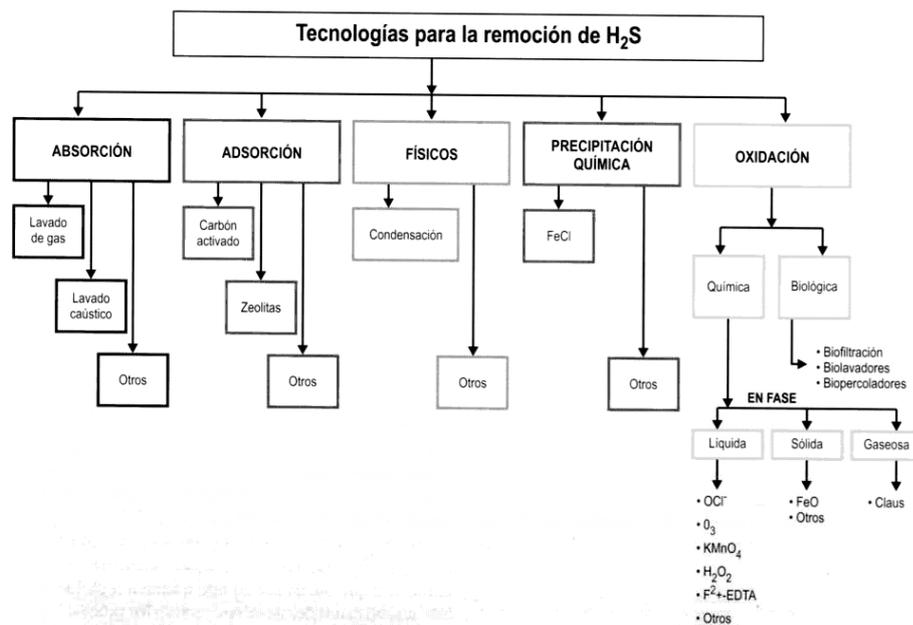


Figura 1.4 Clasificación de las tecnologías para la remoción de H₂S en corrientes gaseosas (Morgan y col., 2001).

1.3 Métodos biológicos de tratamiento

Existen diversas formas de tratamiento de CAR gaseosos con microorganismos; el estado de la fase biológica y la forma de dosificar la corriente líquida, dan lugar a las diferentes configuraciones (tabla 1.5). Los dispositivos que más se utilizan, por su versatilidad y reducido número de componentes, son: el biofiltro, el biolavador y el biofiltro de lecho escurrido (BLE). En las figuras 1.5 a 1.7 se presentan esquemas simplificados de los tres reactores mencionados.

El principio fundamental de funcionamiento de los procesos biológicos, es la oxidación de compuestos contaminantes, que fungen como sustratos para el crecimiento de microorganismos adaptados. En el caso específico de los CAR, los microbios los degradan mediante reacciones que proporcionan energía a las células y en algunos casos integran el carbono de los compuestos organosulfurados a la masa celular (Lomans y col., 2002).

Tabla 1.5 Principales configuraciones de tratamiento biológico y sus características.

Reactor	Material de soporte	Fase líquida	Microorganismos
Biofiltro ^a	Orgánico	Estacionaria	Fijos en soporte
Biofiltro de lecho escurrido ^b	Sintético/Orgánico	Flujo	Fijos en soporte
Contactador rotatorio ^c	Sintético	Flujo	Fijos en soporte
Biolavador ^d	Ninguno	Aire y agua	En suspensión
Crecimiento en suspensión ^e	Ninguno	Estacionaria	Fijos o en suspensión
Membrana ^f	Sintético	Flujo	Fijos en la membrana

^a (BF); ^b (BTF); ^c (RC); ^d (BS); ^e (SR); ^f (MR); por sus siglas en inglés.

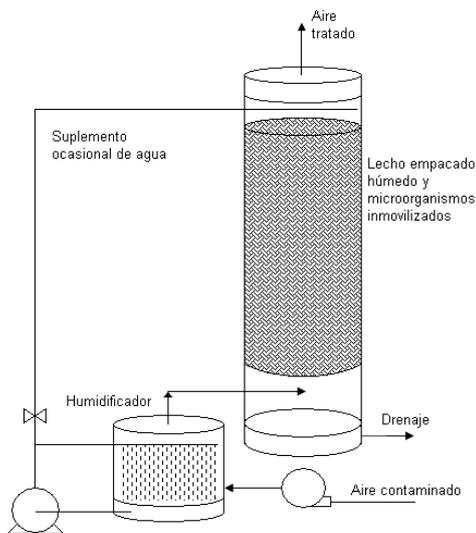


Figura 1.5 Esquema del biofiltro.

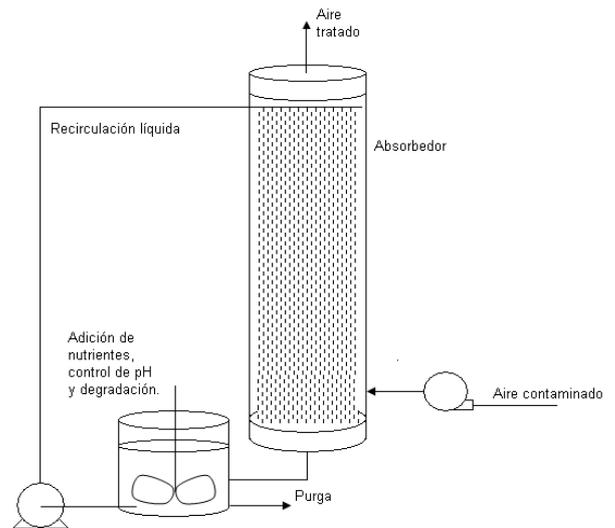


Figura 1.6 Esquema del biolavador.

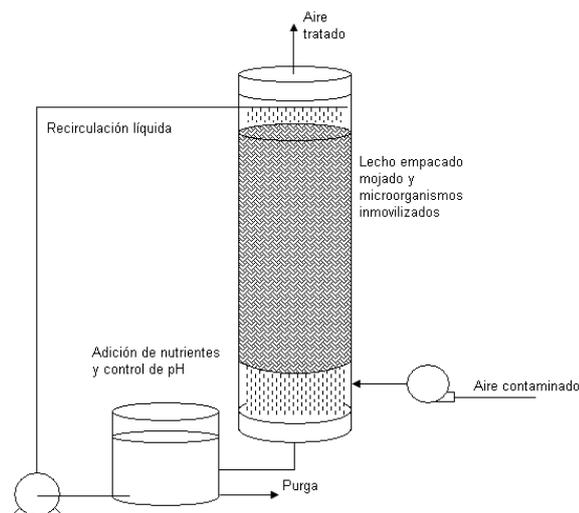


Figura 1.7 Esquema del biofiltro de lecho escurrido (BLE).

El tratamiento de aire contaminado dentro de los dispositivos de tratamiento biológico, se lleva a cabo mediante la transferencia de los compuestos desde el gas hacia una película líquida, en el caso del biolavador y el BLE, o hacia una biopelícula húmeda en el caso de un biofiltro.

El equilibrio gas líquido de los contaminantes se puede describir mediante la ley de Henry:

$$p_i = H_i x_i \quad (1.1)$$

Donde p_i es la presión parcial del compuesto i en la fase gas, H_i es la constante de Henry y x_i es la concentración molar de la sustancia i en la fase líquida. Después de aplicar un cambio de unidades a la ecuación 1.1, la constante de Henry puede expresarse como un coeficiente de partición ($m = (\text{mol m}^{-3})_{\text{aire}}/(\text{mol m}^{-3})_{\text{agua}}$). Los compuestos cuyos coeficientes de partición se encuentran por arriba de 0.01 se consideran volátiles. Además, entre mayor sea el valor de éste coeficiente, menor será la solubilidad de la sustancia en agua. El valor de la constante de Henry depende de la temperatura y presión del lugar donde se determine, también está en función del potencial químico del compuesto en la fase líquida (Revah y Morgan-Sagastume, 2005).

En un biofiltro el aire contaminado se humidifica previamente y se hace pasar después a través de un lecho empacado con un material orgánico (composta, turba, cortezas o una mezcla de éstas), sobre el cual los microorganismos se encuentran adheridos y forman una biopelícula. En un biofiltro se pueden tratar compuestos cuyos coeficientes de partición alcancen valores de hasta 10, ya que los tiempos de residencia (30 a 60 s) y las áreas superficiales específicas gas/líquido ($300\text{-}1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), característicos de un biofiltros, son grandes. Las desventajas de este dispositivo son: el gran tamaño de equipo necesario para obtener tiempos de residencia largos y la limitación en el control operacional sobre el mismo, debido a la ausencia de una fase líquida recirculante (Van Groenestijn y Hesselink, 1993).

Un biolavador consiste en una torre de absorción, donde los compuestos se ponen en contacto con una solución y se solubilizan, la fase líquida contaminada se regenera en un reactor biológico de tanque agitado, donde se puede controlar: el pH, la adición de nutrientes, la temperatura y la cantidad de oxígeno disuelto.

En un BLE, el gas contaminado se hace pasar a través de un lecho empacado con un material inorgánico, que permite la colonización microbiana en su superficie. Una corriente líquida se administra en paralelo o a contracorriente del gas, para proveer de nutrientes necesarios para el desarrollo de los microorganismos y para recoger sustancias derivadas de la degradación.

Contrario a lo que sucede en los biofiltros, en un biolavador o en un BLE se pueden remover preferencialmente aquellos compuestos cuyos coeficientes adimensionales de partición tengan valores menores a 0.01 y 1.0 respectivamente (Smet y col., 1998).

El uso de los métodos biológicos de tratamiento se aplica no solamente para remover CAR, sino una amplia variedad de compuestos generados en sectores productivos o como resultado de la descomposición de residuos urbanos e industriales. En la tabla 1.6 se presentan algunas fuentes de emisión donde se aplica el procesamiento biológico.

Es importante mencionar que los métodos biológicos, como el resto de tecnologías para el tratamiento, tienen un rango de aplicación. La evaluación de las eficiencias de remoción y costos asociados a la operación, hacen posible definir los intervalos de aplicación (figura 1.8). Para concentraciones bajas de contaminantes ($<5 \text{ g m}^{-3}$) las opciones incluyen: la adsorción, la incineración y los métodos biológicos de tratamiento. Estos últimos tienen la ventaja de necesitar una menor cantidad de energía y compuestos químicos durante el proceso, además de transformar los compuestos a sustancias inocuas sin olor, cuya disposición o descarga al drenaje no implica una mayor contaminación.

Tabla 1.6 Emisiones tratadas mediante sistemas biológicos (Revah y Morgan-Sagastume, 2005).

Fuentes de emisión	Ejemplos
Industria: producción, transporte y almacenamiento	Asfalto
	Industria química
	Alimentos, forrajes, bebidas
	Fundición
	Perfumes
Procesos naturales	Cuero
	Compostaje
	Granjas
	Gases de rellenos sanitarios
Otros	Drenaje
	Talleres: pintura, imprenta
	Petróleo y petroquímicos
	Farmacéuticos
	Pulpa y papel
	Textiles
	Viscosa (celofán, esponjas, rayón)
	Rastros y beneficiadoras
	Tabaco
	PTAR
	Remediación de suelos

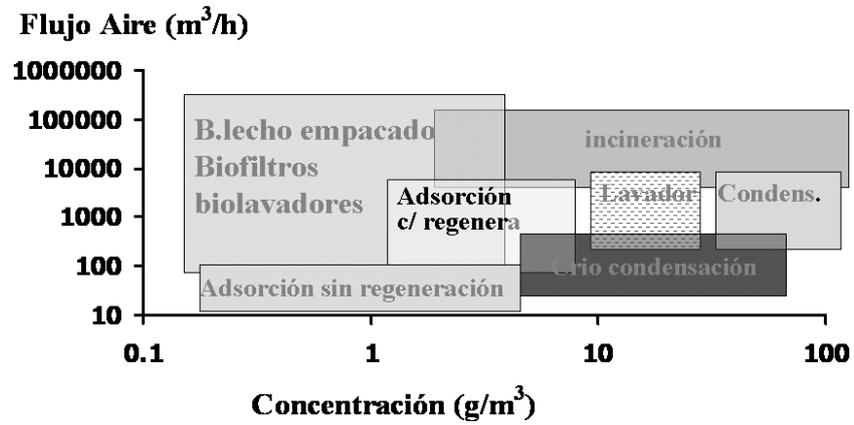


Figura 1.8 Intervalos de aplicación de técnicas de tratamiento de gases (Dragt, 1992; Van Groenestijn y Hesselink, 1993; Deviny, 1999).

2. REMOCIÓN BIOLÓGICA DE COMPUESTOS DE AZUFRE REDUCIDO

Este capítulo contiene las generalidades del tratamiento biológico de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos de azufre reducido. Se presenta un compendio de los organismos capaces de metabolizar estas sustancias. Finalmente se presentan antecedentes de la biofiltración de CS₂, ET y DMS.

Uno de los primeros reportes del tratamiento de CAR data de 1923, cuando Bach argumentó los principios fundamentales de la biofiltración de malos olores producidos por H₂S en plantas de tratamiento de aguas residuales (Leson and Winer, 1991). Los primeros dispositivos de biofiltración eran pozas abiertas rellenas de suelo poroso donde la distribución de los gases, desde la parte inferior del lecho, se realizaba rudimentariamente con tubos agujerados. Estas instalaciones se usaban para controlar la producción de malos olores en plantas de tratamiento de aguas residuales y tenían éxito en la degradación de compuestos malolientes; sin embargo, los agujeros en los tubos eventualmente se tapaban y la generación de compuestos ácidos producía corrosión en las tuberías, además después de un tiempo el lecho se secaba y surgían acanalamientos que disminuían la eficacia del dispositivo (Deviny y col., 1999).

A partir de 1970, principalmente en Europa, comenzaron a aparecer legislaciones más severas para controlar la contaminación por descargas gaseosas. Durante esa década y esencialmente en Alemania y Holanda se realizaron desarrollos importantes en el campo de la biofiltración. A partir de entonces se incorporaron mejoras a los diseños existentes, por ejemplo el uso de nuevos materiales de empaque que evitaran la compactación de los lechos. Recientemente, durante los años 80 y 90 los dispositivos siguieron perfeccionándose hasta llegar, en algunos casos, a producirse industrialmente. Usando las técnicas biológicas fue posible dar tratamiento a olores, compuestos orgánicos y mezclas de sustancias orgánicas e inorgánicas, mientras que nuevos materiales, especialmente plásticos, empezaron a utilizarse frecuentemente como materiales de soporte de los microorganismos (Deviny y col., 1999).

2.1 Biofiltración de compuestos de azufre

Para la degradación de CAR en sistemas biológicos, se usan principalmente: biofiltros, biolavadores y BLE. Respecto al material biológico, se han utilizado cepas puras, consorcios de microorganismos adaptados y lodos activados para inocular sistemas de tratamiento. Se destacan entre estos la existencia de microbios tolerantes a niveles altos o bajos de pH, denominados como alcalófilos y acidófilos respectivamente.

Biológicamente, los CAR se oxidan exclusivamente por organismos procariotas y es el sulfato el principal producto de dicha transformación. La oxidación que se lleva a cabo por individuos del dominio *Eukarya* se realiza por medio de endosimbiontes procariotas. Entre la gran diversidad de organismos procariotas que oxidan los CAR, se encuentran los microorganismos aerobios del orden de los *Sulfolobus* perteneciente al dominio de las *Archaea*, mientras que en el dominio *Bacteria* los microorganismos litoautótrofos aeróbios o fotótrofos anaerobios, son los encargados de oxidar los compuestos azufrados (Friedrich y col., 2001).

Actualmente existen muchos reportes de bacterias, autótrofas y heterótrofas, capaces de oxidar CAR gaseosos. En la tabla 2.1 se hace un compendio de microorganismos que se usan en tecnologías de tratamiento de compuestos de azufre.

Tabla 2.1 Algunos microorganismos usados en la degradación de compuestos azufrados.

Microorganismo	Intervalo pH	Sustratos	Aplicación	Referencia
<i>Hyphomicrobium</i> VS	7.0-7.1	H ₂ S, DMS, MT, , DMDS, DMTS	BL	Pol y col., 1994
<i>Hyphomicrobium</i> VS	7.0	DMS,	BL	Sercu y col.,
<i>Hyphomicrobium</i> sp. 155	7.0	DMS, H ₂ S, MT	BL/CL	Cho y col., 1991
<i>Hyphomicrobium</i> VS	7.0	H ₂ S, DMS	BL	Sercu y col.,
<i>Methylophaga sulfidovorans</i>	7.5	DMS, H ₂ S	CL/Q	De Zwart y Kuenen, 1997
<i>Thiomonas</i> sp. WZW	6.8-7.1	H ₂ S, CS ₂ , DMS, DMDS, S ₂ O ₃ ²⁻	BL	Pol y col., 2007
<i>Pseudomonas acidovorans</i> DMR-11		DMS		Zhang y col., 1991
<i>Thiobacillus thioparus</i> DW44	7.0	H ₂ S, MT, DMS, DMDS	BL	Cho y col., 1992
<i>Thiobacillus thioparus</i> TK-m	6.8-7.1	CS ₂ , COS, S ₂ O ₃ ²⁻ , SCN ⁻	Q	Smith y Kelly, 1988
<i>Thiobacillus thioparus</i> TK-m	4.0-10.0	H ₂ S, MT, DMS,	BL	Tanji y col., 1989
<i>Thiobacillus thioparus</i>	6.7	DMS	Q	Kanagawa y Kelly, 1986
<i>Thiobacillus</i> spp.		CS ₂	BI	Berzaczy y col., 1988
<i>Thiobacillus</i> spp.	5.5-6-5	CS ₂	BI	Revah y col., 1994
Consorcio	7.0-7.2	H ₂ S, CS ₂	CL	Plas y col., 1993
Consorcio	5.0-9.0	H ₂ S, CS ₂	BI	Torres y col., 1993
Consorcio	3.75	H ₂ S, MT, DMS	BL	Hirai y col., 1990
Consorcio	5.5-7.0	H ₂ S, CS ₂ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	CL	Alcántara y col., 1999
Consorcio	6.0-7.0	CS ₂	BL	Lobo y col. 1999
Consorcio	9.0-11.0	H ₂ S	BL	González-Sánchez y col., 2008

BI: biofiltro escala industrial; BL: biofiltro escala laboratorio; Q: quimiostato; CL: cultivos por lote.

2.2 Biofiltración de compuestos selectos de azufre

Una extensa variedad de reportes han sido dedicados a la biofiltración de H₂S, debido a la representatividad que tiene frente al resto de CAR. Sin embargo, el estudio de la degradación de otros compuestos de azufre como los organosulfurados, que comúnmente acompañan las emisiones de H₂S, se hizo relevante debido a legislaciones

ambientales más severas y la cercanía de zonas pobladas a fuentes de emisión antes aisladas.

En el trabajo presente, se estudió la degradación biológica en biofiltros de escurrimiento de: CS₂, ET y DMS, que son compuestos recalcitrantes de azufre, es decir poseen una estructura química estable que dificulta el ataque de los microorganismos para convertirlos en moléculas más simples.

2.2.1 Bisulfuro de carbono

Uno de los primeros reportes de oxidación biológica de CS₂ es el trabajo de Smith y Kelly (1988), donde se determinó que de un grupo de nueve bacterias sulfooxidantes, solamente *Thiobacillus thioparus* TK-m era capaz de utilizar el bisulfuro de carbono como fuente de energía. Los autores propusieron el siguiente esquema de degradación de CS₂, que inicia con la hidrólisis de la molécula hacia H₂S y COS:



En la secuencia de reacciones, la oxidación de H₂S a sulfato es el único proceso que provee de energía a las células. Según el esquema de reacción (ecs. 2.1 a 2.4), durante la oxidación completa de una molécula de CS₂ se producen 2 moléculas de H₂S, que a su vez se transforman en 2 moléculas de sulfato. Por lo tanto la relación estequiométrica de oxígeno consumido por mol de CS₂ es 1:4. Smith y Kelly (1988) determinaron experimentalmente una relación estequiométrica máxima de 1:1.5 durante la degradación de CS₂ en concentración 35 μM y argumentan que la proporción que obtuvieron puede deberse a la oxidación incompleta del bisulfuro, aunado a una posible acumulación de azufre.

Se sabe que el CS₂ solamente permite el crecimiento autotrófico de microorganismos, disminuyéndose la diversidad de microbios que son capaces de

degradarlo (Smet y col., 1998). Los organismos que utilizan al CS₂ como fuente de energía son comúnmente aislados a partir de materiales expuestos como agua y suelo, aunque también se han aislado a partir de dispositivos de tratamiento biológico que fueron inoculados con lodos activos. Al respecto, Jordan y col. (1995) obtuvieron cuatro especies microbianas capaces de oxidar CS₂, a partir de las hojas y el suelo que rodeaba las raíces de *Quercus lobata*, un árbol que emite bisulfuro de carbono. Alcántara y col. (1999) obtuvieron un consorcio bacteriano a partir de un biofiltro adaptado a la eliminación de CS₂. Pol y col. (2007) aislaron una especie degradadora de CS₂ del género bacteriano *Thiomonas* sp., a partir de lodo de drenaje.

Aunque el CS₂ ha sido catalogado como una base débil (Richardson y O'Connell, 1975), Luther (2004) reportó constantes cinéticas para las reacciones de CO₂, COS y CS₂ con agua e iones hidroxilo. Los datos en el artículo muestran que las reacciones de los compuestos con agua (ecs. 2.5 y 2.6) son mucho más lentas que la reacción de segundo orden del CS₂ con el ión hidróxilo (ec. 2.7).



A partir de las constantes cinéticas previamente reportadas (ecs. 2.5 a 2.7), se observó que las reacciones de hidrólisis de CS₂ y COS pueden ser el paso que controla la oxidación del bisulfuro.

Adeuwyl y Carmichael (1987) estudiaron la cinética de hidrólisis y oxidación del CS₂ con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en un medio alcalino y determinaron que el paso controlante en la oxidación del CS₂ con es la reacción de hidrólisis del CS₂ en presencia de iones OH⁻.

2.2.2 Etanotiol

Aunque prácticamente no existen reportes de la degradación biológica del ET, existe un reporte de degradación con enzimas extraídas de microorganismos sulfooxidantes (Suylen y col., 1987). Alguna información acerca de la oxidación química

de los tioles en solución se encuentra disponible. Se sabe, por ejemplo, que los factores que influyen en la velocidad de la oxidación incluyen: la temperatura, pH, tensión de oxígeno y la naturaleza y concentración del tiol oxidado (van Leerdam, 2007).

La velocidad de autooxidación aumenta con el pH según Van Leerdam (2007), quien muestra un mecanismo de reacción, previamente reportado, para la reacción global de tioles en presencia de una base B⁻ y oxígeno.

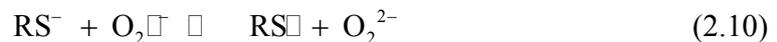
Donde el paso inicial de la reacción es la formación reversible de un tiolato:



En el siguiente paso el anión reacciona con oxígeno vía la transferencia de un electrón para dar el radical mercaptil y el ión peróxido



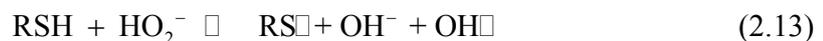
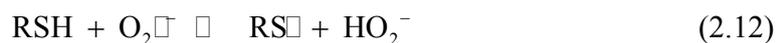
La reacción continúa con los radicales que se produjeron antes



La dimerización del radical mercaptil produce disulfuro



El ión peróxido que se formó en la reacción puede oxidar también el tiol como se indica



La reacción global resulta



Ya que la oxidación de los tioles en solución produce disulfuros, se esperaría que la degradación de éstos últimos se realizara siguiendo una ruta semejante a la descrita en la figura 2.1.

Varios procesos de endulzamiento en la refinación del petróleo que convierten tioles a disulfuros, siguen la secuencia de reacciones de las ecuaciones 2.8 a 2.15. Un exceso de base y/o prolongados tiempos de reacción en soluciones acuosas causan la oxidación más allá de moléculas de disulfuros a, por ejemplo, ácidos sulfónicos. Sin embargo, para el tratamiento biológico es importante saber que los grupos sulfhidrilo de los tioles pueden inhibir el funcionamiento enzimático por impedimento estérico e interacciones iónicas o hidrofóbicas. Los compuestos sulfhidrúlicos también pueden romper los enlaces disulfuro intramoleculares en soluciones neutras o alcalinas y alterar la estructura terciaria de las proteínas, dejando catalíticamente inactivas a las células (van Leerdam, 2007).

2.2.3 Dimetil sulfuro

Se sabe que la degradación biológica del DMS se lleva a cabo aerobia y anaerobiamente, donde este compuesto es convertido eventualmente en sulfato a través de una serie de reacciones. En la tabla 2.2 se muestran los principales procesos de degradación biológica del DMS.

