



Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Biodegradación de compuestos orgánicos azufrados
en reactores de lecho escurrido.
Evaluación de parámetros hidráulicos, cinéticos
y simulación del proceso.**

Tesis que presenta
M. en C. Luis Alberto Arellano García
para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

México D.F. el 13 Octubre de 2014

Asesor:

Dr. Sergio Revah Moiseev

Miembros del jurado:

Dr. Mariano Gutiérrez Rojas

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Dr. Elías Razo Flores

Dr. José Javier Valencia López

Dr. Sergio Revah Moiseev

(Presidente)

(Vocal)

(Vocal)

(Vocal)

(Secretario)

Resumen

Se evaluó la eficiencia del tratamiento de aire contaminado con compuestos reducidos de azufre en un biofiltro de escurrimiento alcalino (BLE). El sistema se inoculó con biomasa alcalófila adaptada al consumo de bajas concentraciones de sulfuros (olores). La actividad de oxidación de dimetil disulfuro (DMDS) se evaluó a través de experimentos de respirometría, obteniéndose una máxima tasa de respiración de $3.0 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{O}_2} \text{ g}_{\text{proteína}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ que fue baja al compararse con la respiración inducida por el DMDS en biomasa neutrófila. Se aumentó la concentración de biomasa inmovilizada en el empaque del BLE alcalino para compensar la baja actividad biológica de oxidación de DMDS.

En una primera fase de operación del BLE se obtuvieron capacidades de eliminación (CE) de hasta $15 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3}_{\text{lecho}} \text{ h}^{-1}$ con una eficiencia de remoción (ER) cercana al 100%. Se observó que concentraciones de sulfato superiores a 15 g L^{-1} en el líquido del BLE, disminuyeron la capacidad de remoción de DMDS.

Se observó que la acumulación de biomasa en el material de soporte del BLE influyó en la hidráulica del reactor. En el BLE se determinaron coeficientes de dispersión de 0.3 y $0.7 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$, para el flujo del líquido a través la espuma de poliuretano limpia y colonizada, respectivamente. Estos valores indican un grado considerable de dispersión, incluso para el flujo a través del material de empaque limpio.

La determinación del contenido de biomasa en el lecho empacado se realizó en distintas fases de operación del BLE. Al inicio se estimó que aproximadamente un 5% del volumen empacado correspondía a biomasa. Después de un aumento en la concentración de biomasa en el BLE, para compensar la baja actividad microbiana, se estimó que alrededor de un 30% del volumen del lecho estaba ocupado con biomasa. Este último resultado se corroboró con un análisis por Resonancia Magnética de Imágenes (RMI), que además permitió una estimación del área superficial en el lecho empacado de $650 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Este último resultado, al compararse con el valor inicial calculado de $480 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, sugiere que uno de los efectos de la acumulación de biomasa en el material de empaque sería el aumento del área superficial en el BLE.

El proceso de biofiltración en el BLE se representó teóricamente a través de un modelo matemático, donde la mayoría de los parámetros utilizados se determinaron experimentalmente. Las predicciones de remoción de DMDS del modelo se contrastaron con datos experimentales y, en comparación con las estimaciones obtenidas con un modelo de flujo pistón ideal, se observó un mejor ajuste cuando se consideró la dispersión del flujo del líquido en un modelo de flujo pistón disperso.

Mediante una simplificación de la estructura de la espuma de poliuretano, utilizada como material de empaque en el BLE, se planteó una expresión del área superficial en función de la cantidad de biomasa inmovilizada. Con ésta función se determinó teóricamente que durante la primera fase de colonización el proceso de biofiltración estaría limitado por la actividad de la biomasa alcalófila (reacción); posteriormente, al aumentar la concentración de biomasa para superar esta limitación, otros parámetros como la disminución del tiempo de residencia del gas empezarían a restringir el desempeño del BLE. Con base en esta tendencia calculada, se aproximó un contenido óptimo de biomasa de 20% del volumen empacado total, para el tratamiento de DMDS gaseoso con biomasa alcalófila en un BLE.

En la última fase de operación del BLE alcalino, se alimentó una mezcla de DMDS y H₂S. La interferencia del H₂S sobre la remoción de DMDS se observó únicamente durante algunos días, en los que el BLE se adaptó a la remoción de ambos sulfuros. Durante la alimentación simultánea de DMDS y H₂S al BLE alcalino se obtuvieron capacidades de eliminación de 110 y 60 g m⁻³_{lecho} h⁻¹ respectivamente, con eficiencias de remoción superiores al 95%. En el monitoreo del BLE, en la última fase de operación, no se detectó ningún compuesto diferente a sulfato y sulfuro disuelto en el líquido y DMDS, H₂S y CO₂ en la fase gas.

Abstract

The efficiency of an alkaline biotrickling filter (BTF) for the treatment of air polluted with reduced sulfur compounds was evaluated. The BTF was inoculated with alkaliphilic biomass adapted to the consumption of low concentrations of sulfides (odors); its dimethyl disulfide (DMDS)-degrading activity was assessed by respirometry experiments obtaining an oxygen uptake rate of $3.0 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{O}_2} \text{ g}_{\text{protein}}^{-1} \text{ min}^{-1}$, which was low compared to the one observed for neutrophilic biomass with DMDS as substrate. The immobilized biomass concentration on the alkaline BTF packing was incremented to compensate the low biological activity.

In the first operation stage of the BTF elimination capacities (EC) as high as $15 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3}_{\text{bed}} \text{ h}^{-1}$ with removal efficiency (RE) close to 100% were observed. Further it was determined that sulfate concentrations above 15 g L^{-1} in the BTF liquid diminished the DMDS removal capacity.

It was verified that the biomass accumulation influenced the BTF hydraulics. Dispersion coefficients of 0.3 y $0.7 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ were obtained for the liquid flow through the BTF bed packed with clean and colonized polyurethane foam respectively, which evidenced a considerable dispersion degree even for the liquid flow across the clean support material.

The evaluation of the packed bed biomass content was carried out at different BTF operation phases. At the beginning it was estimated that close to 5% of the packed volume was occupied by biofilm. After increasing the biomass concentration in the BTF in order to compensate the low microbial activity, it was determined that nearly 30% of the packed volume corresponded to biomass. The latter result was confirmed by a Magnetic Resonance Imaging (MRI) analysis that also allowed the estimation of a superficial area of $650 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, which compared to the initial value ($480 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), suggests that a rise in the available superficial area would be one of the effects of BTF biomass accumulation.

The biofiltration process in the BTF was represented theoretically through a mathematical model where most of the utilized parameters were evaluated experimentally. The model DMDS elimination predictions were compared with experimental data and, compared to the estimates obtained when supposing an ideal liquid plug flow, better fit was obtained when considering the liquid flow dispersion in a dispersed plug flow model.

An expression for the superficial area in the BLE packing as function of immobilized biomass quantity was formulated, through a simplification of the polyurethane foam structure. With this function, it was theoretically determined that during the first phase of colonization the biofiltration process would be limited by the alkaliphilic biomass activity (reaction); afterwards, when the biomass concentration rises to overcome this limitation, other parameters such as the gas residence time reduction would restrict the BTF performance. Following this calculated tendency it was approximated an optimal biomass content of 20% of total packed volume, for the gaseous DMDS treatment in a BTF with alkaliphilic biomass.

In the last operation phase the alkaline BTF was fed with a DMDS and hydrogen sulfide (H_2S) mixture. The H_2S interference over the DMDS removal lasted just few days that takes to the alkaline BTF to adapt to both sulfides consumption. During the simultaneous BTF feeding with DMDS and H_2S , elimination capacities of 110 and 60 $g\ m^{-3}_{bed}\ h^{-1}$ were obtained respectively, with removal efficiencies above 95%. Any compound different to sulfate and dissolved sulfide in the liquid phase and DMDS, H_2S and CO_2 in the gas phase were detected throughout the BTF monitoring in this last operation phase.

Agradecimientos

El trabajo que aquí se presenta se realizó en el laboratorio de emisiones gaseosas W-107 y la planta piloto de bioprocesos PPU-4 de la UAM Iztapalapa, bajo la dirección del Dr. Sergio Revah, con apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Una parte del trabajo se realizó en estancias en la Universidad de Gante, Bélgica en el laboratorio del Dr. Herman Van Langenhove, con apoyo de la Red Alfa EU Bioproam y en la EPSEM de Manresa, Universidad Politécnica de Cataluña con los doctores Antonio Dorado y Xavier Gamisans, con apoyo de la AECID, España.

En especial al Dr. Sergio Revah, su gran calidad científica y ejemplo han guiado diferentes etapas muy provechosas para mi formación como investigador.

A mis padres, mis hermanos y sus familias.

A Fernando Almengló por su amistad y valiosa ayuda con el modelo matemático durante la estancia en la que coincidimos en la UPC. Igualmente gracias a Ginesta, Raquel, Jordi Delgado, Jordi Lladó, Guimerà, Hao y Wenceslao que hicieron muy amena mi estancia en Manresa.

Dr. Axayácatl Morales y el Ci3M, UAM Iztapalapa por su apoyo con el análisis de resonancia magnética de imágenes.

A mis compañeros de la PPU4 y W107, en especial a Juan Cabello por las discusiones que dieron lugar a varias ideas que se plasmaron en esta tesis y Sergio Hernández por las instructivas charlas y salidas de campo.

Para Itzel

por su amor, paciencia y buen humor

Índice

Resumen.....	I
Abstract.....	III
Agradecimientos.....	V
Introducción.....	1
Capítulo 1. Antecedentes.....	3
1.1 Contaminación del aire.....	3
1.1.1 Impacto económico de la contaminación atmosférica.....	9
1.2 Contaminación del aire por sustancias odorantes.....	11
1.2.1 Fuentes de malos olores.....	11
1.2.2 Normatividad.....	13
1.3 Tecnologías para el tratamiento de malos olores.....	15
1.3.1 Tecnologías fisicoquímicas.....	15
1.3.2 Tecnologías de tratamiento biológico.....	18
1.4 Tratamiento de compuestos reducidos de azufre en biofiltros de lecho escurrido.....	23
1.4.1 Equilibrio gas líquido en sistemas biológicos de tratamiento.....	25
1.4.2 Materiales de empaque.....	27
1.4.3 Coeficiente de transferencia de masa y regímenes de flujo.....	28
1.4.4 Distribución de tiempos de residencia.....	31
1.4.5 Microorganismos empleados en procesos de depuración de aire contaminado ...	35
1.4.5.1 Biopelículas.....	37
1.4.5.2 Caracterización de la cinética biológica.....	39
1.4.5.3 Efectos de las condiciones ambientales sobre la población microbiana de un BLE.....	42
1.5 Modelamiento de biofiltros de lecho escurrido para el control de olores.....	45
Capítulo 2. Hipótesis y objetivos.....	49
Capítulo 3. Materiales y métodos.....	51
3.1 Medios minerales que se utilizaron para el cultivo de microorganismos.....	51
3.2 Material biológico.....	53
3.3 Material de empaque.....	54
3.4 Biofiltros de lecho escurrido.....	55
3.5 Coeficiente de distribución gas líquido.....	59

3.6 Experimentos de consumo en cultivos por lote.....	59
3.7 Experimentos de distribución de tiempos de residencia	60
3.8 Respirometría	62
3.9 Análisis de la población microbiana en el biofiltro de escurrimiento.....	67
3.10 Propiedades físicas de la biopelícula en el BLE alcalino	68
3.11 Modelamiento del biofiltro de escurrimiento.....	69
3.12 Intermediarios de degradación.....	71
Resultados.....	75
Capítulo 4. Caracterización del consorcio microbiano alcalófilo.....	75
Capítulo 5. Evolución de la remoción de sulfuros en los BLE.....	85
Capítulo 6. Análisis de las principales características de la colonización microbiana del BLE alcalino.....	95
6.1 Caracterización del flujo líquido a través del lecho empacado.....	96
6.2 Determinación del coeficiente de dispersión	99
Capítulo 7. Modelamiento matemático del proceso de biofiltración de DMDS en el BLE alcalino	101
7.1 Método de resolución del modelo y parámetros	101
7.2 Resultados de modelo matemático para la descripción del BLE alcalino	106
Capítulo 8. Análisis teórico del efecto de la acumulación de biomasa en el desempeño del BLE alcalino.	113
Conclusiones generales y perspectivas.....	123
Bibliografía.....	127
Notación.....	137
Anexo A. Rutina de ajuste de parámetros cinéticos	139
Anexo B. Ecuaciones del modelo matemático del BLE	141
Anexo C. Artículos publicados.....	145

Introducción

El uso de tecnologías biológicas para el tratamiento de contaminantes gaseosos, como los biofiltros de lecho escurrido (BLE), ha mostrado su efectividad en la remoción de una gran variedad de compuestos sobre todo en concentraciones bajas. La aplicación de los BLE a nivel industrial se ha extendido principalmente en Europa y EUA debido a su bajo costo y a que en la mayoría de los casos los subproductos de la operación son inocuos para el ambiente.

Los BLE son dispositivos donde se optimiza el proceso natural de transformación de los contaminantes, a través de un proceso continuo que cuenta con características que favorecen la remoción. Actualmente, en los BLE, se utilizan materiales y condiciones de operación novedosos que promueven la eficiencia del tratamiento de aire. Sin embargo, el conocimiento de los fenómenos que determinan la eficiencia del proceso a largo plazo no siempre avanza a la par.

Actualmente el diseño y escalamiento de los BLE se realiza con base en experiencias previas en procesos similares y en menor medida en criterios empíricos. No obstante, por naturaleza los procesos biológicos tienen un carácter muy particular, debido a las diferencias en las condiciones en los que se llevan a cabo. Al respecto, los modelos matemáticos de los procesos de biofiltración son útiles para identificar los fenómenos determinantes de la eficiencia de estos reactores biológicos y al mismo tiempo señalar los parámetros específicos que deben caracterizarse para realizar una minuciosa descripción teórica del proceso.

En este trabajo se analizó la aplicación de un consorcio bacteriano alcalófilo en un BLE alcalino, para el tratamiento de bajas concentraciones de sulfuros, específicamente dimetil disulfuro (DMDS) y ácido sulfhídrico (H_2S).

Se presenta en el capítulo 4 la evaluación de la actividad y diversidad de los microorganismos en el BLE, a través de experimentos de respirometría y cultivos en placa, respectivamente. La cuantificación de la eficiencia de los BLE, para la remoción los sulfuros, se presenta en experimentos de largo plazo en el capítulo 5, que abarca un periodo de operación de más de 300 días. Mediante pruebas con un trazador se determinó el efecto del crecimiento de la biopelícula sobre la hidráulica y los resultados se

exponen en el capítulo 6, que también muestra los datos sobre la cuantificación de la concentración de biomasa en el BLE alcalino y la estimación del área superficial mediante resonancia magnética de imágenes. El capítulo 7 contiene información sobre la realización del modelo matemático y sus resultados, para la representación de la de remoción de DMDS en el BLE. Se incluyen las suposiciones, método de solución, parámetros cuyos valores se obtuvieron mayoritariamente mediante experimentación y la comparación con datos reales de la operación del BLE alcalino. Por último, en el capítulo 8, se presenta un análisis del efecto de la colonización microbiana del material de empaque sobre el desempeño del BLE alcalino.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Contaminación del aire

Recientemente, en el décimo reporte de la Comisión Real de la Contaminación del Ambiente del Reino Unido, se acotó la definición de contaminación atmosférica como “la introducción hecha por el hombre de sustancias o energía en el ambiente, que causen riesgos a la salud y daños a los recursos vivos, los sistemas ecológicos y las estructuras y amenidades o interferencia con el uso legítimo del ambiente”. Siguiendo esta definición, la contaminación del aire implicaría la presencia de compuestos ajenos o concentraciones diferentes a las correspondientes a la composición típica de la atmósfera, que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del aire limpio y seco (Tiway y Colls 2009).

Molécula	Símbolo	Proporción en volumen
Nitrógeno	N ₂	78.1%
Oxígeno	O ₂	20.9%
Argón	Ar	0.93%
Dióxido de carbono	CO ₂	370 ppm
Neón	Ne	18 ppm
Helio	He	5 ppm
Metano	CH ₄	1.7 ppm
Hidrógeno	H ₂	0.53 ppm
Óxido nitroso	N ₂ O	0.31 ppm

En este sentido las principales actividades humanas que conducen a la contaminación de la atmósfera debido al volumen de emisiones son la producción de electricidad, transporte en vehículos de combustión interna, procesos de manufactura y disposición de residuos en rellenos sanitarios. Entre los compuestos contaminantes más importantes se encuentran los óxidos de carbono, nitrógeno y azufre, partículas suspendidas, compuestos orgánicos e inorgánicos volátiles (COVs, CIVs) y ozono (Revah y Ortiz 2004). El efecto de estas sustancias en la atmósfera y la salud varía en función del volumen de emisión y su toxicidad. Las características generales de estos compuestos se detallan en seguida.

Bióxido de carbono (CO₂)

El CO₂ se emite a partir de la quema de combustibles como el carbón mineral, hidrocarburos y biomasa, ya sea para la producción de energía eléctrica, industria, transporte y servicios domésticos. Las emisiones de CO₂ se consideran contaminantes a gran escala debido al volumen emitido, además de ser el gas de efecto invernadero con más influencia en el calentamiento global (Quina y col., 2011; Wagner 2011). Concentraciones de CO₂ por arriba de 20 000 ppmv afectan la función respiratoria y desplazan el oxígeno disponible para la respiración.

Monóxido de carbono (CO)

El monóxido de carbono es un gas venenoso inodoro que se produce en conjunción con el CO₂ durante la combustión de hidrocarburos y carbón mineral. Su producción se favorece cuando no hay suficiente temperatura u oxígeno para realizar la combustión completa hasta CO₂. Se estima que el CO se produce principalmente en vehículos de combustión interna, ya que por ejemplo fuentes fijas como las plantas generadoras de energía se diseñan para operar con un exceso de aire (Amigo 2004; Quina y col., 2011; Wagner 2011). En el ambiente el CO participa en la formación de smog fotoquímico y como precursor del ozono. El potencial tóxico del CO está bien caracterizado debido a su capacidad para desplazar las uniones entre la hemoglobina y el oxígeno molecular por lo que se recomiendan concentraciones por debajo de 50 ppmv para un turno laboral de 8 horas, mientras que concentraciones por arriba de 5000 ppmv son mortales para una exposición continua por una hora.

Óxidos de azufre (SO_x)

En los procesos de combustión todo el azufre contenido en los combustibles se transforma ya sea a bióxido o trióxido de azufre (SO₂ y SO₃). En las centrales de generación de energía las emisiones de SO_x son elevadas ya que el combustóleo y el carbón mineral tienen un mayor porcentaje de azufre comparados con las gasolinas y diesel que se usan para el transporte. Entre los efectos que poseen los SO_x en el ambiente se encuentran la producción de lluvia ácida, destrucción de la clorofila de las plantas y formación de partículas suspendidas. En tanto para la salud los SO_x resultan irritantes de las vías respiratorias, aunque su efecto a bajas concentraciones parece limitarse a pacientes con asma y bronquitis (Quina y col., 2011; Wagner 2011).

Óxidos de nitrógeno (NO_x)

Los óxidos de nitrógeno se conocen por su carácter ácido y por ser gases que contribuyen al calentamiento global. Una de las fuentes de emisión más importantes es la quema de combustibles y carbón donde mediante diversas rutas de reacción se producen monóxido, dióxido de nitrógeno y óxido nitroso (NO, NO₂ y N₂O respectivamente). Existe una estrecha relación entre el ozono y los NO_x tanto en la estratosfera como en capas bajas de la atmósfera. El NO y N₂O participan en la destrucción del ozono, siempre y cuando la concentración de hidrocarburos sea baja, de otra forma la reacción entre éstos, catalizada por la luz solar, promueve la formación de ozono y smog fotoquímico. Los NO_x también contribuyen a la producción de partículas suspendidas y lluvia ácida. Al depositarse en la tierra los óxidos de nitrógeno contribuyen a la acidificación y eutroficación de agua y suelo. Respecto a efectos en la salud se sabe el NO₂ produce inflamación de las vías respiratorias y disminución de la función pulmonar cuando su concentración excede los 600 mg m³(Quina y col., 2011; Wagner 2011).

Amoníaco (NH₃)

El amoníaco a temperatura ambiente es un gas incoloro, corrosivo y tóxico. Posee un olor picante y desagradable. Los efectos en la salud de éste compuesto van desde irritación de las vías respiratorias hasta peligro de muerte en función de la concentración. Análogamente al papel de los NO_x, el amoníaco contribuye a la acidificación y eutroficación de los ecosistemas debido a su aporte de nitrógeno orgánico. Las fuentes de emisión más comunes de NH₃ son plantas de manejo de residuos y compostaje, refinación de petróleo, fabricación de alimentos y textiles, manufactura de metales y granjas de ganado. Por ejemplo, en Europa cerca del 95% del amoníaco que se emite a la atmósfera proviene de la ganadería. (Busca y Pistarino 2003; Wagner 2011).

Partículas suspendidas

La contaminación por partículas suspendidas se refiere a la presencia de fragmentos de material que permanecen en el aire y que pueden originarse por la suspensión de polvo, materia orgánica y cenizas, así como también por el hollín producido en la combustión en vehículos y fuentes fijas. Las partículas suspendidas se clasifican en función de su tamaño como PM₁₀ (menores a 10 µm), PM_{2.5} (tamaño menor o igual a 2.5 µm) y ultrafinas (diámetro menor a 0.1 µm) estas últimas son producto de la combustión y

reacciones fotoquímicas en la atmósfera y reciben mucha atención de parte de las autoridades sanitarias ya que, debido a su tamaño y baja solubilidad enfrentan poca resistencia a su transporte hasta los pulmones y la sangre (Pope III y Dockery 2006).

Otras fuentes de partículas finas son industrias tales como fundidoras, producción de cementos, papeleras y acereras, así como también procesos de transformación donde se producen sulfatos y nitratos a partir de emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno. Recientemente se determinó que aproximadamente la mitad de las partículas suspendidas provienen de fragmentos de llantas, frenos y el desgaste de motores de combustión interna. Por otra parte, en el aire de interiores, las esporas y bacterias generadas en ambientes húmedos se suman a las fuentes de emisión de partículas suspendidas. Las partículas suspendidas provocan el deterioro de edificaciones y superficies ya que además de contener sustancias tóxicas como sulfatos e hidrocarburos promueven el crecimiento de hongos (Amigo 2004; Pope III y Dockery 2006).

Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

La Agencia para la Protección Ambiental (EPA) en los Estados Unidos de América clasifica a los COVs como todas aquellas sustancias que poseen una presión de vapor mayor a 0.1 mmHg, mientras que en la Unión Europea se definen como cualquier compuesto con una presión de vapor mayor a 0.075 mmHg a 20° C, excluyéndose el metano, monóxido y dióxido de carbono (Guieysse y col., 2008). La categoría de COVs incluye por tanto compuestos como etano, propano, butano, pentano hexano, heptano, etileno, benceno, tolueno, xileno, etil benceno, acetileno, formaldehído y acetona. Además de hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados y dioxinas (Quina y col., 2011).

En el ambiente los COVs promueven la formación de ozono durante la generación de smog que es catalizada por la luz solar. En exposición a concentraciones entre 5000 y 25 000 $\mu\text{g m}^{-3}$ de COVs totales se reportaron irritación de ojos, nariz y garganta (Guieysse y col., 2008). Mientras que algunos COVs como el benceno están tipificados como carcinogénicos, algunos otros como el tolueno y el formaldehído se clasifican como promotores de efectos neurológicos.

Ozono

En la estratósfera el ozono (O_3) protege a la Tierra del paso de la luz ultravioleta, sin embargo, a nivel del suelo es un contaminante con diversos efectos en el ambiente y la salud. En las capas bajas de la atmósfera, el ozono se forma cuando una molécula de NO_2 recibe radiación ultravioleta para producir NO y un átomo de oxígeno (O), éste a su vez se une a una molécula de oxígeno (O_2) para formar O_3 . Por otra parte se sabe que el monóxido de nitrógeno reacciona con el ozono para producir NO_2 y O_2 , disminuyéndose así la concentración de O_3 , no obstante ésta última reacción se restringe en presencia de hidrocarburos sin quemar en la atmósfera. Por lo tanto una atmósfera rica tanto en hidrocarburos como en NO_x promueve la formación y acumulación de ozono (Amigo 2004).

En 1999 la EPA reportó que el ozono provoca irritación del tejido pulmonar, dificultad para respirar, disminución de la capacidad pulmonar, dolor o molestias al respirar y aumento de ataques asmáticos, aunque también se menciona que puede existir un daño por ozono en los pulmones sin presentarse ningún síntoma (EPA 1999).

Metano (CH_4)

Las emisiones de metano a la atmósfera se producen a partir de la degradación de materia orgánica en condiciones anóxicas en rellenos sanitarios, pantanos, campos de cultivo de arroz, ganadería, etc. Emisiones de metano pueden ocurrir también durante la explotación de yacimientos de gas y petróleo (Zuniga y col., 2011).

Se considera que el metano es un contaminante atmosférico debido a su potencial de calentamiento global, que es 20 veces mayor que el correspondiente al CO_2 y cuyo volumen de emisión (20% del total emisiones de efecto invernadero) le confiere el segundo lugar en el aporte al calentamiento global solamente detrás del CO_2 . En el ambiente el metano forma parte del grupo de compuestos precursores del ozono en reacciones catalizadas por la luz solar en la troposfera, mientras que los daños a la salud ocurren a concentraciones muy altas donde se desplaza el oxígeno del aire disponible para la respiración.

Metales pesados

Los metales pesados como el arsénico, cadmio, cromo, plomo, mercurio y níquel se emiten a la atmósfera principalmente durante la combustión de materiales que los contienen, como por ejemplo plásticos, pinturas y más recientemente partes de aparatos electrónicos para la recuperación de materiales. Los metales pesados se suspenden temporalmente en el aire, donde pueden unirse a las partículas suspendidas, después de cierto tiempo se depositan en la superficie de suelo y agua de donde se acumulan en sedimentos o se encuentran disponibles para introducirse en la cadena alimenticia mediante la acumulación en organismos vivos (Wagner 2011).

Información ambiental atmosférica

Además de la identificación de los contaminantes presentes en la atmósfera es importante difundir la información ambiental para facilitar el análisis de las condiciones y ciclos ambientales y la toma de decisiones.

En la zona metropolitana del valle de México se utiliza el Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA), bajo responsabilidad del Sistema de Monitoreo Atmosférico, para informar a la población sobre los niveles de contaminación en cinco zonas. El IMECA consta de una escala de 0 a 400 puntos, dividida en cinco categorías, donde se evalúan la concentración de contaminantes como el ozono, monóxido de carbono, COVs y partículas suspendidas. El IMECA enfoca su atención especialmente en la concentración de ozono decretando contingencia ambiental en el valle de México al superar las 0.110 ppmv y limitando el número de automóviles en circulación.

El impacto de la contaminación atmosférica en pocos casos es notoria en cortos lapsos de tiempo, más bien es un proceso a largo plazo que se identifica por síntomas o predisposición de la población a ciertos padecimientos y enfermedades que se agudizan en edades avanzadas. Existe un criterio para contabilizar este daño ambiental por medio del cálculo del impacto económico de la contaminación atmosférica.

1.1.1 Impacto económico de la contaminación atmosférica

El impacto de la contaminación atmosférica en la salud es tangible cuando se presenta una sintomatología inmediata, no obstante los efectos de la exposición prolongada pueden confundirse con padecimientos crónicos. La cuantificación a largo plazo de los daños en la salud y el ambiente provocados por la contaminación del aire no es un procedimiento simple, sin embargo existen protocolos que cuantifican la afectación de la salud en términos económicos.

Por ejemplo en Europa en 2005 la comisión CAFE (Clean Air for Europe) calculó un daño anual de entre 280 y 800 mil millones de euros por la contaminación atmosférica sobre la salud humana y el ambiente en Europa. En esta evaluación se consideró la contaminación por CO₂, SO₂, benceno, mercurio y dioxinas/furanos que representaron costos por: 50, 9000, 80 000, un millón y 27 mil millones de euros por tonelada emitida, respectivamente.

Por otro lado la Organización Mundial de la Salud (OMS) estimó que 500 mil personas mueren cada año prematuramente debido a la exposición a partículas suspendidas (Tiwary y Colls 2009). Asimismo la OMS consideró que el costo anual de la contaminación del aire en Austria, Francia y Suiza ascendió a 30 mil millones de libras esterlinas, lo que correspondió a 6% de la mortalidad total, de los cuales la mitad se debió a la contaminación generada por automóviles. En EUA el costo anual de la contaminación por alta concentración de partículas suspendidas se estimó en cerca de 40 mil millones de dólares americanos.

En el caso específico de México, la OMS atribuyó la muerte prematura de 14 mil personas en el 2008 a la contaminación del aire (OMS 2011). Por su parte el INEGI calculó en 2009 que el costo por la contaminación del aire ascendió a 4.4% del PIB, que equivale a cerca de 4 800 millones de dólares (INEGI 2011). En el 2013 el Instituto Mexicano para la Competitividad reportó que en el trienio 2010 a 2013 se generó un costo por 14 mil millones de pesos mexicanos por la contaminación del aire. Se estimó que de ésta cantidad poco más del 75% correspondió a pérdidas de productividad por muerte prematura o ausentismo laboral y el resto correspondió a gastos en medicamentos y atención médica (Tarriba 2012).

Es importante enfatizar que la estimación de los daños económicos propiciados por la contaminación del aire en México es propensa a subestimar los costos reales, debido a la ausencia de un sistema específico para registrar padecimientos directamente ligados a la contaminación atmosférica. Además, por ahora el seguimiento continuo de la contaminación del aire se lleva a cabo a través de la medición de concentraciones de pocos compuestos. La inclusión de otras sustancias como los compuestos odorantes en los sistemas de monitoreo ambiental arrojaría información acerca de su emisión que permitiría una correlación con afectaciones en la salud. A su vez estos datos identificarían la necesidad de hábitos y técnicas que conduzcan ya sea a la disminución de emisión o a la mitigación de los efectos de los odorantes en el ambiente.

1.2 Contaminación del aire por sustancias odorantes

Un odorante es una sustancia capaz de provocar una respuesta olfativa, mientras que un olor es la sensación que resulta de la estimulación de los órganos olfativos. (Powers y Corzanego 2004). Percibir un mal olor es subjetivo, ya que depende de nuestro criterio personal que a su vez está determinado por experiencias y criterios particulares. No obstante, la Organización Mundial de la Salud estableció que a pesar de presentarse en concentraciones no tóxicas, las sustancias que producen malos olores deben considerarse como un problema de salud ya que producen efectos en la salud como la pérdida de atención, mareos y sentimiento de malestar (León y col., 2007).

1.2.1 Fuentes de malos olores

En la naturaleza los odorantes se emiten en pantanos, volcanes, aguas termales, etc. En cambio en zonas urbanas la causa de los problemas asociados a malos olores es una mezcla de compuestos muy volátiles que se detectan a niveles de concentración muy bajos en el aire (Revah y Morgan-Sagastume 2005). Estas sustancias se liberan al ambiente en procesos industriales de fabricación de alimentos, papel, refinerías, recuperadoras de residuos animales y producción de fibras sintéticas donde el origen de los odorantes se encuentra en la transformación de materias primas. No obstante la emisión de malos olores se agudiza durante en el manejo y disposición de corrientes de desecho en cárcamos, plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), rellenos sanitarios y compostaje (Smet y col., 1998; Dincer y Muezzinoglu 2006) donde la descomposición de materia orgánica da lugar a la producción de odorantes desagradables.

Entre las sustancias que se emiten en las fuentes se encuentran el amoníaco, las aminas, COVs, ácidos orgánicos, terpenos, aldehídos, cetonas y compuestos reducidos de azufre volátiles (CRAV) tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), bisulfuro de carbono (CS_2), sulfuro de carbonilo (COS), metanotiol (MT), etanotiol (ET), y sulfuros orgánicos como el dimetil sulfuro (DMS) y dimetildisulfuro (DMDS). Entre todos estos es importante mencionar el alto impacto odorífero de los CRAV, caracterizado por su umbral olfativo que está muy por debajo de los límites de seguridad establecidos para la exposición a estas sustancias, ver Tabla 2.

Tabla 2. Volatilidad, percepción y toxicidad de algunos compuestos volátiles odorantes.

Compuesto	P. eb. (° C)	UO ^a (mg m ⁻³)	CMA ^b (mg m ⁻³)	Olor característico
Amoníaco	-33.3	3.6 [^]	17.4 [^]	Olor acre, irritante
COS	-50.0 [*]	n.d.	n.d.	Irritante
CS ₂	46.2 [*]	0.022 [†]	23.9 [‡]	Sulfuro vegetal
DMDS	109.7 [*]	0.0003-0.010 [§]	59.2 [§]	Putrefacción
DMS	37.3 [*]	0.001 -0.078 [§]	39 [§]	Vegetales podridos
ET	36.5 [*]	0.001 [§]	1.0 [§]	Putrefacción
Etanol	78.5	158.2 [^]	1883.5 [^]	Alcohol
H ₂ S	-60.3 [*]	0.003-0.02 [*]	10.7 [§]	Huevos podridos
MIBC ^d	117.5	2.8 [^]	204.8 [^]	Dulce
MT	6.2 [*]	0.001-0.012 [§]	0.8 [§]	Col podrida
Tolueno	110.7	10.9 [^]	188.3 [^]	Bencénico

^aUmbral Olfativo ^b Concentración máxima aceptada por la American Conference on Governmental Industrial Hygienists (Time Weighted Average); ^c a 25°C y 0.77atm; ^d MIBC metil isobutil cetona; [^] (INSHT 1999); ^{*} (Strickland y Cummings 2003); [§](de Zwart y Kuenen 1992); [‡](Pol y col., 2007); [†](Smet y Van Langenhove 1998); ^{*}(Arkema 2007); n.d. no disponible.

Otra característica importante de las emisiones de odorantes es que habitualmente su composición depende del proceso donde se generan. Por ejemplo, en la producción de papel, cerca del 20% del total de gases no condensables de desecho son CRAV en combinación principalmente con metano (Zhang y col., 2006). La caracterización de las emisiones puede complicarse debido a su variación en función del tiempo y la temperatura, que son características de algunas industrias (Wani y col., 1999; Chan 2006). En la Tabla 3 se presentan ejemplos de la composición en emisiones en función de la fuente.

Tabla 3. Principales compuestos odorantes en emisiones de gases de desecho.

Origen	Azufre	Nitrógeno	Hidrocarburos	Terpenos	COV	AGV	Ésteres
Relleno sanitario ¹	H ₂ S		CH ₄		BTEX		
Composteo de residuos alimenticios ²	DMS	NH ₃ aminas		p-Cimeno	Benceno	Acético	
Composteo residuos de jardinería y biosólidos ²	DMS DMDS	NH ₃ aminas		Limoneno, pineno	Acetona, 2-butanona, metanol, etanol	Propiónico, ácetico, butírico	Metil acetato, etil acetato
Producción de papel ³	MT H ₂ S DMS DMDS		CH ₄				
Tratamiento aguas residuales ⁴	DMDS H ₂ S MT	NH ₃ aminas					

(AGV) Ácidos grasos volátiles. (COV) Compuestos orgánicos volátiles. ¹(De la Rosa y col., 2006); ²(Mao y col., 2006); ³(Zhang y col., 2006); ⁴(Jeon y col., 2009).

1.2.2 Normatividad

La problemática de generación y exposición a sustancias odorantes hace necesaria la aplicación de normas que establezcan los límites permisibles, sin embargo en países como México la reglamentación es raquítica o inexistente y las iniciativas de ley apenas comienzan a estipularse en las principales ciudades. Respecto al panorama mundial en cuestión de regulación de emisiones de odorantes, México se encuentra muy atrasado al compararlo con países como Alemania, Holanda, Canadá y EUA (ver Tabla 4) que cuentan con una legislación específica en este campo.

En nuestro país en relación a legislación ambiental de malos olores existe la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, ratificada en 2013, donde se estipula de manera general “quedan prohibidas las emisiones de ruido, vibraciones, energía térmica y lumínica y la generación de contaminación visual, en cuanto rebasen los límites máximos establecidos en las normas oficiales mexicanas”. Sin embargo, no existen normas que regulen específicamente la contaminación por sustancias en concentraciones no tóxicas, pero donde sí se detectan olores.

Tabla 4. Algunos ejemplos de normas en la emisión de odorantes alrededor del mundo.

Localidad	Norma	Desde	Compuestos incluidos
Alemania	Ley Federal de Control de Emisiones	2007	Todos los olores de instalaciones comerciales
España	Anteproyecto de Ley contra Contaminación por Malos Olores	2007	No definidos
Chile	Emisión para Olores Molestos.	1999	Azufre totalmente reducido (H ₂ S, mercaptanos)
México	Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente	2013	Cualquier tipo de olor que produzca molestias
Canadá	Regulación para la Práctica Agrícola	1976	Malos olores provenientes de la crianza masiva de animales

No obstante la ausencia de normas ambientales que se apliquen a contaminación por malos olores, en México el artículo 189 de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA 2013) estipula “toda persona, grupos sociales, organizaciones no gubernamentales, asociaciones y sociedades podrán denunciar ante la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) o ante otras autoridades todo hecho, acto u omisión que produzca o pueda producir desequilibrio ecológico o daños al ambiente o a los recursos naturales, o contravenga las disposiciones de la presente Ley y de los demás ordenamientos que regulen materias relacionadas con la protección al ambiente y la preservación y restauración del equilibrio ecológico”.

En el caso específico del Distrito Federal se publicó recientemente el Estudio sobre la Viabilidad de una Norma Ambiental para el Distrito Federal en Materia de Emisiones Contaminantes de Olores (León y col., 2007) en la cual se sugieren los pasos a seguir para establecer una normatividad, siguiendo los ejemplos de países adelantados en éste campo sin olvidar las diferencias sociopolíticas que deberían tomarse en cuenta para la promulgación de leyes y la aplicación de los instrumentos para hacer cumplir dichas normas.

La aplicación de técnicas de remoción de sustancias odorantes se ha utilizado desde hace más de cien años en la industria, durante los cuales las tecnologías de remoción de contaminantes gaseosos evolucionaron y se diversificaron para mitigar específicamente la contaminación provocada por malos olores.

1.3 Tecnologías para el tratamiento de malos olores

Las tecnologías que se utilizan tradicionalmente para la remoción de odorantes consisten en tratamientos físicos, químicos y biológicos o una combinación de estos. Donde la selección del método apropiado para realizar el tratamiento debe considerar las propiedades físicas, termodinámicas y reactivas de las sustancias (Revah y Morgan-Sagastume 2005). En la siguiente sección se realiza una descripción general de las principales alternativas de tratamiento de aire contaminado.

1.3.1 Tecnologías fisicoquímicas

Las técnicas fisicoquímicas para el tratamiento de gases de desecho consisten principalmente en procesos de captura, oxidación y recuperación de contaminantes que se detallan en los párrafos siguientes.

Adsorción

En esta forma de tratamiento los gases contaminados se hacen pasar por un lecho de algún sólido adsorbente, donde puede ocurrir la unión física entre las moléculas odorantes y la superficie de los materiales por fuerzas de Van der Waals o también es posible que una vez en la superficie, las sustancias adsorbidas reaccionen con el soporte para formar compuestos sin olor. Los adsorbentes más utilizados son el carbón activado, la alúmina y las zeolitas (Smet y Van Langenhove 1998). Procesos de este tipo normalmente cuentan con varias columnas de tratamiento en paralelo que se operan alternadamente para permitir la regeneración del adsorbente por medio de corrientes de vapor o aire caliente a presión baja donde se lleva a cabo el efecto flash al disminuir súbitamente la presión de la columna. Otros métodos novedosos de regeneración de adsorbentes se estudiaron recientemente y consisten en el lavado con solventes, el calentamiento por inducción y la oxidación biológica (Revah y Morgan-Sagastume 2005).

Absorción

Para el tratamiento de aire contaminado por absorción se utilizan soluciones acuosas que promuevan la solubilización de los contaminantes. En los absorbedores la corriente líquida se rocía sobre la corriente de gas contaminado a contracorriente, para aprovechar las diferencias de concentración. Soluciones acuosas de sosa se emplean comúnmente para la absorción no reversible de gases ácidos como el H₂S y mercaptano. Una de las

desventajas de ésta técnica es la absorción de CO_2 que implica un gasto continuo extra de álcali y la precipitación de carbonato de calcio. El hipoclorito de sodio y el ozono son algunos de los oxidantes más eficaces que se utilizan en el tratamiento de compuestos volátiles en procesos de absorción. Otra técnica dentro de ésta clasificación es la absorción con regeneración del absorbente, que se realiza en un proceso de dos pasos con soluciones acuosas de aminas. En el primer dispositivo se realiza la absorción de los contaminantes a temperatura baja o ambiente y en una segunda etapa el absorbente se regenera mediante la desorción de los compuestos volátiles como el H_2S y el CO_2 a alta temperatura (Smet y Van Langenhove 1998; Revah y Morgan-Sagastume 2005).

Condensación

El fundamento de la remoción de contaminantes gaseosos por condensación es el cambio de fase de los compuestos condensables, que ocurre al disminuir la temperatura a presión constante o aumentar la presión a temperatura constante. Esta tecnología suele aplicarse a corrientes gaseosas con una alta concentración de solventes y sustancias volátiles para su recuperación. Los principales tipos de condensadores que se utilizan en este procedimiento son los intercambiadores de tubos y coraza y aquellos donde se asperja un líquido a muy baja temperatura sobre los gases condensables (Revah y Morgan-Sagastume 2005).

Precipitación química

Esta técnica de control de contaminación en gases implica la absorción previa del contaminante en una fase acuosa donde reacciona con un compuesto adicionado a la solución absorbente. Para el caso del tratamiento sulfuros, donde el átomo de azufre se encuentra en su forma reducida, se usan reactivos como el cloruro férrico, donde el ion férrico oxidado (Fe^{3+}) se reduce a ion ferroso (Fe^{2+}) y el ion sulfuro (S^{2-}) se oxida a sulfato (SO_4^{2-}) o azufre elemental (S^0) que puede separarse mediante precipitación. En este caso el ion férrico puede regenerarse a través de un proceso biológico de oxidación con microorganismos específicos (Smet y Van Langenhove 1998). Otro compuesto que se utiliza para la remoción de sulfuros es el cloruro férrico (FeCl_2) que reacciona con los compuestos reducidos de azufre para producir sulfuro de hierro (FeS) que se precipita como subproducto de la reacción (Revah y Morgan-Sagastume 2005).

Incineración

El tratamiento de contaminantes gaseosos por medio de incineración consiste en la oxidación a alta temperatura donde los compuestos se transforman a óxidos gaseosos y vapor de agua. Se aplica principalmente al tratamiento de COVs y compuestos tóxicos e inflamables. Se utilizan incineradores de contacto directo con llamas o de calor residual a temperaturas entre 650 y 800° C. Aunque también se emplean incineradores catalíticos donde la corriente contaminada se precalienta y se pone en contacto con catalizadores soportados sobre matrices sólidas para su degradación a temperaturas entre 250 y 500°C. La incineración se utiliza sólo cuando la emisión implica un alto potencial de daño a la salud y el ambiente, ya que es cara en comparación con otros tratamientos debido al consumo continuo de combustible, excepto para emisiones cuyas concentraciones de solventes o sulfuros son tales que sostienen la combustión por sí solas. Un ejemplo de éstos últimos es el proceso Claus para la oxidación de sulfuros y recuperación de azufre en corrientes ricas en sulfuros, que comúnmente se obtienen en las refinerías de petróleo (Revah y Morgan-Sagastume 2005).

Enmascaramiento

Existe una técnica que se aplica a corrientes gaseosas con mal olor donde aceites esenciales y neutralizantes se emplean para enmascarar el olor de los contaminantes y disminuir la sensación desagradable. La mayoría de los agentes que se utilizan en éste procedimiento no tienen efecto alguno sobre los compuestos odorantes y solamente unos pocos reaccionan por la vía enzimática o química mediante reacciones ácido-base. Al utilizar esta alternativa se debe tener especial cuidado con el enmascaramiento de compuestos tóxicos tales como H₂S y amoníaco, que pudieran estar presentes en altas concentraciones sin ser detectados (Smet y Van Langenhove 1998).

Métodos novedosos de tratamiento de contaminantes gaseosos

Dentro de este grupo se encuentran el tratamiento con membranas, el complemento de la oxidación con radiación ultravioleta y el tratamiento con plasmas. Para el tratamiento con membranas se utilizan materiales permeables únicamente a compuestos como COVs, para separarlos del aire en dispositivos provistos de bombas de vacío que aceleran el proceso de separación. Por otro lado, recientemente se estudió la adición de radiación ultravioleta a procesos de oxidación de contaminantes gaseosos, con ozono y peróxido

como oxidantes para producir CO₂ y agua. Finalmente la descomposición de contaminantes con plasmas es un tratamiento electroquímico en desarrollo, donde a través de la generación de electrones e iones cargados positivamente, en procesos de alto voltaje, se obtienen corrientes ricas en radicales libres y sustancias que promueven la descomposición de los contaminantes hacia compuestos inocuos sin olor (Revah y Morgan-Sagastume 2005).

El uso de tecnologías fisicoquímicas para el tratamiento de contaminación del aire tiene un nicho específico de aplicación y en ocasiones forma parte de procesos mixtos con procesos biológicos, estos últimos se describen con más detalles en las siguientes secciones.

1.3.2 Tecnologías de tratamiento biológico

Los métodos biológicos de tratamiento de emisiones gaseosas se exploraron desde comienzos del siglo XX. Los principios esenciales de éstas técnicas biológicas provienen de la tecnología, mucho más antigua, de tratamiento de aguas residuales donde existen dos grandes clasificaciones de los procesos de depuración: los sistemas de lodos activados y los sistemas de biopelícula (Winkler 1999).

En los sistemas biológicos de control de malos olores el tratamiento consiste en la transferencia de los odorantes de la fase gas a una fase acuosa (absorción) o a una superficie sólida (adsorción), desde donde se transfieren a la biopelícula donde se biodegradan bajo la acción microbiana, que los utiliza como fuentes de energía o carbono (sustrato) (Devinny y col., 1998).

Los productos de reacción son compuestos oxidados como CO₂, sales y agua. En el caso específico de los compuestos reducidos de azufre los microorganismos los emplean como sustratos (Lomans y col., 2002) para producir sulfato, biomasa y agua.

En este documento el término “biodegradación” se utiliza para definir la transformación de un compuesto en un proceso biológico que lo aproveche como fuente de energía y/o carbono. Ya que el tratamiento en el BLE que se utilizó en este estudio fue un proceso aerobio, el término biodegradación implica una oxidación de los sustratos.

La sensibilidad relativa a parámetros de operación de los principales sistemas biológicos para el tratamiento de efluentes se muestra en la Tabla 5, donde la aplicación de un reactor biológico específico depende de las necesidades o condiciones del tratamiento.

Tabla 5. Sensibilidad relativa a parámetros de operación en diferentes configuraciones de reactores biológicos (Revah y Morgan-Sagastume 2005).

Sistema	Control de la humedad	Adición de nutrientes y control de pH	Control de la biomasa y taponamiento	Tiempo de respuesta	Formación de canales preferenciales para el aire	Arranque
Biofiltro	++	++	+	+	++	+
Biofiltro de lecho escurrido	-	-	++	++	+	++
Contactores rotatorios	-	-	-	++	-	++
Biolavadores	-	-	-	++	-	+
Crecimiento suspendido	-	-	+	+	-	+
Reactores de membrana	-	-	++	+	-	++

-No sensible; + Sensible; ++ Altamente sensible

En condiciones de operación específicas las técnicas biológicas resultan más baratas y de menor impacto al ambiente que las tecnologías fisicoquímicas, debido al menor consumo de energía y compuestos químicos. En la Tabla 6 se realiza un cotejo entre opciones de tratamiento en términos energéticos, materiales y económicos.

Tabla 6. Consumos materiales, energéticos y costos de algunas tecnologías de tratamiento de malos olores.

Método de tratamiento de gases	Consumo material (kg/1000m ³ tratados)	Consumo de energía (MJ/1000m ³)	Costo inversión (ECU/m ³ h)	Costo de operación (€/1000m ³)
Lavado oxidativo (hipoclorito)	0.45 ⁺	1.8 ⁺	20*	2.5*
Incineración	~0.0 ⁺	134.0 ⁺	6-7*	n.d.
Adsorción (carbón activado)	0.10 ⁺	2.2 ⁺	3-10*	4.5*
Biofiltro de lecho escurrido	~0.0 ⁺	0.8 ⁺	2-5*	0.1*

* (Smet y col., 1998). ⁺ (Estrada y col., 2010). ECU "European Currency Units". n.d. no determinado.

Aun cuando las tecnologías biológicas de tratamiento de emisiones tienen ventajas frente a los tratamientos fisicoquímicos, debe observarse que tienen una área de aplicación específica la cual está definida por altos flujos de alimentación, de hasta $5 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y concentraciones de contaminantes menores a 5 g m^{-3} , ver Figura 1 (van Groenestijn y Hesselink 1993). Cuando las concentraciones de contaminantes son altas, o las sustancias son peligrosas y en especial cuando puede recuperarse alguna sustancia de valor se utilizan tecnologías fisicoquímicas para el control de la contaminación.

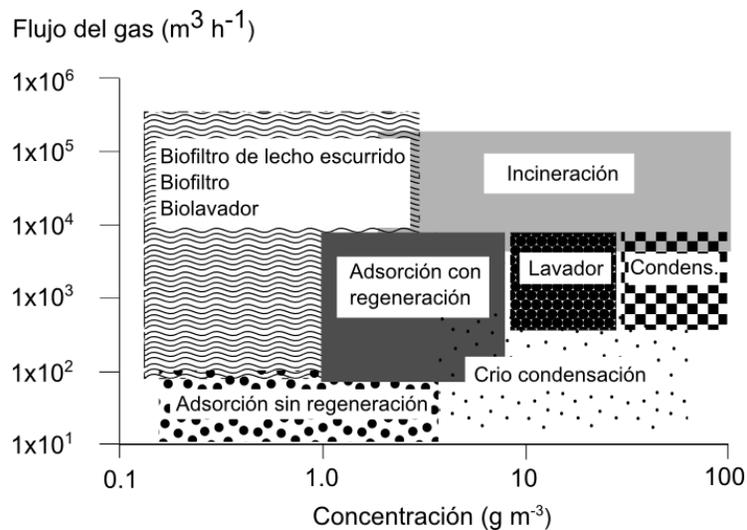


Figura 1. Intervalos de aplicación de técnicas de tratamiento de gases (adaptado de (Dragt y van Ham 1992); (van Groenestijn y Hesselink 1993); (Deviny y col., 1998).

Dentro de las tecnologías biológicas que se describieron en la Tabla 5, las más utilizadas para el tratamiento de efluentes gaseosos son el biolavador, biofiltro y biofiltro de lecho escurrido (BLE) que se detallan en las secciones subsecuentes.