Tabla 2.2 Mecanismos microbianos de degradación de compuestos reducidos de azufre.
(Lomans y col., 2002)

Proceso	Reacciones
Oxidación	$DMS/MT + O_2 \rightarrow MT + CH_2O \rightarrow CO_2 + SO_4^{2-}$ $DMS/MT + O_2 \rightarrow CO_2 + S_2O_3^{2-}$
Oxidación fototrófica	$DMS/MT \rightarrow DMSO$
Oxidación a DMSO	$DMS + O_2 \rightarrow DMSO$
Desnitrificación	$DMS/MT + NO_3^- \rightarrow N_2 + CO_2$
Metanogénesis	$DMS/MT \rightarrow CH_4 + CO_2 + HS^-$
Reducción de sulfato	$DMS/MT + SO_4^{2-} \rightarrow CO_2 + HS^-$

Los orígenes de los microorganismos degradadores de DMS incluyen: lodos de las PTAR, sedimentos marinos, muestras de suelo y biofiltros. Los microbios aislados pertenecen principalmente a los géneros *Thiobacillus* (autótrofos), *Methylophaga* (heterótrofo), e *Hyphomicrobium* (heterótrofo) (Lomans y col., 2002); sin embargo, existen reportes de bacterias de los géneros *Thiomonas* y *Pseudomonas* que son capaces de oxidar el DMS (Zhang y col., 1991; Pol y col., 2007).

Se sabe que el sulfuro interfiere en la biofiltración de compuestos organosulfurados, ya que los microorganismos degradan primero compuestos menos recalcitrantes como el H₂S. (Hirai y col., 1990; Cho y col., 1992). Una estrategia que se sugiere para el tratamiento de una combinación de CAR, es la operación de dos biofiltros en serie. En el primero se degrada la mayoría del H₂S y en el segundo el resto de los compuestos azufrados.

En reportes previos se observó que las tasas de degradación biológica de compuestos organosulfurados son más bajas que las del H₂S, esto puede deberse a la afinidad de los microorganismos por los diferentes sustratos disponibles para la obtención de energía.

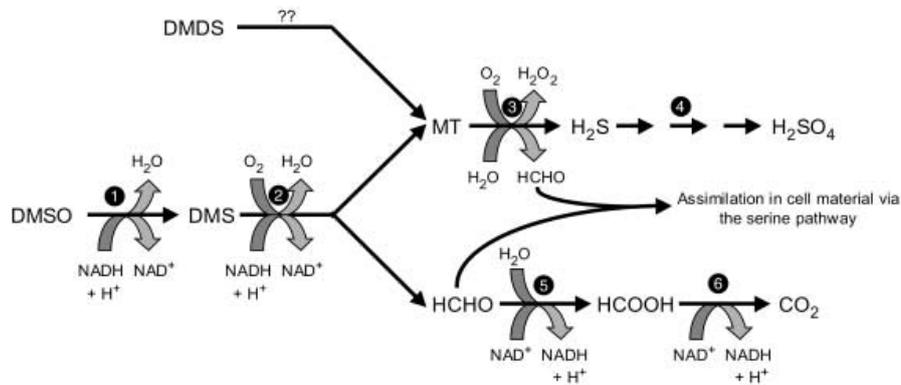


Figura 2.1 Mecanismo de degradación de: DMSO, DMDS, DMS, MT y H₂S por parte de *Hyphomicrobium* S. ❶ DMSO reductasa; ❷ DMS monooxigenasa; ❸ MT oxidasa; ❹ enzimas degradadoras de sulfuro; ❺ formaldehído deshidrogenasa; ❻ formato deshidrogenasa (tomado de Lomans y col., 2002).

2.3 Biofiltración alcalina de compuestos de azufre reducido.

En un BLE, la alcalinidad del líquido de recirculación puede suponer una ventaja en el proceso de biofiltración de CAR, como se mostró en la sección 1.1.2.

Adicionalmente, González-Sánchez y col. (2008) documentaron el uso de una solución alcalina para promover la absorción de H₂S en un proceso de biofiltración de malos olores. Los autores explican que la absorción de H₂S en una solución alcalina (donde se produce una reacción entre los iones hidronio (H⁺), derivados de la disociación del H₂S, y los iones hidroxilo (OH⁻), abundantes a pH mayor a 7.0) el producto

predominante es el ión hidrosulfuro (HS^-) cuya solubilidad en agua oscila es de aproximadamente 190 g L^{-1} . En solución, el ión HS^- reacciona para formar polisulfuros y tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), que son menos tóxicos que el H_2S , promoviéndose así la oxidación biológica hacia azufre o tiosulfato (González-Sánchez y Revah, 2007).

Estos resultados dejaron abierta la posibilidad de extrapolar el uso de condiciones alcalinas durante la degradación de otros compuestos azufrados. En contraparte, la biofiltración de CAR recalcitrantes como el DMS, puede realizarse con bacterias sulfooxidantes en condiciones neutras, ya que a partir del valor de pKa (tabla 1.4) no se esperaría una ventaja para la absorción en condiciones alcalinas.

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Planteamiento del problema

El bisulfuro de carbono, etanotiol y dimetil sulfuro son compuestos que normalmente se emiten en combinación con el sulfuro de hidrógeno en procesos naturales e industriales. El bajo umbral de percepción y la toxicidad de éstos compuestos hace necesario el tratamiento de los efluentes gaseosos que los contienen. En los sitios donde la concentración de CAR implica contaminación por malos olores, pueden usarse las tecnologías biológicas de control de contaminantes gaseosos.

La degradación de H₂S en sistemas biológicos de tratamiento se ha estudiado ampliamente; sin embargo, la eliminación de otros compuestos como CS₂, ET y DMS, que normalmente están presentes en la emisión de malos olores no se ha estudiado minuciosamente.

Un medio mineral alcalino se utilizó anteriormente en un BLE durante el tratamiento de aire contaminado con bajas concentraciones de H₂S, ésta característica mostró ser útil para disminuir limitaciones a la transferencia gas-líquido. El medio alcalino puede usarse también para aumentar la eficiencia de un proceso de degradación de CS₂, ET y DMS, en biofiltros de lecho escurrido.

Objetivo general

Caracterizar la degradación biológica del bisulfuro de carbono, etanotiol y dimetil sulfuro en biofiltros de escurrimiento.

Objetivos particulares

Determinar la utilidad de usar un medio mineral alcalino como fase líquida de BLEs.

Evaluar la actividad de degradación biológica de CS₂, DMS y ET, cuantificando el consumo de oxígeno mediante respirometrías.

Determinar la distribución gas-líquido en el equilibrio, de los tres compuestos en sistemas cerrados, con soluciones de diferentes composiciones y pH.

Aplicar el proceso de oxidación biológica de CS₂, ET y DMS en reactores de lecho escurrido.

Comparar las velocidades de degradación con sistemas adaptados a condiciones ácidas o alcalinas.

4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presenta la metodología experimental aplicada para llevar a cabo la biofiltración de bisulfuro de carbono, etanotiol y dimetil sulfuro. Se incluye información sobre: el material biológico usado y sus principales características, medios de cultivo, materiales de soporte, método de inmovilización de la biomasa, principales características de los biofiltros y la forma de evaluar su desempeño, características de los sistemas de generación de gases, metodología de determinación del coeficiente de partición, cuantificación de actividad respiratoria de los microorganismos y técnicas analíticas empleadas durante los experimentos.

4.1 Microorganismos

Para los experimentos con CS₂ y ET se usó un consorcio alcalófilo sulfooxidante (CAS) proveniente de suelos y sedimentos alcalinos (pH entre 9 y 11) del lago de Texcoco, México. Después de un proceso de adaptación y aislamiento, el grupo restante de bacterias se caracterizó como quimiolitautótrofo, alcalófilo y halófilo, conformado por 7 bacterias gram negativas (Escadafal 2005).

Previamente se documentó que el CAS es capaz de degradar sulfuro, polisulfuro, tiosulfato, azufre elemental y tetrionato (González-Sánchez y Revah, 2007), además utiliza el oxígeno disuelto como aceptor final de electrones mientras que el dióxido de carbono y los carbonatos en solución fungen como fuente de carbono. En este reporte se determinó que el pH óptimo para el cultivo es entre 8.0 y 10.0. Recientemente se publicó un trabajo sobre la degradación de H₂S con el CAS inmovilizado en un BLE (González-Sánchez y col., 2008).

Para aclimatar el CAS a CS₂ y ET se usaron cultivos líquidos. Se utilizó el medio mineral formulado por Sorokin y col. (2001), ver sección 4.2. Los sustratos gaseosos se alimentaron por un difusor sumergido en un cultivo de 1 L. Se administró una corriente de aire con una concentración de 100 a 300 ppmv de cada sustrato. La adaptación del consorcio duró 30 días durante los cuales se midió el contenido de proteína y se observaron las células del CAS bajo el microscopio.

La bacteria utilizada para degradar DMS se obtuvo de la ATCC (American Type Culture Collection), concretamente se empleó *Thiobacillus thioparus* (ATCC 23645) perteneciente al reino *Eurobacterium* y a la familia *Thiobacillaceae* (Brenner y col. 2006). *T. thioparus* es una bacteria estrictamente aerobia y quimioautótrofa (puede fijar CO₂ y emplearlo como fuente de carbono) que puede emplear entre otros: sulfuro de hidrógeno, tiosulfato, dimetil sulfuro, dimetil disulfuro y tioles como fuente de energía.

4.2 Medios minerales de cultivo

Para el cultivo del CAS se utilizó el medio mineral salino (MMA) reportado por Sorokin y col. (2001), cuya composición aparece en la tabla 4.1. Todos los compuestos se disolvieron en agua destilada y el pH se ajustó a 10.0 usando una solución de hidróxido de sodio 2 N.

Tabla 4.1 Composición del medio mineral usado para el crecimiento del consorcio alcalófilo sulfooxidante. (Sorokin y col. 2001)

Compuesto	Concentración (g L ⁻¹)	^a Compuestos	(g L ⁻¹)
Na ₂ CO ₃	2.5	KNO ₃	101
NaHCO ₃	8.75	MgCl ₂ ·6H ₂ O	200
NaCl	28.5	^b Elementos traza	(mg L ⁻¹)
K ₂ HPO ₄	1.0	EDTA	5
KNO ₃ ^a	10 mL	FeSO ₄ ·7H ₂ O	2
MgCl ₂ ^a	1 mL	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	100
Elementos traza ^b	2 mL	MnCl ₂ ·4H ₂ O	30
		CoCl ₂ ·6H ₂ O	200
		NiCl ₂ ·6H ₂ O	20
		Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	30
		CuCl ₂ ·2H ₂ O	10
		H ₂ BO ₃	300

Thiobacillus thioparus fue cultivado en el medio mineral ATCC90:S6 recomendado por la American Type Culture Collection, denominado en éste trabajo como medio TT. En la tabla 4.2 se especifica su composición.

Tabla 4.2 Composición del medio TT para cultivo de *Thiobacillus*

Compuesto	(g L ⁻¹)
Na ₂ HPO ₄	1.2
KH ₂ PO ₄	1.8
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.1
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.1
CaCl ₂	0.03
FeCl ₃	0.02
MnSO ₄	0.02
Na ₂ S ₂ O ₃	10.0

Todos los compuestos de la tabla 4.2, excepto el FeCl₃ se disolvieron en un litro de agua destilada, ajustando el pH a 7.0 con una solución de NaOH 2N; la solución resultante se esterilizó a 121° C durante 20 minutos. El FeCl₃ se disolvió individualmente y se esterilizó por filtración (diámetro de poro 0.22 μm) antes de añadirlo al medio estéril.

Una modificación del medio TT se utilizó, cuando se indica, al aumentar (×9) el contenido de (NH₄)₂SO₄, para obtener una concentración final de 1 g L⁻¹. A éste medio mineral se le designó como medio TTN+.

4.3 Materiales de soporte

Para la biofiltración de CS₂ y ET el soporte que se utilizó para el lecho escurrido fue espuma de poliuretano de poro abierto (EDT, Alemania), en cubos de 4 cm por lado. Dicho material posee un área específica de 600 m² m⁻³, densidad de 35 kg m⁻³ y una porosidad de 0.97.

Para el biofiltro de DMS el material que se usó como soporte fue espuma de poliuretano en cubos de 1 cm por lado; con un área específica de 600 m² m⁻³, densidad de 20 kg m⁻³, y porosidad del 0.96 (Ramírez, 2007).

4.4 Métodos de inmovilización

La inmovilización del CAS sobre la espuma de poro abierto se llevó a cabo *in situ* durante 10 días. El biofiltro se inoculó con 0.5 L del un cultivo adaptado. Posteriormente, el reactor se alimentó en continuo con medio MMA (0.02 L h⁻¹), se usó tiosulfato de

sodio pentahidrato (24.8 g L^{-1}) como fuente de energía y se hizo pasar un flujo de aire ($0.6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) a través del BLE.

El microorganismo *Thiobacillus thioparus* se inmovilizó sobre la espuma de poliuretano en 16 matraces Erlenmeyer de 1 L, donde se depositaron: 500 mL de medio mineral TT, 100 mL de inóculo y 5 g de cubos de espuma de poliuretano. El inóculo se obtuvo de un cultivo en fase exponencial de crecimiento y se vertió a los recipientes bajo condiciones de esterilidad, incubándose posteriormente en un agitador orbital (30° C , 150 rpm). El contenido de tiosulfato en el medio se monitoreó diariamente y cuando se agotó, el líquido en los matraces se reemplazó con medio mineral fresco. Se realizaron tres cambios de medio mineral y al final se obtuvieron 80 gramos de soporte colonizado.

4.5 Sistemas cerrados

Experimentos adicionales se llevaron a cabo, por duplicado, para determinar la velocidad de degradación en sistemas cerrados. Se usaron en botellas con un volumen 125 mL, selladas con válvulas Mininert (VICI; Precision Sampling, Baton Rouge, LA). Los depósitos contenían 25 mL de una suspensión de células en medio mineral. La concentración inicial de biomasa fue de $20 \text{ mg}_{\text{Prot}} \text{ L}^{-1}$ y diferentes cantidades de CAR fueron inyectadas para tener varias concentraciones iniciales de los compuestos. Posteriormente los depósitos se incubaron en un agitador orbital (30° C , 100 rpm).

A partir del coeficiente de partición experimental, se determinó la concentración de los compuestos en el gas y el líquido. El monitoreo de la concentración del gas se llevó a cabo hasta el final del experimento, tras 11 días de incubación.

4.6 Biofiltros de lecho escurrido

BLE alimentado con CS_2 y ET.

Para la degradación de bisulfuro de carbono y etanotiol se usó un biofiltro de lecho escurrido a escala laboratorio (figura 4.1), cuyo lecho se empacó con el material colonizado por el CAS que se describió en la sección 4.4. El lecho tuvo dimensiones de $9 \times 14.5 \times 42 \text{ cm}$. Se adicionaron 1.5 L de medio MMA y 0.5 L de inóculo. El flujo de recirculación fue de 12 L h^{-1} . El sistema se mantuvo a 25° C .

Se adicionó agua destilada a una velocidad de 0.02 L h^{-1} para compensar las pérdidas por evaporación. El pH del sistema se mantuvo en 10.0 usando un controlador (B&C electronics, PH 7615) conectado a un temporizador de pulso y pausa (S. M. E. México), que proveía de energía a una bomba peristáltica (Masterflex, Cole Palmer 7543-30. Vernon Hills IL USA), para la adición automática de una solución de NaOH 2 N. Se colocaron puertos de muestreo a largo del biofiltro a 13, 24, 35 y 42 cm de altura empacada.

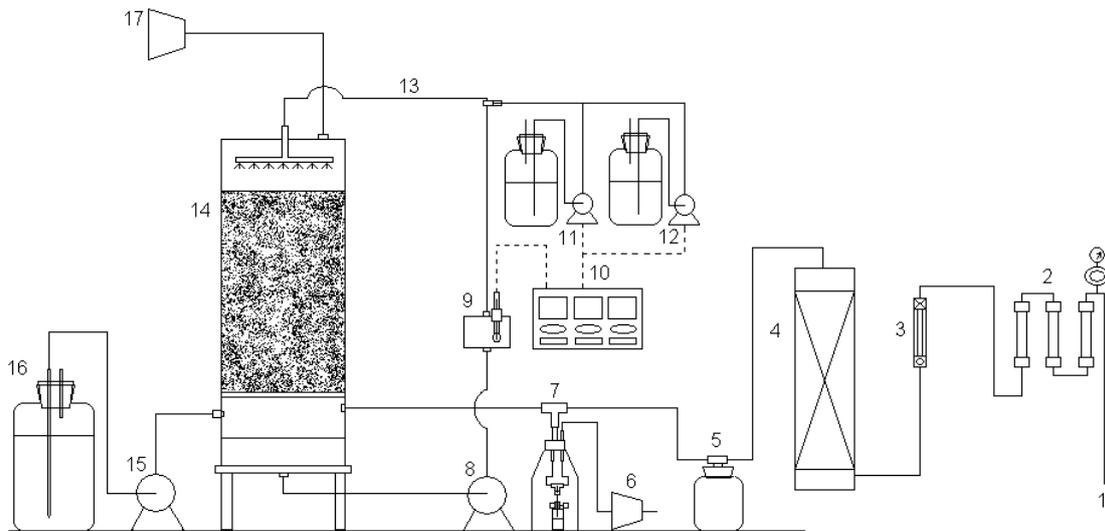


Figura 4.1 Dispositivo experimental de generación y biofiltración de CS_2 y ET.

1. Línea de aire proveniente de un compresor. 2. Filtros de aire. 3. Rotámetro. 4. Humidificador. 5. Trampa de agua. 6. Bomba peristáltica de aire. 7. Sistema de generación de ET gaseoso. 8. Bomba de recirculación. 9. Electrodo medidor de pH en el líquido. 10. Controlador de pH. 11. Bomba de adición de NaOH 2N. 12. Bomba de adición de HCl 1 N. 13. Corriente de recirculación. 14. Biofiltro de lecho escurrido con un consorcio alcalófilo sulfooxidante. 15. Bomba de adición de medio mineral estéril. 16. Depósito de medio mineral. 17. Extractor.

Una corriente de aire proveniente de un compresor se filtró y se burbujeó en una columna de agua para humidificarlo. Después de pasar una trampa de agua, la corriente arrastró el CS_2 y ET originados en sistemas de generación de gases (ver sección 4.8). De este modo se obtuvieron corrientes de alimentación a los BLE, con concentraciones de CS_2 alrededor del intervalo entre 50 y 10^4 ppmv y de ET aproximadamente entre 20 y 100 ppmv.

Durante el tratamiento de CS₂ en un BLE con el flujo de medio mineral y aire a contracorriente, se obtenía una mayor concentración a la salida que a la entrada. Al direccionar el flujo en paralelo, de ambas corrientes, se consiguió eliminar este problema. Para el tratamiento de ET en el BLE, el flujo de líquido y aire fue a contracorriente. En ambos casos se alimentaron caudales de aire entre 0.004 y 0.025 kg m⁻² s⁻¹, para tener tiempos de residencia de lecho vacío (TRLV) de entre 120 y 30 s.

BLE alimentado con DMS.

Para el tratamiento de dimetil sulfuro, la configuración experimental empleada se muestra en la figura 4.2. El biofiltro de lecho escurrido se construyó con una columna cilíndrica de PVC transparente (diámetro interno 0.105 m y altura 1.500 m) dividida en dos módulos empacados, unidos con bridas atornilladas, (altura 0.250 m, volumen 4.33 L cada parte). Los módulos contenían cubos de espuma de poliuretano (80 gramos). El reactor tuvo cinco puertos para muestreo de gas a 12, 20, 37, 45 y 49 cm de altura empacada.

El material de empaque colonizado por las bacterias (ver sección 4.4) se depositó dentro del BLE, añadiendo 1.5 L de medio mineral TT sin tiosulfato de sodio. El volumen líquido se mantuvo con agua destilada estéril y se reemplazó cuando la concentración de sulfato superó los 5 g L⁻¹. El medio mineral se recirculó en el reactor usando una bomba centrífuga de velocidad variable (LAING D5-38/810N). La recirculación se conservó a 30° C usando un serpentín de tubo de goma sumergido en un baño de temperatura controlada (Polystat 5n).

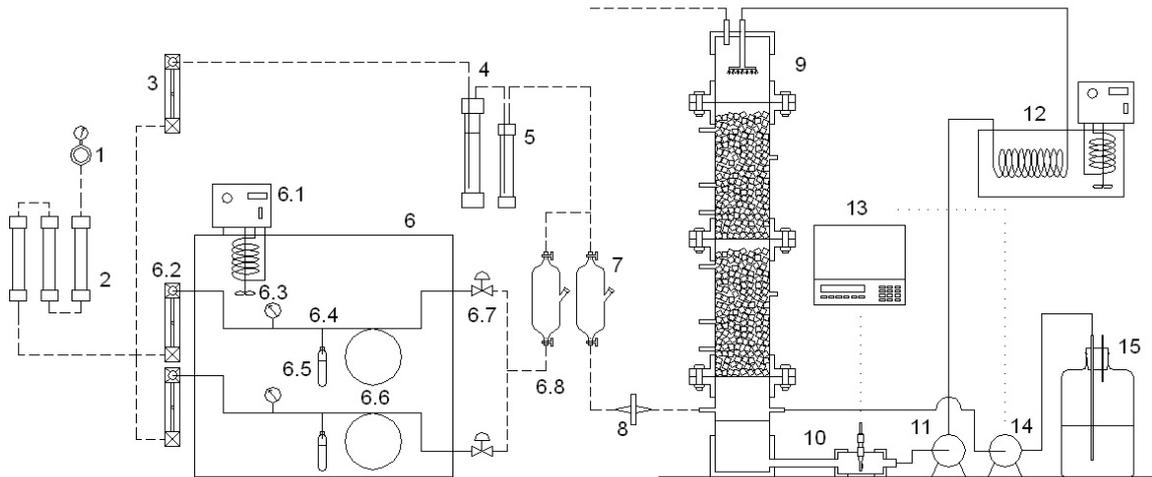


Figura 4.2. Sistema experimental de generación y biofiltración de DMS.

1. Reductor de presión de la corriente principal de aire. 2. Prefiltros de aire. 3. Rotámetro aire. 4. Humidificador. 5. Trampa de agua. 6. Sistema de generación de DMS gaseoso. 6.1 cabeza de baño con sistema de recirculación y calefacción. 6.2 Rotámetros aire. 6.3 Manómetros. 6.4 unión T (capilar-sistema) 6.5 Depósitos de DMS líquido. 6.6 Espirales de tubería de acero (3.0 m long.) 6.7 Válvulas de aguja. 6.8 Bulbo para muestreo de DMS antes del punto de mezcla con aire humidificado. 7 Bulbo para muestreo de concentración final. 8. Filtro de aire. 9. Biofiltro de lecho escurrido con *T. thioparus*. 10. Electrodo medidor de pH en el líquido. 11. Bomba de recirculación de medio mineral. 12. Baño termostático para recirculación. 13. Controlador de pH. 14. Bomba de adición de NaOH 2N. 15. Depósito de solución de NaOH 2N.

El valor del pH se mantuvo en 7.0, adicionando una solución estéril de hidróxido de sodio 2N, con una bomba peristáltica (Masterflex, Cole Palmer 7543-30. Vernon Hills IL USA), conectada a un controlador (BioController ADI 1030 de Applikon). La caída de presión del gas a lo largo del lecho se registró midiendo el nivel de agua dentro de un manómetro en forma de U.

El efecto de la velocidad del líquido sobre el desempeño del equipo se llevó a cabo variando el flujo de recirculación, para obtener velocidades superficiales del líquido de: 2.75, 5.37, 7.85 y 8.18 m h⁻¹, cada una de las velocidades se probaron por espacio de 2 días. El efecto del pH en la operación, se evaluó modificando el pH de de la solución de nutrientes en el BLE, los periodos de compensación entre cada pH probado se especifican en la sección de resultados.

En el día 77 el medio TT se reemplazó con medio TTN+ y a partir del día 80 la carga alimentada se incrementó para encontrar la máxima capacidad de degradación del sistema. El efecto de la concentración de sulfato fue determinada en los últimos días de operación cuando se permitió que la concentración de SO_4 alcanzara los 10 g L^{-1} .

4.7 Evaluación del desempeño de los biofiltros

La capacidad de un sistema de tratamiento de contaminantes gaseosos puede caracterizarse usando cantidades estándar, que expresan el máximo rendimiento del dispositivo. La carga alimentada (L), capacidad de eliminación (CE) y la conversión o eficiencia de remoción (ER) son las más utilizadas y se definen como:

$$L = C_e / (Q_g V_r) \quad [\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}] \quad (4.1)$$

$$CE = (C_e - C_s) \times Q_g / V_r \quad [\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}] \quad (4.2)$$

$$ER = (C_e - C_s) \times 100 / C_e \quad [\%] \quad (4.3)$$

Donde C_e y C_s son concentraciones de entrada y salida del biofiltro [g m^{-3}], Q_g es el caudal aire + sustrato [$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$] y V_r es el volumen empacado del biofiltro [m^3]. La CE mide la máxima cantidad degradada del sustrato, mientras que la ER expresa el porcentaje removido del total alimentado.

4.8 Sistemas de generación de gases

Para generar la corriente gaseosa de CS_2 , con una bomba peristáltica (Masterflex Console Drive, cabezal 7518-00. Cole Palmer, Vernon Hills, IL USA) se introdujo aire en un burbujeador que contenía CS_2 líquido. El aire saturado de CS_2 abandonó el depósito de vidrio para mezclarse con una corriente de aire húmedo antes de entrar al biofiltro.

El ET gaseoso se generó por difusión usando una botella de vidrio de 5 mL, llena a 80% de su capacidad con ET líquido. El depósito se cerró usando una válvula Mininert, a través de la cual se introdujo una aguja de jeringa (BD Plastipak, 1mL. México), que se conectó a una línea de aire proveniente de una bomba de pecera (AQUARAMA P-350). El caudal de aire rico en ET se mezcló con aire húmedo antes de alimentarse al biofiltro.

Una corriente de DMS gaseoso de concentración constante se consiguió utilizando el sistema (ver figura 4.3) publicado por Smet (1996). Para acondicionar el aire de entrada (procedente de un compresor industrial) se empleó un sistema de prefiltración, equipado con 3 filtros (D=32 mm, altura de relleno de 30 mm) de: silica gel (secado), carbón activo (eliminación de aceite), lana de vidrio (filtrado de partículas en suspensión). El flujo de la corriente de aire fue controlado con un rotámetro (Brooks Instrument; GT1355D; rango 0.5-5.4 L h⁻¹ de aire a 1bar y 20°C), previamente calibrado en las condiciones de trabajo, conectado por una tubería de acero inoxidable (1/16" O.D; I.D 0.53mm AISI 316) a un sistema de difusión sumergido en un baño de recirculación, a temperatura constante (44° C).

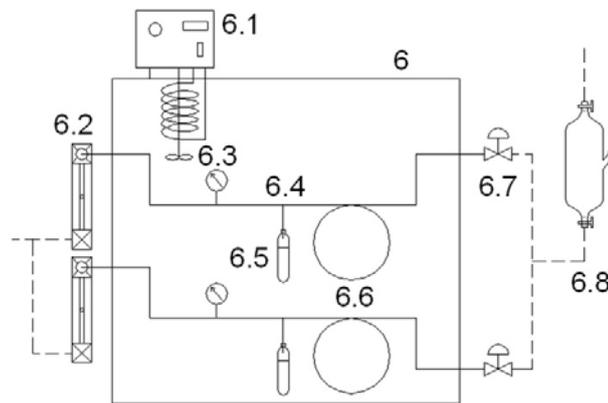


Figura 4.3. Sistema de generación de DMS gaseoso, detalle de la figura 4.2.

El dispositivo de difusión constó de un depósito de acero (6.5) (Hoke, cap. 75 mL) que contenía DMS líquido y cuya única salida era un tubo de acero (1/8" OD; I.D 1.75 mm AISI 316) asegurado a la parte superior del depósito. Una unión T (6.4) conecta el extremo superior del tubo con la línea de aire, que arrastra el DMS al tiempo que este se evapora. Una espiral de tubería de acero (6.6) (diámetro 0.5 mm, 3.0 m longitud) y una válvula de aguja (6.7) (Hoke 1/4" Gyrolok), conectadas corriente abajo, efectúan una sobre presión (≤ 1.6 bar) medida con un manómetro (6.3). De esta forma se redujeron las fluctuaciones de presión en el tubo de difusión.

Para obtener concentraciones bajas (<50 ppmv) se usó solamente un depósito de DMS, mientras que para concentraciones altas (>50 ppmv) se utilizaron dos depósitos conectados en paralelo. Los flujos volumétricos de aire alimentado al sistema oscilaron

entre 6.0 y 7.6 L h⁻¹. Una presión no menor a 0.27 bar se ejerció sobre la salida del tubo de difusión para evitar la ebullición de DMS (p. eb. 36.5° C) cuando se calentó hasta 44 °C.

4.9 Coeficiente de partición

El procedimiento para determinar el coeficiente de distribución de los tres compuestos en medio mineral fue el mismo. Se usaron sistemas cerrados (botellas estériles selladas con septos de goma de butilo/teflón), para CS₂ y ET con capacidad de 125 mL y para DMS 60 mL (por razones de disponibilidad), donde se vertieron 25 y 10 mL respectivamente, de medio mineral de composición determinada. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

El líquido en cada botella se burbujeó antes con nitrógeno, durante 5 minutos para desplazar el oxígeno absorbido y evitar la oxidación de los compuestos. En cada botella se inyectó un volumen determinado de un patrón gaseoso para obtener una concentración final en el gas de 250 ppmv. Después los depósitos se agitaron vigorosamente por 30 segundos y se pusieron en reposo durante 90 minutos a 25° C. La concentración final en la fase gas fue evaluada por cromatografía de gases.

El medio mineral MMA se usó como solución absorbente de CS₂ y ET, mientras que la absorción de DMS se cuantificó en tres diferentes soluciones: MMA, TT, y 9K, cuyas composiciones se especifican en el apéndice B.

La distribución líquido gas se determinó considerando que la diferencia entre concentraciones inicial y final en la fase gas, correspondía con el total absorbido en la fase líquida. Un balance de materia sirvió para determinar el coeficiente de partición experimental, expresado como el cociente de las concentraciones en el gas y el líquido ($m=C_G/C_L$). Los experimentos se llevaron a cabo a 25° C y 585 mmHg de presión atmosférica (D.F., México), excepto en el caso de DMS que se realizó a 25° C y 760 mmHg (Cádiz, España).

4.10 Respirimetría

Una muestra de biomasa fue obtenida del empaque de los biofiltros operados en continuo, para ser centrifugada, lavada y suspendida nuevamente en medio mineral sin

fueron fuente de energía. Se realizaron los cálculos de modo que al agregar el concentrado de células a la cámara de reacción se tuvieran una concentración aproximada de $0.3 \text{ g}_{\text{Prot}} \text{ L}^{-1}$. Las velocidades de respiración se midieron por duplicado, a 30° C , usando un electrodo polarográfico sensible al oxígeno (YSI 5331 Oxygen Probe, YSI Co., Ohio, USA) dentro de una cámara de vidrio cerrada con una capacidad de 2.1 mL. Bisulfuro de carbono y etanotiol fueron usados como sustratos, variando la concentración, en solución, entre 0.01 y 5.00 mM. La dependencia que tuvo el consumo de oxígeno de la concentración de sustrato fue ajustada a un modelo cinético del tipo Michaelis-Menten de saturación.

4.11 Técnicas analíticas

La concentración de CS_2 fue medida en el biofiltro usando un fotoionizador. (PI-201 HNU systems, Newton MA, USA). La muestra se dirige hacia una lámpara de ionización a través de una línea de vacío producido por bombas de diafragma contenidas en el equipo. Se construyó una curva patrón utilizando bolsas Tedlar de 10 L infladas a 80% de su capacidad.

Las muestras gaseosas de DMS fueron analizadas usando un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890) con temperaturas de horno, inyector y detector de 190 , 200 y 200°C respectivamente. Se utilizó un detector de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés) y una columna empacada (HP Porapak 5' 1/8'' Q, Malla 80/100), empleando nitrógeno (40 ml min^{-1}) como gas acarreador. El volumen de inyección fue en todos los casos de $200 \mu\text{L}$ con un tiempo de retención de DMS de 4.2 min.

El análisis de las muestras gaseosas provenientes del biofiltro se realizó con bolsas tedlar (SKC, vol. 10 L) que se conectaron al dispositivo y se inflaron debido a la presión dentro del equipo, al llegar al 80% de su capacidad se desconectaron y posteriormente se inyectaron $200 \mu\text{L}$ de cada bolsa al cromatógrafo de gases.

Las concentraciones de ET gaseoso fueron cuantificadas usando un cromatógrafo de gases (VARIAN 3400x) con un detector fotométrico de flama (FPD por sus siglas en inglés) y una columna capilar (PoraPlot $25\text{m} \times 0.8\text{mm}$, $8 \mu\text{m}$ espesor de recubrimiento), se empleó nitrógeno como gas acarreador (2.5 ml min^{-1}). Las temperaturas de inyector y detector fueron de 220° C , mientras que para la columna se usó una rampa de temperatura

de 40° C a 200° C con un incremento de 20° C min⁻¹. El volumen de inyección fue de 200 µL y el tiempo de retención del ET fue de 8.7 minutos.

Durante la degradación de DMS la concentración de sulfato en solución se cuantificó usando el método recomendado por la ASTM (American Society for Testing and Materials). El cual consiste en la formación de un complejo de sulfato de bario en suspensión, que permite relacionar medidas de absorbancia (a 420 nm) con la concentración del sulfato en solución (ver apéndice).

Para cuantificar tiosulfato de sodio durante la inmovilización de *T. thioparus* se usó el método descrito por Rodier (1998), para determinar especies azufradas mediante yodometría (ver apéndice).

El análisis de sulfato y tiosulfato durante la biofiltración de CS₂ se llevó a cabo con un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC Water-Millipore model 600; Waters, Milford, MA, USA), usando un detector de arreglo de fotodiodos a 308 nm. EL cromatógrafo estaba equipado con una columna Ionospher A de Chrompack (200×3 mm; Varian Inc., Palo Alto, CA, USA). Se utilizó una solución de ftalato de potasio (0.04 mol L⁻¹) como fase móvil.

Para los experimentos con CS₂ y ET el contenido de biomasa fue determinado indirectamente por cuantificación de la proteína por el método de Lowry (1951). Se calculó además la relación peso seco/proteína del CAS, para transformar concentraciones de proteína a peso seco de biomasa.

La determinación del contenido de biomasa en el reactor de DMS se llevó a cabo mediante el conteo de células en una cámara de recuento de Neubauer. El área de las celdas de conteo fue de 0.0025 mm² y la profundidad de 0.100 mm. Para la cámara de Neubauer utilizada, el número de células contabilizadas en cuatro celdas fue equivalente al número de células en millones por mililitro.

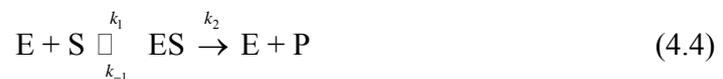
4.12 Modelamiento de la degradación de compuestos azufrados

Generalmente medir el contenido de microorganismos en un cultivo es difícil, si no se cuenta con equipo sofisticado; sin embargo, la tasa de crecimiento se relaciona con variables, fácilmente medibles, como: la densidad óptica, pH y las concentraciones de

oxígeno y sustratos. Dicha dependencia puede describirse con las expresiones de modelos cinéticos, de entre los cuales, los más socorridos son el de Michaelis-Menten y el de Monod.

El modelo de Michaelis-Menten fue desarrollado en primero en 1902 por V. C. R. Henri y luego, en 1913 por L. Michaelis y M. L. Menten. Las expresiones de este modelo describen la cinética de reacción de un solo sustrato, catalizada por una sola enzima. Las características cualitativas de ésta cinética son similares a la cinética de Langmuir-Hinshelwood. Estos modelos fueron desarrollados para reactores por lote, con un volumen líquido constante para el cual se sabe la concentración inicial de sustrato (S_0) y de enzimas (E_0). Una solución de enzimas tiene un número determinado de sitios activos a los que se pueden unir las moléculas de sustrato. En soluciones de concentración alta de sustrato, estos sitios se encuentran todos ocupados, se dice que la enzima está saturada (Shuler y Kargi, 2003).

La cinética de saturación puede obtenerse a partir de un esquema simple de reacción, que involucra un paso reversible para la formación del complejo enzima-sustrato y un paso de disociación de este último complejo.



Éste modelo cinético supone que la formación del complejo ocurre rápidamente y que la velocidad de la reacción inversa es despreciable. Esta última suposición se sostiene, únicamente, cuando la concentración de producto al inicio de la reacción es baja.

Los primeros pasos para derivar una expresión de velocidad para el esquema de la ec. 4.4 comienzan con la ecuación para la velocidad de formación del producto

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] \quad (4.5)$$

Donde v es la velocidad de formación del producto o de consumo de sustrato en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. La velocidad de la variación en concentración del complejo ES se describe como

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad (4.6)$$

Ya que la enzima no se consume, la ecuación de conservación de la enzima puede escribirse como

$$[E] = [E_0] - [ES] \quad (4.7)$$

Llegado a este punto se puede suponer que si tenemos una solución donde la concentración de sustrato supera por mucho (por ejemplo, 100×) a la concentración de enzimas, se esperaría, después de un breve estado transitorio, que la concentración del complejo [ES] fuese constante, por lo tanto se puede igualar la ec. 4.6 a cero, para encontrar que

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad (4.8)$$

Sustituyendo la ecuación 4.7 en la ec. 4.8 tenemos

$$[ES] = \frac{k_1([E_0] - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2} \quad (4.9)$$

Y resolviendo para [ES] queda

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad (4.10)$$

Sustituyendo la ec. 4.10 en la ec. 4.5 se obtiene

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E_0][S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad (4.11)$$

Que también puede escribirse como

$$v = \frac{V_m[S]}{K_m + [S]} \quad (4.12)$$

Donde K_m es igual a $(k_{-1} + k_2)/k_1$ y es llamada la constante de Michaelis-Menten. Un valor bajo de K_m muestra que la enzima tiene una gran afinidad por el sustrato. K_m también

corresponde a la concentración de sustrato que produce la mitad de la máxima velocidad de reacción. V_m equivale a $k_2 [E_0]$ y representa la máxima velocidad de la reacción directa.

Las series de datos que se ajusten al modelo de Michaelis-Menten, se pueden linealizar utilizando el procedimiento de Lineweaver-Burk que transforma la ecuación 4.12 a la siguiente expresión

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m} \frac{1}{[S]} \quad (4.13)$$

Dicha expresión, permite obtener el valor de V_m y K_m al realizar una gráfica de $1/v$ contra $1/[S]$.

El modelo de Michaelis-Menten se aplica únicamente a reacciones enzimáticas, libres de microorganismos. En cultivos en los que la relación de la velocidad de crecimiento con la concentración del sustrato toma la forma de una cinética de saturación, se puede suponer que un solo sustrato constituye el reactivo limitante del crecimiento. Este modelo cinético es semejante a las cinéticas químicas de Langmuir-Hinshelwood y Hougen-Watson; o a la cinética enzimática de Michaelis-Menten. Cuando se aplica a sistemas celulares, la cinética puede describirse con la ecuación de Monod

$$\mu_g = \frac{\mu_m S}{K_s + S} \quad (4.14)$$

Donde μ_m es la máxima velocidad específica de crecimiento cuando $S \gg K_s$. La constante K_s se conoce como la constante de saturación o la constante de la velocidad media y es igual a la concentración, del sustrato limitante, necesaria para obtener la mitad de la máxima velocidad de crecimiento, esto es $K_s = S$ cuando $\mu_g = \frac{1}{2} \mu_m$. En general $\mu_g = \mu_m$ cuando $S \gg K_s$ y $\mu_g = (\mu_m/K_s)$ para $S \ll K_s$. La ecuación de Monod es semiempírica; se deriva de la suposición que toma en cuenta que una sola enzima, bajo la cinética de Michaelis-Menten, es responsable de la reacción del sustrato S y que la actividad catalítica de dicha enzima es lo suficientemente baja para limitar la velocidad de crecimiento.

Aunque la suposición central de la ecuación de Monod rara vez es cierta, la expresión 4.12 comúnmente se ajusta a las series de datos y constituye el modelo simplificado más frecuentemente utilizado para describir el crecimiento microbiano (Shuler y Kargi, 2003).

Modelo de Ottengraf

Uno de los primeros modelos que describieron la degradación de compuestos en biofiltros es el que desarrollaron Ottengraf y van den Oever en 1983. Este modelo considera la difusión de la sustancia contaminante en una biopelícula y utiliza una cinética de Monod para describir la degradación por parte de los microorganismos.

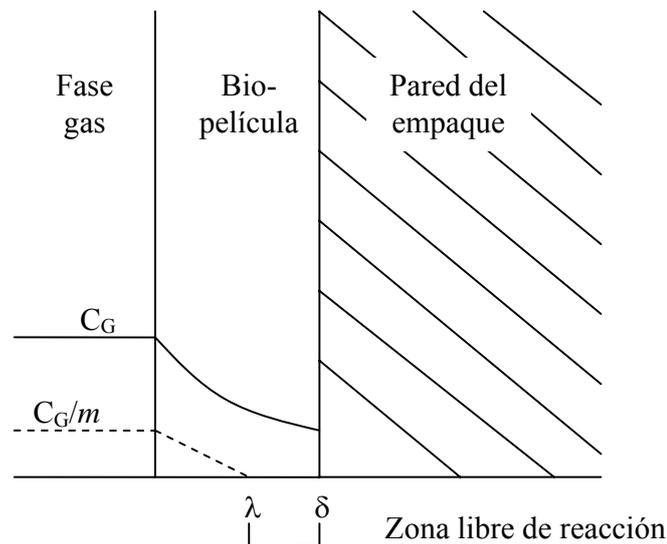


Figura 4.4 Perfiles de concentración para un fragmento de material de empaque en un biofiltro, (Ottengraf, 1986).

El modelo de Ottengraf toma en cuenta las siguientes consideraciones:

El espesor de la biopelícula (δ) es muy pequeño, comparado con el espesor de la partícula de soporte, por lo tanto una geometría plana puede asumirse.

En la interfase gas-líquido, la resistencia interfacial del lado del gas se puede considerar despreciable; de esta forma la concentración en la interfase, del lado del líquido puede considerarse en equilibrio con la concentración en el gas, permitiéndose la aplicación de la ley de Henry (ec. 1.1).

La sustancia contaminante, después de solubilizarse, se transportará por la biopelícula únicamente por difusión, determinada por el coeficiente de difusión efectiva D_{ef} . La fuerza motriz será la diferencia de concentraciones conservada por el consumo del sustrato por parte de los microorganismos de la biopelícula.

El gas dentro del biofiltro obedece un patrón de flujo del tipo pistón, por lo tanto no existen gradientes de concentración radiales.

La cinética de reacción de eliminación del sustrato es de orden cero, respecto a la concentración del compuesto (lo anterior supone un valor muy bajo de la constante de Michaelis-Menten) y la expresión de la ecuación 4.12 queda

$$v = \frac{V_m [S]}{K_m + [S]} \approx \frac{V_m [S]}{[S]} = k_0 \quad (4.15)$$

donde k_0 es una constante de reacción de orden cero.

Con todas las suposiciones anteriores, la ecuación diferencial que describe la concentración del contaminante en la biopelícula. En el estado estacionario, es

$$D_{ef} \left(\frac{d^2 C_L}{dx^2} \right) = k_0 \quad (4.16)$$

Considerando las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{en } x = 0, \quad C_L = C_G/m \quad (4.17)$$

$$\text{en } x = \delta, \quad dC/dx = 0 \quad (4.18)$$

donde D_{ef} es el coeficiente de difusión efectiva del contaminante en la biopelícula; C_L y C_G son las concentraciones del contaminante en la biopelícula y en el gas, respectivamente.

La solución de la ecuación 4.16 (ver apéndice B) es:

$$\frac{C_L}{C_G/m} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\phi^2}{C_G / C_{G0}} (\sigma^2 - 2\sigma) \quad (4.19)$$

donde

$$\phi = \sqrt{\frac{k_0 m \delta^2}{D_{ef} C_{G0}}}$$

es el módulo de Thiele; $\sigma = x/\delta$ es la coordenada longitudinal adimensional en la biopelícula; y $m = (C_G/C_L)_{equilibrio}$ es el coeficiente de partición del compuesto.

Debemos observar que para el modelo descrito por la ecuación 4.19 existen dos situaciones extremas posibles:

- 1) No hay limitación para la difusión en la biopelícula. Significa que todo el espesor de la capa de microorganismos está activa y lleva a cabo la degradación del compuesto contaminante; la conversión está controlada únicamente por la velocidad de reacción. Se dice que el proceso está limitado por reacción.
- 2) Existe una limitación a la difusión en la biopelícula. El compuesto no se transporta en toda la profundidad de la capa biológica, es decir que la penetración es menor que la longitud δ . Se dice que la degradación del compuesto está limitada por difusión.

Para las cuales los perfiles de concentración están dados por (ver apéndice)

$$\frac{C_{GS}}{C_{G0}} = 1 - \frac{K h}{C_{G0} U_G} \quad (4.20)$$

$$\frac{C_{GS}}{C_{G0}} = 1 - \frac{a_s h}{U_G} \sqrt{\frac{k_0 D_{ef}}{2 C_{G0} m}} \quad (4.21)$$

Cuando se tiene una reacción de primer orden, la constante $K_m \gg [S]$ y la ecuación 4.12 puede escribirse como

$$v = \frac{V_m}{K_m} = k_1 \quad (4.22)$$

k_1 es una constante de reacción de primer orden; en este caso la ecuación 4.16 se transforma en

$$D_{ef} \left(\frac{d^2 C_L}{dx^2} \right) = k_1 C_L \quad (4.23)$$

que, con las condiciones de frontera 4.17 y 4.18, da como resultado (ver ecuación F.59 en apéndice B):

$$C_L = \frac{C_G}{m} \left(\frac{\cosh[\phi_1(1-\sigma)]}{\cosh(\phi_1)} \right) \quad (4.24)$$

donde ϕ_1 es el módulo de Thiele y se define como

$$\phi_1^2 = \frac{k_1 \delta^2}{D_{ef}}$$

La ecuación que describe el perfil de concentración a lo largo del lecho, obtenida a partir de un balance de materia, considerando la ecuación, (4.24) es:

$$\frac{C_{GS}}{C_{G0}} = \exp \left[-\frac{K_1 h}{m U_G} \right] \quad (4.25)$$

donde

$$K_1 = \frac{a_s h_T D_{ef}}{m U_G \delta} \phi_1 \tanh \phi_1 \quad (4.26)$$

Es la constante cinética aparente de reacción, de orden uno (ver apéndice). Y el avance de la reacción de degradación se define como

$$\eta = 1 - \frac{C_G}{C_{G0}} = 1 - \exp \left(\frac{h_T K_1}{m U_G} \right) \quad (4.27)$$

5. RESULTADOS

Este capítulo incluye los resultados de la evaluación experimental de: los coeficientes de partición, consumo de oxígeno durante la degradación biológica y biofiltración de bisulfuro de carbono, etanotiol y dimetil sulfuro.

5.1 Coeficientes de partición

Las distribuciones líquido gas en el equilibrio se determinaron mediante el cálculo del coeficiente de partición adimensional ($m=(g\ m^{-3})_{gas}/(g\ m^{-3})_{liquido}$), los valores obtenidos experimentalmente para la absorción de los compuestos, en agua y en medio mineral alcalino, se muestran en la tabla 5.1. La evaluación del coeficiente de CS₂ y ET se llevó a cabo a 20° C y 0.77 atm (DF, México), mientras que la distribución de DMS se determinó a 25° C y 1 atm (Cádiz, España)

Tabla 5.1 Valores experimentales del coeficiente de partición para CS₂, ET y DMS.

Compuesto	<i>m</i>	<i>m</i>
	(H ₂ O, pH 7)	(MMA, pH 10)
CS ₂	0.480 ± 0.078	0.210 ± 0.066
ET	0.100 ± 0.033	0.020 ± 0.045
DMS	0.081 ± 0.003	0.064 ± 0.004

5.2 Degradación de bisulfuro de carbono en condiciones alcalinas

Durante la adaptación del consorcio alcalófilo (CAS) al consumo de CS₂, no se registró un crecimiento significativo de la población microbiana, ya que el contenido de proteína aumentó solamente de 20 a 50 mg L⁻¹; sin embargo, más del 90% de los microorganismos permanecieron vivos durante todo este periodo, como se constató al realizar conteos de células motiles en una cámara de Neubauer.

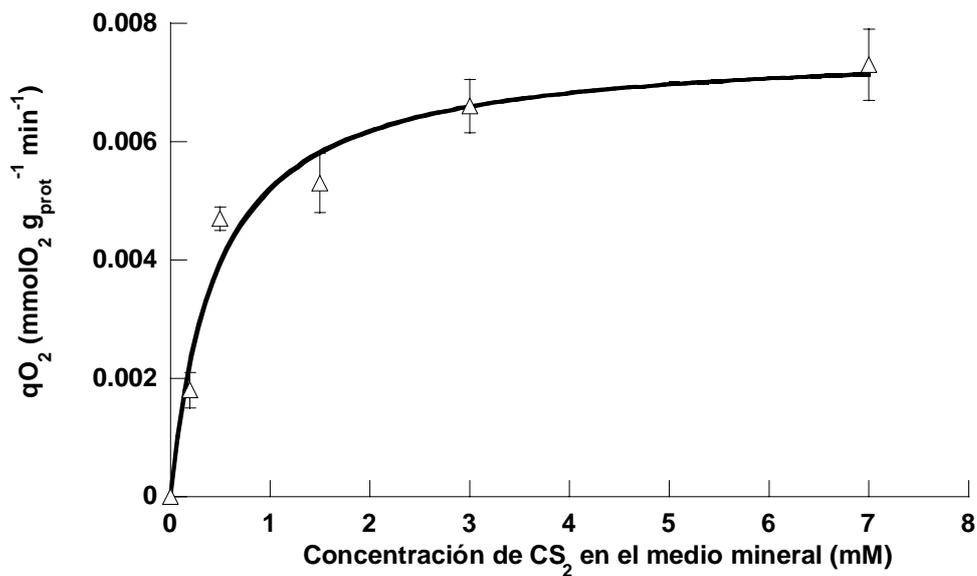


Figura 5.1 Consumo de oxígeno en función de la concentración de CS₂ y el ajuste al modelo tipo Michaelis Menten (línea continua).

Antes de las pruebas de respiración de CS₂ en condiciones alcalinas, se obtuvieron valores de respiración endógena y oxidación química de: 2.46 $\mu\text{molO}_2 \text{ g}_{\text{prot}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y 2.76 $\mu\text{molO}_2 \text{ g}_{\text{CS}_2}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Todos los datos fueron corregidos tomando en cuenta los valores anteriores. La serie de datos se ajustó a un modelo tipo Michaelis Menten y se linealizó usando el procedimiento de Lineweaver-Burk. Las tasas de consumo de oxígeno registradas durante la respiración de diferentes concentraciones de CS₂ se presentan en la figura 5.1. Se obtuvieron valores de 0.46 mM para la constante de saturación (K_s) y 7.0 $\mu\text{molO}_2 \text{ g}_{\text{prot}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para la máxima velocidad de consumo de oxígeno ($q_{\text{O}_2\text{max}}$).