Biolavador

Es un sistema conformado por un absorbedor y un reactor de lodos activados conectados en serie. En el primero se lleva a cabo la disolución de los contaminantes gaseosos en una corriente líquida, que después pasa a un reactor de tanque agitado donde se depura mediante la acción biológica por parte de los microorganismos presentes en suspensión o flóculos (lodos activados). Un paso extra en la cadena de tratamiento puede ser un sedimentador donde el material biológico se separe del líquido que a su vez pueda recircularse a la etapa de absorción.

En este proceso la absorción delimita el tratamiento de compuestos muy solubles con coeficientes de Henry adimensionales menores a 0.01, entre los que se encuentran la mayoría de los alcoholes entre metanol y butanol (H entre 1.4×10^{-4} y 3.7×10^{-4}), aldehídos entre metanal y heptanal (H entre 8.6×10^{-6} y 8.4×10^{-3}), cetonas de C3 a C8 (H entre 1.9×10^{-4} y 1.1×10^{-3}) y ácidos orgánicos (H entre 1×10^{-7} y 2.3×10^{-5}) (Staudinger y Roberts 2001).

Biofiltro

Un biofiltro consta de una columna empacada con un sólido poroso que sirve de soporte a microorganismos adaptados al consumo de los contaminantes gaseosos. La corriente contaminada se alimenta al biofiltro junto con una corriente de gas húmedo para evitar la desecación del lecho empacado. El bajo contenido de agua de los biofiltros permite el tratamiento de contaminantes hidrofóbicos, con coeficientes de partición aire-agua tan altos como 10. Por ejemplo $H_{\text{etilbenceno}}=0.2$, $H_{\text{tolueno}}=0.2$, $H_{\text{o,p,m-xileno}}=0.16-0.25$. La ausencia de una corriente acuosa implica un transporte de masa directo entre la corriente gaseosa y la biomasa, además se cuenta con un mayor volumen disponible para el crecimiento de biomasa antes de observar efectos de pérdida de presión y formación de canales preferenciales para el flujo del aire tratado.

En este tipo de reactor el carácter no polar del material de empaque promueve la adsorción de compuestos no polares para su posterior transformación por parte de los microorganismos inmovilizados (Herrygers y col., 2000). Mientras que las limitaciones de

un biofiltro (Tabla 5) son el riesgo de desecación del lecho y la falta de control sobre el pH y la acumulación de productos de reacción, que pueden conducir a una corta vida de funcionamiento (van Groenestijn y Hesselink 1993).

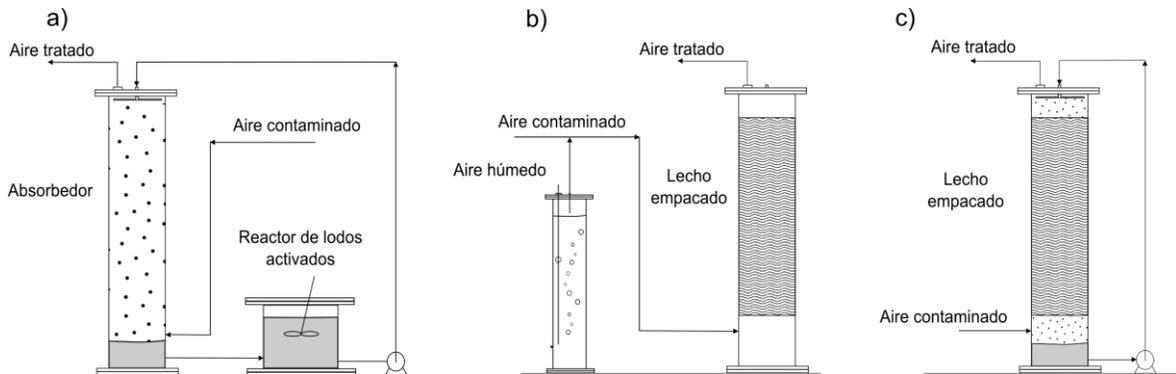


Figura 2. Esquemas simplificados de las principales tecnologías biológicas para el tratamiento de gases, a) biolavador, b) biofiltro, c) biofiltro de lecho escurrido.

Biofiltro de lecho escurrido

El biofiltro de lecho escurrido (BLE) está conformado por una columna empacada con un material poroso, preferentemente inorgánico y rígido, que posea altas área específica y fracción vacía, para permitir tanto la fijación de una película de microorganismos, como el libre paso de las corrientes gaseosa y líquida (Revah y Ortiz 2004). Dentro de los BLE aerobios los contaminantes gaseosos se absorben en la fase líquida y posteriormente se oxidan bajo la acción microbiana, que los utiliza como sustratos (Deviny y col., 1998). La corriente líquida permite controlar variables ambientales importantes como el pH, la adición de nutrientes, la purga de productos de reacción y neutralización de ácidos generados en la oxidación de los sustratos (Tabla 5).

Los microorganismos en los BLE se adhieren y se multiplican progresivamente sobre el material de empaque para formar películas que funcionan como material catalítico para la biodegradación de los contaminantes gaseosos. Esta tecnología para el control de la contaminación de malos olores se utiliza con resultados satisfactorios para el tratamiento de contaminantes gaseosos debido entre otras características a la alta área específica de los materiales de empaque. Sin embargo, la presencia de una fase acuosa delimita el tratamiento de compuestos cuyos coeficientes de partición aire-agua se encuentren por debajo de 1.0 (van Groenestijn y Hesselink 1993), ya que el primer paso en la remoción es la absorción en el líquido.

1.4 Tratamiento de compuestos reducidos de azufre en biofiltros de lecho escurrido

Debido a que los BLE poseen características atractivas para realizar la remoción de contaminantes gaseosos durante periodos relativamente prolongados de tiempo, estos se han utilizado para llevar a cabo el tratamiento de corrientes contaminadas entre otros con compuestos reducidos de azufre volátiles, a escala laboratorio, planta piloto e industrial. En la Tabla 7 se muestra un compendio de reportes recientes de tratamiento en BLE en función del contaminante azufrado, la escala de aplicación y el material biológico utilizado.

Anteriormente la mayoría de los estudios de remoción de sulfuros a partir de aire contaminado estaban dedicados al tratamiento de bajas concentraciones de H_2S y CS_2 debido al predominio que tienen estos compuestos en las emisiones de malos olores producidos por CRAV. Recientemente la eliminación de otras especies como los sulfuros orgánicos y mercaptanos cobró importancia debido a su bajo umbral de percepción, su carácter recalcitrante y por la frecuente presencia de estos en emisiones de olores. Adicionalmente la aplicación a escala industrial de la desulfurización de biogás en BLE propició el aumento en los reportes sobre tratamiento de altas concentraciones de H_2S en procesos aerobios y anaerobios (Fernández y col., 2013; Rodríguez y col., 2014).

En los procesos de remoción y biodegradación de CRAV a escala industrial se prefiere la utilización de lodos activados procedentes del tratamiento de aguas residuales, debido a la disponibilidad de grandes volúmenes de inóculo y diversidad de microorganismos adaptados al consumo de contaminantes. En cambio a nivel laboratorio normalmente se opta por utilizar especies puras de microorganismos, para facilitar la evaluación y caracterización de una cepa y tener certeza que los procesos observados corresponden al microorganismo responsable de la transformación del contaminante.

Tabla 7. Estudios recientes de remoción de sulfuros en biofiltros de lecho escurrido.

BLE inoculado con	Contaminantes tratados	Escala	Referencia
<i>Thiobacillus</i> spp.	CS ₂	Industrial	(Berzaczy y col., 1988)
<i>Thiobacillus thioeparus</i>	H ₂ S, DMS, MT	Laboratorio	(Tanji y col., 1989)
Consorcio	H ₂ S, CS ₂	Industrial	(Torres-Cardona y col., 1993)
Consorcio	CS ₂	Laboratorio	(Lobo y col., 1999)
<i>Thiobacillus</i> spp.	CS ₂	Industrial	(Alcántara y col., 1999)
Consorcio	H ₂ S, DMS, MT	Laboratorio	(Ruokojärvi y col., 2000)
Consorcio	H ₂ S	Industrial	(Gabriel y Deshusses 2003)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> , <i>Hyphomicrobium</i> VS	H ₂ S, DMS	Laboratorio	(Sercu y col., 2005)
<i>Hyphomicrobium</i> VS	DMS	Laboratorio	(Sercu y col., 2005)
Consorcio	DMS, DMDS	Industrial	(Chan 2006)
<i>Hyphomicrobium</i> VS	H ₂ S, DMS, MT, DMDS, DMTS	Laboratorio	(Pol y col., 2007)
<i>Thiomonas</i> sp. WZW	H ₂ S, CS ₂ , DMS, DMDS, Na ₂ S ₂ O ₃	Laboratorio	(Pol y col., 2007)
Consorcio microbiano	H ₂ S	Laboratorio	(González-Sánchez y col., 2008)
Consorcio microbiano	H ₂ S	Laboratorio	(Fortuny y col., 2008)
<i>Thiobacillus thioeparus</i>	H ₂ S, DMS, MT, DMDS	Laboratorio	(Cáceres y col., 2010)
<i>Lysinibacillus sphaericus</i> RG-1	DMDS, ET, thioanisole	Laboratorio	(Wan y col., 2011)
<i>Thiobacillus thioeparus</i> <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	H ₂ S, DMS, MT, DMDS	Laboratorio	(Ramírez y col., 2011)
Consorcio microbiano	H ₂ S	Laboratorio	(Fernández y col., 2013)
Lodos activados	H ₂ S	Industrial	(Rodríguez y col., 2014)

En los procesos de tratamiento de combinaciones de compuestos reducidos de azufre en BLE y biofiltros, varios autores registraron una preferencia de los microorganismos para oxidar H_2S sobre el resto de los compuestos (Cho y col., 1991a; Myung Cha y col., 1999; Cáceres y col., 2010). A partir de esta observación, se sugirió la utilización de un sistema de dos BLE en serie, para tratar el H_2S en la primera etapa y los demás compuestos azufrados en el segundo equipo conectado en serie, donde cada BLE puede inocularse con un microorganismo específico en relación al compuesto que se desea tratar. Esta configuración se probó en estudios previos (Ruokojärvi y col., 2000; Sercu y col., 2005; Ramírez y col., 2011) donde los autores dejan claro que ésta combinación elimina las desventajas de la interferencia del H_2S sobre el consumo microbiano de compuestos orgánicos de azufre, obteniéndose así remociones cercanas al 100% de mezclas de H_2S , MT, DMS y DMDS.

Después de la revisión de la literatura sobre el tratamiento de aire contaminado con compuestos de azufre en BLE aerobios, se concluye que los parámetros más importantes para estos procesos son los relacionados a la transferencia de los contaminantes del gas al líquido y la cinética de la reacción biológica de oxidación, que junto con las condiciones de operación determinan el desempeño del tratamiento. Otros aspectos interesantes para analizar en este tipo de reactores son el efecto a largo plazo de los contaminantes sobre la población de microorganismos del reactor, el grado de conversión de los contaminantes y la presencia de intermediarios de reacción. A continuación se revisarán estos aspectos con más detalle.

1.4.1 Equilibrio gas líquido en sistemas biológicos de tratamiento

La distribución al equilibrio entre las fases gas y líquida de los contaminantes es relevante para el tratamiento de gases ya que es una medida de la afinidad del compuesto por la fase líquida o gaseosa y que caracteriza su solubilidad al equilibrio. Adicionalmente funge como un parámetro clave para elegir el reactor biológico más adecuado para realizar el tratamiento en función de la partición característica del contaminante.

El equilibrio gas líquido de cualquier sustancia se puede describir mediante la ley de Henry que se expresa como

$$p_i = H_i x_i \quad [1]$$

Donde p_i es la presión parcial del compuesto i en fase gas, H_i es la constante de Henry y x_i es la fracción molar del compuesto i en el líquido. Después de aplicar un cambio de unidades a la ecuación 1, la constante de Henry puede expresarse como el coeficiente de partición gas líquido adimensional

$$m = (\text{mol m}^{-3})_{\text{aire}} / (\text{mol m}^{-3})_{\text{liq}} \quad [2]$$

De esta forma entre mayor sea el valor de m mayor es la afinidad de este por permanecer en la fase gas. Cabe mencionar que la distribución gas líquido de cualquier compuesto depende de la temperatura y presión del lugar donde se determine, además de regirse también por el potencial químico del compuesto en solución (Revah y Morgan-Sagastume 2005).

La relación entre el coeficiente de partición y la solubilidad no siempre es directa, como puede observarse en la Tabla 8 al compararse los valores de particiones al equilibrio con las solubilidades de varios compuestos azufrados en agua. Por ejemplo, la solubilidad del CS_2 y DMDS son semejantes y sin embargo sus coeficientes de partición difieren en un orden de magnitud. La razón de la diferencia puede residir en la polaridad y otras características de la molécula que determinan la interacción con las moléculas del agua.

Tabla 8. Solubilidad y coeficiente de Henry adimensional para algunos compuestos reducidos de azufre.

Compuesto	Solubilidad (g L^{-1})	Coeficiente de partición adimensional (m) a 25°C^\dagger
H_2S	4.0	0.41 [§]
CS_2	2.0	0.65 [‡]
COS	n.d.	1.91 [§]
DMS	19.8	0.09 [§]
DMDS	2.0	0.05 [§]
MT	2.4	0.13 [§]
ET	6.8	0.12 [§]

[†]Coeficiente de partición adimensional $m=(\text{mol m}^{-3})_{\text{gas}}/(\text{mol m}^{-3})_{\text{liq}}$; [‡](Przyjazny y col., 1983); [§](Perry y col., 1984).

Otra característica que determina la absorción de compuestos gaseosos es el pH de la fase absorbente, ya que este influye en la formación de especies iónicas y puede desplazar el equilibrio de la partición. Por ejemplo en la absorción de compuestos azufrados ácidos como el H_2S y el ET (ver Figura 3) en soluciones alcalinas, la disociación

después de la absorción da lugar a iones en solución. En el caso del H_2S una vez disuelto se forman los iones sulfuro (S^{2-}) e hidrosulfuro (HS^-) que poseen solubilidades de 82 y 190 $g L^{-1}$ respectivamente, lo que favorecería un incremento en la capacidad de absorción de la solución alcalina comparada con soluciones neutras (González-Sánchez y col., 2008).

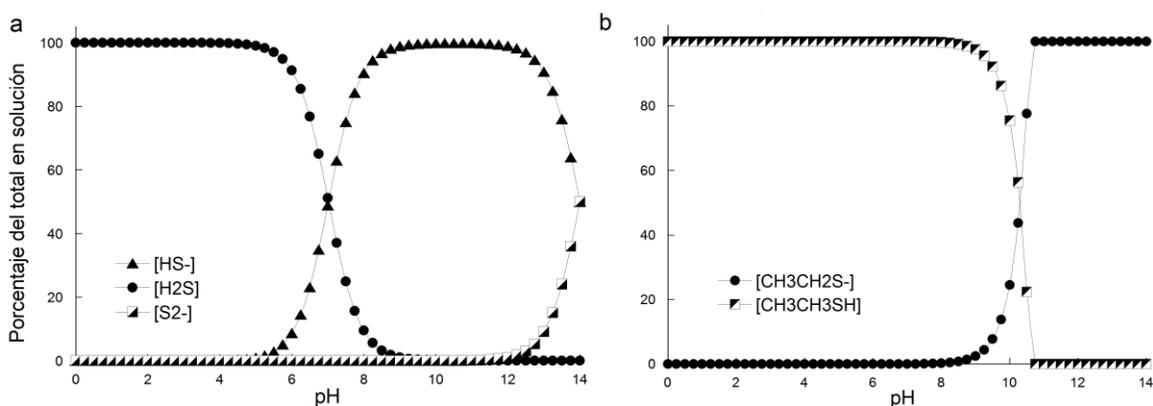


Figura 3. Distribución de las especies derivadas de la disolución de a) ácido sulfhídrico (H_2S) y b) etanotiol (ET), en función del pH del medio acuoso.

1.4.2 Materiales de empaque

Otra característica importante en los BLE y que influye en la transferencia gas líquido del contaminante es el material de empaque, debido principalmente al área superficial que aportan. Entre los aspectos que intervienen en la selección del material de empaque se encuentran el costo, el aporte de área específica y la caída de presión y dispersión que sufrirían las corrientes de gas y líquido respectivamente. Algunas propiedades físicas de materiales que se utilizan comúnmente en biofiltros de lecho escurrido se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Características de algunos materiales de empaque utilizados en biofiltros de escurrimiento.

Material	Composición	Área (m ² m ⁻³)	Densidad (kg m ⁻³)	Porosidad (%)
Anillos RashigRalu ^{MR†}	Polipropileno	320		94
Anillos Pall 1" ‡,°	Polipropileno	210		90
Anillos Pall 5/8" °	Polipropileno	320	110	
Espuma ^	Poliuretano	1000	20-24	96
Espuma de poro abierto ‡	Poliuretano	600		97
Cuentas Porcelite ^{MR‡}	Cerámica porosa	2500		38
Anillos Raschig CBP ^{MR‡}	Cerámica porosa	360		54
Sillas Novalox*	Cerámica	750		68
Sillas VereinigteFullkörper •	Cerámica	1150		63

* (Diks y Ottengraf 1991); † (Hekmat y Vortmeyer 1994); • (Ruokojärvi y col., 2000); ‡ (Kim y Deshusses 2008b); ° (Fernández y col., 2013); ° (Rodríguez y col., 2014); ^ (Estrada y col., 2014)

Aunque existen soportes con una alta área superficial como es el caso de las cuentas Porcelite (ver Tabla 9), casi todo el aporte a la superficie disponible en este material corresponde a poros que invariablemente se inundarían en presencia de una fase líquida lo que disminuiría notablemente el área de transferencia gas líquido. Por otro lado la porosidad baja de este tipo de empaques produciría caídas de presión considerables y dejaría poco espacio vacío para el crecimiento de la biopelícula y el flujo de los fluidos.

Además de las características que se mencionaron antes para la elección del material de soporte, es importante llevar a cabo la determinación del coeficiente de transferencia de masa que caracterizará la transferencia gas líquido para el material de empaque y las condiciones de operación específicas. Este procedimiento se describe con más detalle en el siguiente apartado.

1.4.3 Coeficiente de transferencia de masa y regímenes de flujo

En lechos empacados la transferencia de masa del gas al líquido se caracteriza mediante la determinación de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa (del lado del líquido K_{La} y del lado del gas K_Ga) que caracterizan la tasa de transferencia de un compuesto entre fases. Este proceso en forma global se expresa de acuerdo con el concepto de la doble capa (Herskowitz y Smith 1983), de acuerdo a la siguiente expresión

$$\frac{1}{K_L a_i} = \frac{1}{H \cdot k_G a_i} + \frac{1}{k_L a_i} \quad [3]$$

Donde a es el área específica para el transporte de masa entre el gas y el líquido, $K_L a$ es el coeficiente volumétrico global de transferencia del lado del líquido, mientras que $k_G a$ y $k_L a$ son los coeficientes individuales de transferencia de masa para el componente i , medidos a las condiciones locales en el gas y el líquido, respectivamente, y H es la constante adimensional de Henry. Para gases poco solubles como el oxígeno los valores de H son mayores que la unidad, por lo tanto el producto $H \cdot k_G a$ será un orden de magnitud mayor que $k_L a$ en el intervalo de velocidades que se utilizan en lechos escurridos, por lo tanto $K_L a$ será aproximadamente igual a $k_L a$ (Herskowitz y Smith 1983). Para gases muy solubles, el coeficiente global $K_L a$ se aproximará a $H \cdot k_G a$. Mientras que para valores intermedios el coeficiente transferencia deberá considerar los dos términos en el lado derecho de la ecuación 3.

En reactores de lecho escurrido la evaluación de los coeficientes de transferencia comenzó a realizarse desde hace más de cuarenta años debido al desarrollo de la industria química. No obstante, la mayoría de los materiales de empaque que se utilizaban eran partículas sólidas porosas (Charpentier 1976; Goto y col., 1977; Shah 1979; Herskowitz y Smith 1983). En contraste el análisis del papel de la transferencia de masa en procesos biológicos de tratamiento es reciente. Por ejemplo la correlación de $K_L a$ y $K_G a$ con la velocidad del gas y el líquido fue estudiada anteriormente utilizando materiales y condiciones de operación típicas de biofiltración (Kim y Deshusses 2008a; Kim y Deshusses 2008b), en estos experimentos se empleó la espuma de poliuretano de poro abierto, para realizar la absorción de oxígeno y bióxido de carbono en soluciones acuosas de hidróxido de sodio. Los autores formularon correlaciones de coeficientes de transferencia de masa en lechos empacados en función del área mojada en el material de empaque (a_w), partiendo de las expresiones formuladas por Onda y col (1968). Los autores concluyeron que la magnitud tanto de $K_G a_w$ como $K_L a_w$ está determinada en mayor medida por la velocidad del líquido y en menor grado por la velocidad del gas, lo que indica la importancia del área mojada en la absorción de un contaminante gaseoso. En este sentido, las observaciones de Kim y Deshusses (2008a) coinciden con los resultados previamente reportados por Diks y Ottengraf (1991), quienes registraron que, a las condiciones ensayadas, la eliminación de diclorometano en un BLE estaba

determinada únicamente por la velocidad del líquido y que la velocidad del gas no tenía efecto sobre el desempeño del sistema. Esta evidencia coincide también con el análisis teórico del papel del flujo de líquido sobre una biopelícula reportado por Piciooreanu y colaboradores (2000), donde se concluyó que un incremento en el flujo podría mejorar la remoción de un gas al aumentar el área disponible para la absorción, sin embargo un mayor volumen de líquido conduciría eventualmente al engrosamiento de la capa líquida que baña la biopelícula incrementando la resistencia al transporte del contaminante.

El efecto de la eficiencia de mojado en procesos de biofiltración se analizó experimentalmente durante el tratamiento de COVs en un BLE (Trejo-Aguilar y col., 2005), donde se destacó que este parámetro depende no sólo del área superficial del material de empaque, sino del régimen de flujo en el proceso que a su vez depende de las condiciones de operación. Para evaluar teóricamente la eficiencia de mojado existen correlaciones o puede determinarse a través de la técnica experimental de distribución de tiempos de residencia. Mientras que los regímenes de flujo característicos se definieron previamente como: flujo escurrido, burbujeante, flujo en rocío y flujo disperso burbujeante, cuya formación depende de características como la estructura y densidad del empaque y las velocidades de las corrientes de gas y líquido, así como también las propiedades del gas y líquido que fluyen a través del lecho (Shah 1979).

Por otro lado Gianetto y Specchia (1992) compilaron resultados de varios autores sobre flujo en lechos escurridos y realizaron un mapa de clasificación de flujos en función de los caudales y de propiedades físicas de los fluidos como la densidad y la viscosidad. Esta categorización permite identificar el régimen de flujo presente en un sistema como se muestra en la Figura 4.

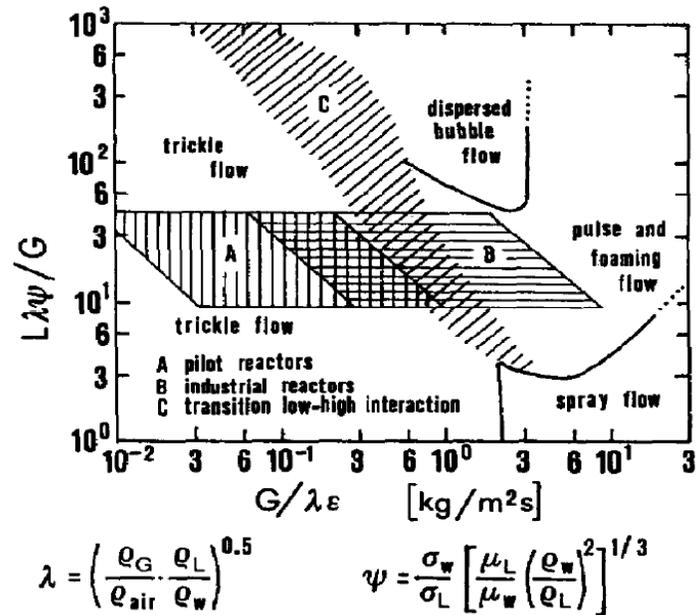


Figura 4. Mapa generalizado de regímenes de flujo (Gianetto y Specchia 1992). Donde ρ_G , ρ_L y μ_G , μ_L son las densidades y viscosidades del gas y líquido que fluyen a través del lecho empacado, mientras que ρ_{air} , ρ_w son las densidades del aire y agua respectivamente.

La Figura 4 permite clasificar los regímenes de flujo presentes comúnmente a escala industrial y piloto y diferenciarlos entre flujo escurrido, burbujeante, pulsante y flujo en spray en función de propiedades físicas y el flujo correspondiente del gas y líquido.

1.4.4 Distribución de tiempos de residencia

En biofiltros de lecho escurrido comúnmente existen características que originan desviaciones considerables del régimen ideal de flujo tapón. Esto se debe a las fluctuaciones de velocidad promovidas por la estructura del empaque, la velocidad del líquido y la acumulación de biomasa, que puede llegar a promover la formación de zonas estancadas y rutas preferenciales para el flujo del líquido (Shah 1979). A este respecto existen reportes recientes donde se evaluaron estos efectos provocados por el crecimiento de biopelículas en lechos empacados para el tratamiento de contaminantes gaseosos (Cruz 2005; Trejo-Aguilar y col., 2005). En estos estudios se verificó que la acumulación de biomasa incrementa la dispersión de la corriente líquida (ver Figura 5) caracterizada por fluctuaciones por diferencias en la velocidad de flujo y difusión turbulenta. Para describir estas particularidades del flujo deben utilizarse modelos alternativos al flujo pistón ideal.