En la tabla 5.2 se muestran datos de los experimentos de degradación de CS₂ en cultivos cerrados, donde se probaron varias concentraciones de CS₂ y después de 11 días se determinó la concentración de sulfato en el medio de cada recipiente. El objetivo de este experimento fue estimar el grado de conversión a partir de la concentración final de sulfato y la relación estequiométrica, planteada anteriormente para la reacción de degradación (ecs. 2.1 a 2.4).

Tabla 5.2 Concentración de sulfato obtenida, después de 11 días, en cultivos cerrados, usando CS₂ como fuente de energía para el crecimiento.

CS ₂ añadido (mmol)	Concentración inicial de CS ₂ Gas (mM)	SO ₄ ²⁻ en el líq. Líq. (mM)	Conversión (mmol)	Conversión (%)
0.032	0.145	0.700	0.079	100
0.064	0.293	1.388	0.158	100
0.160	0.724	3.504	0.225	70
0.256	1.168	5.584	0.157	30

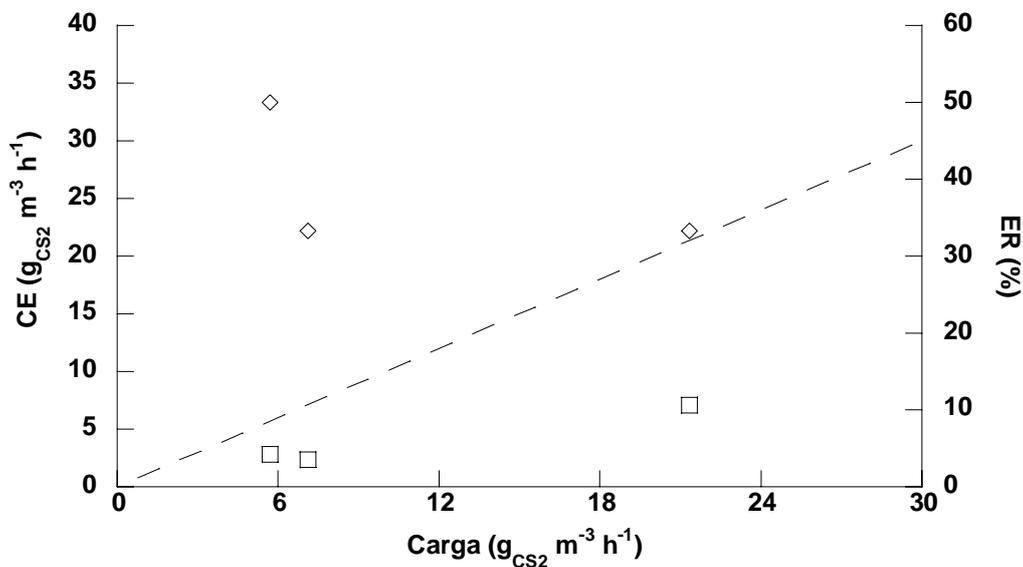


Figura 5.2 Tasas de eliminación en función de las cargas de CS₂ alimentadas al BLE. (□) Capacidad de eliminación, (◇) porcentaje de conversión. La línea punteada representa el 100% de eliminación.

Al inicio del experimento, en el BLE, se alimentaron cargas de hasta 6 kg_{CS2} m⁻³ h⁻¹ y aunque la diferencia en concentración a la salida era 5% menor que la entrada, no se registró un aumento en la concentración del sulfato, que debería incrementarse en caso de oxidación de CS₂. La concentración se disminuyó en los días subsecuentes y aunque se consiguió cerca de un 60% de remoción al alimentar 130 g_{CS2} m⁻³ h⁻¹ en el día 27 (figura 5.3), no fue posible conservar este porcentaje de eliminación durante los 7 días siguientes. Posteriormente la alimentación de CS₂ se disminuyó paulatinamente hasta establecerse en un intervalo entre 5 y 30 g_{CS2} m⁻³ h⁻¹ y se obtuvo una CE máxima de 7.0

$\text{g}_{\text{CS}_2} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, con una eficiencia de remoción del 33% (ver figura 5.2). Un porcentaje de remoción máximo de 50% se obtuvo cuando se alimentaron $5.69 \text{ g}_{\text{CS}_2} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

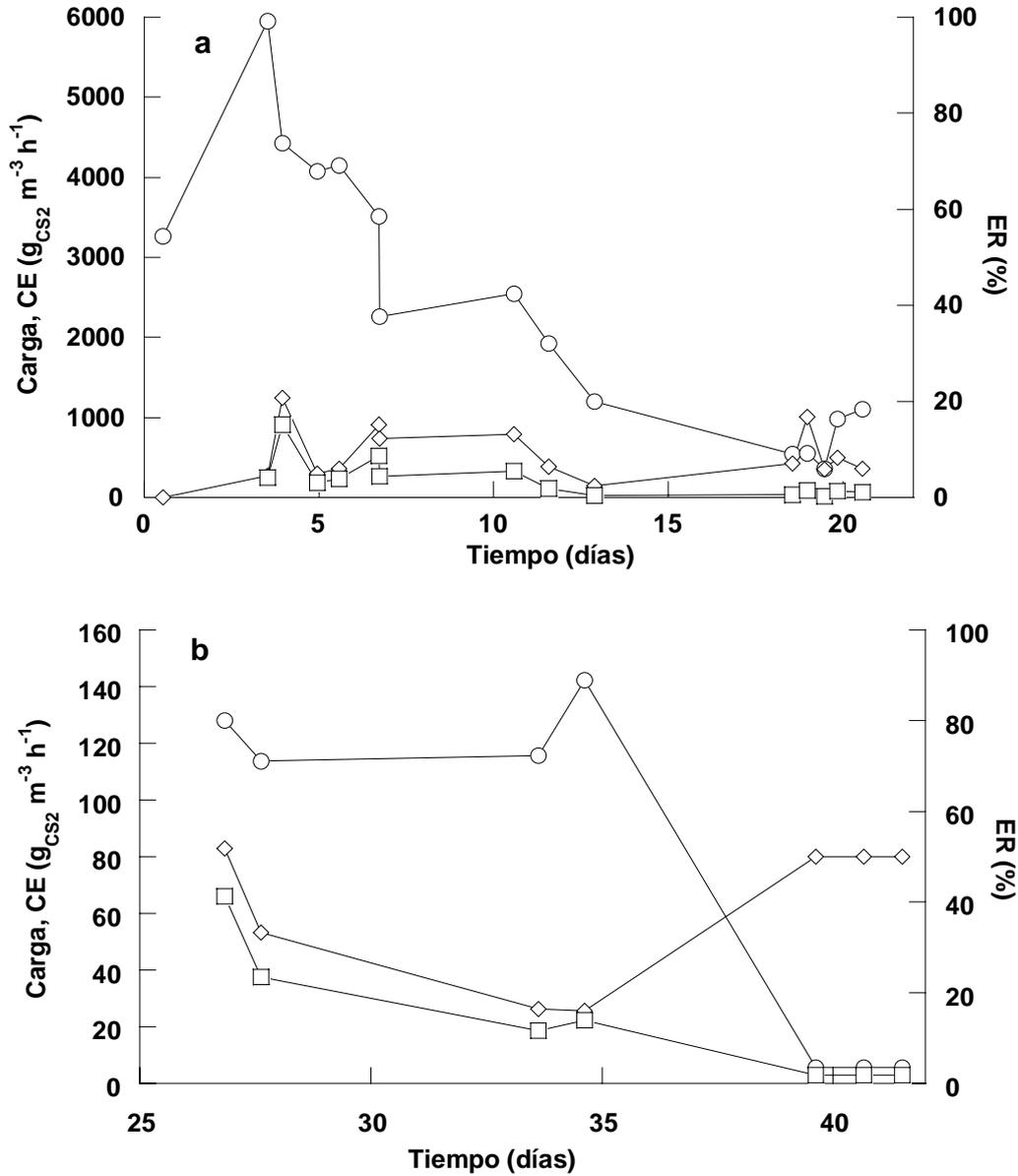


Figura 5.3 Desempeño del biofiltro alimentado con CS_2 e inoculado con el CAS, **a**.

Primeros 22 días; **b**. Últimos 17 días. (\circ) Carga alimentada; (\square) capacidad de eliminación; (\diamond) eficiencia de remoción.

5.3 Degradación de etanotiol en condiciones alcalinas

Durante las pruebas de respirometría el valor de la respiración endógena del CAS fue de $2.46 \mu\text{mol}_{\text{O}_2} \text{g}_{\text{prot}}^{-1} \text{min}^{-1}$, mientras que la velocidad de la oxidación química fue de $15.09 \mu\text{mol}_{\text{O}_2} \text{g}_{\text{ET}}^{-1} \text{min}^{-1}$. Los consumos de oxígeno a varias concentraciones de etanotiol en solución, se muestran en la figura 5.4.

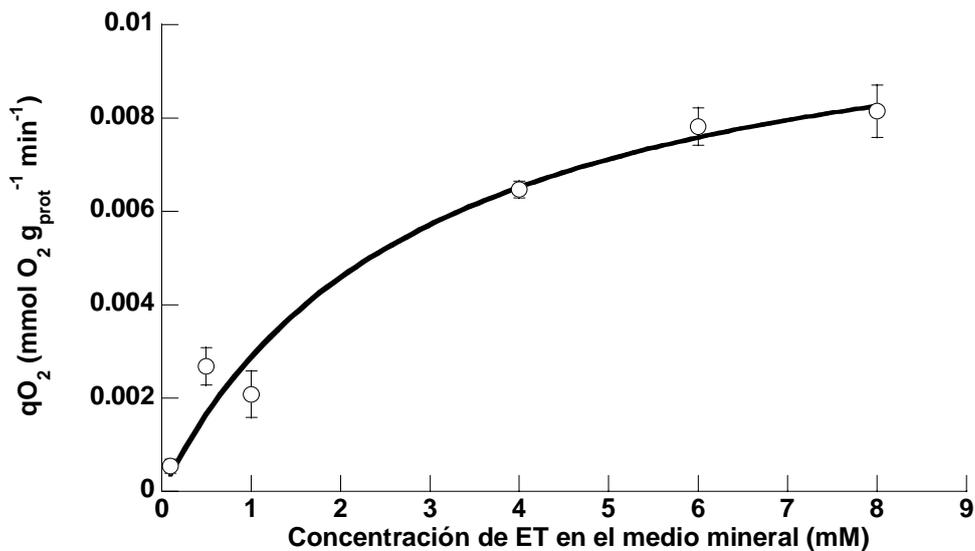


Figura 5.4 Consumo de oxígeno en función de la concentración de ET y el ajuste al modelo tipo Michaelis Menten (línea continua).

La actividad respiratoria del CAS con ET como sustrato se evaluó y después de tratar los datos de la figura 5.4 con el procedimiento de Lineweaver-Burk, se obtuvieron valores para K_s y $q_{\text{O}_2\text{max}}$ de: 2.91 mM y $7 \mu\text{mol}_{\text{O}_2} \text{g}_{\text{Prot}}^{-1} \text{min}^{-1}$, respectivamente.

Las bajas velocidades de consumo de oxígeno, por parte del CAS, durante la utilización de ET como sustrato, mostraron que el CAS tiene una actividad reducida para degradar éste compuesto. Lo anterior fue corroborado al operar el BLE, inoculado con el CAS. La máxima eficiencia de remoción (50%) se obtuvo cuando se alimentó una carga de $7.2 \text{g}_{\text{ET}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ en el día 37 del experimento; sin embargo, la carga dosificada más frecuente se encontró alrededor de $2.0 \text{g}_{\text{ET}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ obteniéndose para éstas porcentajes de conversión entre 10 y 45%.

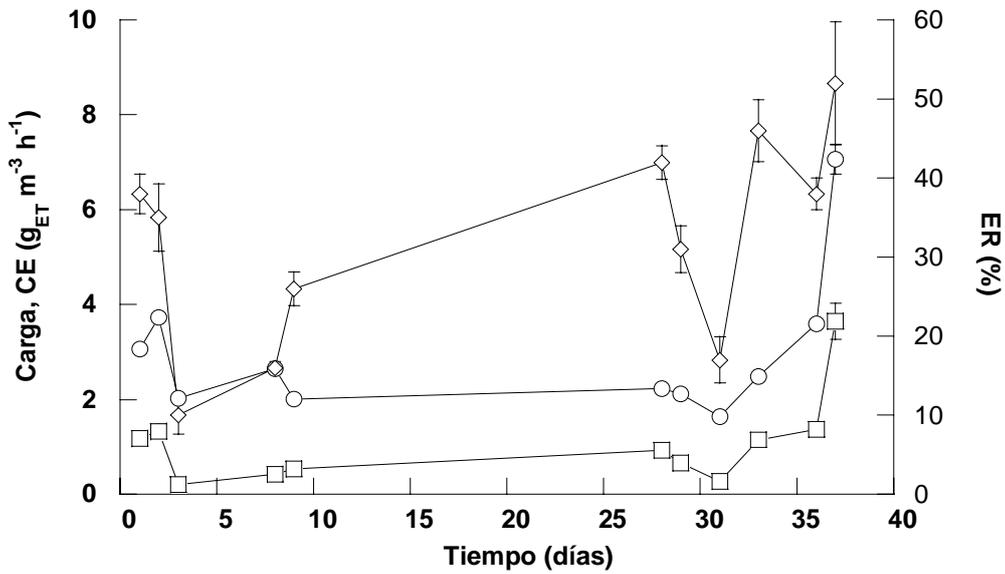


Figura 5.5 Desempeño del biofiltro alimentado con etanotiol. (○) Carga alimentada; (□) capacidad de eliminación; (◇) eficiencia de remoción.

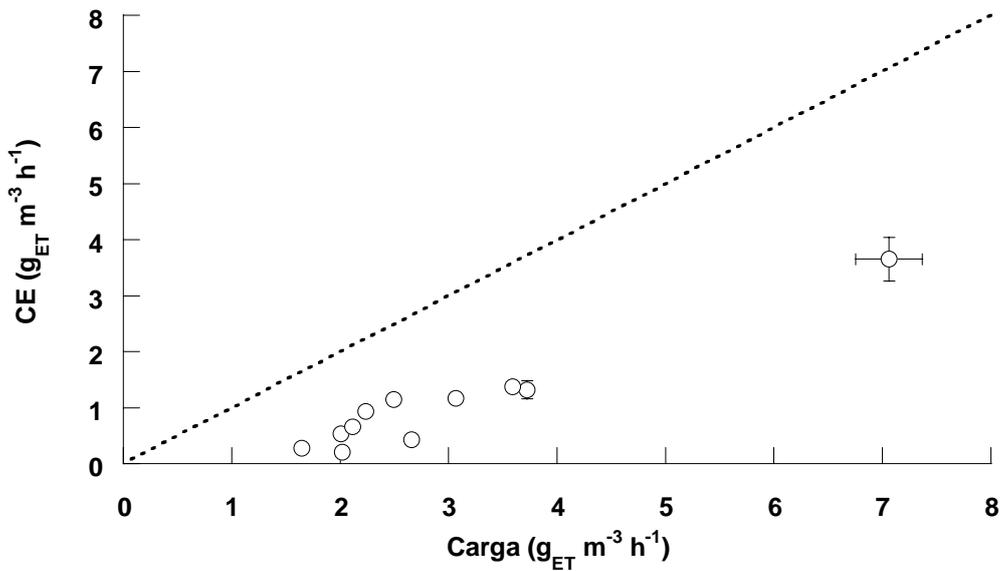


Figura 5.6 Eliminación de etanotiol en función de la carga alimentada al biofiltro. La línea punteada representa el 100% de eliminación.

La concentración de sulfatos no tuvo un incremento significativo debido a la degradación de etanotiol, posiblemente debido a la oxidación incompleta del sustrato. Durante el transcurso del experimento, un incremento de pH se registró después de cada

reposición de sustrato en la botella de difusión. Los aumentos se observaron durante tres días y posteriormente el pH se disminuía al nivel original.

5.4 Degradación de dimetil sulfuro

La primera actividad que se realizó durante el estudio de la degradación de DMS, fue el proceso de inmovilización de *T. thioparus* sobre la espuma de poliuretano, éste procedimiento se llevó a cabo con aireación reducida que promovió la formación de azufre elemental en la superficie de la espuma; por lo tanto, después de empacar el BLE con la espuma colonizada e iniciar la operación del sistema, se necesitó de una fase de adaptación de 20 días ya que *T. thioparus* oxidó primero todo el azufre acumulado en la espuma antes de utilizar el DMS como fuente de energía.

Entre los días 20 y 43 el sistema tuvo capacidad de degradar cargas alrededor de $1 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con una ER menor de 60% (figura 5.7). Posteriormente se incrementó la carga de DMS para investigar la capacidad del sistema. Así, en el día 45 se obtuvo una ER del 80% cuando se alimentaron $1.5 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Dos días después la carga se incrementó a $1.7 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y se consiguió degradar el 100%. Entre los días 45 y 57 la ER se ubicó entre 100 y 79% al tratar cargas entre 2.8 y $5.8 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ respectivamente.

A continuación, se variaron: el caudal de recirculación, el pH de la fase líquida y el aumento de la carga, para investigar el efecto que tienen éstos parámetros de operación sobre la capacidad de eliminación del BLE.

En la primera prueba se variaron los flujos de recirculación a: 2.75, 5.37, 7.85 y 8.18 m h^{-1} , con dos días de duración cada uno. Se determinó que el aumento en la velocidad del líquido incrementó proporcionalmente la capacidad de eliminación (figura 5.8); sin embargo, se observó un límite de este comportamiento al probar una velocidad de 8.18 m h^{-1} y conseguir una eliminación menor que la adquirida con 7.85 m h^{-1} . Adicionalmente, se realizaron observaciones de la fase líquida del BLE, bajo el microscopio, a cada velocidad de recirculación. Durante la prueba con caudal de 8.18 m h^{-1} se detectaron grupos de células vivas que no se detectaron a velocidades menores.

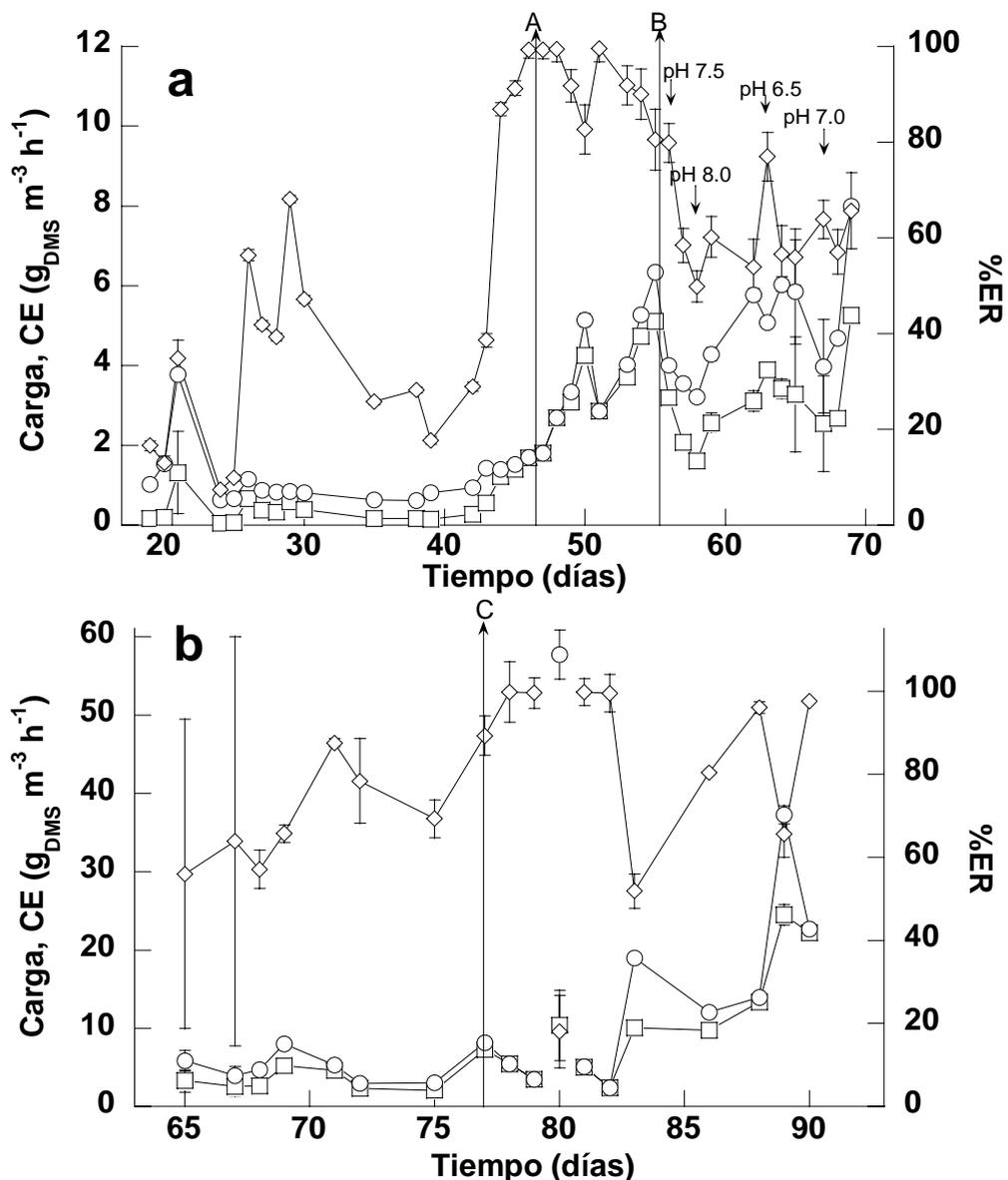


Figura 5.7 Desempeño del biofiltro de DMS inoculado con *Thiobacillus thioparus*; **a**, primeros 70 días; **b**, últimos 20 días. Las flechas marcan los periodos en los que se realizaron pruebas, variando: (A) velocidad del líquido, (B) pH y (C) contenido de nitrógeno del medio. Los símbolos representan (\circ) carga alimentada al biofiltro, (\square) capacidad de eliminación y (\diamond) Eficiencia de remoción.

Un aumento de pH de 7.0 a 7.5 en el día 55 (figura 5.7) provocó una disminución en la capacidad de eliminación del 20%. Un incremento posterior a pH 8.0 en el día 58 provocó el desprendimiento de pequeños fragmentos de biopelícula, que se observaron bajo el microscopio. El daño celular que sufrió la población de *T. thioparus*, fue evidente

cuando el pH del sistema se redujo posteriormente a 7.0 por tres días para compensar el estrés celular y sólo se obtuvieron ER por debajo de 60%. En el día 63, el pH se disminuyó a 6.5 y se obtuvo 80% de ER al alimentar una carga de $5.0 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$; no obstante, durante los dos días posteriores la ER no alcanzó el 60% cuando se trataron cargas alrededor de los $5.5 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. En el día 67 el pH se mantuvo nuevamente en 7.0 y se mantuvo por diez días para recuperar la capacidad de eliminación del BLE.

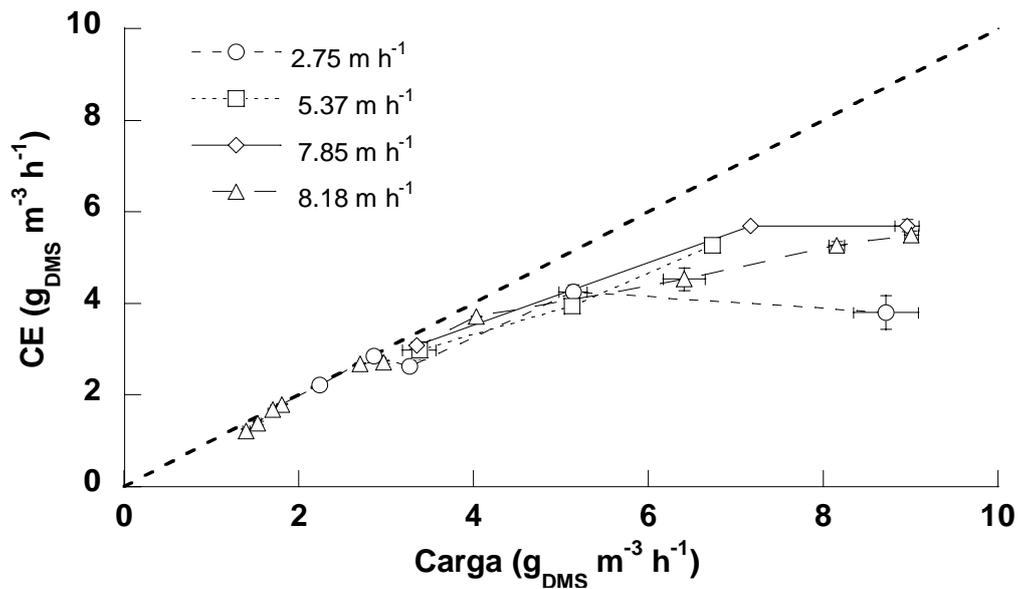


Figura 5.8 Dependencia de la capacidad de eliminación respecto a la velocidad lineal de recirculación. La línea negra punteada representa el 100% de eliminación.

Por último, se alimentó el medio mineral con dosis extra de nitrógeno TTN+ en el día 77 (figura 5.7). En los días 78 y 79 se observó un aumento en la capacidad de eliminación y se consiguió el 100% de ER al alimentar cargas de 5.5 y $3.5 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. En el día 80 se alimentó una carga de choque de $57.7 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y se obtuvo un 18% de ER. En los días 81 y 82 se corroboró la recuperación del sistema al alimentar cargas por debajo de los $5.0 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y obtener el 100% de ER. En los días 83 y 89 se alimentaron otras cargas de choque 19.4 y $37.3 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, para las que se obtuvieron ER de 52 y 66% respectivamente; sin embargo, en los días posteriores a estas cargas de choque, fue posible degradar cargas por arriba de los $10.0 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, se llegó a eliminar hasta $22.1 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con 97.6% de ER en el día 90 de operación.

La concentración de sulfato alcanzó los 10 g L^{-1} , en el día 88, sin tener efectos negativos en la degradación de $12.5 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con un 100% de eficiencia de remoción. Posteriormente, se realizaron medidas de concentración de DMS a lo largo del lecho empacado del BLE, para diferentes concentraciones de entrada, los perfiles obtenidos se muestran en la figura 5.10

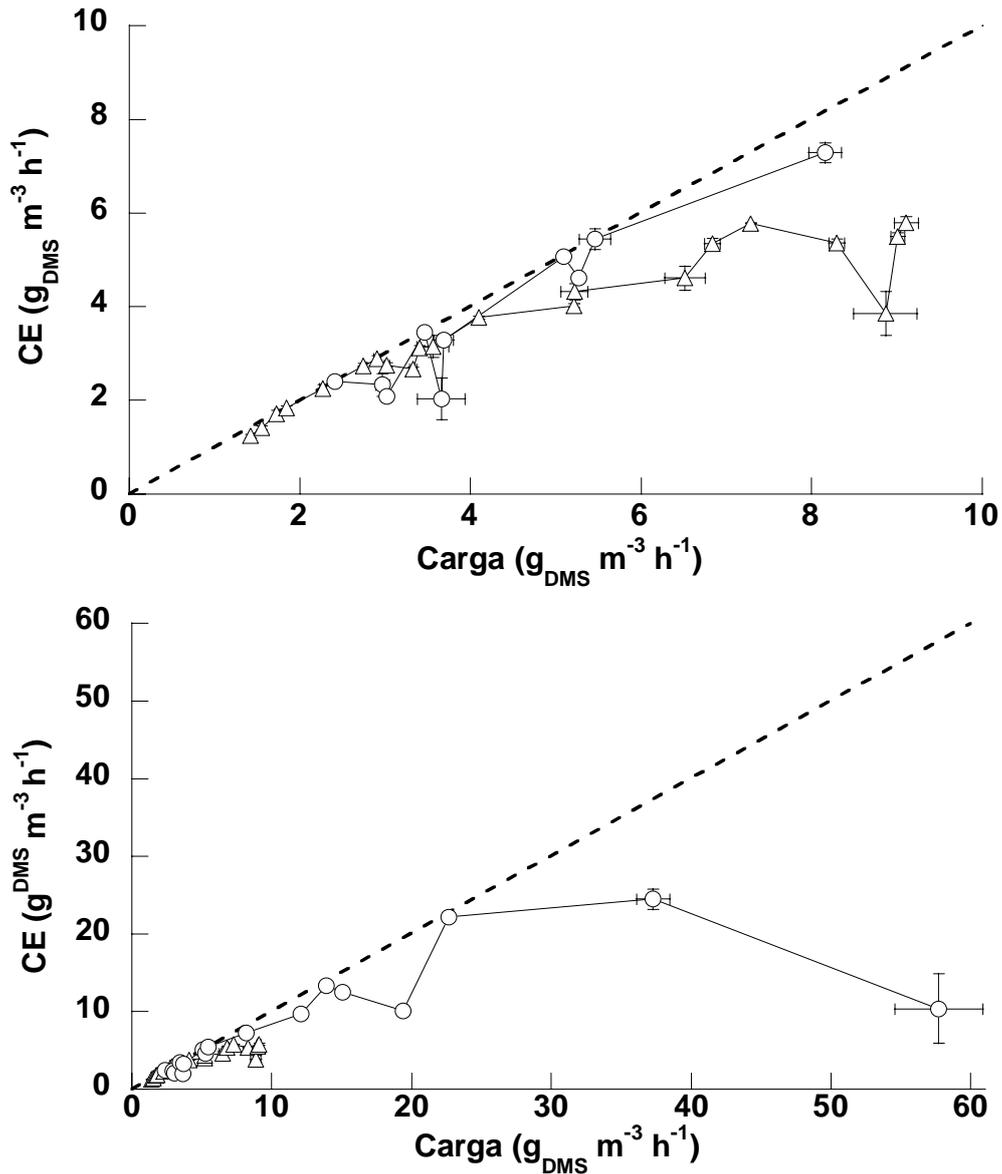


Figura 5.9 Capacidad de eliminación contra carga alimentada al BLE, con medios de cultivo: (Δ) TT y (\circ) TTN+. La gráfica adjunta (arriba) muestra los resultados obtenidos en la zona de cargas bajas. La línea continua representa el 100% de eliminación.

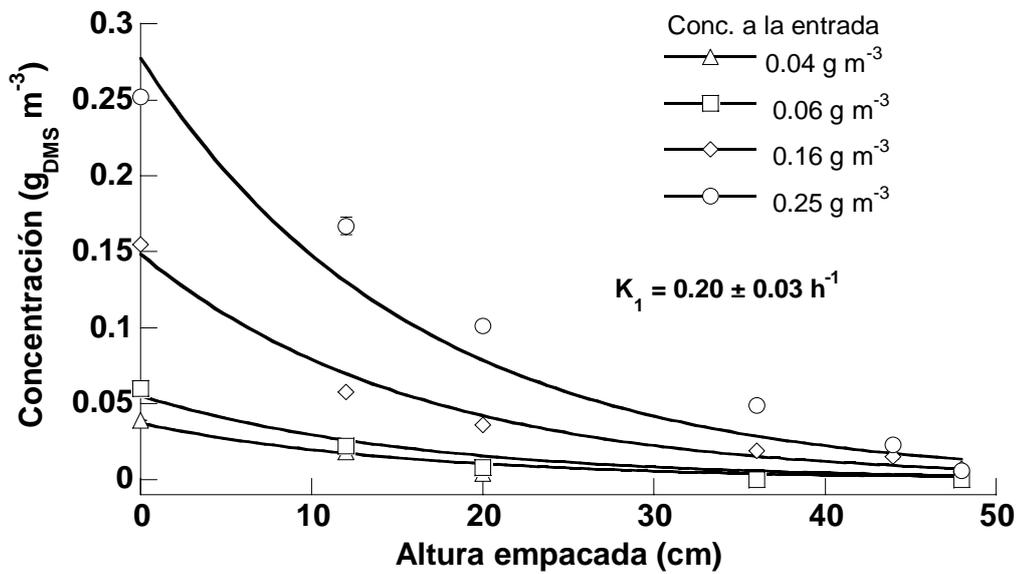


Figura 5.10 (○) Concentración de DMS en fase gas a lo largo del lecho del BLE y (línea continua) perfiles de concentración descritos por el modelo de Ottengraf.

En la figura 5.10 se observa que el decaimiento de la concentración dentro del lecho del biofiltro sigue una tendencia exponencial, lo cual permite la aplicación de un modelo matemático sencillo como el de Ottengraf (sección 4.12). Se eligió este modelo debido a la sencillez de sus expresiones y al ajuste con los datos.

Para modelar los perfiles de concentración, se realizó un balance de materia de DMS a lo largo de la longitud empacada del biofiltro, igualando la transferencia por difusión del sustrato con el consumo por reacción (ver apéndice B). La expresión para una cinética de primer orden del modelo de Ottengraf se ajustó al comportamiento de la serie de datos mostrada en la figura 5.10, el modelo toma en cuenta la resistencia a la difusión en la biopelícula y supone que la interfase de la biopelícula está en equilibrio con la concentración en el gas.

Se obtuvo una constante aparente de reacción (ver apéndice B) de $K_1 = 0.20 \pm 0.03 \text{ h}^{-1}$. Sin embargo para concentraciones de entrada altas como la de $0.25 \text{ g}_{\text{DMS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, la tendencia exponencial cambia y parece dirigirse hacia una cinética de orden cero.

6. DISCUSIÓN

6.1 Efecto de la composición del medio mineral sobre la absorción de compuestos reducidos de azufre.

La utilización de una solución alcalina aumentó al doble la solubilidad del CS₂, mientras que el incremento, de la misma propiedad, para el etanotiol fue de 5 veces, debido a la disociación de la molécula promovida a altos pH (sección 2.4). Al respecto se reportó que la solubilidad del H₂S se incrementa cuando se usa una solución absorbente con pH de 10.0 (González-Sánchez y col., 2008). En éste reporte las especies formadas a partir de la disociación de la molécula de H₂S, poseen solubilidades de hasta 190 g L⁻¹, como es el caso del ion hidrosulfuro (HS⁻); sin embargo, no debe perderse de vista que la absorción de H₂S modifica el pH (sección 2.4), por lo tanto el equilibrio de absorción consta de un proceso dinámico y recíproco, donde la capacidad amortiguadora de la solución absorbente resulta determina la capacidad de absorción.

El caso del CS₂ es diferente, ya que después de disolverse sufre una hidrólisis que produce COS y H₂S. El COS es casi tres veces menos soluble que el CS₂ (tabla 1.4) y la única ventaja en solubilidad podría derivarse del rompimiento hidrolítico de moléculas de CS₂ y COS (ecs, 2.1 y 2.2) para producir H₂S, cuya solubilidad se incrementa como se explico anteriormente. La diferencia entre los valores del coeficiente de partición del CS₂ en agua destilada y en el medio MMA (tabla 4.1) puede deberse al favorecimiento de la hidrólisis, provocado por la alcalinidad de la solución. Al respecto Adewuyi y Charmichael (1987) y Luther (2004) y reportaron mayores velocidades de hidrólisis de CS₂ y COS en presencia de iones OH⁻.

La solubilización del ET se afecta en mayor grado que la del CS₂, por la alcalinidad de la solución absorbente. Lo anterior, confirma el proceso de disociación que ocurre a niveles de pH altos (figura 1.3) y que eventualmente cuenta con la transformación de ET a dietil disulfuro (ecs. 2.8 a 2.15).

En comparación a la disolución a pH neutro, la dsolubilidad al equilibrio del DMS no mostró cambios significativos cuando se usó una solución absorbente a pH 10.0. Por el contrario, el coeficiente de partición (tabla 5.2) fue prácticamente igual a 0.08 que reportaron Yaws y col. (2003), para el equilibrio líquido-gas en agua destilada. El valor

del pKa (tabla 1.4) indica que la molécula de DMS es estable excepto en soluciones cuyo pH sea extremadamente bajo; situación opuesta a las condiciones probadas en los experimentos de ésta tesis.

6.2 Degradación de bisulfuro de carbono

Durante las pruebas de respirometría se observó que el CAS tolera concentraciones de CS₂ en el líquido de hasta 7.0 mM, sin registrarse inhibición. Sin embargo, el valor máximo del consumo de oxígeno 7.0 μmol g_{prot}⁻¹ min⁻¹, y la estequiometría de la reacción de degradación (ecs. 2.1 a 2.4) permiten calcular una tasa máxima de degradación de 1.75 μmol_{CS₂} g_{prot}⁻¹ min⁻¹, que es baja comparada con otras velocidades de consumo, mostradas en la tabla 6.1.

La constante K_s da cuenta de una afinidad baja en comparación con otros estudios (tabla 6.1). Respecto a la inhibición, Plas y col. (1993) reportaron que una concentración de 2.0 mM de CS₂ inhibe el crecimiento de *Thiobacillus* K4, mientras que Pol y col., (2007) reportan que concentraciones superiores a 0.3 mM CS₂ inhiben el crecimiento de *Thiomonas* sp. WZW.

En la tabla 6.1 se resume la información de varios reportes de degradación de CS₂. Entre otros datos se encuentran, de manera independiente, la tasa de consumo de oxígeno y la tasa de consumo de CS₂, determinadas independientemente por los autores de cada estudio.

En los experimentos en sistemas cerrados (tabla 5.2) se probaron diferentes concentraciones de CS₂, que no excedieron los 5600 μM en el líquido. Si se toma la formación de sulfato como criterio de conversión, después de 11 días se han degradado hasta 64 μmol de CS₂ al 100%. Aunque a partir de los datos de concentración de sulfato se puede suponer la degradación de una determinada cantidad de CS₂, los datos no fueron suficientes para evaluar la velocidad de degradación del sustrato.

Tabla 6.1 Consumo de oxígeno y CS₂ en varios procesos de degradación biológica.

Microorganismo	K _s (μM)	q _{O₂max} (μmol _{O₂} g _{prot} ⁻¹ min ⁻¹)	q _{CS₂} (μmol _{CS₂} g _{prot} ⁻¹ min ⁻¹)	Estequiometría O:CS ₂	CS ₂ (μM)	Referencia
<i>Thiobacillus thioparus</i> TK-m	16.5	524	349	1.5:1	5-50	Smith y Kelly, 1988
<i>Thiobacillus</i> K4	25	n.d.	32.9	n.d.	0-1.3	Plas y col., (1993)
<i>Thiobacillus</i> KL1	34	351	71	5:1	12-96	Jordan y col., 1995
Consortio neutrófilo	190	156	45	3.5:1	100-5500	Alcántara y col., 1999
<i>Thiobacillus</i> TJ330	1	n.d.	n.d.	n.d.	0.3-96.1	Hartikainen y col., 2000
<i>Thiomonas</i> sp. WZW	20	488	139	3.5:1	5-200	Pol y col., 2007
Este estudio	464	7	3	2.3:1	100-7000	Este estudio

Al final del experimento de tratamiento de CS₂ en un BLE, las eficiencias de remoción obtenidas (figura 5.2) no fueron mayores de 50%, aun cuando la concentración en el líquido de CS₂, en equilibrio con el gas alimentado, estuvo alrededor de 10 μM. Lo anterior corrobora la baja actividad del CAS para degradar CS₂.

La máxima velocidad de conversión que se obtuvo con el BLE inoculado con CAS fue de aproximadamente 2.5 g_{CS₂} m⁻³ h⁻¹, la cual resulta muy reducida cuando se compara con estudios previos como el de Lobo y col. (1999) que reportaron capacidades de eliminación entre 27 y 68 g_{CS₂} m⁻³ h⁻¹ en un BLE inoculado con un consorcio de *Thiobacillus* en un pH entre 6.0 y 7.0. Adicionalmente Pol y col. (2007) reportaron capacidades de eliminación entre 100 y 152 g_{CS₂} m⁻³ h⁻¹ para un BLE inoculado con *Thiomonas* sp. WZW. Por otro lado, Hugler y col. (1999) obtuvieron conversiones de 90% para el tratamiento de 220 g_{CS₂} m⁻³ h⁻¹ en un biofiltro empacado con turba, cuya única desventaja era la imposibilidad de conservar la capacidad del reactor tras varias semanas de operación, debido a la acidificación del soporte como resultado del proceso de degradación.

6.3 Degradación de etanotiol

Tomando como punto de partida los datos obtenidos mediante respirometría durante la degradación de ET, se determinó que la capacidad de eliminación del CAS es reducida en comparación con el valor obtenido para una reacción enzimática (tabla 5.3).

En relación a la degradación de ET, existe solamente una referencia (Suylen y col., 1987) de la transformación de este compuesto en una reacción puramente enzimática, que se realizó con proteínas extraídas de células sulfooxidantes. La constante de saturación de ésta reacción se muestra en la tabla 5.3, donde además se incluye el valor de la constante K_s que se obtuvo durante la degradación de etanotiol con el consorcio CAS.

Tabla 5.3 Constantes de saturación y consumo de oxígeno durante la degradación de etanotiol.

Tipo de reacción	Microorganismo o enzima	K_s (μM)	$q_{\text{O}_2\text{max}}$ respiración ($\mu\text{mol O}_2 \text{ g}_{\text{prot}}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	Sustrato (μM)	Referencia
Biológica	CAS	2914	11	95-8000	Este estudio
Enzimática	MM oxidasa	18			Suylen y col., 1987

Durante la operación del biofiltro de escurrimiento inoculado con el CAS se observó un aumento del pH en el medio recirculante, que pudo ser causado por la oxidación incompleta del etanotiol. Lo anterior puede ser justificado con el mecanismo de reacción mostrado por van Leerdam (2007) (ecs. 2.8 a 2.15), donde la oxidación incompleta de un tiol, en una solución alcalina, produce más moléculas del ion hidroxilo que aumentan el pH de la solución.

Suylen y col. (1987) sugirieron que el paso controlante para la degradación de tioles y sulfuros metilados, era la producción de la enzima metil mercaptano oxidasa (MMoxidasa). El proceso de oxidación biológica de ET puede ser más lento a concentraciones del compuesto más altas, debido a la toxicidad del sustrato. La población microbiana en el BLE no aumenta su número rápidamente, aunado a esto la reducida

afinidad que posee el CAS por el ET limita la capacidad del sistema para oxidar el ET en una corriente de aire.

6.4 Degradación de dimetil sulfuro

Durante la biofiltración de DMS el aumento del caudal de recirculación favoreció la eliminación de DMS. Es posible que un mayor caudal en el líquido reduzca las limitaciones de la transferencia de masa; sin embargo, el efecto benéfico del aumento de caudal sobre la eliminación de DMS tuvo un límite, a partir del cual la tendencia se invierte. De esta forma, cuando el líquido de recirculación tuvo una velocidad de 8.18 m h^{-1} se registró una capacidad de eliminación menor a la observada con 7.85 m h^{-1} (figura 5.8). Una de las posibles causas de ésta disminución es el desprendimiento de la biopelícula provocada por los esfuerzos de corte de la fase líquida, la afirmación anterior se apoya en la observación de la fase líquida del BLE bajo el microscopio, en la que pudieron observarse grupos de células vivas, que no aparecieron a velocidades de recirculación menores a 8.18 m h^{-1} .

En el 2003 Gabriel y Deshusses reportaron una velocidad de recirculación de 1.7 m h^{-1} para el tratamiento de aire contaminado con H_2S en un BLE relleno de espuma de poliuretano. En otro estudio, Gabriel y col. (2004) usaron una velocidad no mayor a 7.99 m h^{-1} durante la operación de un BLE que filtraba también H_2S . Ramírez (2007) reportó una velocidad óptima de recirculación de 5.94 m h^{-1} para un BLE empacado con espuma de poliuretano que degradaba H_2S , este autor menciona que el incremento del caudal mejora el contacto de fases y facilita el acceso de los nutrientes al microorganismo; no obstante, menciona que un caudal alto puede provocar la acumulación de líquido en la columna empacada, lo cual no permitiría el paso del gas por entre los poros del empaque.

Según Ramírez (2007), las condiciones óptimas para el crecimiento de *Thiobacillus thioparus* son 28° C y un pH entre 6.6 y 7.2 y las variaciones fuera de este intervalo provocan una disminución de la capacidad de eliminación. Al respecto existen referencias que muestran reducciones en la eliminación de DMS cuando el material de soporte se acidifica. Se reportó que durante la biofiltración de DMS con *Thiobacillus thioparus* TK-m, un pH de 4.0 y 3.5 en el material de soporte disminuye la capacidad de

eliminación a una cuarta y una quinta parte, respectivamente, del valor máximo registrado a pH 6.0 (Tanji y col., 1989). Durante la biofiltración de MT, H₂S, DMS y DMDS con *Thiobacillus thioparus* DW44 que inició con un pH 7.0, se mostró que el pH es una variable determinante de la capacidad del sistema para degradar DMS (Park y col., 1993).

Variaciones similares a las presentadas en este trabajo han sido reportadas en varios equipos de biofiltración. Por ejemplo para un biofiltro inoculado con *Hyphomicrobium* MS3, una caída en el pH de 7.0 a 4.7 provocó una disminución de la CE del 72% (Smet y col., 1996). En un biofiltro de lecho escurrido inoculado con *Hyphomicrobium* una caída del pH de 7.0 a 5.0 provocó una disminución en la eficiencia de remoción de 98% a 14% durante el tratamiento de una corriente de entre 350-400 ppmv de DMS (Sercu y col., 2004). Aun cuando no se encontraron referencias que mostraran el efecto de pH más altos de 7.0, se sabe que *Thiobacillus thioparus* presenta una mayor tolerancia a condiciones ácidas que alcalinas, debido a que la oxidación de los sustratos azufrados tiene como consecuencia la producción del ión sulfato que eventualmente acidifica el medio de cultivo.

La administración de una dosis extra de nitrógeno en el medio TTN+ tuvo un efecto benéfico sobre la capacidad de eliminación del biofiltro; sin embargo, no fue posible determinar si la diferencia se debía al incremento de biomasa en el material de soporte. Probablemente las menores CE obtenidas cuando se usó el medio TT se deban al déficit de nitrógeno en el medio recirculante. Al respecto Yang y col. (2002) hicieron un compendio de reportes que muestran que la adición de nitrógeno aumenta la eficiencia de los biofiltros, estos autores además explican que el nitrógeno conforma hasta 15% del peso seco de las células y usualmente es el compuesto que se consume más rápidamente en los biofiltros. Se sabe además, que el nitrógeno es necesario en el metabolismo de las bacterias, para sintetizar aminoácidos, purinas, pirimidinas, algunos hidratos de carbono y lípidos, cofactores de enzimas y otras sustancias (Prescott y col., 2002).

La aplicación de cargas de choque no inhibió la eliminación de DMS y la capacidad del sistema se recuperó cuando las cargas disminuyeron. La máxima capacidad de eliminación de DMS se incrementó en los últimos días del experimento hasta llegar a

22.1 $\text{g}_{\text{DMS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ con una ER del 97.6%. Esta capacidad de eliminación resulta notable comparándola con reportes previos (tabla 5.4), contra los cuales solamente es superada por una $\text{CE}_{\text{máx}}$ de hasta 57 $\text{g}_{\text{DMS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ obtenida con *Hyphomicrobium* VS en un biofiltro de lecho escurrido (Sercu y col. 2004).

Tabla 5.4 Capacidades de eliminación de diferentes dispositivos de tratamiento biológico (adaptado de Smet y col., 1998).

Tipo de reactor	Inóculo	Capacidad de eliminación ($\text{g}_{\text{DMS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$)	Referencia
BLE (polipropileno)	<i>T. thioparus</i> TK-m	9.58	Tanji y col., 1989
BF (turba)	Lodo activado	3.33	Hirai y col., 1990
BF (turba)	<i>T. thioparus</i> DW44	4.16	Cho y col., 1991
BF (turba)	<i>Hyphomicrobium</i> I55	4.58	Zhang y col., 1991
BLE (poliuretano)	<i>Hyphomicrobium</i> VS	13.75	Pol y col., 1994
BF (corteza)	<i>Hyphomicrobium</i> MS3	1.25	Smet y col., 1996
BF (composta)	<i>Hyphomicrobium</i> MS3	28.33	Smet y col., 1996
BLE (polietileno)	<i>Hyphomicrobium</i> VS	57.0	Sercu y col., 1999
BLE (poliuretano)	<i>T. thioparus</i> ATCC 23645	22.1	Este estudio

El sulfato es un producto de la degradación de compuestos de azufre reducido; se ha documentado que la acumulación del sulfato tiene un efecto negativo en la oxidación biológica de compuestos azufrados, probablemente debido a cambios en la fuerza iónica de la fase líquida (Alcántara y col., 1999). Al respecto, una concentración de 5 g L^{-1} ha sido recomendada (Ramírez, 2007) para la biofiltración de H_2S con *T. thioparus*. Sercu y colaboradores (2004) utilizaron una máxima concentración de sulfato de 15 g L^{-1} para la biofiltración de DMS con *Hyphomicrobium* VS, mientras que Smet, Van Langenhove y Verstraete (1996) mostraron que concentraciones de hasta 20 g L^{-1} de sulfato no resultan inhibitorias en la degradación de DMS con *Hyphomicrobium*. Por otro lado, Ruokojärvi, Ruuskanen y Martikainen (2001) determinan que una concentración por debajo de 15 g L^{-1} resulta óptima para la biofiltración de DMS en un BLE inoculado con lodo activado. En éste trabajo se determinó que una concentración de sulfato de hasta 10 g L^{-1} no afecta negativamente la degradación de cargas de hasta 12 $\text{g}_{\text{DMS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ (figura 5.7).

El valor de la constante K_1 que se obtuvo a partir de la aplicación del modelo de Ottengraf permite predecir la concentración de DMS a lo largo del lecho del BLE y podría llegar a ser una referencia para el diseño de otros equipos.

CONCLUSIONES

Si se compara con el caso de agua destilada a pH 7.0, el uso de una solución alcalina (MMA) aumenta la solubilidad del CS₂ y el ET en 40 y 80% respectivamente. Mientras que la solubilidad de DMS, ya sea en una solución neutra o alcalina, no cambia significativamente.

Durante las pruebas en el BLE, las bajas capacidades de eliminación de CS₂ y ET se deben a la reducida afinidad del consorcio CAS por los sustratos; no a la solubilidad de los compuestos ni al tipo de reactor empleado.