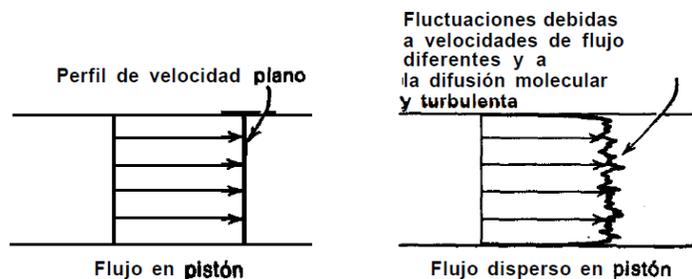


Figura 5. Representación del modelo de dispersión o flujo disperso en pistón (Levenspiel 2002).

Una herramienta comúnmente utilizada para analizar la hidráulica en lechos empacados es el análisis de la distribución de tiempos de residencia (DTR) del líquido o del gas, que permite estimar tanto el grado de dispersión del flujo como el volumen de líquido retenido en el lecho. Los experimentos de DTR corresponden a una técnica de tipo “estímulo-respuesta” donde un trazador soluble se inyecta en la corriente líquida que baña el lecho empacado y la respuesta se determina midiendo la concentración del trazador en cualquier punto del volumen empacado corriente abajo.

Para la realización de la técnica de DTR en reactores biológicos se utilizan trazadores no tóxicos como sales solubles y colorantes (Sharvelle y col., 2008b). La respuesta se mide a través de la conductividad, absorbancia o imagenología en tiempo real. Si se desea que el trazador permanezca únicamente en el líquido se recomienda la utilización de marcadores cuyo tamaño de molécula sea tal que dificulte la absorción del trazador en la biopelícula y el soporte. Un ejemplo es el azul dextrana cuyo peso molecular promedio se encuentra entre 9×10^6 y 5×10^8 g mol⁻¹, y que se ha utilizado previamente en experimentos de DTR en reactores biológicos (Cruz 2005).

La inyección del trazador en la corriente líquida de un reactor empacado da lugar a lo que se conoce como un “pulso imperfecto” (Hill 1977) y produce una respuesta que se representa con una curva como las que se muestran en la Figura 6.

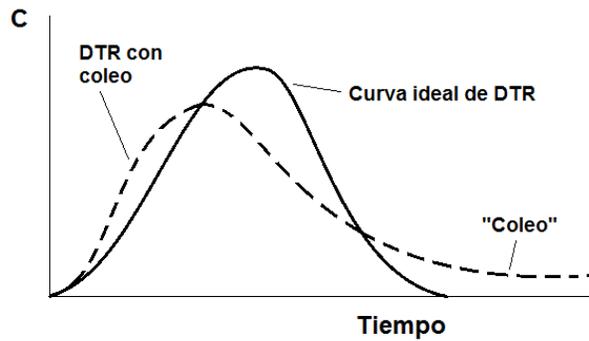


Figura 6. Curva de distribución de tiempos de residencia para un pulso de trazador en el flujo a través de un conducto tubular (Shah 1979).

La forma de las curvas de la Figura 6 está determinada por el grado de dispersión del líquido a su paso por el segmento tubular empacado, donde entre mayor sea la dispersión mayor será la probabilidad de registrar fenómenos de elución del trazador como el “coleo”. Para describir el transporte de masa en flujos con desviaciones moderadas del flujo pistón se puede agregar un término de dispersión axial al balance de materia, esta representación se conoce como el modelo de flujo pistón disperso (Hill 1977). Este modelo caracteriza el transporte de masa en la dirección axial en términos de la dispersión longitudinal aparente o efectiva que se agrega al perfil de velocidad en flujo pistón. Se asume que la magnitud de la dispersión es independiente de la posición dentro del recipiente y que no hay regiones estancadas, “bypassing” o corto-circuito del flujo de fluido a través del lecho empacado.

La ecuación de balance de materia en términos de concentración (C) para un fluido que fluye a través de un segmento diferencial tubular y que incluye el término de dispersión axial es

$$\left[\left(-D_L \frac{\partial C}{\partial z} + u \cdot C \right) \pi R^2 \right]_{z} \Delta t = \left[\left(-D_L \frac{\partial C}{\partial z} + u \cdot C \right) \pi R^2 \right]_{z+\Delta z} \Delta t + \pi R^2 \Delta z \Delta C \quad [4]$$

Entrada
Salida
Acumulación

Donde D_L es el coeficiente de dispersión axial y u es la velocidad superficial del fluido. Los términos de entrada y salida consideran el transporte convectivo y dispersivo. Al dividir la ecuación 4 por el área seccional transversal de la columna y los elementos diferenciales de tiempo y longitud (Δt y Δz) y tomando el límite cuando los dos últimos tienden a cero se obtiene

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} \quad [5]$$

Las condiciones de frontera e iniciales para resolver esta última ecuación dependen de la situación que se contemple para el flujo en los límites de la sección de balance. Dichas fronteras pueden considerarse como “cerradas” o “abiertas” en función de si se considera flujo tapón o disperso a través de los límites de la región del balance, respectivamente (Levenspiel 2002).

Existen modelos más complejos de flujo que describen tanto la dispersión como otros fenómenos como la presencia de zonas dinámicas y estancadas para el líquido. Un ejemplo es el modelo de intercambio entre zonas dinámicas y estáticas (Villiermaux y Van Swaaij 1969), que representan el “coleo” de curvas de DTR en lechos empacados, dado que considera el intercambio de masa entre una zona dinámica de fluido y otra estancada. En este modelo el balance de masa para la zona dinámica de fluido se escribe como

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} = D_d \frac{\partial C_d}{\partial z} - u_d \frac{\partial C_d}{\partial z} - \frac{K_m \cdot a_s}{\varepsilon \cdot h_L \cdot \phi} (C_d - C_s) \quad [6]$$

Mientras que para la zona de líquido estancado el balance se escribe como

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{K_m \cdot a_s}{\varepsilon \cdot h_L \cdot \phi} (C_d - C_s) \quad [7]$$

Es importante mencionar que la solución de este modelo requiere información del coeficiente de transferencia de masa entre las regiones dinámica y estancada (K_m), el área superficial de transferencia (a_s), la porosidad del lecho empacado (ε), el volumen de líquido retenido (ϕ) y el coeficiente de dispersión axial (D_d). La necesidad de evaluar estos parámetros requeriría la estimación de uno o más parámetros a través del ajuste del modelo con datos experimentales como lo realizó Cruz (2005) para el flujo de líquido en un BLE en el tratamiento de vapores de alcohol isopropílico.

No obstante la descripción satisfactoria de datos de DTR con modelos complejos, Herskowitz y Smith (1983) mencionaron anteriormente, en una revisión de literatura de lechos escurridos, que el modelo de flujo pistón disperso (FPD) predice satisfactoriamente el régimen de flujo y transporte de masa. Estos autores remarcan que en la mayoría de los casos la diferencia entre las predicciones del FPD y otros modelos de dos o más

parámetros es mínima, aun a niveles altos de conversión, señalando como principal ventaja del modelo FPD en la facilidad de determinar el parámetro de dispersión mediante la relativamente sencilla técnica de DTR.

Además del coeficiente de dispersión, los experimentos de DTR permiten la determinación del volumen de líquido retenido en el lecho empacado durante la operación de un BLE. Este volumen de líquido está compuesto tanto por el líquido en circulación (volumen retenido dinámico) como por el líquido que permanece estancado después de detener el flujo y drenar el empaque (volumen retenido estático). Este volumen retenido depende de las velocidades los fluidos y las propiedades del material de empaque, las dimensiones del reactor y la viscosidad, densidad y tensión superficial de las fases fluidas, así como del diseño de los distribuidores de gas y líquido (Shah 1979). La evaluación independiente de las partes que componen el volumen de líquido retenido se puede realizar mediante técnicas como la distribución de tiempos de residencia, el drenado del líquido de operación y el secado de muestras de empaque con medición simultánea de la pérdida de peso (Haines 1995; Lobo y col., 1999; Pineda y col., 2000; Cruz 2005; Trejo-Aguilar y col., 2005).

Shah (1979) menciona que en un reactor de lecho escurrido tanto la caída de presión como el área de mojado y el grosor del líquido que rodea las partículas de catalizador pueden relacionarse al volumen retenido del líquido, que a su vez influye en la velocidad aparente de reacción debido al incremento en el grosor de la capa líquida que aumenta la resistencia a la difusión.

Hasta aquí se han revisado aspectos fisicoquímicos del proceso de biofiltración. Se continuará analizando algunos conceptos relacionados a los microorganismos que se utilizan en el tratamiento biológico de aire contaminado.

1.4.5 Microorganismos empleados en procesos de depuración de aire contaminado

El inóculo en los procesos de tratamiento de aire contaminado en BLE se elige en función de la capacidad de los microorganismos para utilizar los contaminantes como fuente de energía y/o carbono. En BLE aerobios utilizados para remover sulfuros destacan los microorganismos del género *Thiobacillus* e *Hyphomicrobium* que se inoculan como cepas puras, o predominan en procesos inoculados con lodos activados luego de un tiempo prolongado de operación, debido a su capacidad comprobada para oxidar compuestos

reducidos de azufre. Tanto los organismos del género *Thiobacillus* como *Hyphomicrobium* crecen en condiciones de pH neutro y temperatura ambiente y han mostrado capacidad para consumir entre otros compuestos H_2S , CS_2 , DMS, DMDS, MT, ET produciendo sulfato y formaldehído. En algunos casos de oxidación de sulfuros como DMS, DMDS y CS_2 se ha observado la producción de H_2S y MT, derivados de la transformación biológica de éstos compuestos tras utilizarlos como sustratos (Smith y Kelly 1988b; Sercu y col., 2005; Aroca y col., 2007; Ramírez y col., 2011).

A pesar de estar bien documentada la capacidad de algunos microorganismos para la biodegradación de sulfuros, existe interés en la búsqueda de nuevas especies que además de llevar a cabo la oxidación de compuestos de azufre resistan las condiciones extremas de temperatura, salinidad y pH que son característicos de algunos efluentes contaminados. Estos microorganismos aportan la ventaja de evitar un proceso previo que regule las condiciones de la corriente para hacerla apta para el tratamiento biológico. En este sentido la utilización de microorganismos extremófilos varía en función de las condiciones del proceso, por ejemplo se han utilizado microorganismos tolerantes a altas temperaturas (termófilos) que consumen sulfuros orgánicos y COVs, con el objetivo de realizar el tratamiento de efluentes a temperaturas cercanas a $50^\circ C$ (Luvsanjamba y col., 2007; Luvsanjamba y col., 2008). También se han utilizado bacterias acidófilas tolerantes a concentraciones de sulfato de alrededor de $75 g L^{-1}$, para la depuración de efluentes ricos en sulfuros (Lee y col., 2006; Aroca y col., 2007). Mientras que bacterias que sobreviven en ambientes con concentraciones de sales de hierro alrededor de $15 g L^{-1}$ se emplean para la regeneración del ion ferroso a ion férrico, en el proceso de desulfuración del biogás a pH 2.0 (Mesa y col., 2002).

Recientemente se ha explorado la aplicación de microorganismos tolerantes a niveles de pH entre 9 y 12 (alcalófilos) en la depuración de efluentes contaminados con H_2S y tiosulfato en BLE alcalinos (González-Sánchez y col., 2008; Arellano García y col., 2010; Baquerizo y col., 2013). En estos dispositivos se empleó una fase líquida alcalina para favorecer la remoción de del H_2S sulfuros ácidos al tiempo que los microbios alcalófilos llevaron a cabo la oxidación de los sulfuros a principalmente sulfato y agua. En estos trabajos se identificó que la principal desventaja residía en las bajas tasas de oxidación biológica comparadas con las evaluadas en microorganismos que se desarrollan a pH neutro (mesófilos). Recientemente se realizó la caracterización de los microorganismos

alcalófilos tolerantes a altas concentraciones de sal (halófilos) y se identificó su capacidad para utilizar compuestos azufrados como fuente de energía (Sorokin y col., 2001).

A la fecha en los estudios del tratamiento de sulfuros en BLE, se reportan bajas concentraciones de biomasa entre 1.4 y 9.4% en volumen y 7.0 % en peso respectivo al lecho empacado (Kim y Deshusses 2003; Kim y Deshusses 2005; González-Sánchez y col., 2008; Ramírez y col., 2009a). En estos mismos trabajos se reportaron limitaciones en la capacidad de eliminación que se relacionaron a la baja densidad de biomasa, por lo tanto el aumento en la concentración de biomasa inmovilizada en el material de soporte representaría una estrategia para aumentar la eficiencia del proceso. Por otro lado, los efectos del crecimiento continuo de la biopelícula, principalmente en la hidráulica del BLE, deben evaluarse para determinar el alcance de esta estrategia de mejoramiento de la eficiencia.

1.4.5.1 Biopelículas

Las biopelículas son asociaciones de microorganismos que se adhieren a las superficies mediante la excreción de polímeros extracelulares. Esta forma de colonización provee a los microbios de una plataforma heterogénea que amortigua cambios ambientales, al mismo tiempo que brinda protección contra antibióticos y esfuerzos cortantes ejercidos por el medio líquido circundante. Además, las biopelículas permiten la supervivencia y reproducción de microorganismos en ambientes donde células en suspensión normalmente no sobrevivirían, por ejemplo, en medios con un bajo contenido de nutrientes u oxígeno (Beer, Stoodley, Roe, Lewandowski 1994).

Se sabe que el crecimiento microbiano en biopelículas puede influir, a su vez, en las tasas de reproducción y consumo de nutrientes, comparado con los observados para cultivos en suspensión, debido al transporte de nutrientes y subproductos a través de la biopelícula (Melo y Bott 1997). Sin embargo algunos reportes consideran que las tasas de crecimiento de cultivos en suspensión y biopelículas son similares (Baltzis y col., 2001) e incluso se han evaluado tasas de crecimiento en biopelículas superiores a las registradas para el cultivo en suspensión (Shim y Lewandowski 2002).

Las biopelículas en aplicaciones de ingeniería ambiental se han utilizado desde el siglo XIX para el tratamiento de aguas residuales, donde se utilizan como catalizador biológico para la degradación de materia orgánica. En estos procesos el desarrollo de biopelículas

es deseable ya que al inmovilizar el material biológico se evita un proceso subsecuente de separación (Winkler 1999). El uso de biopelículas como un catalizador biológico inmovilizado también se aprovecha en los BLE que funcionan con fundamentos análogos al tratamiento de aguas residuales en lechos fijos.

En cuanto a la caracterización de la población microbiana en biopelículas, se determinó que en la mayoría de los casos éstas estructuras son una mezcla de bacterias, hongos, algas, protozoarios y materiales extracelulares (Bitton 2005). Respecto al estudio de la morfología se han utilizado diferentes técnicas de microscopía acopladas al uso de microelectrodos y colorantes y se determinó que las biopelículas no son superficies sólidas uniformes ya que poseen canales, cavidades, intersticios, poros y filamentos que conforman estructuras altamente heterogéneas (De Beer y col., 1994). Recientemente se evaluó el uso de técnicas novedosas de imagenología de biopelículas tales como la microscopía láser confocal, la resonancia magnética de imágenes y la microscopía de transmisión de rayos X para determinar *in situ* la estructura, composición, procesos y dinámica de la población microbiana en agregados y películas microbianas (Neu y col., 2010). Adicionalmente se determinó que la estructura heterogénea de las biopelículas influye en la transferencia de masa gas líquido biopelícula en función de la velocidad superficial del líquido (Picioreanu y col., 2000).

Desde el punto de vista de los fenómenos de transporte en películas biológicas, otro aspecto importante es la determinación de las condiciones en las que existiría una limitación por la falta de nutrientes al interior de la capa microbiana. Los primeros análisis de esta situación estimaron de manera teórica, a través de ecuaciones de difusión y reacción, el grosor de la biopelícula donde existiría limitación de la reacción ya fuera por el sustrato o el oxígeno (Atkinson y Atkinson 1974; Howell y Atkinson 1976). La evaluación de criterios teóricos mediante el contraste con resultados experimentales, específicamente en el campo de la biofiltración, se ha realizado en varios estudios de depuración de aire en BLE (Hekmat y Vortmeyer 1994; Kim y Deshusses 2005; Rodriguez y col., 2014). Actualmente los modelos para transporte y reacción en biopelículas pueden contrastarse con perfiles experimentales de concentración que se obtienen mediante el uso de microelectrodos selectivos, que además producen información acerca de condiciones ambientales como pH y potencial redox en el interior de las biopelículas (Guimerà y col., 2014).

Aunque la caracterización de propiedades físicas de las biopelículas es importante debido a la influencia que tienen en el proceso de transporte de masa, la determinación de propiedades intrínsecas como la velocidad específica de oxidación biológica permanece como un requerimiento fundamental en el estudio del papel de los microorganismos en el tratamiento de contaminantes en aplicaciones ambientales como la biofiltración. Esta información permitiría estimar teóricamente el desempeño global del proceso independientemente del grado de colonización, que incluso podría proponerse como una variable más en una simulación.

1.4.5.2 Caracterización de la cinética biológica

La importancia de evaluar la tasa intrínseca de reacción en una biopelícula reside en el conocimiento del carácter heterogéneo de estas estructuras biológicas, donde cierta proporción está compuesta por material inerte que no participa en el proceso de degradación e incluso obstaculiza el transporte hacia las zonas activas. Esta característica hace que la actividad específica de biopelículas sea menor respecto a la obtenida en suspensiones de microorganismos (Melo y Bott 1997). Una técnica que se utiliza para evaluar la actividad de los microorganismos es la respirometría, donde se registran las tasas de respiración microbiana para asociarse directamente al consumo de un compuesto específico. La técnica de respirometría se desarrolló en primera instancia para caracterizar la cinética de degradación biológica en el proceso de depuración de aguas residuales con lodos activados (Spanjers y col., 1996), no obstante sus fundamentos se han adaptado para la evaluación de la actividad biológica de especies puras y consorcios de bacterias y algas (Smith y Kelly 1988a; Arellano-García y col., 2010; Cabello y col., 2014; Mora y col., 2014).

En el caso de biopelículas la técnica de respirometría se pueden emplear para evaluar la velocidad de respiración microbiana en partículas que se obtienen a partir de la homogenización de fragmentos de películas biológicas de procesos en operación o directamente en muestras de material de empaque colonizado con biomasa inmovilizada (González-Sánchez y col., 2008; Arellano García y col., 2010).

Una técnica complementaria para determinar la cinética de consumo de un sustrato es el uso de cultivos por lote donde, a diferencia de la respirometría, la actividad se mide directamente sobre la tasa de desaparición del sustrato en sistemas cerrados. Esta técnica se ha utilizado para caracterizar la velocidad de consumo de compuestos tales

como COVs, pesticidas y sulfuros (Alcántara y col., 1999; García-Peña y col., 2001; Ortíz y col., 2013). En estos experimentos las tasas de consumo se corrigen con controles abióticos donde se cuantifica la remoción de los compuestos debida únicamente a absorción y oxidación química (biosorción). En el espacio de cabeza de estos cultivos por lote pueden medirse las concentraciones tanto de los sustratos (contaminante, oxígeno) como los productos de reacción biológica (CO₂, intermediarios), verificándose así la biodegradación del compuesto. Mientras que mediante el muestreo del líquido es posible evaluar la concentración de biomasa y productos de reacción. Para esta técnica los periodos de experimentación son más largos que en la respirometría, pero pueden probarse fragmentos completos de biopelícula, donde ha llegado a limitarse el crecimiento microbiano a través la omisión de nutrientes específicos (Diks y Ottengraf 1991).

Una vez que se tienen datos de los cultivos por lote y/o respirometría, es posible ajustar un modelo cinético de consumo o producción, según sea el caso, con datos experimentales con el objetivo de determinar parámetros característicos de la especie o consorcio microbianos. A este respecto existe una amplia variedad de modelos que se aplican a cultivos de microorganismos, entre los que destacan el modelo de Michaelis-Menten que se propuso para describir la velocidad de reacciones enzimáticas y el modelo de Monod que se formuló para representar el crecimiento de microorganismos en suspensión con un nutriente limitante y que se representa con la siguiente expresión

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad [8]$$

Donde μ es la velocidad de crecimiento de los microorganismos, μ_{\max} es la máxima tasa de crecimiento, S es la concentración del nutriente limitante y K_s es la constante conocida como constante de saturación, que es equivalente a la concentración de sustrato donde la velocidad de crecimiento es la mitad de μ_{\max} . El valor de esta constante de saturación da una medida de la afinidad del organismo por el nutriente limitante. Entre más pequeño el valor de la constante K_s , mayor la afinidad y la capacidad para crecer rápidamente en condiciones donde la concentración de sustrato es limitante (Slater 1985). El modelo de Monod se ha adaptado para describir no el crecimiento sino la tasa de consumo de un sustrato a partir de una tasa máxima de consumo y una constante de afinidad, análogas a μ_{\max} y K_s respectivamente (Smith y Kelly 1988a; Arellano-García y col., 2010).

Por otro lado en cultivos microbianos donde la concentración de algún compuesto es alta, frecuentemente se observa una disminución de la velocidad de crecimiento específica; es decir se registra una inhibición del crecimiento debido a una alta concentración de sustrato. Esta condición puede representarse mediante una modificación de la expresión de Monod para incluir una constante de inhibición K_i . Una de estas modificaciones es la ecuación de Haldane que se formuló empíricamente y que se representa mediante la siguiente expresión

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + (S^2/K_i)} \quad [9]$$

Donde la constante K_i tiene un valor donde la concentración del sustrato comienza a inhibir el crecimiento microbiano. Este modelo se puede utilizar, igualmente que el modelo de Monod, para representar la tasa de consumo de un compuesto con la diferencia que el término K_i está relacionado con la disminución (inhibición) de la tasa de biodegradación que empieza a presentarse a un nivel de concentración específico.

Es importante mantener presente que la tasa global de consumo microbiano en ambientes abiertos de un sustrato se divide en dos vertientes: la tasa de consumo por producción de biomasa y la tasa de consumo por mantenimiento como se describe en la siguiente expresión

Tasa global de consumo de sustrato	Tasa de consumo de sustrato por producción de biomasa	Tasa de consumo de sustrato por mantenimiento de la biomasa		[10]
$\frac{d_s}{dt}$	$= \left(\frac{d_s}{dt} \right)_{\text{crecimiento}}$	$+ \left(\frac{d_s}{dt} \right)_{\text{mantenimiento}}$		

Que puede escribirse también como

$$\frac{d_s}{dt} = q \cdot X = q_{\text{crecimiento}} \cdot X + q_{\text{mantenimiento}} \cdot X \quad [11]$$

Donde q es la velocidad específica metabólica o el cociente metabólico que define la velocidad de consumo del sustrato por unidad de biomasa por unidad de tiempo ($g_{\text{sustrato}} g_{\text{biomasa}}^{-1} h^{-1}$), X es la concentración de biomasa en el cultivo ($g_{\text{biomasa}} L^{-1}$). Mientras que $q_{\text{crecimiento}} = \mu/Y_G$ donde Y_G es el rendimiento de sustrato a biomasa ($g_{\text{sustrato}} g_{\text{biomasa}}^{-1}$). Por lo tanto la ecuación 11 puede reescribirse como

$$\frac{d_s}{dt} = \frac{\mu}{Y_G} \cdot X + q_{\text{mantenimiento}} \cdot X \quad [12]$$

De esta forma la remoción y consumo de un contaminante en un proceso de remoción como los BLE, depende tanto del consumo llevado a cabo por la biomasa ya presente en el sistema, como del crecimiento de los microorganismos.

Una de las técnicas que apoya la determinación de una ruta de reacción de degradación de contaminantes, que se lleva a cabo en aplicaciones como la biofiltración, es el análisis de intermediarios de degradación. En el caso específico de la oxidación de sulfuros con microorganismos de los géneros *Thiobacillus* e *Hyphomicrobium* se han identificado subproductos como el metanotiol, H₂S y formaldehído (Smith y Kelly 1988b; Lomans y col., 2002), que dieron lugar a las rutas de biodegradación que formularon los mismos autores, ver Figura 7.

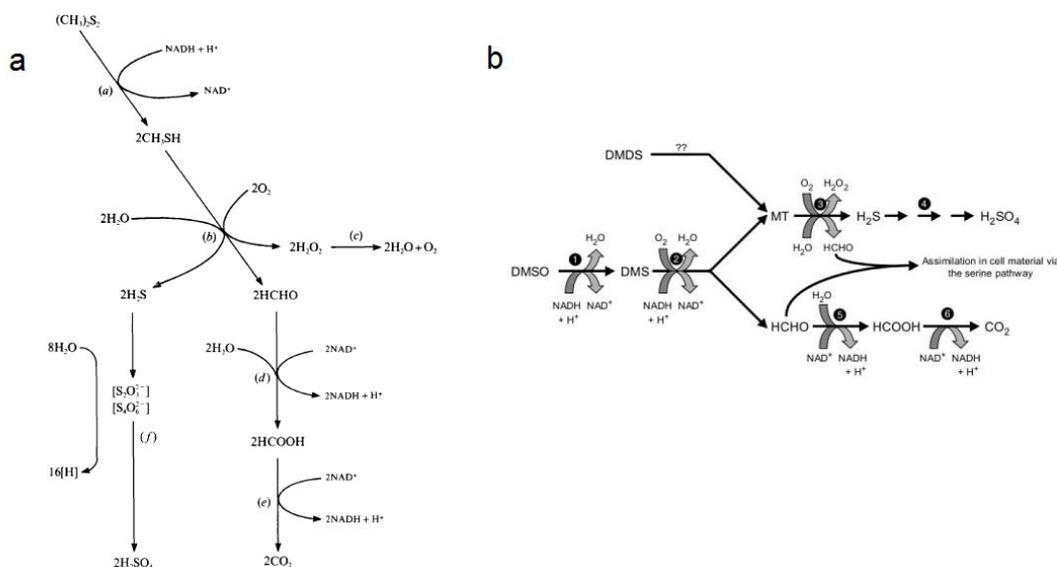


Figura 7. Mecanismos propuestos para la oxidación de dimetil disulfuro por parte de: a) *Thiobacillus thioparus* E-6 (Smith y Kelly 1988c) e b) *Hyphomicrobium* S (Lomans y col., 2002).