Thiobacillus thioparus es capaz de degradar DMS en un BLE en condiciones neutras.

El parámetro determinante en la operación del BLE inoculado con *Thiobacillus thioparus* es el pH, ya que pequeños cambios disminuyen significativamente la capacidad de degradación del reactor; sin embargo, la velocidad de recirculación también tuvo efecto sobre la eliminación de DMS.

Cuando se usa una fuente de nitrógeno extra en el medio de cultivo, la capacidad de eliminación de DMS en el BLE aumenta de 2.8 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ a 23 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹.

El modelo de Ottengraf se puede usar para predecir la concentración a lo largo de la longitud empacada del BLE.

PERSPECTIVA

La producción o administración de corrientes gaseosas con concentraciones constantes de los sustratos, es un aspecto fundamental en los estudios de biofiltración de compuestos contaminantes, sin ello no es posible determinar con exactitud la capacidad de eliminación del sistema, ni el grado de precisión entre las variables se estudian y los comportamientos que se observan. Sin embargo el comportamiento se acerca más a la realidad de equipos industriales.

La selección de microorganismos adaptados al consumo del compuesto de interés resulta crucial para el curso de la investigación. Es preciso llevar a cabo una delimitación del uso de microorganismos disponibles o realizar una búsqueda de microbios apropiados para el objetivo del estudio.

Determinar la velocidad con la que un microorganismo degrada un sustrato específico por medio de experimentos de cinéticas, resulta muy importante en estudios de ésta índole para determinar la velocidad máxima de degradación, propia de un microorganismo.

Después de observar el efecto que tiene una mayor concentración de nitrógeno sobre el desempeño del BLE, inoculado con *Thiobacillus thioparus*, resulta importante determinar el efecto de los nutrientes incluidos comúnmente en medios minerales de cultivo, sobre la capacidad de eliminación del microorganismo que se emplea.

En lo que respecta a la modificación de parámetros de operación como pH y velocidad de recirculación, es importante dotar de periodos de compensación, donde la población microbiana recupere la capacidad de degradación previa a cada prueba.

Cuando se varía la velocidad de la recirculación, es importante comenzar con el caudal más alto para adaptar la biopelícula a los esfuerzos de corte de la recirculación, de ésta forma se tendrá una biopelícula resistente que permita el estudio objetivo del efecto del caudal.

BIBLIOGRAFÍA

- Adeuwyl Y. G., Carmichael G. R. (1987) Kinetics of hydrolysis and oxidation of carbon disulfide by hydrogen peroxide in alkaline medium and application to carbonyl sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 21:170-177
- Alcántara S., Estrada I., Vásquez M.S., Revah S. (1999) Carbon disulfide oxidation by a microbial consortium from trickling filter. *Biotechnol. Lett.*, 21:815-819.
- American Conference on Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) Cincinnati, Ohio. USA.
- American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994 Determinación de Sulfatos por turbidimetría en agua. Método ASTM D 516-90.
- Andreae M. O. and Crutzen P. J. (1997) Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276:1052-1058.
- Arkema Inc. 2007 Ethyl Mercaptan Material Safety Data Sheet, Canada, Disponible en: <http://www.arkema-inc.com/msds/999.pdf>
- Benassi R. (2004) Ab initio study of the oxidation of CH₃SH to CH₃SSCH₃. *Theor. Chem. Acc.* 112:95-105.
- Berzaczy L., Niedermayer E., Klomstein L., Windsperger A. (1988) Biological exhaust gas purification in the rayon fiber manufacture. *Chem. Biochem. Q.* 2:210-204.
- Brenner D.J., Krieg N.R., Staley J.T. (2006). *Bergey's Manual® of Systematic Bacteriology*: Springer US.
- Canadian Centre for Occupational Health and Safety (2007) CHEMINFO Chemical profiles created by CCOHS for Dimethyl sulfide. Ontario, Canada. Disponible en: <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/dimesul/cie154.htm>
- Capozzi G., Modena G. (1974) *Oxidation of thiols*. In *The chemistry of the thiol group*, Patai S. (editor). Wiley & Sons. New York. Pp 452-453.
- Cárdenas B., Revah S., Hernández S., Martínez A., Gutiérrez V. (2003) Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas. Instituto Nacional de Ecología-SEMARNAT. México.
- Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O. and Warren S. G. (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* 326:655-661.
- Cho K-S, Zhang L., Hirai M., Shoda M. (1991) Removal characteristics of hydrogen sulphide and methanethiol by *Thiobacillus* sp. isolated from peat in biological deodorization. *J. Ferment. Bioeng.* 71:44-49
- Cho K-S, Hirai M., Shoda M. (1992) Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44. *J. Ferment. Bioeng.* 73:46-50.
- De Bo I., Van Langenhove H., Heyman J (2002) Removal of dimethyl sulfide from waste air in a membrane bioreactor. *Desalination* 148:281-287.

- De Bruyn, W.J., Swartz, E., Hu, J.H. y col. (1995) Henry's law solubilities and Setchenow coefficients for biogenic reduced sulphur species obtained from gas-liquid uptake measurements. *J. Geophys. Res.* **100**:7245-7251.
- De Zwart J.M.M., Kuenen J.G. (1992) C₁-cycle of sulfur compounds. *Biodegradation* **3**:37-59.
- Devinny, J.S., M.A. Deshusses, T.S. Webster. (1999) Biofiltration for Air Pollution Control. CRC Lewis Publishers.
- Diks R.M.M., Ottengraf S.P.P. (1994) Technology of trickling filters. VDI Berichte. 1104:19-37.
- Dragt A.J. (1992) Opening address, en: Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies Dragt A.J. y van Ham J. (editores). Elsevier Science Publishers B. V.
- Escadafal C. (2005) Contribution to the study of potentially bio-depolluting bacteria. Reporte de estancia de investigación. Master AgroSciences in Industrial Biocatalysis and Microbiology. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.
- Gabriel D., Deshusses M.A. (2003) Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America.* **100**(11):6308-3612.
- Gabriel D., Cox H.H.J., Deshusses M.A. (2004) Conversion of full-scale wet scrubbers to biotrickling filters for H₂S control at publicly owned treatment works. *J Environ Eng-ASCE.* **130**(10):1110-1117.
- Gaylord Chemical. (2007) Material Safety Data Sheet for Dimethyl Sulfide. MSDS # GCC2-7.
- González-Sánchez A. (2002) Operación, caracterización y modelado de un sistema de oxidación biológica de tiosulfato a azufre elemental. Tesis de maestría en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. México.
- González-Sánchez A., Revah S. (2007) The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme Microb. Tech.* **40**:292-298.
- González-Sánchez A., Revah S., Deshusses M.A. (2008) Alkaline biofiltration of H₂S odors. *Environ. Sci. Technol.*
- Gostelow P., Parsons S.A. y Stuetz R.M. (2001) Odour measurements for sewage treatment works. *Water Res.* Vol. 35, **3**:579–597.
- Hartikainen T., Ruuskanen J., Rätty K., von Wright A., Martikainen P.J. (2000). Physiology and taxonomy of *Thiobacillus* strain TJ330, which oxidizes carbon disulphide (CS₂). *Journal of Applied Microbiology* **89**: 580-586.
- Hasenberg, D., Zisman, S. and Refvik, M. (2004) Process to prepare low carbon disulfide containing dimethyl sulfide. US patent 6736879 B2

- Hirai M., Ohtake M., Shoda M. (1990) Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide by peat biofilters. *J. Ferment. Bioeng.* **70**: 334-339.
- Hugler W., Acosta C., Revah S. (1999) Biological removal of Carbon Disulfide from waste air streams. *Environ. Prog. (AIChE)* Vol.18 **3**:173-177
- Jordan S.L., Jordan A.J., Kraczkiewicz-Dowjat A., Kelly D., Wood A., (1995) Novel eubacteria able to growth on carbon disulfide. *Arch. Microbiol.* **163**:131-137.
- Juliette L.Y., Hyman M. R., Arp D. J. (1993) Inhibition of ammonia oxidation in *Nitrosomonas europaea* by sulfur compounds: thioethers are oxidized to sulfoxides by ammonia monooxygenase. *Appl. Environ. Microb.* **59**:3718-3727.
- Juliette L.Y., Hyman M. R., Arp D. J. (1993) Mechanism-based inactivation of ammonia monooxygenase in *Nitrosomonas europaea* by allylsulfide. *Appl. Environ. Microb* **59**:3728-3735.
- Kanagawa T. and Mikami E. (1989) Removal of methanethiol, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, and hydrogen sulfide from contaminated air by *Thiobacillus thioparus* TK-M. *Appl. Environ. Microb.* **55**:555-558
- Kelly D.P., Smith N.A. (1990) Organic sulphur compounds in the environment: biochemistry, microbiology and ecological aspects. *Adv. Microb. Ecol.* **11**:345-385.
- Krüger H. C. (2001) Modelling H₂S biofiltration to predict solid sulphur formation Master of Science Thesis. Department of biological Sciences. University of Alberta.
- Leson G., Winer A.M. (1991) Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **41**:1045-1054.
- Likens G.E., Wright R.F., Galloway J.N., Butler T.J. (1979) Acid rain. *Sci. Am.* **241**:43-51.
- Lobo R. (1997) Principios de Transferencia de Masa, 2^a edición. UAM-Iztapalapa. México.
- Lobo R., Revah S., Viveros-García T. (1999) An analysis of a trickle-bed bioreactor: Carbon disulfide removal. *Biotechnol. Bioeng.* **63**: 98-109.
- Lomans B. P., van der Drift C., Pol A. Op den Camp H. J. M. (2002) Microbial cycling of volatile sulphur compounds. *Cell. Mol. Life Sci.* **59**:575-588.
- Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randal R. J. (1951) Protein measurements with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* **193**:265-275.
- Luther G. W. (2004) Kinetics of the reaction of water, hydroxide ion and sulfide species with CO₂, OCS and CS₂: Frontier molecular orbital considerations. *Aquat. Geochem.* **10**:81-97

- Mackenzie F.T., Ver L.M., Sabine C., Lane M., Lerman A. (1993) C, N, P, S global biogeochemical cycles and modeling of global change. In Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change, edited by R. Wollast, F. T. Mackenzie and L. Chou, Springer-Verlag, p.p. 1-61.
- Malin G., Turner S. M., and Liss P. S., (1992) Sulfur: the plankton/climate connection. *J. Phycol.* **28**:590-597.
- McGinley M. A., McGinley C. M. (1999) The “Gray Line” between odor nuisance and health effects. *Proceedings of the Air and Waste Management Association*. USA.
- McNevin D., Barford J. (2000). Biofiltration as an odour abatement strategy. *Biochem.Eng. J.* **5**: 231-242.
- Morgan J., Revah S., Noyola A., (2001) Algunas tecnologías para la eliminación de H₂S por vía fisicoquímica y microbiológica. Revista del IMIQ, año XLII vol. 9-12, p. 209-210.
- National Institute of Standards and Technology NIST (2004) Standard Reference Database 46 Version 8.0. Gaithersburg, MD. USA.
- Norell J. y Louthan R. P. (1983) Thiols. In Kirk R. E. y Othmer D. F. editors. *Encyclopedia of chemical technology*. 3 ed. Vol 22. John Wiley & Sons pp 946-964. Tomado de Leerdam, 2007.
- Ohio Department of Health, Bureau of Environmental Health, Health Assessment Section. (2007) Odors and your health.
- Ottengraf S.P.P., van Den Oever H.C. (1983) Kinetics of Organic Compound Removal from Waste Gases with a Biological Filter. *Biotechnol. Bioeng.* **15**:3089-3102.
- Ottengraf S.P.P. (1986) Exhaust gas purification. En: Biotechnology (Rehm H.J., Reed G. editors) Vol. 8 p.p. 425-452.
- Park S-J., Cho K-S, Hirai M and Shoda M. (1993) Removability of malodorous gases from a night soil treatment plant by a pilot-scale peat biofilter inoculated with thiobacillus thioparus DW44. *J. Ferment. Bioeng.* **76**:55-59.
- Perry R.H., Green D.W. (2008) Perry’s chemical engineerings’ handbook. 8th edition. McGraw-Hill. USA.
- Plas C., Wimmer K., Holubar P., Mattanovich D., Danner H., Jelinek E., Harant H., Braun R. (1993) Degradation of carbon disulphide by a Thiobacillus isolate. *Appl. Microbiol. Biot.* **38**: 820–823. (tomado de Alcántara y col. (1999) Carbon disulfide oxidation by a microbial consortium from a trickling filter. *Biotechnology Letters* 21: 815–819)
- Pol A., van der Drift C., Op den Camp H. J. M. (2007) Isolation of a carbon disulfide utilizing *Thiomonas* sp. and its application in a biotrickling filter. *Appl. Microbiol. Biot.* **74**:439-446.
- Prescott L. M., Harley J. P., Klein D. A. (2002). Microbiología 5a edición. McGrawHill.
- Przyjazny A., Janicki W., Chrzanowski W., Staszewski R. (1983) Headspace gas chromatographic determination of distribution coefficients of selected

- organosulphur compounds and their dependence on some parameters. *J. Chromatogr.* **280**:249-260.
- Ramírez M. (2007) Viabilidad de un proceso para la eliminación conjunta de H₂S y NH₃ contenido en efluentes gaseosos. Tesis doctoral en Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. España.
- Revah S, Ortiz I, (2004), El desarrollo de bioprocesos para el tratamiento de aire contaminado emitido por fuentes fijas. En: Fundamentos y casos exitosos de la Biotecnología Moderna. Bolívar F. (Compilador y editor). El Colegio Nacional. México D.F.
- Revah S., Morgan-Sagastume J.M. (2005) Methods of Odor and VOC control. En: Biotechnology for odor and air pollution control. Shareefdeen Z. y Singh A. (Editores). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Richardson I. and O'Connell J. (1975) Some generalizations about processes to absorb acid gases and mercaptans. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **14**(4):, 467-470.
- Rodier J. (1998) Análisis de las aguas. Ediciones Omega. Barcelona, España.
- Ruokojärvi A., Aatamila M., Hartikainen T., Olkkonen M., Salmi J., Ruuskanen J., Martikainen P.J. (2000) Removal of dimethyl sulphide from off-gas mixtures containing hydrogen sulphide and methanethiol by a biotrickling filter, *Environ. Technol.* **21**, pp. 1173-1180.
- Ruokojärvi A., Ruuskanen J., and Martikainen P. J. (2001) Oxidation of Gas Mixtures Containing Dimethyl Sulfide, Hydrogen Sulfide, and Methanethiol Using a Two-Stage Biotrickling Filter. *J. Air Waste Manage.* **51**:11-16.
- Sercu B., Núñez D., Van Langenhove H., Aroca G., Verstraete W. (2004) Operational and Microbiological aspects of Bioaugmented Two-Stage Biotrickling Filter Removing Hydrogen Sulfide and Dimethyl Sulfide. *Biotechnol. Bioeng.* **90**: 259-269.
- Shuler M.L., Kargi F. (2003) Bioprocess engineering, basic concepts. Prentice-Hall of India, New Delhi, India.
- Sipma J., Svitelskaya A., van der Mark B., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G., Buisman C.J.N., Janssen A.J.H. (2004) Potentials of biological oxidation processes for the treatment of spent sulfidic caustics containing thiols. *Water Res.* **38**:4331-4340.
- Smet E. (1996) Biofiltration of volatile organic sulphur compounds. Appendix A. Ph. D. Thesis in Applied Biological Sciences: Environmental Technology. Ghent University.
- Smet E., Chasaya G., Van Langenhove H. and Verstraete W. (1996) The effect of inoculation and the type of carrier material used on the biofiltration of methyl sulphides. *Appl. Microbiol. Biot.* **45**:293-298.

- Smet E., Van Langenhove H., Verstraete W. (1996) Long-term stability of a biofilter treating dimethyl sulphide. *Appl. Microbiol. Biot.* 46:191-196.
- Smet E., Lens P., Van Langenhove H. (1998) Treatment of waste gases contaminated with odorous sulphur compounds. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* **28**(1):89-117
- Smet E., Van Langenhove H. (1998) Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissions from the bio-industry. *Biodegradation* **9**:273-284.
- Smith N. A., Kelly D. P. (1988) Oxidation of carbon disulphide as the sole source of energy for the autotrophic growth of *Thiobacillus thioparus* strain TK-m. *J. Gen. Microbiol.* **134**:3041-3048.
- Smith S.J., Conception E., Andres R., Lurz J. (2004) Historical sulfur dioxide emissions 1850 – 2000. Pacific Northwest National Laboratory. US Department of Energy. Disponible en: http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-14537.pdf
- Strickland J., Cummings A., Spinnato J.A., Liccione J.J., Foureman G.L., (2003) Environmental Protection Agency (EPA) Toxicological profile for hydrogen sulfide. Washington D.C. USA.
- Suylen G. M. H., Large P. J., Van Dijken J. P., Kuenen J. G. (1987) Methyl mercaptan oxidase, a key enzyme in the metabolism of methylated sulfur compounds by *Hyphomicrobium* EG. *J Gen Microbiol* **133**:392-396.
- Tanji Y., Kanagawa T., Mikami E. (1989) Removal of dimethyl sulfide, methyl mercaptan and hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* TK-m. *J. Ferment. Bioeng.* **67**:280-285.
- Van Groenestijn J.W., Hesselink P.G.M. (1993) Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation* **4**:283-301.
- van Leerdam R. C. (2007) Anaerobic degradation of methanethiol in a process for liquefied petroleum gas (LPG) biodesulfurization. Doctoral thesis. University of Wageningen, The Netherlands.
- Veiga, Kennes. (2001) Parameters affecting performance and modeling of biofilters treating alkylbenzene-polluted air. *Appl. Microbiol. Biot.* 55: 254-258.
- Wani A. H., Lau A. K., Branion R. M. R. (1999) Biofiltration control of pulping odors–hydrogen sulfide. *J. Chem. Technol. Biot.* **74**:9-16.
- Yang H, Minuth B, Allen DG, 2002. Effects of nitrogen and oxygen on biofilter performance. *J. Air Waste Manage.* **52**:279-286.
- Yaws C. L., Bajaj P., Singh H., Wide R. W. (2003) Solubility & Henry's law constants for sulphur compounds in water. *Chemical Engineering*. www.che.com August 2003.
- Young S. R. (2007) Questions and answers about Kraft pulp mill odor. Georgia-Pacific Consumer Products (CAMAS) LLC CAMAS, Washington. Manual 75.
- Zitomer D. H., Owens D., Speece R. E. (2000) Methanethiol production as an indicator of toxicity in anaerobic treatment. *Water Sci. Technol.* **42**:231-235.

APÉNDICE A MÉTODOS ANALÍTICOS

Análisis de concentración de sulfato (Ramírez, 2007).

El método se basa en la reacción que se produce entre el cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y el sulfato (SO_4^{2-}) en medio ácido, formándose un precipitado blanco de sulfato de bario. La forma de conseguir que el sulfato de bario se mantenga en suspensión, es usar una solución acondicionadora a base de glicerina y alcohol que modifica la viscosidad de la muestra, permitiendo una turbidez estable. La medida de absorbancia de esta muestra se relaciona con la concentración de sulfato.

El método requiere la preparación de los siguientes patrones:

Solución madre de 1000 ppm (1mg/l) de SO_4^{2-} : Disolver 1.479 g de NaSO_4 anhidro, secado a 110°C durante 2 h, en 1 litro de agua destilada.

Solución patrón de 100 ppm de SO_4^{2-} : Diluir 100 ml de la solución madre en 1 litro de agua destilada.

Solución ácida acondicionadora: Añadir 10 ml de glicerina a una disolución que contenga 6 ml de HCl concentrado, 60 ml de agua destilada, 20 ml de alcohol etílico y 15 g de cloruro de sodio.

La construcción de la curva patrón requiera preparar muestras desde 5 ppm hasta 100 ppm de SO_4^{2-} . A 10 ml de cada muestra se agregan 0.4 ml de solución acondicionadora y 0.5 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (malla 20-30). La mezcla se agita en vortex durante 1 minuto y se deja en reposo 1 minuto, midiendo, en los dos minutos siguientes, la absorbancia a 420 nm.

Al analizar muestras de cultivos bacterianos se requiere una filtración previa de la muestra a través de un filtro con poros de $0.22 \mu\text{m}$, posteriormente se diluye la muestra hasta obtener un volumen final de 10 ml y se analiza de forma análoga a los patrones.

Análisis de concentración de tiosulfato y sulfuro (Tomado de Ramírez, 2007).

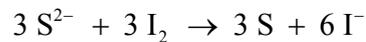
La determinación de tiosulfato y sulfuros se llevó a cabo con una yodometría (Rodier 1998). Los iones yodato y yoduro reaccionan en medio ácido para producir yodo:



El yodo producido reacciona con tiosulfato



Y con sulfuro



En caso de muestras con ambos compuestos, se añade una solución de carbonato de cinc (ZnCO_3) que elimina el sulfuro presente, haciendo posible la determinación de cada especie. El ion nitrito interfiere en la valoración para la cual se añade ácido sulfanílico ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$).

Las soluciones necesarias para la determinación son:

Ácido sulfúrico al 10%.

Solución de yodo 1×10^{-4} M: Mezclar 20 ml de disolución de yodato con 20 ml de disolución de yoduro potásico y diluir con agua destilada hasta 1 litro.

Disolución de yodato de potasio: Disolver 0.2675g (secado a 110°C) en 250 ml de agua destilada.

Disolución de yoduro potásico: Disolver 2.1g en 250 ml de agua destilada.

Solución de almidón: Disolver 2 g de almidón soluble, calidad laboratorio, en 100 ml de agua caliente, añadiéndose 0.2 g de ácido salicílico como conservador.

Solución de ácido sulfanílico: Disolver 7 g en 500 ml.

La preparación del análisis requiere la filtración de la muestra a través de un filtro con poros de $0.45 \mu\text{m}$, tomando un volumen conocido del filtrado para su valoración. Se añade 1 ml de la solución de ácido sulfúrico, 4 ml de solución de ácido sulfanílico (en

presencia de nitrito) y 5 gotas de la solución de almidón. Usando una bureta graduada se añade la solución de yodo hasta el viraje (de transparente a azul) de la muestra.

La concentración de tiosulfato se determina usando la siguiente fórmula:

$$C_{\text{tiosulfato}} (\text{g L}^{-1}) = M \cdot 6 \cdot 112 \cdot I / V_m$$

Donde M es la molaridad de la solución de yodo ($1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$), I es el volumen gastado en la valoración (mL) y V_m el volumen de muestra valorado (0.3 a 0.5 mL).

La concentración de sulfuro se calcula con la fórmula

$$C_{\text{sulfuro}} (\text{g L}^{-1}) = M \cdot 3 \cdot 32 \cdot I / V_m$$

Técnica para la determinación de proteína.

Esta técnica tiene base en el procedimiento descrito por Lowry (1951), actualmente se realiza con un grupo de reactivos especiales de la marca Bio-Rad. La determinación utiliza la formación de un complejo de color azul de proteína cuya absorbancia es medida a 750 nm, usando un espectrofotómetro (UV/VIS Perkin Elmer). Es posible correlacionar la absorbancia con la concentración de proteína.

Un volumen determinado de cultivo, no mayor a 1.5 mL, se centrifugó a 12000 rpm durante 10 minutos. Al final el sobrenadante se desecha y la pastilla de biomasa resultante es suspendida en 1 mL de NaOH, 0.2 N. Se calienta en baño maría durante 15 minutos y al finalizar se agita para disolver la biomasa. De esta solución se toman 200 μL y se mezclaron con 100 μL de reactivo A y 800 μL de reactivo B (BioRad kit para determinación de Lowry de proteína). La mezcla se preserva por 15 minutos en la oscuridad y posteriormente se analiza en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 750 nm.

Se preparan soluciones de concentración conocida de proteína (albúmina sérica bovina), se procesan según el procedimiento antes descrito y se mide su absorbancia para construir una curva patrón.

APENDICE B

SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DIFERENCIAL DEL MODELO DE OTTENGRAF (1983).