1.4.5.3 Efectos de las condiciones ambientales sobre la población microbiana de un BLE

Se sabe que las condiciones ambientales prevalentes en biofiltros de lecho escurrido influyen en la diversidad microbiana, como producto de la adaptación y resistencia de los microorganismos (Cabrol y col., 2012). Anteriormente Kuenen y colaboradores (1984) explicaron que la composición de la corriente de alimentación a un proceso de biodegradación de sulfuros determina en gran medida el tipo de organismos presentes en

el sistema. Estos mismos autores propusieron un esquema de distribución de poblaciones microbianas en función del carácter orgánico e inorgánico de los sustratos, como se muestra en muestra en la Figura 8.

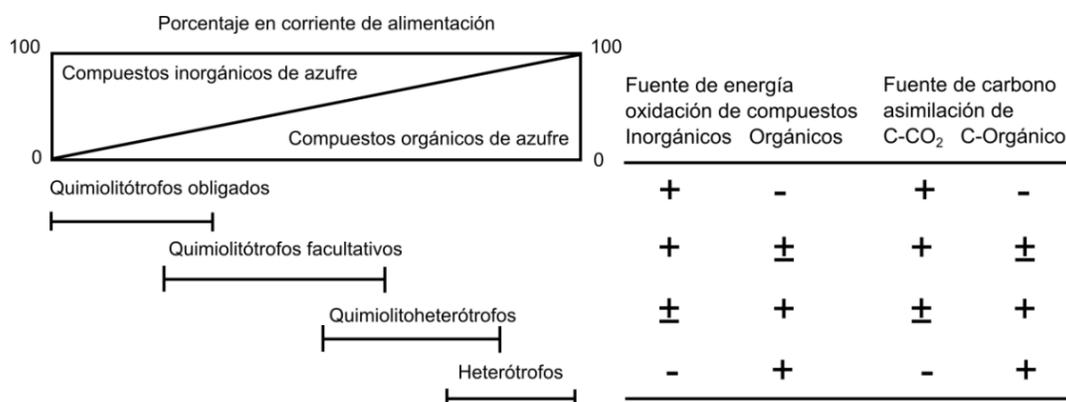


Figura 8. Modelo de la distribución de grupos de microorganismos en función del consumo de compuestos reducidos de azufre. Consumo positivo +, consumo negativo -, y consumo posible ±, tomado de Kuenen y col., 1984.

De acuerdo a la Figura 8 se esperaría que la alimentación de procesos con compuestos exclusivamente inorgánicos den paso al desarrollo de únicamente poblaciones quimioautótrofas (que utilizan el CO₂ como fuente de carbono y compuestos inorgánicos como fuente de energía). En contraparte poblaciones únicamente heterótrofas (capaces de utilizar compuestos orgánicos como fuente de carbono y energía) serían el resultado de una dosificación continua de compuestos orgánicos. Sin embargo, para procesos alimentados con una combinación de compuestos orgánicos e inorgánicos se esperaría la presencia de poblaciones mixtas o la activación en los microorganismos de la capacidad para aprovechar los recursos extras en el medio. En el caso específico de los procesos de tratamiento de compuestos reducidos de azufre la alimentación exclusiva de moléculas inorgánicas como H₂S y CS₂ conduciría a la prevalencia de microorganismos quimioautótrofos. Por otro lado se sabe que la biodegradación de sulfuros orgánicos como el DMDS y metil mercaptano da lugar a sulfuros más simples como el H₂S, por lo tanto en este caso se esperaría que una población mixta de autótrofos y heterótrofos se desarrolle.

En reportes del uso de BLE para el tratamiento de gases de desecho, existe evidencia del cambio en la población microbiana y se menciona que a pesar de haber inoculado inicialmente con especies puras de bacterias, al paso del tiempo otros microorganismos crecen y persisten como resultado de la adaptación de otras especies a la presencia de

compuestos tanto orgánicos como inorgánicos (Diks y Ottengraf 1991; Ramírez y col., 2011).

El efecto de otras variables de operación sobre la diversidad de microorganismos presentes en BLE también se ha investigado. Tal es el caso del pH cuyo papel fundamental en el desempeño de tratamiento de aire contaminado se comprobó recientemente debido a que afecta tanto a los microorganismos como el proceso de absorción de algunos compuestos como el H₂S (Kim y Deshusses 2003; Arellano García y col., 2009; Ramírez y col., 2009b; Soupramanien y col., 2012).

La evaluación de parámetros del BLE tales como la actividad intrínseca del material biológico, el área superficial para la transferencia de masa gas líquido, patrón de flujo del líquido a través del lecho empacado, entre otros, sirve, además de la caracterización experimental del proceso, para realizar la simulación del sistema en condiciones apegadas a la operación real del biofiltro. Esto permitiría la validación del modelo, simulaciones con fines de escalamiento y la predicción del desempeño bajo condiciones específicas.

1.5 Modelamiento de biofiltros de lecho escurrido para el control de olores

Los modelos que representan mediante ecuaciones matemáticas la operación de biofiltros de escurrimiento se realizan con objetivos tales como la obtención de parámetros de diseño y escalamiento, aunque también se utilizan para identificar los fenómenos que ocurren en este tipo de reactores y determinar la importancia relativa de cada uno de ellos. La complejidad de los modelos varía en función del grado de detalle requerido, aunque es posible realizar simplificaciones siempre que se fundamenten en la teoría o la evidencia experimental. Es posible también encontrar en la literatura modelos basados en correlaciones que se formularon a partir de datos experimentales.

El uso de ecuaciones para correlacionar resultados experimentales de reactores químicos de lecho escurrido se reportó desde los años 70 (Goto y Smith 1975; Sicardi et al., 1980). No obstante, la descripción matemática análoga para BLE es reciente tal vez debido a la naturaleza dinámica que aportan los microorganismos como catalizadores biológicos, cuyo crecimiento y adaptación implican una mayor dificultad en la descripción del proceso.

Dentro de los primeros modelos de BLE que se publicaron se encuentra el reportado por (Diks y Ottengraf 1991) para un sistema a escala piloto, que consideró una cinética de degradación biológica de orden cero y que se usó para describir la fase de estado estacionario. El modelo consideró que no existió limitación por oxígeno al interior de la biopelícula y que la resistencia de masa en la interfase líquido biopelícula era despreciable. El modelo matemático se resolvió numéricamente y mostró un buen ajuste con los datos experimentales. En dicho estudio se concluyó que, en las condiciones ensayadas, la orientación de las corrientes gas y líquida a través del lecho no afectó la eficiencia de eliminación del BLE y se determinó que el paso controlante del proceso era la transferencia de masa tanto en la absorción del contaminante en el líquido, como en el transporte del sulfato desde la biopelícula hacia la corriente líquida.

Posteriormente Hekmat y Vortmeyer (1994) plantearon la obtención de bases para el diseño, escalamiento y control como motivación del modelado de la remoción de etanol y compuestos bencénicos en un BLE. Los autores tomaron como base el modelo matemático propuesto por Diks y Ottengraf (1991) y su contribución fue simplificar el modelo no considerando una cinética biológica de Monod, sino proponiendo cinéticas biológicas de orden cero y uno en función de la solubilidad del etanol y los compuestos

bencénicos respectivamente. La solución analítica de los conjuntos de ecuaciones dio como resultado un buen ajuste con los datos experimentales, verificándose así la suposición que permitió la simplificación del modelo. Hekmat y Mortmeyer (1994) realizaron además la simulación del proceso reportado por Diks y Ottengraf (1991) y concluyeron que la cinética correspondía a un orden fraccionario entre cero y uno. Por último los autores enfatizaron la importancia del coeficiente de partición del contaminante en la eficiencia de remoción.

Por su parte Chapman y col., (1996) identificaron como principal utilidad de un modelo matemático la determinación de los fenómenos que limitan la eficiencia de la filtración en BLE. Los autores analizaron un modelo previamente formulado que predecía bajas eficiencias de remoción de H_2S y CS_2 en un BLE. Mientras que los datos experimentales mostraban un desempeño satisfactorio del tratamiento. El estudio describió los cambios necesarios en el modelo para reproducir los resultados experimentales a escala piloto. El estudio incluyó una lista de parámetros y los intervalos en los que deberían ubicarse para que el modelo predijera la tendencia de los datos reales, sin embargo no se llevó a cabo la comparación de los parámetros que ya se habían evaluado experimentalmente que ya se habían obtenido con ese propósito (Chapman y col., 1996).

Recientemente Lobo y col., (1999) formularon un modelo matemático para describir la transferencia de masa y reacción en un BLE que removía vapores de CS_2 . Entre las principales contribuciones de éste trabajo están la separación de los parámetros correspondientes a transporte y reacción para determinar la etapa controlante del proceso. A partir de balances en las interfaces gas líquido biopelícula los autores plantearon expresiones para describir la transferencia de masa, formulando factores de efectividad dependientes de las resistencias al transporte y las constantes cinéticas. Otro aporte importante que hizo este estudio es la consideración de la resistencia al transporte en la fase líquida, que no se encuentra comúnmente en modelos de BLE. Se concluyó que cuando la concentración del contaminante en el líquido está cercana a cero (compuesto poco soluble), el paso controlantes es la transferencia de masa en la interfase gas líquido; mientras que cuando está cerca del valor de partición al equilibrio con la fase gas (compuesto muy soluble), los procesos controlantes son la difusión y/o reacción que se llevan a cabo en la biopelícula. Esta observación enfatiza la importancia de los datos de concentración en la fase líquida y al mismo tiempo coincide con los resultados de

Hekmat y Vortmeyer (1994), que analizaron los casos de etanol y compuestos bencénicos con diferencias considerables en solubilidad entre ellos.

Entre los estudios de un BLE a través de un modelo matemático que además incluyó la determinación de parámetros específicos del sistema, se encuentran los trabajos de Sharvelle y col., (2008a, b) quienes determinaron experimentalmente aspectos como el régimen de flujo para lechos empacados con diferentes materiales de soporte y evaluaron parámetros que después de utilizaron en un modelo matemático. En este estudio se realizó además un análisis de sensibilidad de los parámetros evaluados y se concluyó que la característica determinante del desempeño de un BLE, conservando un tiempo de residencia constante, fue la proporción de área mojada del empaque disponible para la absorción del contaminante. Además se identificó un aumento en el tiempo de residencia del líquido como consecuencia de la acumulación de biomasa en un empaque rígido de plástico, aunque no se determinó el coeficiente de dispersión. Los autores enfatizaron la importancia en la determinación de la difusividad real del contaminante en la biopelícula, que es crucial para estimar el desempeño de un BLE (Sharvelle y col., 2008a).

Recientemente Kim y Deshusses (2003) plantearon un modelo matemático para representar un BLE para la remoción de H_2S , que operó con un circuito cerrado para la circulación del gas. La descripción del proceso llegó a considerar aspectos como la proporción del área superficial mojada, que se calculó teóricamente, y balances para el transporte de masa del contaminante hacia la biopelícula, ya fuese que estuviera bañada por la corriente líquida o estuviera en contacto directo con el gas. Los coeficientes de transferencia de masa que se usaron en éste estudio se calcularon a través de correlaciones. La escala del reactor y el uso de altas velocidades del gas permitieron la determinación de la cinética biológica mediante la minimización de la resistencia a la transferencia de masa externa. Aunque se verificó que mayores velocidades del gas daban lugar a mayores capacidades de eliminación, no se reportó si esta tendencia tuvo un máximo después del cual la disminución del tiempo de residencia del gas fuera tal que afectara negativamente la eficiencia del tratamiento. Posteriormente los mismos Kim y Deshusses (2005) abordaron las limitaciones del tratamiento de H_2S en BLE a través del análisis del mismo reactor diferencial. Se concluyó que el potencial de los BLE para el tratamiento de sulfuros aún no alcanza su máximo y que la implementación de estrategias de operación como el aumento en la concentración de biomasa inmovilizada puede conducir a incrementar la eficiencia del proceso.

No obstante los diversos modelos matemáticos reportados con anterioridad para describir BLE para el tratamiento de aire contaminado, la inclusión de otros parámetros como el incremento en la concentración de biomasa es un área poco explorada en la descripción teórica de este tipo de dispositivos.

Después de la revisión de los antecedentes en diferentes áreas relacionadas con el campo de la biofiltración, se observó que la operación prolongada de BLE y su eficiencia en términos de la acumulación de biomasa ha sido poco explorada. Específicamente la relación del desempeño a largo plazo de un BLE alcalino, con una alta concentración de biomasa, con los parámetros hidráulicos y cinéticos se encuentra poco integrada dentro del campo de la biofiltración para el tratamiento de gases de desecho.

Capítulo 2. Hipótesis y objetivos

Hipótesis

- A) El empleo de biomasa alcalófila en un biofiltro de lecho escurrido (BLE) permitirá un tratamiento satisfactorio de una corriente de aire contaminada con compuestos reducidos de azufre, a través del mejoramiento de la transferencia gas líquido promovida por la alcalinidad del líquido y la tolerancia de las bacterias alcalófilas a la presencia de sulfato como principal producto de la degradación.
- B) Si se aumenta la concentración de biomasa inmovilizada sobre el material de empaque, la baja actividad biológica de los microorganismos alcalófilos no limitará la remoción satisfactoria de bajas concentraciones de compuestos reducidos de azufre en un BLE.
- C) La creciente concentración de biomasa inmovilizada en el BLE modificará características determinantes del desempeño de la biofiltración. Inicialmente la acumulación de biomasa favorece la remoción de los contaminantes hasta cierto punto, a partir del cual el exceso de biomasa modifica considerablemente la hidráulica del lecho y eventualmente el transporte de masa.

Objetivo general

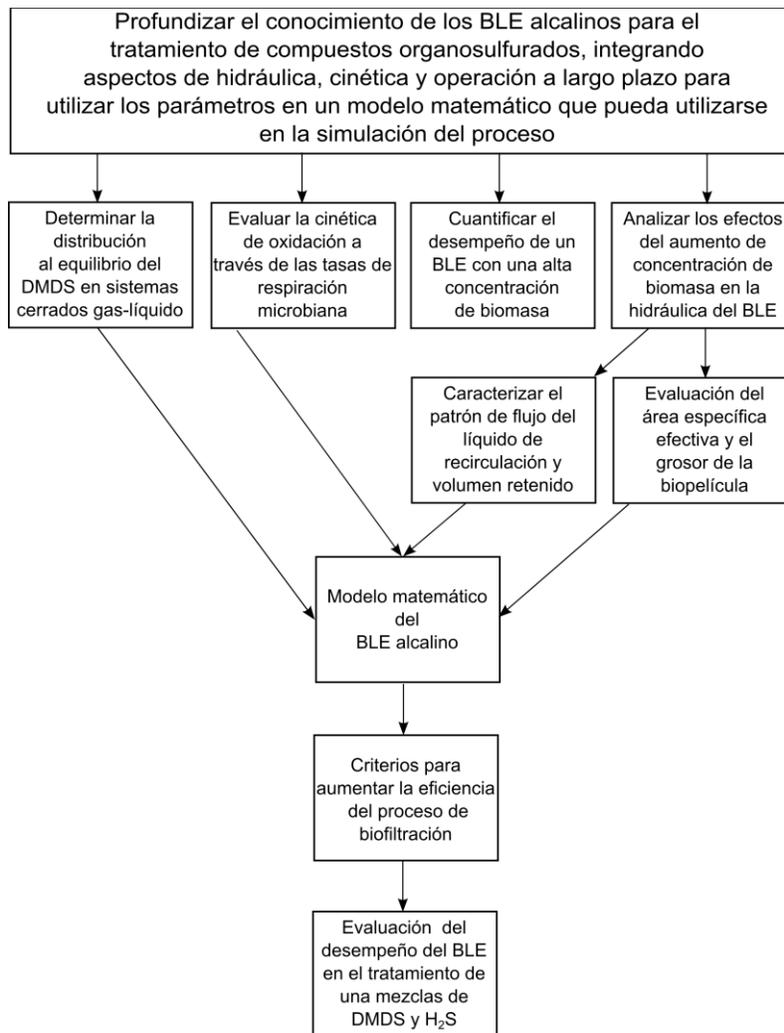
Profundizar el conocimiento de los BLE alcalinos para el tratamiento de compuestos organosulfurados, integrando aspectos de hidráulica, cinética y operación a largo plazo, para utilizar los parámetros evaluados en un modelo matemático que pueda utilizarse en la simulación del proceso.

Objetivos particulares

1. Determinar las concentraciones gas líquido características de la partición de DMDS en un sistema aire-medio mineral alcalino.
2. Evaluar la actividad biológica inducida por el DMDS en un consorcio alcalófilo mediante la evaluación de la respiración microbiana.
3. Cuantificar la eficiencia de un BLE alcalino para el tratamiento de vapores de DMDS.
4. Analizar los efectos del aumento de concentración de biomasa sobre la hidráulica y el transporte de masa en el BLE alcalino.
5. Realizar un modelo matemático del proceso de remoción en el BLE alcalino.

6. Validar las predicciones del modelo matemático con datos experimentales e identificar los parámetros más sensibles del modelo.
7. Determinar teóricamente el efecto de la acumulación de biomasa sobre el desempeño del BLE.
8. Evaluar el efecto de la alimentación de ácido sulfhídrico (H_2S) en la oxidación del DMDS en el BLE, para evaluar la capacidad del tratamiento de mezclas de sulfuros.

En el siguiente diagrama se muestra de manera gráfica la estructura general del trabajo de tesis a través de la relación de las tareas específicas, derivadas de los objetivos particulares, con el cumplimiento del objetivo general.



Capítulo 3. Materiales y métodos

En este capítulo se describen de manera general los procedimientos y dispositivos que se utilizaron para realizar la experimentación. Se presentan además las bases del modelamiento matemático del BLE alcalino. Por último se especifican los métodos analíticos que se utilizaron en éste trabajo de tesis.

3.1 Medios minerales que se utilizaron para el cultivo de microorganismos

La mayoría de los experimentos que comprende esta tesis se realizaron a pH alcalino, utilizando una modificación del medio mineral que reportó previamente Sorokin y col., (2001), para el cultivo de bacterias alcalófilas tolerante a altas concentraciones de sodio, ver tabla Tabla 10.

Tabla 10. Composición del medio mineral alcalino.

Compuesto	Concentración (g L ⁻¹)	^a Solución de elementos traza	Concentración (mg L ⁻¹)
Na ₂ CO ₃	2.5	EDTA	5
NaHCO ₃	0.87	FeSO ₄ ·7H ₂ O	2
NaCl	5.0	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	100
K ₂ HPO ₄	1.0	MnCl ₂ ·4H ₂ O	30
KNO ₃	1.0	CoCl ₂ ·6H ₂ O	200
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.4	NiCl ₂ ·6H ₂ O	20
Solución de elementos traza ^a	2 mL	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	30
		CuCl ₂ ·2H ₂ O	10
		H ₂ BO ₃	300

La diferencia entre el medio mineral de la Tabla 10 y el anteriormente reportado por Sorokin y col. (2001) consistió en la disminución de la concentración de carbonato, bicarbonato y cloruro de sodio en un factor de 10. No obstante, el pH recomendado se mantuvo en 10.0 y la concentración del ion sodio que los autores marcan como necesaria para el crecimiento de este tipo de microorganismos se mantuvo en 0.1 mol L^{-1} .

Por otra parte se utilizó un medio mineral a pH neutro (Ruokojärvi y col., 2000) para el cultivo del consorcio neutrófilo sulfooxidante (ver Tabla 11)

Tabla 11. Composición del medio mineral neutro.

Compuesto	Concentración (g L^{-1})	^b Solución de elementos traza	Concentración (mg L^{-1})
K_2HPO_4	1.0	EDTA	1292
KH_2PO_4	1.0	$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1988
NH_4Cl	0.4	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2	ZnCl_2	68
		$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24
Solución de elementos traza ^b	1 mL	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24
		$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24
		$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17
		H_2BO_3	62

Para ambos medios minerales los compuestos se disolvieron en 1 L de agua destilada, y se ajustó el pH utilizando soluciones de ácido sulfúrico y/o hidróxido de sodio 1.0 N. Para preparar medios sólidos a partir de los medios alcalino y neutro de las Tabla 10 y Tabla 11, se agregaron 15 g L^{-1} de agar bacteriológico y $100 \mu\text{L}$ de DMDS líquido (+99%, Sigma, EUA) adicional a la composición original.

Adicionalmente se utilizaron otros medios minerales exclusivamente en placas para el cultivo de muestras de biomasa de los BLE. Las composiciones de éstos medios se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Composición de medios minerales utilizados para cultivos en placa.

Medio mineral	Dimetilsulfóxido ^a (Heterótrofos)		Tiosulfato ^a (Autótrofos mesófilos)	
pH	7.0		7.0	
Composición (g L ⁻¹)	K ₂ HPO ₄	1.55	KH ₂ PO ₄	2.0
	NaH ₂ PO ₄	0.85	K ₂ HPO ₄	2.0
	NH ₄ Cl	2.0	NH ₄ Cl	0.4
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.075	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.2
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.1	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01
	DMSO	1.0	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	8.0
	Elementos traza 0.2mL			
	Agar	15	Agar	15
Elementos traza (g L ⁻¹) EDTA 50.0, ZnSO ₄ ·7H ₂ O 22.0, CaCl ₂ 5.0, MnCl ₂ ·4H ₂ O 5.0, FeSO ₄ ·7H ₂ O 5.0, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 1.0, CuSO ₄ ·5H ₂ O 1.5, CoCl ₂ ·H ₂ O 1.5. ^a (Smet y col., 1996).				

Para la preparación de medios sólidos, todos los medios minerales se esterizaron en una autoclave por 15 minutos a 120° C. Posteriormente los medios se templaron y se vaciaron en placas de Petri estériles, dentro de una campana de flujo laminar. Las placas se incubaron durante 24 horas a 30° C para comprobar la esterilidad.

3.2 Material biológico

Consortio alcalófilo sulfooxidante (CAS)

Para los experimentos a pH alcalino se empleó un consorcio alcalófilo sulfooxidante que se adaptó a partir de suelos y sedimentos, con un pH entre 9 y 11, provenientes del lago de Texcoco, México. El grupo de bacterias que se adaptó al consumo de compuestos reducidos de azufre se caracterizó en primera instancia como quimiolitautótrofo, alcalófilo, halófilo y tolerante a un intervalo de pH de entre 8 y 10. Posteriormente se reportó que el CAS era capaz de degradar sulfuro, polisulfuros, tiosulfato, azufre elemental y tetrionato como fuentes de energía, utilizando el oxígeno disuelto como aceptor final de electrones y el CO₂ y/o carbonatos disueltos como fuente de carbono (González-Sánchez y Revah 2007). A partir de un análisis microbiológico más detallado se observaron 19 aislados microbianos diferentes en el CAS, dichos microorganismos se cultivaron con tiosulfato de sodio como única fuente de energía. A través de técnicas de biología molecular se determinó un 85% de similitud con bacterias del género *Thioalkalivibrio* (Granada y col., 2009).

Consortio neutrófilo sulfooxidante (CNS)

Se utilizó también un consorcio neutrófilo sulfooxidante, que se adaptó al consumo de compuestos reducidos de azufre a partir de lodos activados provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Gante, Bélgica. En los cultivos de adaptación el pH se mantuvo en 7.0.

Tanto el CAS como el CNS se adaptaron durante cuatro meses al consumo de DMDS en matraces cerrados de 500 mL con 150 mL de cultivo. Los recipientes se colocaron en agitación constante a 100 rpm y 30° C. Cada dos semanas los cultivos se refrescaron mediante el intercambio de 75 mL del cultivo con medio mineral fresco y una cantidad específica de DMDS (+99%, Sigma, EUA) para alcanzar una concentración de 0.3 mmol L⁻¹ en el líquido.

3.3 Material de empaque

Para empacar los BLE, que se describen en este estudio, se utilizó espuma de poliuretano de poro abierto. Dicho material está formado por una red intrincada de filamentos de poliuretano de estructura aleatoria y rugosa, que provee condiciones favorables para la adhesión de biomasa y el mezclado de las corrientes de aire y líquido.

El fabricante del material que se utilizó (EDT, Alemania) reportó entre otros datos una densidad entre 28 y 35 kg m⁻³; sin aportar datos de área superficial y porosidad. Otro fabricante (Zander, Suiza) de un material similar, que se utilizó en un BLE a escala industrial (Gabriel y Deshusses 2003), señaló datos de área específica de 600 m² m⁻³, densidad de 35 kg m⁻³ y porosidad del 97%. Por último la marca Recticel de España, reportó una correlación de área específica en función del número de poros por pulgada lineal, para la espuma de poliuretano de poro abierto del mismo tipo del que se utilizó en los experimentos de esta tesis. Con ésta función se aproximó un área específica inicial de 480 m² m⁻³, con base en el número de poros, contabilizados experimentalmente.

Se determinaron experimentalmente algunas propiedades del material de empaque para lo cual se pesaron y midieron individualmente 50 cubos de espuma de poliuretano de 4.0x4.0x4.0 cm y se determinó una densidad aparente de 21±1 kg m⁻³. También se evaluó la densidad del poliuretano que compone la red de la espuma. Para este procedimiento se cortó finamente y de manera individual el poliuretano de 5 cubos, evitando pérdidas de material. Se registró el peso del poliuretano en cada caso. Después, los fragmentos de

poliuretano se vertieron en un picnómetro de vidrio de 20 mL y se registró el volumen de agua necesario para llenar el depósito y el peso final. Luego, se comparó el peso con el correspondiente al picnómetro lleno de agua. De esta forma se registró una densidad del poliuretano de $1240 \pm 5 \text{ kg m}^{-3}$. Por último con un vernier se evaluó el grosor de los filamentos que componen la espuma de poliuretano y se registró un promedio de $0.3 \pm 0.1 \text{ mm}$. En la Tabla 13 se hace un compendio de las principales características de la espuma de poliuretano determinadas en este estudio.