Reacción de degradación de orden cero

Un balance de materia en la biopelícula que considera la difusión del contaminante y el consumo del mismo en una reacción de orden cero, puede describirse con la expresión

$$D_{ef} \left(\frac{d^2 C_L}{dx^2} \right) = k_0 \quad (F)$$

Con las condiciones de frontera

$$\text{en } x = 0, \quad C_L = C_G/m \quad (CF1)$$

$$\text{en } x = \delta \quad dC/dx = 0 \quad (CF2)$$

Usando las siguientes variables adimensionales:

$$C_L^* = \frac{C_L}{C_G/m} \quad (F.1)$$

$$\sigma = \frac{x}{\delta} \quad (F.2)$$

Despejando C_L de la ecuación F.1

$$C_L = \frac{C_G}{m} C_L^* \quad (F.3)$$

Derivando F.3 respecto a la coordenada longitudinal

$$\frac{dC_L}{dx} = \frac{C_G}{m} \left(\frac{dC_L^*}{d\sigma} \right) \left(\frac{d\sigma}{dx} \right) = \frac{C_G}{m} \frac{1}{\delta} \frac{dC_L^*}{d\sigma} \quad (F.4)$$

Derivando nuevamente respecto a x

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dC_L}{dx} \right) = \frac{d}{d\sigma} \left(\frac{C_G}{m} \frac{1}{\delta} \frac{dC_L^*}{d\sigma} \right) \left(\frac{d\sigma}{dx} \right) \quad (F.5)$$

La segunda derivada adimensional queda

$$\frac{d^2 C_L}{dx^2} = \frac{C_G}{m} \frac{1}{\delta^2} \frac{d^2 C_L^*}{d\sigma^2} \quad (\text{F.6})$$

De esta forma la ecuación F se convierte en

$$\frac{C_G}{m} \frac{D_{ef}}{\delta^2} \frac{d^2 C_L^*}{d\sigma^2} - k_0 = 0 \quad (\text{F.7})$$

Mientras que las condiciones de frontera CF1 y CF2 en forma adimensional se convierten en

$$\sigma = 0; \quad C_L^* = 1 \quad (\text{F.8})$$

$$\sigma = 1; \quad \frac{dC_L^*}{d\sigma} = 0 \quad (\text{F.9})$$

Para iniciar la resolución, la ecuación F.7 se arregla como

$$\frac{d^2 C_L^*}{d\sigma^2} - \frac{k_0 \delta^2 m}{D_{ef} C_G} = 0 \quad (\text{F.10})$$

Integrando una vez la ecuación F.10 se obtiene

$$\frac{dC_L^*}{d\sigma} = \frac{k_0 m \delta^2}{D_{ef} C_G} \sigma + C_1 = 0 \quad (\text{F.11})$$

Donde C_1 es una constante de integración arbitraria; no obstante al evaluar F.9 en F.11 se tiene

$$C_1 = -\frac{k_0 \delta^2 m}{D_{ef} C_G} \quad (\text{F.12})$$

Sustituyendo F.12 en F.11

$$\frac{dC_L^*}{d\sigma} = \frac{k_0 m \delta^2}{D_{ef} C_G} (\sigma - 1) \quad (\text{F.13})$$

Integrando F.13

$$C_L^* = \frac{k_0 m \delta^2}{D_{ef} C_G} \left(\frac{\sigma^2}{2} - \sigma \right) + C_2 \quad (\text{F.14})$$

Evaluando F.8 en F.14 se obtiene

$$C_2 = 1 \quad (\text{F.15})$$

Sustituyendo F.15 en F.14

$$C_L^* = 1 + \frac{1}{2} \frac{k_0 m \delta^2}{D_{ef} C_G} (\sigma^2 - 2\sigma) \quad (\text{F.16})$$

Multiplicando por C_{G0}/C_G el segundo miembro de la ecuación F.16 se consigue

$$\frac{C_L}{C_G/m} = 1 + \frac{1}{2} \delta^2 \frac{k_0 m}{D_{ef} C_G} \frac{C_{G0}}{C_G} (\sigma^2 - 2\sigma) \quad (\text{F.17})$$

Que puede escribirse como

$$\frac{C_L}{C_G/m} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\phi^2}{C_G / C_{G0}} (\sigma^2 - 2\sigma) \quad (\text{F.18})$$

Donde

$$\phi = \sqrt{\frac{k_0 m \delta^2}{D_{ef} C_{G0}}}$$

Se conoce como el módulo de Thiele; $\sigma = x/\delta$ es la coordenada longitudinal adimensional en la biopelícula; y $m = (C_G/C_L)_{equilibrio}$ es el coeficiente de partición del compuesto.

La concentración del compuesto contaminante a lo largo de la longitud (h) del lecho empacado, se puede determinar realizando un balance de materia. Considerando que se conocen: el área específica por unidad de volumen (a_s), la velocidad lineal del gas (U_G) y el flux de sustrato (N) hacia la biopelícula, el perfil de concentraciones para un proceso controlado por reacción se desarrolla como

$$-U_G \frac{dC_G}{dh} = N a_s \quad (\text{F.19})$$

Donde, a partir de de la derivación de F.18 se obtiene:

$$N = \frac{-D_{ef}}{\delta} \left(\frac{dC_L}{d\sigma} \right)_{\sigma=0} = k \delta \quad (\text{F.20})$$

Sabiendo que las condiciones de frontera son

$$h = 0; \quad C_G = C_{G0} \quad (F.21)$$

$$h = h_T; \quad C_G = C_{GS} \quad (F.22)$$

Y sustituyendo F.20 en F.19 y resolviendo queda

$$\frac{C_{GS}}{C_{G0}} = 1 - \frac{a_s k_0 \delta h_T}{C_{G0} U_G} \quad (F.23)$$

Donde h_T es la altura total empacada, C_{G0} es la concentración del gas a la entrada del equipo y C_{GS} es la concentración (desconocida) a la salida del lecho. Suponiendo que $a_s k_0 \delta = K_1$ es constante, F.23 puede resumirse como

$$\frac{C_{GS}}{C_{G0}} = 1 - \frac{K_1 h_T}{C_{G0} U_G} \quad (F.24)$$

La otra situación posible durante el transporte de un sustrato a través de una biopelícula, es la limitación por difusión. Ocurre cuando la velocidad de difusión no es suficientemente grande para transportar el compuesto a todo lo ancho de la película de microorganismos, a la vez que el sustrato es consumido en la reacción de degradación.

Ya que la difusión está determinada por el gradiente de concentraciones en la biopelícula, por lo tanto por la concentración en la interfase, esta situación se encuentra a menudo cuando se tienen concentraciones bajas en la fase gas (Ottengraf y van Den Oever, 1983). La presencia de una zona de microorganismos libre de reacción está determinada por el valor del módulo de Thiele. El valor de éste número adimensional crítico se obtiene al sustituir $C_L = 0$ para $\sigma = 1$ en la ec. F.18, de esta forma se obtiene el valor del módulo de Thiele para el cual ocurre la limitación por difusión:

$$\phi_{cr} = \delta \sqrt{\frac{k_0 m}{D_{ef} C_G}} = \sqrt{2} \quad (F.25)$$

Si la limitación por difusión se presenta, la condición de frontera 4.18 cambia y se convierte a:

$$x = \lambda; \quad \frac{dC_L}{dx} = 0 \quad (F.26)$$

Donde λ es la distancia de penetración del sustrato en la biopelícula. La solución a la ecuación diferencial F es:

$$\frac{C_L}{C_G/m} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\phi^2}{C_G / C_{G0}} \left(\sigma^2 - 2\sigma \frac{\lambda}{\delta} \right) \quad (F.27)$$

Ya que $C_L=0$ en $\sigma=\lambda/\delta$, la ecuación F.27 hace posible calcular la distancia de penetración del sustrato en la biopelícula (λ):

$$\lambda = \sqrt{2 \frac{D_{ef} C_G}{k_0 m}} \quad (F.28)$$

En este caso, el balance de materia del contaminante a lo largo de la distancia h , queda como

$$-U_G \frac{dC_G}{dh} = N a_s = k_0 \lambda a_s \quad (F.29)$$

Sustituyendo F.28 en F.29, resolviendo y evaluando las condiciones de frontera F.21 y F.22, se tiene la ecuación para el perfil de concentración a lo largo del lecho empacado:

$$\frac{C_{GS}}{C_{G0}} = 1 - \frac{a_s H}{U_G} \sqrt{\frac{k_0 D_{ef}}{2 C_{G0} m}} \quad (F.30)$$

A partir de la ecuación F.30 se concluye que los perfiles de concentración descritos con esta ecuación, son lineales y no se ajustan a los datos experimentales obtenidos en la figura 5.10.

Reacción de degradación de orden uno

Para una cinética de degradación del sustrato de orden uno, la ecuación diferencial que describe el proceso de transporte con reacción del sustrato, dentro de una biopelícula, tiene la siguiente forma

$$D_{ef} \left(\frac{d^2 C_L}{dx^2} \right) = k_1 C_L \quad (F.31)$$

Si se usan las siguientes variables:

$$\sigma = \frac{x}{\delta} \quad (\text{F.32})$$

$$\phi_1^2 = \frac{k_1 \delta^2}{D_{\text{ef}}} \quad (\text{F.33})$$

donde ϕ_1 es el módulo de Thiele. Sustituyendo la ec. F.32 en F.31 y diferenciando se obtiene

$$\frac{dC_L}{dx} = \left(\frac{dC_L}{d\sigma} \right) \left(\frac{d\sigma}{dx} \right) = \frac{1}{\delta} \frac{dC_L}{d\sigma} \quad (\text{F.34})$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dC_L}{dx} \right) = \frac{d}{d\sigma} \left(\frac{1}{\delta} \frac{dC_L}{d\sigma} \right) \left(\frac{d\sigma}{dx} \right) = \frac{1}{\delta^2} \frac{d^2 C_L}{d\sigma^2} \quad (\text{F.35})$$

Sustituyendo F.33 y F.35 en la ec. F.31 se tiene que

$$\frac{d^2 C_L}{d\sigma^2} - \phi_1^2 C_L = 0 \quad (\text{F.36})$$

Con las condiciones de frontera

$$\sigma = 0; \quad C_L = C_G/m \quad (\text{F.37})$$

$$\sigma = 1; \quad \frac{dC_L}{d\sigma} = 0 \quad (\text{F.38})$$

Suponiendo que F.36 tenga una solución de la forma

$$C_L = K_m e^{m\sigma} \quad (\text{F.39})$$

Entonces

$$\frac{dC_L}{d\sigma} = K_m m e^{m\sigma} \quad (\text{F.40})$$

$$\frac{d^2 C_L}{d\sigma^2} = K_m m^2 e^{m\sigma} \quad (\text{F.41})$$

Sustituyendo F.39 y F.41 en F.36 se tiene

$$K_m m^2 e^{m\sigma} - \phi_1^2 K_m e^{m\sigma} = K_m (m^2 - \phi_1^2) = 0 \quad (\text{F.42})$$

La solución trivial se consigue al igualar $K_m = 0$, pero siguiendo la ecuación F.39, esto no es posible. La otra solución es

$$m^2 - \phi_1^2 = (m + \phi_1)(m - \phi_1) = 0 \quad (\text{F.43})$$

Donde las soluciones de la ec. F.43 satisfacen la ec. F.36 y se dice que son ecuaciones auxiliares (Lobo, 1997), de esta forma se llega a las soluciones de F.43 que son

$$m_1 = \phi_1; \quad m_2 = -\phi_1 \quad (\text{F.44})$$

Entonces la solución a la ecuación F.36 se puede escribir como

$$C_L = \kappa_1 e^{\phi_1 \sigma} \quad \text{ó} \quad C_L = \kappa_2 e^{-\phi_1 \sigma} \quad (\text{F.45})$$

Si una ecuación diferencial tiene 2 o más soluciones, una combinación lineal de ellas, será también una solución (Lobo, 1997). De esta forma

$$C_L = \kappa_1 e^{\phi_1 \sigma} + \kappa_2 e^{-\phi_1 \sigma} \quad (\text{F.46})$$

Para obtener los valores de κ_1 y κ_2 deben evaluarse las condiciones de frontera F.37 y F.38. En este paso es conveniente obtener la solución en términos de funciones hiperbólicas (Lobo, 1997), definidas por

$$\cosh(\phi_1 \sigma) = \frac{1}{2} (e^{\phi_1 \sigma} + e^{-\phi_1 \sigma}) \quad (\text{F.47})$$

$$\sinh(\phi_1 \sigma) = \frac{1}{2} (e^{\phi_1 \sigma} - e^{-\phi_1 \sigma}) \quad (\text{F.48})$$

Entonces la solución de la ecuación F.36 se puede escribir también de la siguiente forma

$$C_L = C_1 \cosh(\phi_1 \sigma) + C_2 \sinh(\phi_1 \sigma) \quad (\text{F.49})$$

Utilizando las definiciones F.47 y F.48 en F.49 tenemos

$$C_L = \frac{C_1}{2} (e^{\phi_1 \sigma} + e^{-\phi_1 \sigma}) + C_2 (e^{\phi_1 \sigma} - e^{-\phi_1 \sigma}) \quad (\text{F.50})$$

Tras una manipulación algebraica de F.50 se obtiene

$$C_L = \frac{1}{2}(C_1 + C_2)e^{\phi\sigma} + \frac{1}{2}(C_1 - C_2)e^{-\phi\sigma} \quad (\text{F.51})$$

De esta forma se puede establecer la siguiente equivalencia

$$\kappa_1 = \frac{1}{2}(C_1 + C_2); \quad \kappa_2 = \frac{1}{2}(C_1 - C_2) \quad (\text{F.52})$$

Evaluando la condición de frontera F.37 en la ec. F.49 se obtiene

$$\frac{C_G}{m} = C_1 \cosh(0) + C_2 \sinh(0) \quad \therefore C_1 = \frac{C_G}{m} \quad (\text{F.53})$$

Ahora diferenciando la ec. F.49 y evaluando la condición de frontera F.38 se tiene

$$\left. \frac{dC_L}{d\sigma} \right|_{\sigma=1} = \phi_1 C_1 \sinh(\phi_1 \cdot 1) + \phi_1 C_2 \cosh(\phi_1 \cdot 1) = 0 \quad (\text{F.54})$$

Simplificando

$$C_2 = -C_1 \frac{\sinh(\phi_1)}{\cosh(\phi_1)} \quad \therefore C_2 = -\frac{C_G}{m} \frac{\sinh(\phi_1)}{\cosh(\phi_1)} \quad (\text{F.55})$$

Sustituyendo el valor de las constantes C_1 y C_2 en la ec. F.49, queda

$$C_L = \frac{C_G}{m} \cosh(\phi_1\sigma) - \frac{C_G}{m} \frac{\sinh(\phi_1)}{\cosh(\phi_1)} \sinh(\phi_1\sigma) \quad (\text{F.56})$$

Arreglando

$$C_L = \frac{C_G}{m} \left[\frac{\cosh(\phi_1) \cosh(\phi_1\sigma) - \sinh(\phi_1) \sinh(\phi_1\sigma)}{\cosh(\phi_1)} \right] \quad (\text{F.57})$$

Se sabe que

$$\cosh(u - v) = \cosh(u)\cosh(v) - \sinh(u)\sinh(v) \quad (\text{F.58})$$

Al usar la identidad trigonométrica F.58 en F.57, se obtiene el perfil de concentraciones en la biopelícula, que toma la forma

$$\boxed{C_L = \frac{C_G}{m} \left(\frac{\cosh[\phi_1(1-\sigma)]}{\cosh(\phi_1)} \right)} \quad (\text{F.59})$$

A continuación se realiza el balance de materia a lo largo de todo el volumen del lecho empacado y se expresa mediante la expresión F.19

$$-U_G \frac{dC_G}{dh} = N \cdot a_s \quad (\text{F.60})$$

Con la condición de frontera

$$h = 0; \quad C_G = C_{G0} \quad (\text{F.61})$$

Donde C_{G0} es la concentración del contaminante a la entrada del reactor. El flux N en la ecuación F.60 está definido como

$$N = -\frac{D_{ef}}{\delta} \left(\frac{dC_L}{d\sigma} \right)_{\sigma=0} \quad (\text{F.62})$$

Ya que se conoce la ecuación del perfil de concentración F.59, se puede diferenciar y evaluar la derivada en $\sigma = 0$, de esta forma se tiene

$$\left(\frac{dC_L}{d\sigma} \right)_{\sigma=0} = \frac{C_G}{m} \left[-\frac{\cosh(\phi_1) \phi_1 \sinh(\phi_1)}{[\cosh(\phi_1)]^2} \right]$$

$$\left(\frac{dC_L}{d\sigma} \right)_{\sigma=0} = -\phi_1 \frac{C_G}{m} \frac{\sinh(\phi_1)}{\cosh(\phi_1)} \quad (\text{F.63})$$

Y sustituyendo F.63 en F.62, la expresión del flux queda

$$N = \frac{D_{ef}}{\delta} \frac{C_{G0}}{m} \phi_1 \frac{\sinh(\phi_1)}{\cosh(\phi_1)} \quad (\text{F.64})$$

Ahora sustituyendo F.64 en F.60 tenemos

$$\frac{dC_G}{dh} = -\frac{D_{ef}}{m} \frac{C_G}{\delta U_G} \phi_1 \tanh(\phi_1) \quad (\text{F.65})$$

Integrando F.65 y evaluando a lo largo de la longitud empacada (0 a H)

$$\frac{C_G}{C_{G0}} = \exp \left[-\frac{h D_{ef}}{m \delta U_G} \phi_1 \tanh(\phi_1) \right] \quad (\text{F.66})$$

Donde C_G es la concentración del sustrato a la altura h del lecho empacado. Para la altura total H , C_G será la concentración de contaminante gaseoso a la salida del reactor. La ec. F.66 se puede escribir también como

$$\frac{C_G}{C_{G0}} = \exp[-N_r] \quad (\text{F.67})$$

Donde

$$N_r = \frac{H D_{\text{ef}} a_s}{m \delta U_G} \phi_1 \tanh(\phi_1) \quad (\text{F.68})$$

Se conoce comúnmente como el número de unidades de reacción (Ottengraf, 1983).

Si se considera que

$$\frac{D_{\text{ef}} a_s}{\delta} \phi_1 \tanh(\phi_1) = K_1 \quad (\text{F.69})$$

Es una velocidad, aparente de reacción, de primer orden constante, podemos escribir la expresión para el grado de reacción como

$$\eta = 1 - \frac{C_G}{C_{G0}} = 1 - \exp\left(-\frac{h_r K_1}{m U_G}\right) \quad (\text{F.70})$$

Donde η es el grado de conversión del sustrato.

ANEXO

This article was downloaded by: [Ramírez, M.]

On: 15 October 2009

Access details: Access Details: [subscription number 915893123]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Environmental Technology

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t791546829>

Dimethyl sulphide degradation using immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter

L. Arellano-García ^{ab}; S. Revah ^c; M. Ramírez ^a; J. M. Gómez ^a; D. Cantero ^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Cádiz, Cádiz, Spain ^b Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Mexico City, Mexico ^c Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana Cuajimalpa, Mexico City, Mexico

Online Publication Date: 01 November 2009

To cite this Article Arellano-García, L., Revah, S., Ramírez, M., Gómez, J. M. and Cantero, D. (2009) 'Dimethyl sulphide degradation using immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter', *Environmental Technology*, 30:12, 1273 — 1279

To link to this Article: DOI: 10.1080/09593330902911713

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/09593330902911713>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Dimethyl sulphide degradation using immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter

L. Arellano-García^{a,b}, S. Revah^c, M. Ramírez^{a*}, J.M. Gómez^a and D. Cantero^a

^aDepartamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Cádiz, Cádiz, Spain; ^bDepartamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Mexico City, Mexico; ^cDepartamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana Cuajimalpa, Mexico City, Mexico

(Received 29 December 2008; Accepted 19 March 2009)

Gaseous dimethyl sulphide (DMS) was eliminated in a biotrickling filter with *Thiobacillus thioparus* grown in polyurethane foam cubes as carrier material. The temperature, pH and empty bed residence time of the gas were maintained at 30 °C, 7.0 and 40 s, respectively. In the first 45 days, DMS loads of around 2.0 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ were fed to the BTF to adapt *T. thioparus* to DMS consumption, attaining close to 100% removal efficiency (RE) on day 46, and the maximum elimination capacity (EC) was 4.0 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ with a RE of 77%. The overall performance was enhanced by adding a nitrogen-enriched (9×) medium but was negatively affected by high superficial liquid velocity (8.18 m h⁻¹) and high pH (>7.5). Sulphate concentrations (up to 10 g L⁻¹) showed no effect. The system supported shock loads up to 58 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ with increased elimination. With nitrogen-enriched medium and a pH of 7.0 it was possible to increase the EC of DMS up to a maximum of around 23 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ with 65% RE.

Keywords: dimethyl sulphide; biotrickling filter; *Thiobacillus thioparus*; polyurethane foam; odours

Introduction

Dimethyl sulphide (DMS) and other reduced sulphur compounds (RSC), such as hydrogen sulphide (H₂S) and methanethiol, are naturally released from various sites including those associated with organic matter decay. Some marine microorganisms and plants metabolically reduce sulphate to sulphide and then to 3-dimethylsulphoniopropionate which is partially converted to DMS on the ocean surface. The annual emissions of DMS from the oceans accounts for 40 million metric tonnes [1]. In the atmosphere, the photochemical oxidation of DMS promotes acid rain formation, bringing sulphate back to the earth [2]. Furthermore, DMS emissions also have important anthropogenic sources such as wastewater treatment plants and kraft pulp mills, which are notorious for their unpleasant odour. The treatment of DMS-containing gases is necessary in order to comply with the severe emission guidelines that exist due to its toxicity (10 ppm, 25 mg m⁻³ [3]).

Various chemical processes could be used to control RSC emissions [4,5]; however these techniques are economically viable only at high contaminant concentrations because they need chemical reagents that are discarded after use, and some residual RSC could remain. The use of bacteria in biotrickling filters (BTF) is a feasible way to eliminate low concentrations of

reduced sulphur compounds in air streams such as those found in malodorous emissions (Odour threshold 1 ppbv [6]). In the case of DMS, both heterotrophic and autotrophic bacteria belonging to *Hypomicrobium*, *Pseudomonas*, *Methylophaga* and *Thiobacillus* have been used [7–10]. In thiobacilli, DMS is converted to sulphate in a metabolic energy-yielding reaction [11]. For gases containing mixed RSC, the preference of sulphur-oxidizing bacteria to use H₂S as an energy source over the rest of the RSC promotes low DMS consumption [12,13]. A dual BTF system constitutes an alternative for the treatment of RSC mixtures; the H₂S is degraded in the first biofilter and the remaining RSC, including DMS, in a second biofilter [14,15].

Different packing materials have been used for supporting the development of the bacterial populations including porous polypropylene pellets, polyethylene carrier rings, PVC structured blocks and open-pore polyurethane foam [15–17]. Polyurethane foam offers the advantage of retaining the biomass, thus reducing the risks of washout. The objective of this work was to focus on the effect of various operation conditions on the performance of a BTF packed with polyurethane foam treating low DMS concentrations and inoculated with *Thiobacillus thioparus*.

*Corresponding author. Email: martin.ramirez@uca.es

Materials and methods

Biological material and mineral medium

Thiobacillus thioparus is a gram-negative bacterium able to grow autotrophically on inorganic and organic sulphur compounds such as sulphide, thiosulphate and DMS. A pure culture of *Thiobacillus thioparus* ATCC 23645, obtained from the American Type Culture Collection, was cultured and utilized for the experiments.

The mineral medium, here referred to as TT, was used according to the ATCC composition given for *Thiobacillus* cultures (ATCC290:S6). It contained (g L⁻¹): Na₂HPO₄ (1.2), KH₂PO₄ (1.8), MgSO₄·7H₂O (0.1), (NH₄)₂SO₄ (0.1), CaCl₂ (0.03), FeCl₃ (0.02), MnSO₄ (0.02), Na₂S₂O₃ (10.0). All the compounds except FeCl₃ were dissolved in distilled water; NaOH (2 N) was used to adjust the pH of the solution to 7.0 before sterilizing at 121 °C for 20 min. The FeCl₃ was dissolved in distilled water, filtrated through a 0.22 µm pore size membrane and then added to the sterile medium. A mineral medium with increased nitrogen content ((NH₄)₂SO₄, 1 g L⁻¹), referred to as TTN+, was used when indicated.

Bioreactor operation

The transparent PVC plastic column BTF (i.d. 0.105 m, height 1.5 m), shown in Figure 1, had two packed segments (segment height 0.25 m, total packed volume 4.33 L). It was packed with 86.6 g polyurethane foam cubes as carrier material (1 cm side, specific area 600 m² m⁻³, apparent density 20 kg m⁻³, porosity 0.96).

The BTF had five gas-sampling ports at 12, 20, 37, 45 and 49 cm of packed height; it also had two extra ports in each segment for support sampling.

The immobilization of *T. thioparus* on the polyurethane foam was made in 16 Erlenmeyer flasks (vol. 1 L) containing 0.5 L of TT solution, 0.1 L of inoculum and 5.4 g of foam cubes. The flasks were inoculated with a culture growing in exponential phase. The flasks were incubated in a rotary shaker (30 °C, 150 rpm) and the thiosulphate concentration was monitored. When thiosulphate was depleted, the mineral medium was replaced with fresh TT medium. This operation was repeated three times to obtain enough biomass attached to the polyurethane cubes.

The BTF was packed with the colonized foam, and 1.5 L of TT solution, without thiosulphate, were added as the mobile phase and recirculated with a variable speed centrifugal pump (ECOCIRC D5-8/810N). An air flow (0.39 m³ h⁻¹, corresponding to an empty bed residence time of 40 s) was humidified by bubbling it in a water column; then it was passed through a 0.2 µm pore membrane to finally be mixed with the DMS-laden stream (see next section) in a glass bulb, where the feed concentration was sampled.