Tabla 13. Principales características de la espuma de poliuretano de poro abierto.

Parámetro	Magnitud (forma de evaluación)
Densidad aparente	21 kg m^{-3} (experimental)
Grosor promedio de los filamentos	$0.3 \pm 0.1 \text{ mm}$ (experimental)
Tamaño promedio de poro	3.0 mm (experimental)
Porosidad	0.98 (experimental)
Área superficial específica	$480 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (correlación)

3.4 Biofiltros de lecho escurrido

Biofiltro de lecho escurrido alcalino

En una primera fase de experimentación, se utilizó un BLE compuesto de una columna cuadrangular de acrílico transparente, con un área transversal de $9.0 \times 14.5 \text{ cm}$, ver Figura 9. Dentro de la columna a 20 cm sobre la base se colocó una rejilla plástica (con celdas cuadradas de 1.4cm) sobre la que se empacó un lecho de espuma de poliuretano de 42 cm de altura. El volumen del lecho fue de 5.5 L. El fondo de la columna contó con suficiente espacio para almacenar 2.0 L del medio mineral alcalino para su recirculación. La columna contó con puertos a la entrada y la salida para muestrear gas y líquido.

El BLE alcalino se inoculó con una suspensión del consorcio CAS adaptado al consumo de DMDS (ver sección 3.2 Material Biológico). Luego de la inoculación, se incrementó la cantidad de biomasa inmovilizada en el soporte mediante la adición de $0.25 \text{ g L}^{-1}_{\text{lecho}} \text{ h}^{-1}$ de tiosulfato de sodio disuelto, durante 45 días.

Posteriormente como adaptación el BLE alcalino se alimentó durante 25 días con flujos de líquido y gas de 0.4 y 2.7 L min^{-1} (0.5 y $0.01 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), respectivamente. La corriente de aire tuvo una concentración de DMDS alrededor de 140 ppmv ($0.5 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3}$) y un tiempo

de residencia de 2 min. La corriente de gas se generó a partir del burbujeo de aire en DMDS líquido (+99%, Sigma, EUA), que se mezcló posteriormente con aire en un tanque de balanceo, como se muestra en el No. 7, de la Figura 9.

Después del periodo de adaptación, los flujos del líquido y el gas se ajustaron a 1.3 y 8 L min^{-1} (1.7 y $0.04 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) respectivamente, para operar el BLE alcalino con un tiempo de residencia de lecho vacío (TRLV) del gas de 40 s.

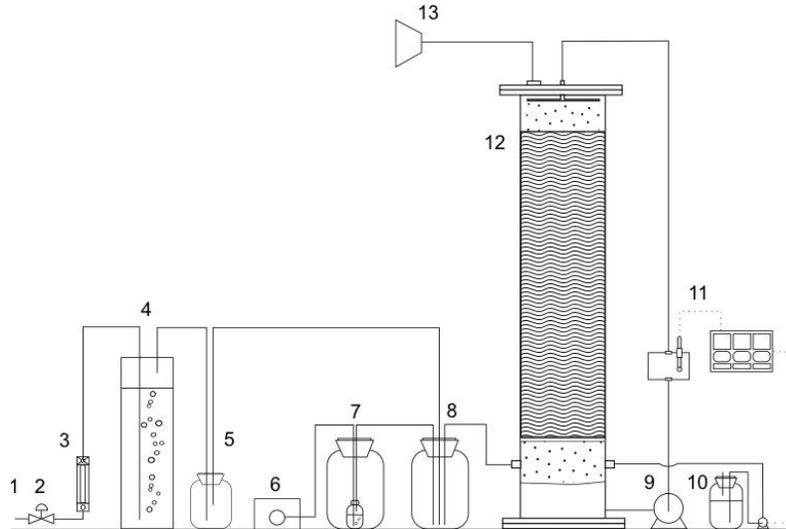


Figura 9. Diagrama del primer diseño del biofiltro de lecho escurrido alcalino. 1 Corriente de aire proveniente del compresor. 2 Válvula de aguja. 3 Rotámetro. 4 Humidificador. 5 Trampa de agua. 6 Bomba peristáltica. 7 Depósito de burbujeo de DMDS líquido. 8 Tanque de balanceo. 9 Bomba de recirculación. 10 Solución de hidróxido de sodio 1M. 11 Medidor y control de pH. 12 Lecho empacado. 13 Extractor.

En una segunda etapa de operación se utilizó otra configuración del BLE alcalino, donde el lecho empacado se separó en secciones para evitar la compactación y a su vez permitir la evaluación de perfiles longitudinales de concentración. Se construyó un segundo BLE donde se empacó el soporte proveniente de la primera configuración del BLE alcalino. Durante el traslado, los fragmentos de empaque se mezclaron para homogenizar en la medida de lo posible el contenido de biomasa a lo largo del lecho empacado.

El segundo BLE alcalino consistió en una columna cuadrada de acrílico transparente de 8.0×8.0 cm en la base y 80 cm de longitud. En el interior se fijaron cuatro rejillas de plástico con una separación entre ellas de 14.0 cm, sobre cada una de éstas se colocaron 12 cubos de espuma de poliuretano. El volumen empacado total fue de 3.0 L (48 cubos de $4.0 \times 4.0 \times 4.0$ cm por lado). El BLE contó con un espacio en la parte inferior para almacenar 1.5 L de líquido de recirculación, que a su vez contó con dos puertos para

purga y muestreo del líquido. Esta configuración del BLE alcalino permitió la obtención simultánea de muestras líquidas y gaseosas por medio de 5 puertos ubicados a una distancia de 15 cm uno de otro, ver Figura 10.

Para la operación del segundo BLE, se utilizó un caudal de líquido de recirculación de 0.67 L min^{-1} ($1.7 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), que dio lugar a una velocidad del líquido de 6.3 m h^{-1} . Mientras que el caudal de gas fue de 4.5 L min^{-1} ($0.02 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), que correspondió a una velocidad lineal de 42.0 m h^{-1} y un tiempo de residencia de 45 s. Dichas velocidades de líquido y gas se encuentran dentro de los valores típicos que se utilizan en BLE para el tratamiento de aire contaminado (Kim y Deshusses 2008b).

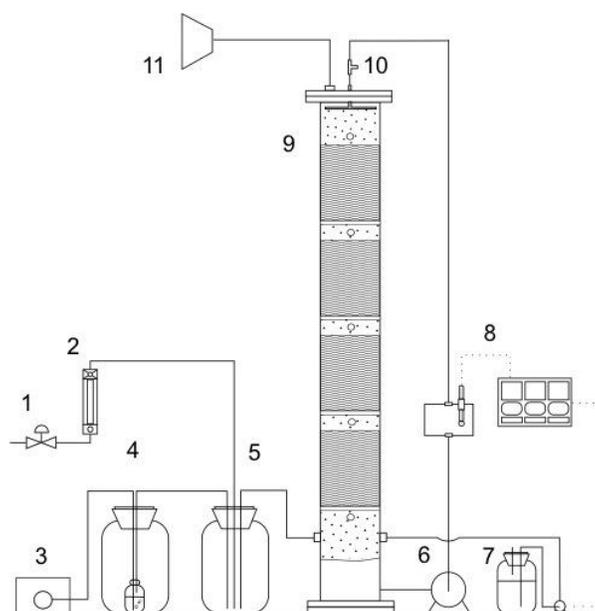


Figura 10. Diagrama del segundo diseño de biofiltro de lecho escurrido alcalino. 1 Válvula de aguja. 2 Rotámetro. 3 Bomba peristáltica. 4 Depósito de burbujeo de DMDS. 5 Tanque de balanceo. 6 Bomba de recirculación. 7 Solución de hidróxido de sodio 1M. 8 Medición y control de pH. 9 Lecho empacado. 10 Puerto de inyección de trazador. 11 Extractor de gases.

Biofiltro de lecho escurrido neutro

Un BLE inoculado con microorganismos neutrófilos se instaló en una columna cilíndrica de 5 cm D.I., por 70 cm de longitud, de los cuales 50 cm (1.0 L) se empacaron con placas cilíndricas de espuma de poliuretano. Este BLE neutro contó únicamente con puertos a la entrada y salida para determinar concentraciones de DMDS en el gas. El sistema de generación de aire contaminado con DMDS fue similar al mostrado en la Figura 10. Se utilizó un flujo de recirculación del líquido de 0.3 L min^{-1} ($2.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) para tener una

velocidad lineal de 20 m h⁻¹. El flujo de gas fue de 1.5 L min⁻¹ (0.04 kg m⁻² s⁻¹) para tener una velocidad lineal del gas de 46 m h⁻¹ y un tiempo de residencia del gas de 40 s. Este BLE neutro se inoculó con el consorcio CNS que se adaptó al consumo de DMDS. Durante 30 días de adaptación, se alimentaron dosis semanales de una solución concentrada de DMDS para tener una concentración de 0.3 mmol L⁻¹ en el líquido de recirculación. Luego de este periodo se alimentó el DMDS en la corriente gaseosa en concentraciones entre 10 y 180 ppmv (0.04-0.7 g m⁻³), con tiempo de residencia de 40 s. Este BLE se operó durante 160 días para comparar su desempeño con el BLE alcalino en condiciones similares de operación.

En la Tabla 14 se muestran las condiciones de operación de los BLE que se utilizaron en este estudio.

Tabla 14. Condiciones de operación de los biofiltros de lecho escurrido

Parámetro	BLE alcalino 1	BLE alcalino 2	BLE neutro
Flujo gas (kg m ⁻² s ⁻¹)	0.04	0.04	0.04
Flujo líquido (kg m ⁻² s ⁻¹)	1.7	1.7	2.5
Vel. Líquido (m h ⁻¹)	6.2	6.3	9.2
Vel. Gas (m h ⁻¹)	38.0	42.0	46.0
Conc. DMDS (g m ⁻³)	~0.5	0.5-1.6	0.04-0.7
TRLV gas (s)	40	40	40

Parámetros de evaluación del desempeño de los biofiltros de escurrimiento

La eficiencia de remoción de los biofiltros de lecho escurrido se midió mediante el cálculo de las siguientes características: Carga (g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹), Capacidad de Eliminación CE (g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹) y Eficiencia de Remoción ER (%). Estas se calcularon como

$$\text{Carga} = \left(\frac{C_{in}}{V} \right) Q_G \quad [13]$$

$$\text{CE} = \left(\frac{C_{in} - C_{out}}{V} \right) Q_G \quad [14]$$

$$\text{ER} = \left(\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \right) \times 100 \quad [15]$$

Donde C_{in} y C_{out} son las concentraciones de DMDS en el gas ($g_{DMDS} m^{-3}$) a la entrada y a la salida del reactor; Q_G ($m^3 h^{-1}$) es el flujo del gas y V (m^3) es el volumen empacado del BLE. Además de la remoción del DMDS en la fase gas su degradación se evaluó a través de la medición de la concentración de sulfato en el líquido de los BLE.

3.5 Coeficiente de distribución gas líquido

La distribución gas líquido del DMDS al equilibrio con los medios minerales alcalino y neutro se determinó en recipientes cerrados, siguiendo un procedimiento adaptado de un reporte previo (Iliuta y Larachi 2005). Se utilizaron botellas de vidrio de 125 mL en las que se vertieron 25 mL de medio mineral y un volumen específico de DMDS puro (99%, Sigma, EUA), para obtener una concentración inicial en el líquido de 2.0 mmol L^{-1} . Los depósitos se sellaron con septos de butilo-teflón (Alltech, EUA) y se dejaron reposar a 30°C por 12 horas. Después se midió la concentración de DMDS en el espacio de cabeza de cada botella tomando muestras de gas a través del septo con una jeringa de gases. La concentración en la fase líquida se calculó por diferencia, con la cantidad inicial inyectada mediante un balance de materia. Los coeficientes de partición adimensionales se calcularon con el siguiente cociente de concentraciones

$$m = \frac{C_{DMDS(gas)}}{C_{DMDS(liq)}} \quad [16]$$

3.6 Experimentos de consumo en cultivos por lote

El consumo de DMDS en cultivos por lote de los consorcios CAS y CNS se realizó en botellas de vidrio de 125 mL. La composición del volumen total de los cultivos fue: 25 mL de medio mineral y 5 mL de una suspensión de los consorcios adaptados (sección 3.2, Material Biológico). La concentración inicial de biomasa fue de $0.4 \text{ g}_{proteína} L^{-1}$ en el cultivo. Los depósitos se sellaron con válvulas Mininert® (VICI, EUA). Al inicio se inyectó la cantidad correspondiente de DMDS (+99%, Sigma, EUA) para tener una concentración de 0.3 mmol L^{-1} en el líquido. Los recipientes se mantuvieron en agitación constante a 100 rpm y 30°C en una incubadora orbital. El espacio de cabeza se analizó periódicamente por cromatografía de gases, hasta que ya no fue posible detectar la presencia de DMDS en el gas, en este punto se midieron las concentraciones finales de biomasa y sulfato en los cultivos.

3.7 Experimentos de distribución de tiempos de residencia

Para caracterizar el grado de dispersión en el flujo descendente de líquido a través del BLE alcalino, se utilizó la técnica de distribución de tiempos de residencia (DTR), cuyos fundamentos se describieron de manera general en el capítulo de antecedentes.

Para los experimentos de DTR de este estudio se utilizó azul dextrana (Sigma, EUA) como trazador. Dicho colorante es un polímero de glucosa que se extrae de cultivos de *Leuconostoc mesenteroides* que producen dextrano a partir de sacarosa. Se eligió este pigmento con base en su baja toxicidad, además se sabe que la solución acuosa es estable a niveles de pH entre 2 y 12, por periodos de más de 12 horas (Jimenez y col., 1988). Adicionalmente el peso molecular de este pigmento ($20\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ aprox.) minimiza la absorción del colorante en los poros de la biopelícula y del material de empaque.

Se preparó una solución acuosa con $10\ \text{g L}^{-1}$ de azul dextrana y de ésta se utilizaron alícuotas de 4 mL como pulsos de trazador. La inyección del colorante se realizó con una jeringa directamente en la corriente de líquido del BLE, a través de un septo colocado en una unión "T", situada corriente arriba del distribuidor de líquido (No. 10, Figura 10).

Inmediatamente después de la inyección se inició la toma de muestras del líquido en el fondo del BLE, captando el flujo del líquido en tubos de ensayo de vidrio. La frecuencia para el cambio de tubos durante el muestreo fueron 4 o 10 s para los experimentos con empaque limpio o colonizado, respectivamente. La absorbancia de las muestras se midió en cubetas de cuarzo a una longitud de onda de 290 nm, antes de una hora después del muestreo. La longitud de onda que se empleó corresponde a la región del ultravioleta donde se reportó el máximo de absorbancia del azul dextrana en solución (Jimenez y col., 1988).

Con las curvas de concentración de trazador contra el tiempo se determinó el coeficiente de dispersión del flujo del líquido en el BLE, mediante una metodología publicada previamente (Levenspiel 2002) siguiendo un modelo de flujo pistón disperso.

La descripción general de este proceso es la siguiente. Se integró el área bajo las curvas de concentración de trazador contra tiempo. Con el resultado se dividieron los datos de concentración en función del tiempo para obtener la distribución de la edad del líquido a la salida del reactor (E, s^{-1}). Posteriormente el producto de la edad por el tiempo ($E \cdot t$) se graficó contra el tiempo y nuevamente se integró el área bajo la curva. El resultado de

ésta última integración se denomina tiempo medio de residencia del líquido en el BLE (t_m). Posteriormente se calculó el producto $(t-t_m)^2 \cdot E(t)$ y se graficó en función del tiempo, la integración del área bajo esta curva correspondió a la varianza (σ^2) de los datos de DTR.

Según la teoría de flujo no ideal, cuando la curva de trazador contra tiempo es asimétrica y presenta un “coleo”, existe un grado considerable de dispersión. En esta situación es importante analizar cuidadosamente las características del flujo en el punto de inyección y en el de medida (condiciones de contorno). No obstante, cuando el trazador se recoge en una serie de depósitos para determinar la concentración en cada uno de ellos, las condiciones de contorno se pueden aproximar a las de un recipiente cerrado (Levenspiel 2002), donde la varianza adimensional de las curvas de DTR se describe con la siguiente expresión

$$\sigma_{\theta} = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = 2 \frac{D_{\text{disp}}}{u_L \cdot F} - 2 \left(\frac{D_{\text{disp}}}{u_L \cdot F} \right)^2 \left(1 - e^{-u_L \cdot F / D_{\text{disp}}} \right) \quad [17]$$

Donde σ_{θ} es la varianza adimensional, σ la varianza, D_{disp} es el coeficiente de dispersión, u_L es la velocidad superficial del líquido y F es la longitud característica del material de empaque, que en este caso se consideró igual a la longitud total empacada. La ec. 17 se arregló para obtener

$$2 \frac{D_{\text{disp}}}{u_L \cdot F} - 2 \left(\frac{D_{\text{disp}}}{u_L \cdot F} \right)^2 \left(1 - e^{-u_L \cdot F / D_{\text{disp}}} \right) - \frac{\sigma^2}{t_m^2} = 0 \quad [18]$$

A partir de la ecuación 18 se puede calcular el coeficiente de dispersión que a su vez permite el cálculo del número de Péclet de transferencia de masa, que se define como

$$Pe = \frac{(u_L \cdot F)}{D_{\text{disp}}} \quad [19]$$

Adicionalmente, a partir de los experimentos de DTR, se aproximó el volumen de líquido retenido total (φ) mediante el producto del tiempo medio de residencia por el flujo de líquido.

$$\varphi = t_m \cdot Q_L \quad [20]$$

Este volumen de líquido retenido total se dividió entre el área superficial del empaque para estimar un grosor de la película de líquido (L), que baña la superficie del soporte colonizado. La fracción del líquido retenido total que se mantiene en el lecho empacado durante la operación del BLE (volumen retenido dinámico), se midió mediante el drenado del lecho al detener los flujos de líquido y gas durante 15 min.

3.8 Respirimetría

Desde el punto de vista de la ingeniería química, la técnica de respirometría consta de un reactor de tanque agitado por lotes, donde la mezcla de reacción está conformada por una suspensión de microorganismos en una solución acuosa de nutrientes. En este reactor y a través de la medición del oxígeno disuelto (OD), se realiza el seguimiento de la velocidad de respiración microbiana inducida por el metabolismo de un sustrato específico. Existen diferentes configuraciones de un respirómetro en función de la fase donde se lleva a cabo la medición de OD y de si existe un flujo de materiales a través del respirómetro (Spanjers y col., 1996). Siguiendo esta categorización, el dispositivo que se empleó en este estudio en fase líquida sin entradas ni salidas.

En este trabajo de tesis, los experimentos de respirometría se utilizaron para determinar la cinética de oxidación de varios compuestos, por parte de los consorcios bacterianos adaptados.

La respirometría se realizó en un reactor enchaquetado de vidrio con una capacidad de 2.6 mL (Figura 11). Se agregaron volúmenes específicos de medio mineral saturado con el oxígeno del aire y de la suspensión de biomasa (ver Tabla 15), para obtener una concentración de microorganismos cercana a los de $0.3 \text{ g}_{\text{Prot}} \text{ L}^{-1}$, por último se agregó un pulso de sustrato de volumen definido para alcanzar una concentración específica. La velocidad de respiración se calculó a través de la concentración de OD, sensada con una sonda polarográfica específica para oxígeno disuelto (YSI 5331 Oxygen Probe, EUA), cuya respuesta se adquiere en forma de cambios de voltaje entre 0 y 1 V. La concentración de OD característica de la saturación de los medios minerales con aire del ambiente, se calculó en función de la temperatura, la altitud respecto al nivel del mar y la concentración de sales en solución, asignándose como el 100% en la escala de voltaje.

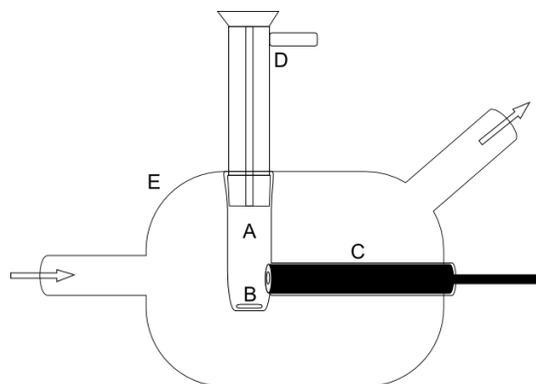


Figura 11. Diagrama del reactor utilizado para realizar los experimentos de respirometría. A: cámara de reacción, B: agitador magnético, C: sonda polarográfica, D: tapa con capilar interno para evacuar aire de la cámara, E: chaqueta con flujo continuo de agua.

La preparación de la biomasa para la respirometría se realizó de la siguiente forma. Se tomaron cubos de empaque del BLE alcalino en cuatro puntos equidistantes, a lo largo de la altura del lecho y se extrajo una porción de biomasa de cada fragmento. Luego en un macerador de tejido se homogenizó el tamaño de las partículas de biomasa. Se determinó por microscopía que el tamaño promedio de partícula después de este paso fue de aproximadamente 100 μm . Para eliminar el sustrato absorbido en la biomasa, ésta se suspendió en el medio mineral correspondiente. La mezcla se agitó vigorosamente y luego se centrifugó a 4000 rpm durante 15 min. Este procedimiento de “lavado” se repitió tres veces. En el último ciclo se separó el sobrenadante y se determinó la concentración de proteína del “pellet” de biomasa que se utilizaría en la respirometría.

Tabla 15. Ejemplo de la distribución de volúmenes y concentración en las pruebas de respirometría, utilizándose DMDS como sustrato con un volumen de reacción de 2.6 mL.

Conc. DMDS (mmol L^{-1})	Medio mineral (mL)	Biomasa (mL)*	Solución concentrada DMDS (mL)*
0.50	2.335	0.200	0.065
0.75	2.303	0.200	0.097
1.00	2.270	0.200	0.130
1.50	2.205	0.200	0.195
2.00	2.140	0.200	0.260

Donde la concentración de la solución de DMDS y del “pellet” de biomasa fueron 20 mmol L^{-1} y 3.9 $\text{g}_{\text{prot}} \text{L}^{-1}$ respectivamente.

La secuencia de pasos que se realizaron en cada experimento de respirometría se describe en la Tabla 16.

Tabla 16. Procedimiento que se siguió en los experimentos de respirometría.

Paso	Descripción general
1. Preparación	Se fijó la temperatura de la corriente de agua que circuló por la chaqueta de enfriamiento del respirómetro en 30° C. La suspensión de biomasa, el medio mineral y la solución concentrada se mantuvieron a 30° C en un baño de temperatura controlada. Se calibró la sonda de oxígeno disuelto y se ajustó la velocidad de agitación a 200 rpm.
2. Adición de medio mineral	Se vertió en el respirómetro un volumen específico de medio mineral saturado con oxígeno del aire. Se inició la medición de la concentración de OD para corroborar la estabilidad de la señal.
3. Adición de biomasa	Se agregó un volumen fijo de la suspensión de biomasa libre de sustrato. A través del perfil de OD se registró la respiración microbiana endógena.
4. Adición de sustrato	Se añadió una cantidad específica de sustrato a la cámara de reacción y se colocó la tapa del respirómetro para evitar la absorción de oxígeno del aire. La medición de OD registró el consumo de oxígeno que comprendió tanto la respiración endógena como la respiración inducida por el consumo del sustrato.

Con el tamaño de partícula lograda a través de la trituración de la biopelícula en el macerador de tejido (100 μm , aprox.), se consideró que las resistencias a la transferencia de masa intra partícula se minimizaron. Mientras que las limitaciones al transporte inter partícula, generalmente debidas a la capa límite de fluido promovida por la diferencia de densidad entre el líquido circundante y el material en suspensión, se despreciaron debido a que la densidad de las partículas de biomasa (1.03 g mL^{-1}) y el fluido circundante fueron prácticamente equivalentes ($\sim 1.0 \text{ g mL}^{-1}$).

Los datos que se obtuvieron de la respirometría corresponden a señales analógicas de voltaje que, con las condiciones de presión, temperatura y composición del medio mineral, se convirtieron a dispersiones de puntos que representaron concentraciones de oxígeno en función del tiempo, como la que se muestra en la Figura 12.

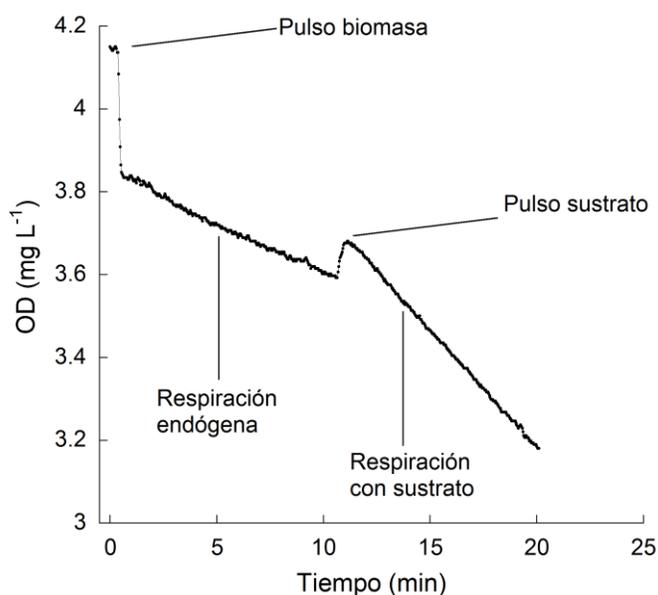


Figura 12. Concentración de oxígeno disuelto contra el tiempo, en un experimento de respirometría con biomasa alcalófila y 0.1 mmol L^{-1} de DMDS como sustrato.

A partir de las curvas de concentración de OD vs. tiempo, se evaluaron las tasas de respiración de la biomasa inducidas por una determinada concentración de sustrato, tomando como dato la pendiente de OD registrada en un periodo de 6 minutos luego de 1 min de la adición del pulso de sustrato. En la Figura 12 se muestra el curso de la señal de OD en un experimento de respirometría. Se observan dos diferentes pendientes o velocidades de consumo de OD. La primera pendiente de disminución de oxígeno corresponde a la respiración endógena de las células. Después de agregar el pulso de sustrato, la pendiente se hace más pronunciada ya que incluye tanto el consumo

endógeno de oxígeno como el consumo inducido por el metabolismo del sustrato. El gasto de oxígeno debido únicamente al consumo del sustrato se obtuvo restando la respiración endógena a la tasa global de consumo de OD. Todas las concentraciones ensayadas se realizaron por triplicado.

Una vez que se obtuvieron los consumos de oxígeno respectivos a cada concentración de sustrato ensayada, se construyó una gráfica de velocidades de respiración contra concentración del sustrato. Estos gráficos sirvieron para evaluar el valor de los parámetros cinéticos.

Específicamente, la curva correspondiente a la respiración del CAS inducida por DMDS se ajustó a un modelo cinético de tipo Haldane, con inhibición por sustrato, para determinar el valor de los parámetros y que se representa mediante la siguiente expresión

$$R_B = R_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s + C_s^2 / K_i} \quad [21]$$

Donde R_{\max} correspondió la tasa máxima de consumo de oxígeno, K_s a la constante de saturación y K_i a la constante de inhibición por concentración del sustrato.

Mediante una rutina programada en Matlab con la función “fminsearch”, se minimizó el cuadrado del error entre los datos experimentales y las predicciones del modelo. La rutina contó con los parámetros “TolFun” y “maxfunvals” que dieron fin al ciclo cuando la diferencia entre dos evaluaciones de la función fuera menor a 1×10^{-3} , o el número de evaluaciones superara 200 intentos, respectivamente. La rutina dio como resultado el valor de las constantes R_{\max} , K_s y K_i con un coeficiente de correlación r^2 de 0.90 respecto a los datos experimentales.

Con la técnica de respirometría se evaluó la capacidad del consorcio CAS para metabolizar los diferentes sustratos que se muestran en la Tabla 17. Sin embargo, el ajuste de parámetros se realizó únicamente para la respirometría con DMDS.

Tabla 17. Compuestos que se utilizaron en los experimentos de respirometría.

Compuesto	Concentración (mmol L ⁻¹)	Tipo de sustrato
Dimetil disulfuro	0 - 5	Orgánico
Glucosa	0 - 2	Orgánico
Metanol	0 - 0.5	Orgánico
Formaldehído	0 - 0.5	Orgánico
Sulfuro de sodio	0 - 2	Inorgánico
Tiosulfato	0 - 3	Inorgánico

3.9 Análisis de la población microbiana en el biofiltro de escurrimiento

Se realizó un análisis general de la población microbiana en el BLE alcalino, mediante el cultivo de muestras de biomasa en medios nutritivos sólidos. El objetivo fue identificar las principales características de la biomasa presentes en el reactor, para lo cual se usaron cultivos en medios sólidos, cuya composición se presentó anteriormente en la Tabla 12. Los cultivos en placa permitieron distinguir a los microorganismos heterótrofos y autótrofos, por su capacidad para crecer con sustratos orgánicos e inorgánicos, respectivamente.

EL cultivo de los microorganismos sobre los medios minerales sólidos se realizó de la siguiente manera.

- a) Se colectó biomasa de diferentes partes del BLE, para tener una muestra representativa de la biopelícula inmovilizada.
- b) Las muestras de biomasa se homogenizaron en un macerador de tejido, se mezclaron y se suspendieron en medio mineral.
- c) En tubos de ensayo estériles se realizaron 5 diluciones sucesivas de la suspensión concentrada de microorganismos, desde un factor 1:100 hasta 1:1x10⁷.
- d) A partir de estas diluciones se realizó la siembra por triplicado en las placas de medio sólido anteriormente descritas.

- e) La siembra se realizó por la técnica de vertido y extensión en placa, adicionando una alícuota de 0.25 mL de las diluciones de biomasa sobre la superficie de los medios sólidos y distribuyéndola con una varilla de vidrio estéril.
- f) Los medios sólidos inoculados se incubaron a 30°C en una estufa durante 2 semanas durante las cuales se observó el crecimiento de colonias.

3.10 Propiedades físicas de la biopelícula en el BLE alcalino

Espesor, área superficial y volumen

El espesor promedio de la biopelícula fue un parámetro que se estimó a partir del volumen de la biomasa adherida al soporte. Para esto se aproximó el contenido de biomasa mediante la extracción de 5 cubos (4.0x4.0x4.0 cm) de empaque del BLE alcalino, después las muestras se lavaron individualmente con medio mineral hasta separar toda la biopelícula. Las suspensiones de biomasa se centrifugaron a 500 rpm, para separar el líquido y medir el peso y volumen únicamente de la biomasa. Después se calculó un promedio entre todas las muestras para obtener un valor representativo del contenido volumétrico de biomasa en el empaque. Con estos datos se evaluó también la densidad únicamente de la biomasa. El espesor de la biopelícula se calculó dividiendo el volumen de biomasa entre el área específica inicial del material de soporte.

Simultáneamente, se realizaron experimentos de secado de 5 cubos de empaque colonizados a 50° C hasta registrar peso constante (18 horas), y se determinó el contenido de humedad de la biomasa inmovilizada.

Se realizó un análisis de Resonancia Magnética de Imágenes (RMI) en 6 cubos del material de soporte colonizado, proveniente del BLE alcalino. Como preparación para el estudio, los cubos de empaque se sumergieron en medio mineral alcalino mezclado con gadolinio (Gadovist, 1 mmol L⁻¹, Bayer, México) como medio de contraste. Después los cubos se escurrieron durante una hora y se introdujeron a un escáner magnético (Varian, VNMR 7 Tesla, EUA). Se obtuvieron secuencias estándar de eco-gradiente (GEMS) en un campo de 50 por 50 mm, con una matriz de 512 por 512 pixeles para dar una resolución de 97.5 µm. Se adquirieron secuencias de 80 imágenes de cada cubo tomando una “rebanada” cada 0.5 mm. Dado que el análisis por RMI solamente es sensible a tejidos que contienen agua, ni el poliuretano ni el aire fueron visibles en el análisis. El área superficial y el volumen de la biopelícula se estimaron con el software de imagenología

OsiriX, a partir de reconstrucciones tridimensionales realizadas con las secuencias de imágenes.

3.11 Modelamiento del biofiltro de escurrimiento

El modelo matemático del BLE alcalino se llevó a cabo con base en un modelamiento publicado anteriormente (Kim y Deshusses 2003). Las suposiciones que se tomaron en cuenta para el planteamiento del modelo en este estudio fueron las siguientes.

- 1) El material de empaque se encuentra cubierto totalmente por biopelícula, que a su vez está bañada por una capa líquida de espesor uniforme.
- 2) No existe difusión del contaminante en el material del empaque.
- 3) La fase gas fluye siguiendo un flujo de tipo pistón ideal mientras el flujo de la fase líquida puede describirse con un modelo de flujo pistón disperso.
- 4) La transferencia de masa gas líquido biopelícula se representa mediante coeficientes globales de transferencia y los gradientes de concentración en las interfases.
- 5) Las concentraciones en la interfase gas líquido se encuentran en el equilibrio descrito por coeficiente de partición experimental.
- 6) En la interfase líquido biopelícula las concentraciones son iguales.
- 7) La transferencia de sustratos y productos a través de la biomasa se lleva a cabo de acuerdo a la ley de difusión de Fick.
- 8) El coeficiente de difusividad del DMDS en la biopelícula y en el líquido son equivalentes.
- 9) La reacción de degradación en la biopelícula se describe con un modelo cinético de tipo Haldane con inhibición por sustrato.
- 10) No existe consumo de DMDS fuera de la biopelícula.
- 11) El proceso de biofiltración no está limitado por oxígeno.

La validez de la última suposición se evaluó teóricamente mediante la relación entre consumos de oxígeno y sustrato en una biopelícula, formulada por Howell y Atkinson (1976) que puede describirse como:

$$\Gamma \frac{d^2\Phi_O}{dx^2} = \frac{d^2\Phi_S}{dx^2} \quad [22]$$

Donde

$$\Phi_s = \frac{C_s}{C_s^*}; \quad \Phi_o = \frac{C_o}{C_o^*}; \quad [23]$$

$$\Gamma = \frac{D_o \nu_s C_o^*}{D_s \nu_o C_s^*} \quad [24]$$

En este caso D_o y D_s son los coeficientes de difusión efectiva de oxígeno y sustrato en la biopelícula, ν_o y ν_s son los coeficientes estequiométricos en base másica, de oxígeno y sustrato en la reacción biológica (ver Tabla 18). C_o^* y C_s^* son las concentraciones en la interfase líquido-biomasa y C_o y C_s las concentraciones en el seno de la biopelícula. Para una reacción de cualquier orden la limitación por sustrato sucede cuando $\Gamma > 1$, mientras que la limitación por oxígeno se presenta a valores de $\Gamma < 1$ (Howell y Atkinson 1976).

Para evaluar el criterio de la ecuación 24 se recopilaron los parámetros para el oxígeno y el DMDS que se muestran en la Tabla 18. La estimación se realizó suponiendo que las concentraciones en la interfase líquido biopelícula eran iguales a la concentración en el seno del líquido.

Tabla 18. Propiedades físicoquímicas del oxígeno y dimetil disulfuro para evaluar criterio de limitación en la biopelícula.

Compuesto	Difusividad en agua ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Temp. ($^{\circ} \text{C}$)	Coficiente de utilización (mg)	Concentración en la interfase (mg L^{-1})
Oxígeno	$7.2 \times 10^{-6} \ddagger$	30	208^{\dagger}	5.8^*
DMDS	$3.7 \times 10^{-6}^*$	30	94.2^{\dagger}	

\ddagger (Stewart 2003). *ICAS (Integrated Computer Aided System), Computer Aided Process Engineering Center, University of Technology Denmark. * 30°C , 0.77 atm .

\dagger Calculados con la reacción $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3 + 6.5 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Los datos de la Tabla 18 se sustituyeron en la ecuación 24 y se aproximó que el proceso de degradación en la biopelícula estaría limitado por oxígeno cuando la concentración de DMDS en el líquido fuera mayor a 6.8 mg L^{-1} (0.07 mM), que en caso de estar en equilibrio correspondería a una concentración de 0.4 mg L^{-1} (140 ppm) en el gas.

3.12 Intermediarios de degradación

El análisis de intermediarios de la degradación de DMDS en el BLE alcalino se llevó a cabo mediante el análisis de muestras de líquido y gas, que se obtuvieron durante la operación.

El análisis de muestras gaseosas por cromatografía de gases (CG) se realizó en un cromatógrafo (HP 5890 EUA), equipado con un detector FPD (Flame Photometric Detector) específico para la detección de compuestos azufrados y una columna capilar (Varian CP-PORABOND Q 25m×0.32mm×5µm, EUA). Los análisis se realizaron con un método isotérmico con temperaturas en el inyector, horno y detector de 190, 200 y 200° C respectivamente. Se utilizó nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 0.6 mL min⁻¹. Los volúmenes de inyección fueron de 200 µL y en caso de no ser posible la detección se aumentó el volumen de inyección a 800 µL. Después de fijar las condiciones del análisis se llevó a cabo la inyección de estándares de H₂S, metanotiol, CS₂, DMS y DMDS para identificar los tiempos de retención característicos de cada compuesto.

Para el caso de muestras líquidas, se vertieron 2 mL en viales de vidrio de 5 mL con rosca y se sellaron con válvulas Mininert (VICI, EUA), se dejaron en reposo por 2 horas a 35° C y se inyectaron 200 u 800 µL según la concentración de la muestra.

Microextracción con fibra

Como complemento al análisis de gas por CG, se utilizó la técnica de micro extracción en fase sólida (SPME) para adsorber y concentrar los compuestos sobre el recubrimiento especial de una fibra polimérica. Se utilizó una fibra de silicio de 1 cm de longitud, recubierta con una capa de 75µm de Carboxen® y Poli dimetilsiloxano (CAR/PDMS, 57318 Supelco, EUA). La fibra se expuso al espacio de cabeza de viales que contenían muestras de los gases de salida del BLE alcalino durante 3 min, a 35° C. Después la fibra se introdujo en el inyector del cromatógrafo manteniéndose durante 5 minutos expuesta a la temperatura y flujo del gas acarreador descritos anteriormente. El tiempo de adquisición para análisis por CG se amplió hasta 160 min con las condiciones mencionadas anteriormente, para asegurar la desorción y análisis de los intermediarios que pudieran estar adsorbidos en la fibra.

Determinación de formaldehído gaseoso

La producción de formaldehído en el BLE alcalino se evaluó mediante el análisis de la corriente gaseosa de salida. El método que se utilizó funciona bajo el principio de la absorción del formaldehído en una solución de sulfito de sodio al 1% (m/m) y la reacción posterior con ácidos cromotrópico y sulfúrico concentrado (INSHT 1995). Este procedimiento da lugar a la formación de un complejo de color púrpura, cuya máxima absorbancia se presenta en el espectro visible a 580 nm. Para las pruebas se hicieron pasar 60 L (a 1 L min^{-1}), del gas de salida del BLE alcalino, en dos burbujeadores conectados en serie, cada uno con 200 mL de la solución de sulfito al 1% (m/m). Después de 60 minutos, durante los que se realizó la absorción, se tomaron alícuotas de 4 mL del líquido de los burbujeadores y se mezclaron con 0.1 mL de una solución de ácido cromotrópico (1%, m/m) en tubos de ensayo de 25 mL y se agregaron lentamente 6.0 mL de ácido sulfúrico al 98% (JT Baker, México) con agitación constante. La absorbancia de las muestras se midió a 580 nm en un espectrofotómetro. El patrón de formaldehído disuelto se preparó con bisulfito formaldehído sódico (Sigma, EUA).

Determinación de sulfato disuelto

Para el análisis de muestras de líquido del BLE se utilizó el método colorimétrico con cloruro de bario en condiciones ácidas para determinar la presencia y concentración de sulfato siguiendo el procedimiento estándar reportado anteriormente (Awwa 1998). Las muestras del líquido del BLE se filtraron con una membrana de acetato de celulosa con diámetro de poro de $0.22\ \mu\text{m}$ (Sartorius, EUA) para eliminar la biomasa en suspensión. Después se realizó una dilución 1:100 o 1:200 en agua destilada según la concentración de la muestra y se procedió a mezclar con 0.4 mL de una solución acondicionadora (cloruro de sodio, etanol, glicerina, ácido clorhídrico y agua) que modifica la viscosidad de la muestra. Por último se agregó 0.2 g de cloruro de bario para formar el complejo sulfato de bario cuya absorbancia se midió a 420 nm. El patrón de concentración de sulfato de sodio se preparó con soluciones de 0.02 a 0.10 mg/L de sulfato de sodio anhidro (JT Baker, México).

Determinación de H_2S gaseoso

La concentración del ácido sulfhídrico en fase gas se determinó con un sensor electroquímico (OdaLog L2, APP-TEK, EUA) con un intervalo de medición y mínima

escala de 0-1000 ppmv y 1 ppmv respectivamente. La corriente de gas se hizo pasar por la ventana de medición del sensor con una corriente uniforme, proporcionada por una bomba peristáltica, durante 10 min para estabilizar la medición.

Determinación de bióxido de carbono gaseoso

La concentración de CO₂ en el gas de entrada y salida al BLE alcalino se determinó mediante un sensor infrarrojo (ZRH California Analytical Instruments), con un intervalo de medición y resolución de 0-2000 y 1 ppmv respectivamente.

Determinación de la concentración de biomasa

La concentración de biomasa se cuantificó a través de la determinación de contenido de proteína. Las muestras de biomasa se homogenizaron en un macerador de tejido de émbolo de vidrio para reducir el tamaño de partícula, que se determinó mediante observación en el microscopio, en promedio igual o menor a 100 μm. La suspensión de biomasa que se obtuvo se lavó tres veces con medio mineral, separando el líquido entre cada enjuague mediante centrifugación (5 min a 4000 rpm) para eliminar los restos de sulfuros. Después de la última centrifugación, el sedimento de biomasa se suspendió en un volumen específico de hidróxido de sodio 0.2 M y se colocó en un baño maría en ebullición durante 15 min, para extraer la proteína. Luego de enfriarse se tomaron 200 μL de cada muestra y se mezclaron con 100 μL del reactivo A y 800 μL del reactivo B del kit para determinación de proteína DC Protein Assay (BIORAD, EUA), que tiene como fundamento el mecanismo descrito por (Lowry y col., 1951). En ésta técnica la proteína produce en solución un complejo de color azul cuya absorbancia se evaluó a una longitud de onda de 750 nm. El patrón de concentración de proteína se realizó con una disolución de albúmina bovina (Sigma, EUA) en agua desionizada.

Resultados

Capítulo 4. Caracterización del consorcio microbiano alcalófilo.

En los experimentos de respirometría se determinaron las velocidades máximas de consumo de oxígeno, a partir de las cuales se correlacionó el consumo de DMDS. El ajuste de un modelo cinético a los datos experimentales permitió determinar el valor de las constantes cinéticas.

Determinación de la cinética de degradación de DMDS

En primera instancia se realizó una evaluación de las tasas de respiración utilizando biomasa de cultivos en suspensión de los consorcios adaptados CNS y CAS (ver sección 3.2). Los resultados que se obtuvieron en esta determinación se muestran en la Figura 13.

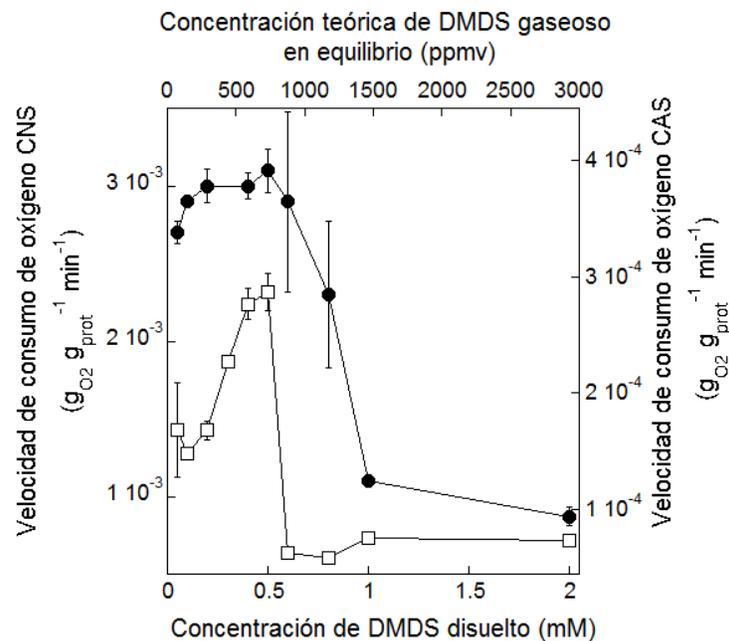


Figura 13. Velocidades de respiración en función de la concentración de DMDS disuelto, con biomasa de los consorcios adaptados (•) CNS y (□) CAS en suspensión.

En la Figura 13 se observa que las tasas de respiración para los consorcios CNS y CAS aumentaron en función de la cantidad de DMDS disuelto hasta una concentración de 0.5 mM, donde las máximas tasas de respiración (q_{O_2}) fueron 3.0×10^{-3} y $3.0 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{O}_2} \text{ g}_{\text{prot}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para los consorcios CNS y CAS, respectivamente. A partir de ese punto, concentraciones mayores de DMDS inhiben la respiración de ambos grupos de

microorganismos. No obstante, como se muestra en el eje superior de las abscisas, para alcanzar éstas concentraciones harían cantidades de DMDS en aire superiores a 600 ppmv (2.6 g m^{-3}). Al respecto, en la mayoría de las emisiones de sulfuros volátiles las concentraciones típicas de DMDS se encuentran entre 300 y 25 ppmv (Bordado y Gomes 2001; Dimitriou-Christidis y Wilner 2009), aunque se han registrado picos de emisión de DMDS hasta 40 000 ppmv en el procesamiento de la pulpa de papel (Zhang y col., 2006).

Posteriormente se realizó la evaluación de las tasas de respiración utilizando biomasa del BLE alcalino, luego de un año de operación en el tratamiento de vapores de DMDS. Los resultados de esta segunda fase de pruebas se muestran en la Figura 14.

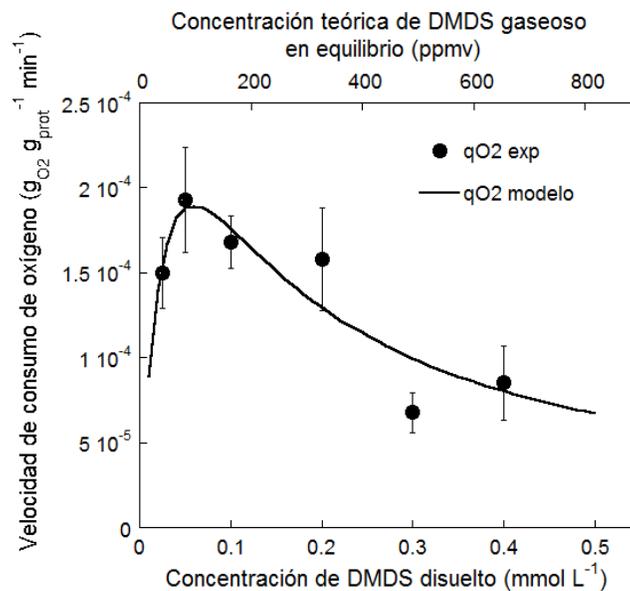


Figura 14. Tasas de respiración de la biomasa del BLE alcalino en función de la concentración de DMDS y el ajuste de un modelo tipo Haldane.

En comparación con los datos obtenidos con biomasa de cultivos en suspensión, los resultados de la Figura 14 muestran una disminución de la tasa máxima de respiración de aproximadamente el 30% respecto a los datos para el CAS de la Figura 13, además la inhibición de la respiración se observó a niveles de concentración también menores, comparada con los datos de la Figura 13. Estos cambios podrían deberse a la adaptación del consorcio CAS, durante aproximadamente un año, al consumo de DMDS en concentraciones en el gas cercanas a 180 ppmv, que en equilibrio darían lugar a 0.1 mmol L^{-1} en el líquido que es menor a la concentración que se utilizó durante la adaptación de los cultivos en suspensión (0.3 mol L^{-1}) y que produciría como respuesta

cambios en la tasa de respiración y la concentración a la que se presenta la inhibición por sustrato.

Los datos de consumo de oxígeno de la Figura 14 se emplearon para ajustar los parámetros de un modelo cinético de tipo Haldane con inhibición por sustrato (ec. 19), que permitieran estimar la tasa de consumo específica de DMDS.

$$R_B = R_{\max} \frac{C_B}{C_B + K_S + C_B^2 / K_i} \quad [19]$$

A partir de un algoritmo matemático (ver Anexo A) se determinaron los valores de los parámetros en la ecuación 19, que minimizaran la diferencia entre los datos experimentales y las estimaciones del modelo cinético. Dicho proceso de optimización arrojó valores de $1.9 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{O}_2} \text{ g}_{\text{prot}}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 0.037 mM y 0.096 mM para los parámetros R_{\max} , K_S y K_i respectivamente y el ajuste del modelo de la ec. 19 y los datos experimentales se muestra en la Figura 14.

En la teoría de ecología de poblaciones microbianas la adaptación de los organismos a las condiciones ambientales da lugar a diferentes estrategias de reproducción. Los microorganismos identificados por seguir una estrategia de tipo K muestran un crecimiento más lento que el correspondiente a organismos que siguen la estrategia tipo r , pero consumen más eficientemente los recursos limitados, es decir están caracterizados por una mayor afinidad por el sustrato (Martín-Hernández y col., 2009). Esta clasificación describiría la adaptación de la biomasa del consorcio CAS al pasar de un cultivo en suspensión a las condiciones del BLE alcalino, donde las concentraciones de sustrato fueron menores. Sin embargo, al compararse los datos obtenidos en este estudio con parámetros cinéticos reportados para organismos neutrófilos por Smith y Kelly (1988a), ajustados a un modelo de tipo Monod a partir de la respiración inducida por DMDS (ver

Tabla 19), se observa que la máxima tasa de respiración que se obtuvo para el consorcio CAS es menor en casi dos órdenes de magnitud y además, la afinidad del cultivo reportado por Smith y Kelly (1988) por el DMDS en solución es mayor que la evaluada para el consorcio CAS. Esta característica, que rompe el esquema planteado por las estrategias K y r , de reproducción de microorganismos, puede deberse a las diferencias fisiológicas entre neutrófilos y alcalófilos principalmente en los procesos para mantener un

pH cercano a la neutralidad en el citoplasma y la producción de ATP que paralelamente determinan la afinidad por el sustrato (Mesbah y Wiegel 2008).

Se comprobó así que la actividad de oxidación de los microorganismos alcalófilos es más lenta que la correspondiente a los microorganismos neutrófilos utilizados en este estudio o reportados anteriormente.

Tabla 19. Comparación de los parámetros cinéticos ajustados a datos de respiración microbiana inducida por el consumo de DMDS.