The liquid level at the bottom of the BTF was maintained with a constant flow of distilled water. The liquid was replaced when sulphate concentration attained 5 g L⁻¹. The temperature of the trickling solution was maintained at 30 °C by passing the liquid through a rubber-tubing coil that was submerged in a controlled temperature bath (see Figure 1). The pH

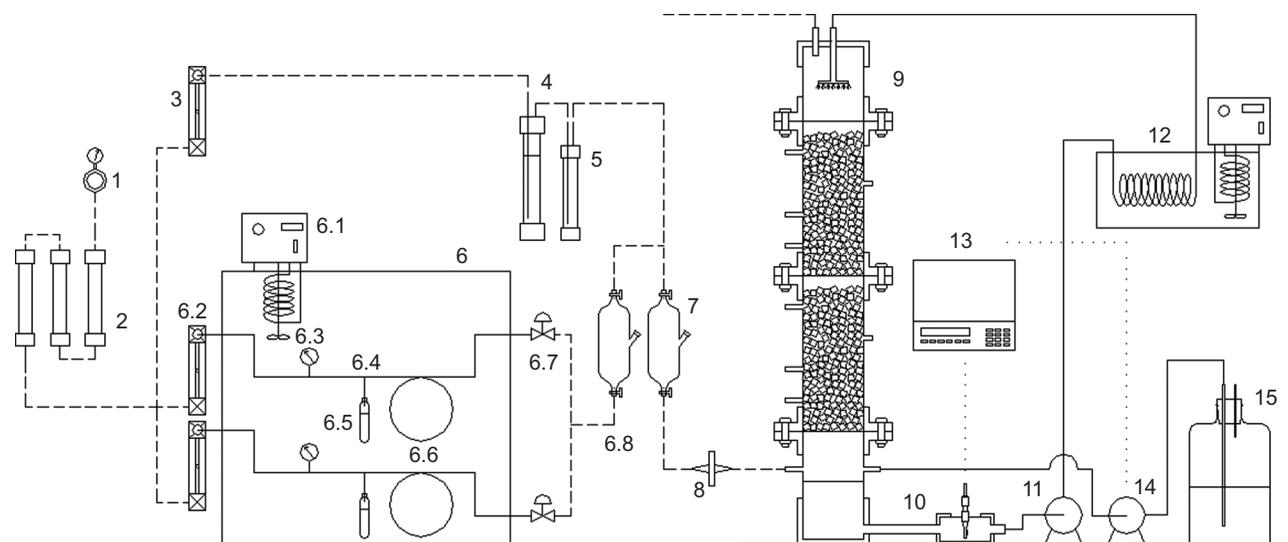


Figure 1. Diagram of gaseous DMS-generating system and BTF. 1: Pressure regulator, 2: Air filters, 3: Flow meter, 4: Humidifier, 5: Water trap, 6: Gaseous DMS-generating system, 6.1: Heater pump recirculator, 6.2: Flow meters, 6.3: Pressure gauge, 6.4: T union, 6.5: Steel vessels, 6.6: Steel-tubing coils, 6.7: Needle valves, 6.8 and 7: Sampling glass bulbs, 8: Membrane filter, 9: *T. thioparus* biotrickling filter, 10: pH probe, 11: Recirculation pump, 12: Constant temperature bath, 13: Electronic controller, 14: NaOH solution pump, 15: NaOH container.

was set at 7.0 and controlled by automatic addition of sterile 2 N NaOH.

To characterize the BTF performance, the specific quantity of DMS fed to the BTF (load, L), the amount of degraded DMS (elimination capacity, EC) and the percentage of the fed DMS that was degraded (removal efficiency, RE) were described with:

$$L = G_{G_{in}} \cdot Q \cdot V_r^{-1},$$

$$EC = (C_{G_{in}} - C_{G_{out}}) \cdot Q \cdot V_r^{-1}$$

$$\% RE = 100 \cdot \{(C_{G_{in}} - C_{G_{out}}) / C_{G_{in}}\}$$

where Q is the gas volumetric flow ($m^3 h^{-1}$), V_r is the packed volume (m^3), $C_{G_{in}}$ and $C_{G_{out}}$ are the inlet and outlet concentrations ($g m^{-3}$), respectively.

Gaseous dimethyl sulphide generating system

The system utilized to produce gaseous DMS-spiked streams has been reported previously [18]. Capillary steel tubing (O.D. 1/16', I.D. 0.53 mm, AISI 316) was used to carry gaseous evaporated DMS, through steel capillaries, from steel containers (Hoke, Spartanburg, USA, vol. 75 mL) filled with liquid DMS. Needle valves and 3 m long steel-tubing spirals were used to apply an overpressure (~ 0.27 bar) on the diffusion tube to reduce variations in the DMS concentration. For DMS concentrations below 50 ppmv only one steel container was used; for higher concentrations, two containers were utilized.

Effects of operation parameters

The effect of the superficial liquid velocity on the BTF performance was assessed by varying the recirculation flow to obtain velocities of 2.75, 5.37, 7.85 and 8.18 $m h^{-1}$. The effect of pH was assessed by modifying the pH of the trickling solution by adding either 2N NaOH or 1N HCl.

On day 77 the TT mineral medium was replaced with TTN+ solution and from days 80–90 the load was increased to find the maximum elimination capacity. Shock loads were fed on days 80, 83 and 89 and reduced the following day to evaluate the transient response after exposure to a high DMS concentration. The effect of sulphate (SO_4^{2-}) concentration on the BTF performance was assessed during the last 10 days by letting the SO_4^{2-} concentration accumulate to reach 10 $g L^{-1}$ on day 88 before replacing the BTF trickling solution.

Gas liquid distribution of DMS

The partition coefficient of DMS was experimentally evaluated using three aqueous solutions to investigate

the composition effect of the solutions on the DMS absorption. Ten millilitre samples of: TT (pH 7.0); 9K medium (pH 2.0) [19] or alkaline (pH 10.0) solution [20], were poured independently into 60 mL glass flasks and sealed with butyl/teflon rubber septa. The liquid in the bottles was bubbled for five minutes with nitrogen to eliminate oxygen and avoid DMS oxidation. Volumes of 1.25 mL of a gas standard (10% vol. DMS) were injected to the bottles to obtain a 250 ppmv concentration in the nitrogen headspace. Afterwards the flasks were vigorously shaken for 30 s and further equilibrated at 20 °C for 90 min with agitation, which was sufficient to attain equilibrium. Samples (200 μL) were withdrawn from the bottles and analysed by gas chromatography. All experiments were done in duplicate. A mass balance was made to calculate a partition coefficient $m = C_G/C_L$, considering that the difference between the initial and final DMS concentration in the headspace (C_G) corresponds to the absorbed DMS in the liquid phase (C_L) [21].

Analytical procedures

Gaseous dimethyl sulphide concentrations were determined with a FID-GC (Agilent Technologies 6890), with a Porapak Q packed column (HP, 5' \times 1/8", 80/100 mesh) and nitrogen (40 $ML min^{-1}$) as carrier gas. Temperatures of 190, 200 and 200 °C were respectively used for the oven, injector and detector. The injected sample volume was 200 μL in all cases. Sulphate concentration was determined as barium sulphate measuring the absorbance at 420 nm in a photometer, following a standardized method [22]. Thiosulphate in solution was determined by titrating with an iodine solution in acid conditions [23].

Results

The procedure to prepare the immobilized inoculum, with thiosulphate as substrate and low aeration, favoured the accumulation of elemental sulphur by *T. thioparus*, as has been previously reported [24]. During the first 20 days of the BTF operation, the microbial community preferentially oxidized the elemental sulphur accumulated in the foam rather than the gaseous DMS fed, yielding elimination capacities lower than 0.5 $g_{DMS} m^{-3} h^{-1}$. After day 20, the removal efficiencies of BTF were lower than 60% when treating loads inferior to 1 $g_{DMS} m^{-3} h^{-1}$; nevertheless, after day 45 the REs were over 80% when treating loads around 1.5 $g_{DMS} m^{-3} h^{-1}$ (Figure 2a). The tests to evaluate the parameter effects started on day 47, showing between day 47 and day 57 elimination capacities of 2.75 $g_{DMS} m^{-3} h^{-1}$ with 100% RE, and EC of 5.8 $g_{DMS} m^{-3} h^{-1}$ with 79% RE.

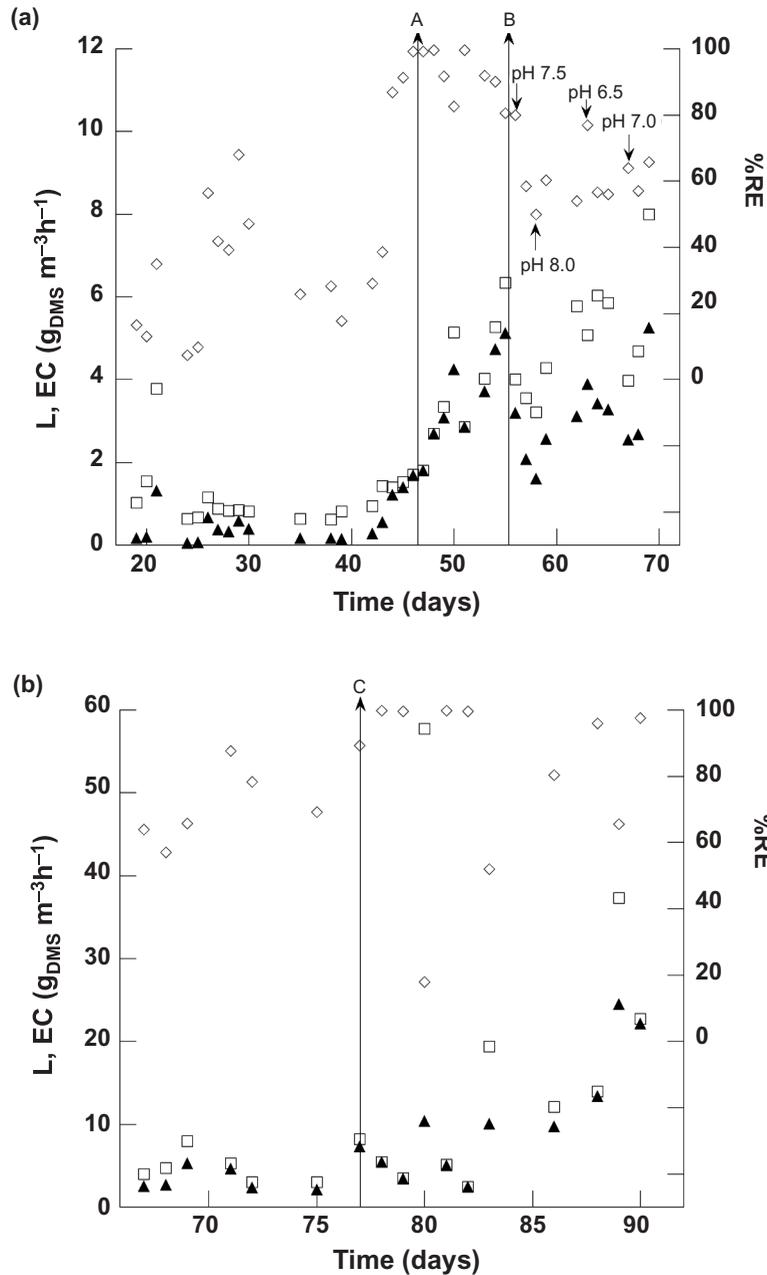


Figure 2. Performance of the DMS-degrading biotrickling biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus*: a) days 20 to 70; b) days 70 to 90. □ – load, ▲ – EC, ◇ – RE. The arrows indicate the initiation of the tests to vary: (A) liquid velocity, (B) pH and (C) nitrogen content of the medium.

When varying the trickling flow, the 7.85 m h^{-1} velocity slightly enhanced the BTF performance with respect to the lower flows (Figure 3). Higher flows increased both the absorption capacity and the liquid turbulence thus diminishing mass transfer limitations; nevertheless, there appears to be a limit (8.18 m h^{-1}) where biofilm detachment was observed. It was previously reported [25] that a liquid velocity of 5.94 m h^{-1} , compared with smaller ones, favours the H_2S biofiltration. Velocities no higher than 7.99 m h^{-1} were

used when operating a BTF treating H_2S odours, see [26].

As seen in Figure 2a, a pH rise from 7.0 to 7.5 on day 55 produced a 20% reduction on the EC and a further rise to 8.0 on day 58 induced biomass lysis and detachment. The cell damage was evident thereafter when the pH was reduced to 6.5, and several days were required for the initial elimination capacity to be recovered. The pH was set again to 7.0 on day 59. *Thiobacillus thioparus* has an optimum growth at $28 \text{ }^\circ\text{C}$ and pH between 6.6

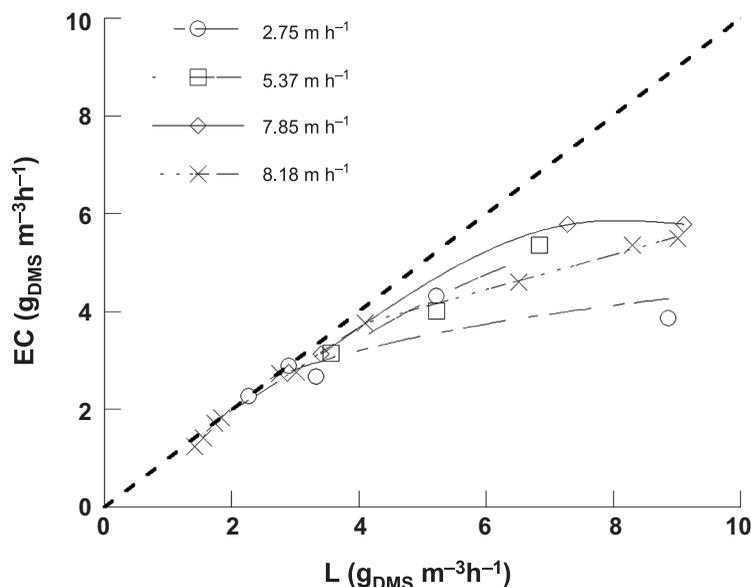


Figure 3. Dependence of the elimination capacity on the liquid linear velocity. The dotted line represents 100% of DMS elimination.

and 7.2 [25], and variations of these conditions commonly cause EC reductions, as shown in this work. Furthermore, it has been found [16] that a drop in pH from 6.0 to 4.0 and then to 3.5 diminished the EC by 75% and 80% respectively, for a RSC mixture biofiltration with *T. thioparus* TK-m. It has also been stated that pH stability is one of the main factors to sustain high efficiency removals for a RSC mixture with *T. thioparus* DW44 in a biofilter [27].

After replacement of the mineral medium on day 77, an enhancement of EC was observed on days 78 and 79 when 100% RE was obtained for 5.5 and 3.5 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ fed loads. On day 80, the load was increased for one day to 57.7 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ obtaining 18% RE. Then the load was reduced below 5.5 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹, on days 81–82, and 100% RE was observed again (Figure 2b). Afterwards, the loads were increased again for one day to 19.4 and 37.3 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ on days 83 and 89, attaining 52% and 66% RE, respectively. Values close to 100% RE were found on days 88–90 after the shock loads. On these days the maximum EC values were found to be around 23 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹.

The *T. thioparus* population in the BTF could have been limited by the nitrogen content in the mineral medium, because the highest elimination capacities were obtained with the TTN+ medium (Figure 4). The enhancing effect on biofilter performance of reducing nutrient limitation has been documented [29]. This effect has been related both to the higher volumetric rates obtained by having more biomass in the reactor and to the increased metabolic activity of the cells. In contrast, elimination capacities of 3.65 mmol_{DMS} L⁻¹ d⁻¹,

21.7 g_{DMS-S} m⁻³ h⁻¹ and 58.0 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹ have been previously reported [14, 12, 13] for DMS biofiltration using: *T. thioparus* TK-m [16], *Hyphomicrobium* sp. [14] and *Hyphomicrobium* VS [15], respectively.

On day 88, the SO₄⁻ concentration reached 10 g L⁻¹, which showed that it did not negatively affect DMS elimination, when 100% of RE was obtained while feeding a load of 12.5 g_{DMS} m⁻³ h⁻¹. Some authors recommend keeping sulphate concentration below 6 g L⁻¹ [16, 24, 25] for liquid and immobilized *T. thioparus* cultures. Other reports for BTF treating RSC have demonstrated that sulphate values of 15–20 g L⁻¹ were not toxic for the microbial population [28].

The experimental partition coefficient values for DMS absorbed in TT, 9K or alkaline media were: 0.081 ± 0.005, 0.073 ± 0.002 and 0.064 ± 0.001, respectively, showing that DMS absorption was only slightly enhanced by alkaline conditions. In comparison, a partition coefficient of 0.08 has been reported at 25 °C for DMS absorption in water [30].

Conclusions

The DMS-treating BTF, packed with *T. thioparus* immobilized on polyurethane cubes, showed that the superficial liquid velocity had a slight influence on BTF performance while pH strongly determined the *T. thioparus* capacity for oxidizing DMS. A higher nitrogen content in the mineral medium enhanced the elimination capacity of the BTF. Sulphate concentration up to 10 g L⁻¹ showed no negative effects during BTF operation. The absorption of non-polar DMS was somewhat

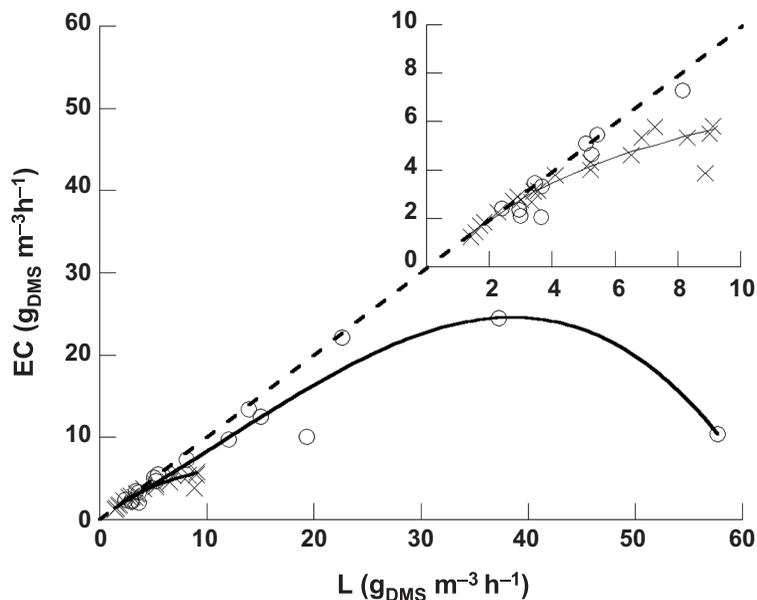


Figure 4. Effect of BTF fed load on DMS elimination capacity. Tricking solution composition: \times – TT, \circ – TTN+. The nested graph shows the results in the low load region. The dotted line represents 100% of DMS elimination.

determined by the composition of the absorbent solution but was not relevant at the pH where the microbial activity is optimal.

Acknowledgements

The authors wish to express their sincere gratitude to the Ministerio de Ciencia y Tecnología (Spain) for supporting this work through the Project CMT2006-05497, to the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) (Mexico) for supporting this work through the Basic Science 26024 Project, to the Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED) for supporting this work through the BIORECA network (Spain) and to the Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, sponsor of the 'Programa de Becas para la Movilidad Académica de la AUIP' (Spain).

References

- [1] B.P. Lomans, C. van der Drift, A. Pol, and H.J.M. Op den Camp, *Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds*, Cell Mol. Life Sci. 59 (2002), pp. 575–588.
- [2] R. Bentley and T.G. Chasteen, *Environmental VOCs – formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials*, Chemosphere 55 (2004), pp. 291–317.
- [3] American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) *Dimethyl Sulfide, Time Weighted Average, Threshold Limit Value (TLV)*, Cincinnati, Ohio.
- [4] C. Feliars, L. Patria, J. Morvan, and A. Laplanche, *Kinetics of oxidation of odorous sulfur compounds in aqueous alkaline solution with H_2O_2* , Environ. Technol. 22 (2001), pp. 1137–1146.
- [5] I. Devai and R.D. Delaune, *Effectiveness of selected chemicals for controlling emission of malodorous sulfur gases in sewage sludge*, Environ. Technol. 23 (2002), pp. 319–329.
- [6] H.G. Shertzer, *Organic Sulfur Compounds in E. Bingham, B. Cohrssen, C.H. Powell. Patty's Toxicology*, 5th ed., Wiley, Chichester, 2001.
- [7] A. Pol, H.J.M. Op den Camp, S.G.M. Mees, M.A.S.H. Kersten, and C. van der Drift, *Isolation of a dimethyl sulphide utilizing Hyphomicrobium species and its application in biofiltration of polluted air*, Biodegradation 5 (1994), pp. 105–112.
- [8] J.M.M. De Zwart and J.G. Kuenen, *Aerobic conversion of dimethyl sulfide and hydrogen sulfide by Methylophaga sulfidovorans: Implications for modeling DMS conversion in a microbial mat*, FEMS Microbiol. Ecol. 22 (1997), pp. 155–165.
- [9] L. Zhang, I. Kuniyoshi, M. Hirai, and M. Shoda, *Oxidation of dimethyl sulfide by Pseudomonas acidovorans DMR-11 isolated from peat biofilter*, Biotechnol. Lett. 13 (1991), pp. 223–228.
- [10] K. Cho, L. Zhang, M. Hirai, and M. Shoda, *Removal characteristics of hydrogen sulfide and methanethiol by Thiobacillus sp. isolated from peat in biological deodorization*, J. Ferment. Bioeng. 71 (1991), pp. 44–49.
- [11] K. Cho, M. Hirai, and M. Shoda, *Degradation characteristics of hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by Thiobacillus thioiparus DW44 isolated from a peat biofilter*, J. Ferment. Bioeng. 71 (1991), pp. 384–389.
- [12] K. Cho, M. Hirai, and M. Shoda, *Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with Thiobacillus thioiparus DW44*, J. Ferment. Bioeng. 73 (1992), pp. 46–50.
- [13] M. Hirai, M. Ohtake, and M. Shoda, *Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide*

- by peat biofilters, *J. Ferment. Bioeng.* 70 (1990), pp. 334–339.
- [14] A. Ruokojärvi, J. Ruuskanen, and P.J. Martikainen, *Oxidation of gas mixtures containing dimethyl sulfide, hydrogen sulfide, and methanethiol using a two-stage biotrickling filter*, *J. Air Waste Manage.* 51 (2001), pp. 11–16.
- [15] B. Sercu, D. Núñez, H. van Langenhove, G. Aroca, and W. Verstraete, *Operational and microbiological aspects of bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulphide*, *Biotechnol. Bioeng.* 90 (2004), pp. 259–269.
- [16] Y. Tanji, T. Kanagawa, and E. Mikami, *Removal of dimethyl sulfide, methyl mercaptan and hydrogen sulfide by immobilized Thiobacillus thioparus TK-m*, *J. Ferment. Bioeng.* 67 (1989), pp. 280–285.
- [17] D. Gabriel and M.A. Deshusses, *Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control*, *PNAS* 100 (2003), pp. 6308–6312.
- [18] E. Smet, *Biofiltration of volatile organic sulfur compounds. Appendix A*, Ph.D. diss., Ghent University, 1996.
- [19] M.P. Silverman and D.G. Lundgren, *Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans*, *J. Bacteriol.* 77 (1959), pp. 642–647.
- [20] A. González-Sánchez, S. Revah, and M. Deshusses, *Alkaline biofiltration of H₂S odors*, *Environ. Sci. Technol.* 19 (2008), pp. 7398–7404.
- [21] L. Rohrschneider, *Solvent characterization by gas-liquid partition coefficients on selected solutes*, *Anal. Chem.* 54 (1973), pp. 1241–1247.
- [22] American Society for Testing and Materials (ASTM), *Water turbidimetric sulphate determination ASTM D 516-90 method*, in *Annual Book of Standards*, ASTM, West Conshohocken, PA, 1994.
- [23] J. Rodier, *Análisis de las Aguas*, Ediciones Omega, Barcelona, 1998.
- [24] S. Alcántara, J.A. Velasco, and S. Revah, *Sulfur formation by steady-state continuous cultures of a sulfoxidizing consortium and Thiobacillus thioparus ATCC 23645*, *Environ. Technol.* 25 (2004), pp. 1151–1157.
- [25] M. Ramírez, *Viabilidad de un proceso para la eliminación conjunta de H₂S y NH₃ contenido en efluentes gaseosos*, Ph.D. diss., Universidad de Cádiz, 2007.
- [26] D. Gabriel, H.J. Cox, and M.A. Deshusses, *Conversion of full-scale wet scrubbers to biotrickling filters for H₂S control at publicly owned treatment works*, *J. Environ. Eng. ASCE* 130 (2004), pp. 1110–1117.
- [27] S.J. Park, K.S. Cho, M. Hirai, and M. Shoda, *Removability of malodorous gases from a night soil treatment plant by a pilot-scale peat biofilter inoculated with Thiobacillus thioparus DW44*, *J. Ferment. Bioeng.* 76 (1993), pp. 55–59.
- [28] A. Ruokojärvi, M. Aatamila, T. Hartikainen, M. Olkkonen, J. Salmi, J. Ruuskanen, and P.J. Martikainen, *Removal of dimethyl sulphide from off-gas mixtures containing hydrogen sulphide and methanethiol by a biotrickling filter*, *Environ. Technol.* 21 (2000), pp. 1173–1180.
- [29] M.E. Acuña, F. Pérez-Guevara, R. Auria, and S. Revah, *Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases*, *Biotechnol. Bioeng.* 63 (1999), pp. 175–184.
- [30] C.L. Yaws, P. Bajaj, and R.W. Pike, *Solubility and Henry's Law constants for sulfur compounds in water*, *Chem. Eng.* 110 (2003), pp. 60–64.



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS
VOLÁTILES EN FILTROS DE ESCURRIMIENTO”

TESIS QUE PRESENTA

LUIS ALBERTO ARELLANO GARCÍA

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

DIRECTOR DE TESIS
DR. SERGIO REVAH MOISEEV

LA REALIZACIÓN DE ÉSTA TESIS CONTÓ CON EL APOYO ECONÓMICO
DE

CONACYT, MÉXICO
RED BIORECA, ESPAÑA
AUIP, ESPAÑA

MÉXICO DF A 19 DE JUNIO DEL 2009