Parámetro	Smith y Kelly (1988a)	Este estudio
R_{\max} ($\text{g}_{\text{O}_2} \text{g}_{\text{prot}}^{-1} \text{min}^{-1}$)	1.1×10^{-2}	1.9×10^{-4}
K_s (mM)	0.002	0.037
K_i (mM)	-	0.096

A partir de la máxima velocidad de respiración (R_{\max}) observada para el consorcio CAS en presencia de DMDS, se estimó una tasa de consumo del sustrato, con base en la relación estequiométrica reportada por Smith y Kelly (1988) para la degradación microbiana aerobia de DMDS, que se muestra en la ecuación 20.



De esta forma se aproximó una máxima velocidad de consumo de DMDS de $0.85 \times 10^{-4} \text{g}_{\text{DMDS}} \text{g}_{\text{prot}}^{-1} \text{min}^{-1}$ para el consorcio CAS, correspondiente a una concentración de sustrato de 0.05 mM en el líquido.

Al compararse con otros microorganismos sulfooxidantes, la baja actividad del consorcio alcalófilo pudiera considerarse una desventaja para el proceso de remoción de contaminantes gaseosos en un BLE, principalmente durante el arranque donde la concentración de biomasa es baja. No obstante, luego de la colonización del empaque hasta un contenido volumétrico considerable, la capacidad del BLE pudiera ser suficiente para la remoción de concentraciones bajas de contaminantes. Adicionalmente debe tenerse en cuenta que el crecimiento lento de la biopelícula alcalófila daría lugar a un tiempo de operación más largo del lecho empacado, antes de la formación de caminos preferenciales, zonas estancadas y el eventual taponamiento como consecuencia de la acumulación de biomasa.

Experimentos de consumo en cultivos por lote

En las Figura 15 a y b se muestran los resultados que se obtuvieron en los experimentos de degradación de DMDS en cultivos por lote con biomasa en suspensión, donde el consumo del sustrato se evaluó en la fase gas.

En concordancia con los resultados que se obtuvieron en las pruebas de respirometría, en el cultivo con el consorcio CNS la remoción del DMDS se observó después de 50 horas, en tanto que para el cultivo con el consorcio CAS la misma condición se alcanzó hasta pasadas 110 horas, ver Figura 15. Al repetir el experimento con una dosis mayor de DMDS en el cultivo con el consorcio CNS se obtuvo igualmente un menor tiempo de degradación del DMDS comparado con el consorcio CAS.

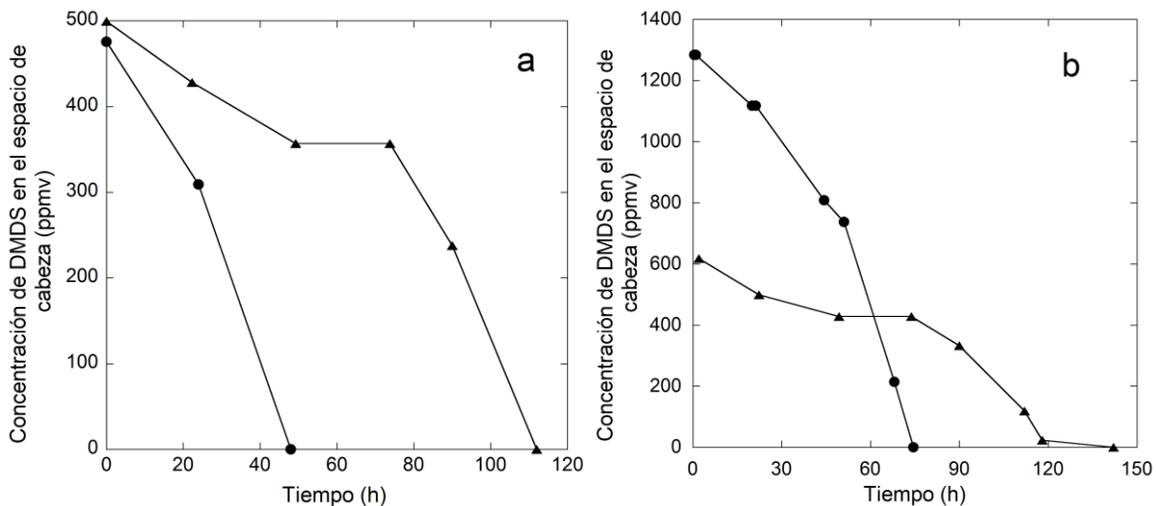


Figura 15. Concentraciones de DMDS en el espacio de cabeza durante los experimentos de degradación en cultivos por lote con los consorcios bacterianos neutrófilo (●) y alcalófilo (▲). Concentración de DMDS al inicio a) 0.3 mmol_{DMDS} L⁻¹ ambos cultivos. b) 0.75 y 0.4 mmol_{DMDS} L⁻¹ a pH 7 y 10 respectivamente.

Al final de los experimentos por lote, se evaluó el contenido de sulfato en el líquido y se determinó que, independientemente de la duración, tanto para el consorcio CNS como para el para CAS la conversión del DMDS a sulfato fue del 100%. En cuanto a la concentración de biomasa, se determinó que ésta permaneció constante a lo largo del cultivo, en 0.4 g_{prot} L⁻¹, en todos los casos. En comparación con estos resultados, Smith y Kelly (1988a) reportaron el consumo de concentraciones similares de DMDS en cultivos bacterianos por lote a pH neutro en aproximadamente 40 h, con una conversión a sulfato de 100%, estos tiempos de remoción son similares a los observados en este estudio para los cultivos del consorcio CNS con DMDS.

Análisis de la población microbiana en el biofiltro de escurrimiento

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos para determinar, de manera general, la clasificación de los microorganismos presentes en el BLE alcalino.

Del cultivo de muestras de biomasa del BLE alcalino en los distintos medios sólidos nutritivos que se describieron en la sección 3.1 de Materiales y Métodos, se muestran las observaciones en la Tabla 20.

Tabla 20 Medios sólidos de crecimiento y características de los cultivos.

Medio mineral	Características cualitativas de las colonias
Dimetilsulfóxido (DMSO) pH 7.0	Colonias de hongos filamentosos con esporas oscuras. Colonias de bacterias de coloración blanca y rosada.
Tiosulfato	Colonias bacterianas traslúcidas
Dimetildisulfuro (DMDS) pH 10.0	Colonias de hongos filamentosos blancos. Colonias de bacterias de coloración blanca y marrón.

En todos los medios sólidos que se utilizaron se observó el crecimiento de colonias de microorganismos. Es importante enfatizar que tanto en el medio neutro con DMSO como en el alcalino con DMDS crecieron tanto hongos como bacterias, mientras que en el medio sólido con tiosulfato solamente se desarrollaron colonias de bacterias traslúcidas. Estos resultados evidencian la diversidad de microorganismos tanto autótrofos como heterótrofos que se encontraron presentes en el BLE alcalino y que concuerdan con observaciones previamente reportadas para la composición de biopelículas (Bitton 2005). Esta variedad puede deberse a la degradación del DMDS que da lugar a compuestos tanto orgánicos como inorgánicos en el transcurso de la degradación del sustrato.

En estudios previos de remoción y degradación de compuestos reducidos de azufre, se estudió ampliamente el papel de bacterias que los utilizan como sustratos, ya fuera que se utilizaran como cepas puras desde el inicio o que se hubieran aislado a partir del proceso. En este sentido se reportó que las especies bacterianas *Thiobacillus thioparus* (Smith y Kelly 1988d; Kanagawa y Mikami 1989; Cho y col., 1991a; Cho y col., 1991b; Ramírez y col., 2011), *Thiobacillus* TJ330 (Hartikainen y col., 2000), *Thiomonas* sp. (Pol y col., 2007), *Acidithiobacillus thiooxidans* (Ramírez y col., 2011), *Hyphomicrobium* sp. (De Bont y col., 1981; Suylen y col., 1986; Zhang y col., 1991; Smet y col., 1996) y *Pseudomonas acidovorans* (Zhang y col., 1992) son capaces de utilizar H₂S, CS₂, DMS, DMDS y metil

mercaptano como sustratos. En contraste solamente se ha reportado un estudio de degradación de compuestos reducidos de azufre con hongos (Phae y Shoda 1991).

De ésta forma y sabiendo que la degradación de DMDS da lugar a compuestos orgánicos como metil mercaptano y formaldehído e inorgánicos como el ácido sulfhídrico (Smith y Kelly 1988a; Lomans y col., 2002), es razonable que en el proceso de biofiltración alcalina de DMDS exista una mezcla de microorganismos autótrofos y heterótrofos como efectivamente se determinó.

Respirometría con sustratos diferentes

La caracterización de la biomasa del BLE alcalino incluyó pruebas de respiración inducida por varios compuestos en experimentos de respirometría. Se evaluó el consumo de oxígeno en presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos entre ellos metanol, glucosa, formaldehído y sulfuro de sodio. En las Figura 16a, b y c, se presentan los gráficos de respiración en función de la concentración de sustrato, que se obtuvieron en las respirometrías.

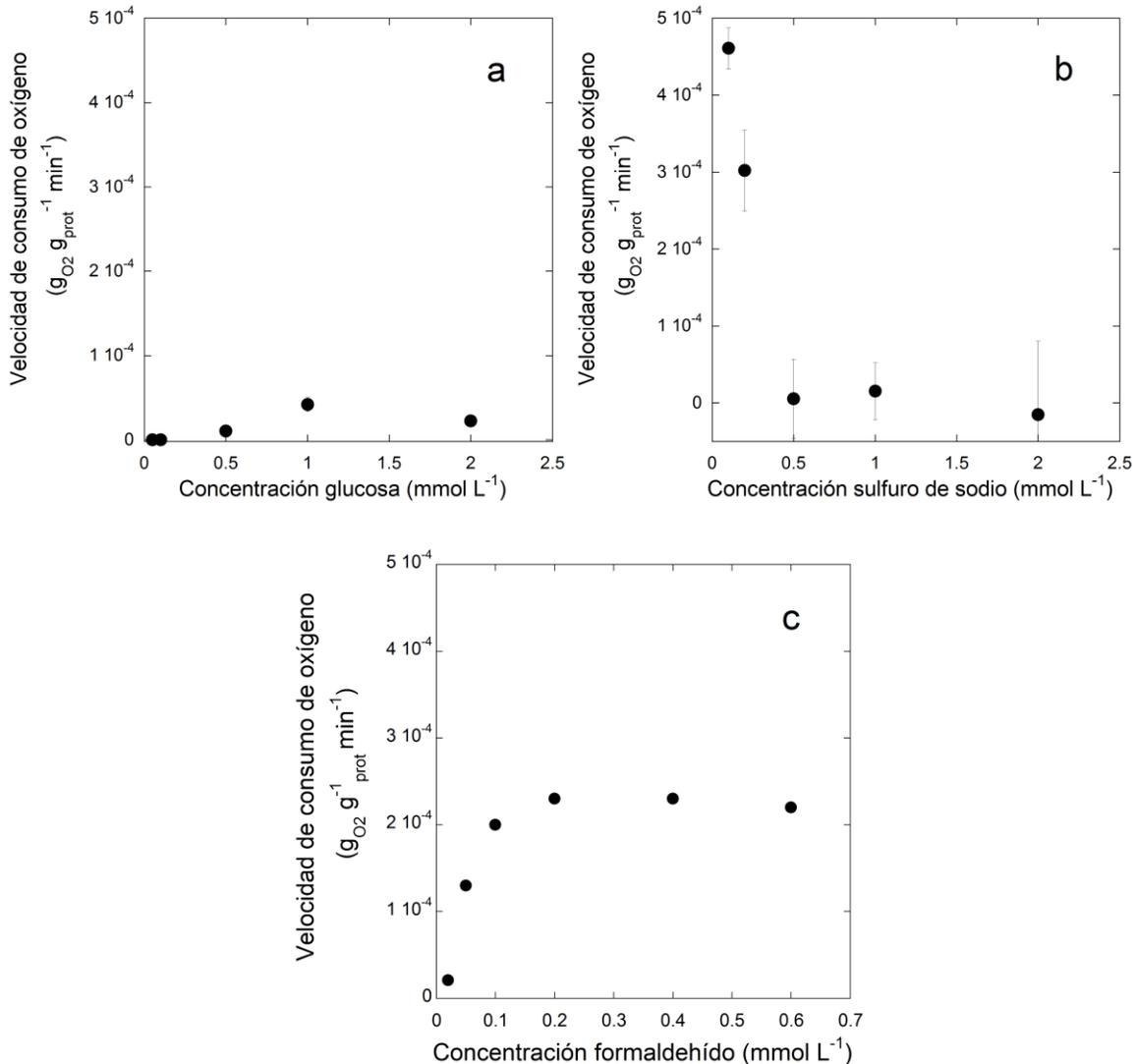


Figura 16. Consumo específico de oxígeno de la biomasa del consorcio CAS utilizando como sustrato (a) glucosa, (b) sulfuro de sodio y (c) formaldehído.

Siguiendo la misma línea de los resultados de cultivos en placa, los experimentos de respirometría mostraron (Figura 16) que el consorcio CAS tiene la capacidad de consumir compuestos tanto orgánicos (glucosa, formaldehído) como inorgánicos (sulfuro de sodio).

La velocidad de respiración obtenida con glucosa muestra cierta actividad del consorcio CAS para su oxidación, sin embargo es un orden de magnitud menor al compararse con la respiración con sulfuro, que incluso fue mayor que la observada para DMDS a concentraciones entre 0.1 y 0.2 mM. El sulfuro, al igual que el DMDS, también inhibió la respiración a concentraciones a partir de 0.5 mM.

Para el caso de la respirometría con metanol como sustrato, no se registró ningún consumo de oxígeno en concentraciones entre 0.1 y 0.5 mmol_{metanol} L⁻¹ en el líquido. El nulo consumo de oxígeno obtenido en presencia de metanol, motivó la repetición de la respirometría utilizando otro compuesto orgánico, en este caso formaldehído.

La máxima tasa de respiración del CAS con formaldehído se obtuvo a una concentración de 0.2 mM y fue similar al máximo obtenido con DMDS. Esto implica que la biomasa alcalófila presente en el BLE alcalino está adaptada al consumo de formaldehído, ya que durante la operación del BLE alcalino, no fue posible cuantificar la presencia de formaldehído en la corriente de salida del gas.

Las tasas de oxidación de sulfuro y formaldehído por parte del consorcio CAS, son evidencia de que este grupo de microorganismos podría seguir la misma ruta de oxidación de DMDS que la reportada previamente para bacterias del género *Thiobacillus* e *Hyphomicrobium* (Smith y Kelly 1988a; Lomans y col., 2002), ver Figura 7, que incluyen estos compuestos como intermediarios de reacción.

Conclusiones parciales

La caracterización de la reacción biológica de oxidación y la aplicabilidad del consorcio CAS para el consumo de varios compuestos, se abordó con la evaluación de la tasa de consumo de oxígeno. La comparación de las tasas de respiración entre los consorcio CAS y CNS mostró que la velocidad de respiración de la biomasa alcalófila es más lenta y este resultado se confirmó al contrastar con datos para microorganismos neutrófilos previamente reportados.

En el caso del consorcio CAS se observó que el DMDS, el sulfuro y el formaldehído indujeron un aumento en la respiración, comparado con la respiración endógena. Este resultado sugiere que para el CAS tanto el sulfuro como el formaldehído podrían formar parte de los intermediarios de biodegradación de DMDS.

A partir del cultivo del CAS en medios sólidos quedó de manifiesto la diversidad de microorganismos presentes en la biomasa del BLE alcalino, que se caracterizó por la capacidad de crecer con compuestos orgánicos e inorgánicos. A su vez, al comparar la actividad del CAS en suspensión y en forma de biopelícula se observó que la actividad microbiana se redujo cuando los microorganismos se encontraron inmovilizados, aunque

esta diferencia pudo obedecer a la diferencia en las concentraciones de sustrato presentes en una u otra situación.

Capítulo 5. Evolución de la remoción de sulfuros en los BLE

En esta sección se presentan los resultados experimentales de remoción de dimetil disulfuro (DMDS) y ácido sulfhídrico (H_2S) gaseosos alimentados a los BLE como contaminantes. Se presentan tres secciones que representan fases generales de operación. La primera fase de operación comprende la operación de un BLE alcalino y un BLE neutro independientes para la remoción de DMDS. La segunda fase de operación corresponde únicamente a la operación del BLE alcalino alimentado con DMDS. Durante este periodo se realizaron los experimentos de evaluación de parámetros hidráulicos y de caracterización de la actividad intrínseca biomasa y el área superficial en el empaque. La tercera fase de operación abarca la operación del BLE alcalino alimentado con una mezcla de DMDS y H_2S gaseosos.

Primera fase de operación

La eficiencia de los BLE alcalino y neutro, descritos en el apartado 3.4 de Materiales y Métodos, en la primera fase de operación se muestra en la Figura 17.

En los primeros 50 días el BLE alcalino (BLE-pH10) alcanzó una eficiencia de remoción (ER) de 80% para cargas menores a $9.5 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Un incremento repentino de la carga en el día 55 condujo a una caída en la ER hasta 50%, con una CE de alrededor de $6.0 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ que mostró la inhibición de la biomasa en el BLE-pH10 en comparación con las CE que se obtuvieron en los primeros 50 días de alrededor de $7.0 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. A partir del día 60 la carga se incrementó progresivamente, lo que permitió llegar a la remoción completa de $17 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en el día 82. Una sobredosis accidental de NaOH en el BLE-pH10 en el día 85 provocó una caída en la ER que se incrementó al nivel anterior hasta después de 30 días. A partir del día 110 se lograron ER cercanas al 100% para cargas cercanas a los $10 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Respecto al efecto del sulfato, la actividad del BLE-pH10 disminuyó únicamente cuando la concentración de sulfatos superó los 15 g L^{-1} (día 165).

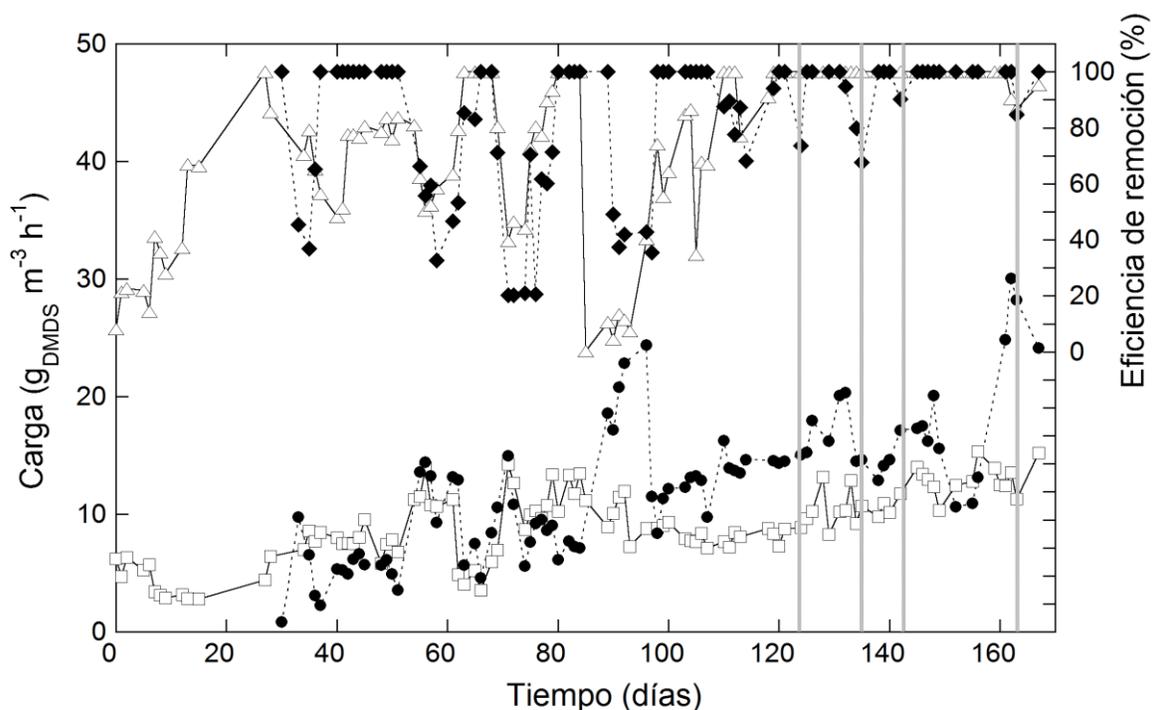


Figura 17. Evolución del desempeño de los BLE para tratar DMDS gaseoso. Cargas alimentada a los reactores a (□) pH 10 y (●) pH 7. Eficiencias de remoción en el BLE (Δ) alcalino y (◆) neutro. Las líneas verticales marcan los días donde la concentración de sulfatos superó los 10 g L⁻¹.

Por otro lado en el BLE neutro (BLE-pH7), después del periodo de adaptación, se logró la remoción completa del DMDS que se alimentó. De manera similar al BLE alcalino aumentos repentinos en la carga provocaron caídas en la ER en los días 55, 71 y 96. No obstante, un incremento progresivo en la carga promovió una adaptación para alcanzar remociones del 100% de cargas de alrededor de 16.5 g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹. En comparación con el BLE-pH10, se observó que la eficiencia del BLE-pH7 se vio afectada por concentraciones de sulfato a partir de 10 g L⁻¹.

Se evaluó la cantidad de biomasa inmovilizada en los reactores después de 160 días de operación, las concentraciones fueron de 3 y 2 g_{prot} L⁻¹_{lecho} para los BLE alcalino y neutro respectivamente. Cabe mencionar que el BLE alcalino tuvo un periodo previo de aumento de contenido de biomasa de 45 días (ver sección 3.4 de materiales y métodos). Estas concentraciones de biomasa son considerables al compararse con 1.6 g_{prot} L⁻¹_{lecho} reportados anteriormente por González-Sánchez y col. (2008) para un BLE dedicado al tratamiento de bajas concentraciones de H₂S durante 110 días.

Tomando como referencia la reacción de degradación del DMDS (ec. 20), las máximas tasas de respiración específicas evaluadas en el capítulo anterior (Figura 13) y las concentraciones de biomasa inmovilizada, se estimaron máximas capacidades de eliminación (CE_{max}) para los BLE alcalino y neutro de 25 y 160 $g_{DMDS} m^{-3} h^{-1}$ respectivamente. Al contrastarse estas estimaciones éstas aproximaciones con las CE observadas experimentalmente (Figura 18a, b) puede verse que después de 170 días, aunque los BLE trataron satisfactoriamente las cargas alimentadas de DMDS la CE_{max} estimada de los BLE no se había alcanzado.

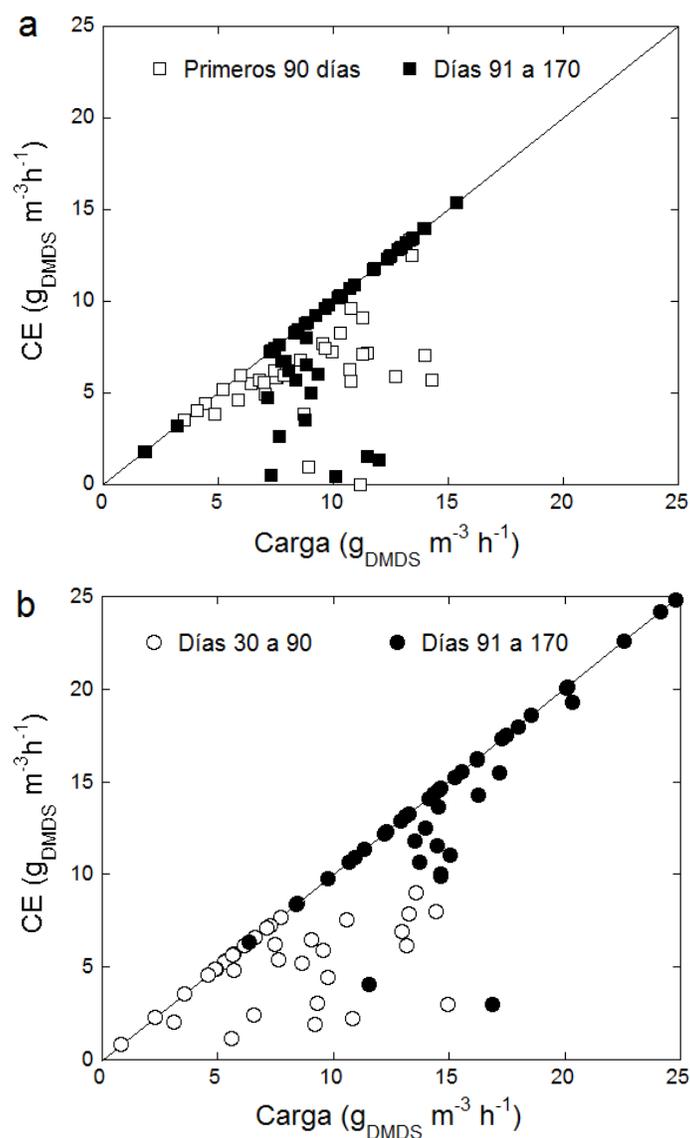


Figura 18. Capacidad de eliminación contra carga de DMDS alimentada en los BLE a) alcalino y b) neutro. Las líneas continuas representan eficiencias de remoción del 100%.

Como se muestra en la Figura 18 en los primeros 90 días de operación la remoción de cargas alimentadas entre 5 y 15 $\text{g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ fue parcial, sin embargo entre los días 140 a 170, se trataron cargas entre 15 y 24 $\text{g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ con una ER del 100% en los BLE alcalino y neutro respectivamente. En comparación, trabajos recientes de biofiltración reportaron CE de hasta 53 y 32 $\text{g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ con ER alrededor de 95% en dos diferentes BLE a pH neutro (Ramírez y col., 2011; Wan y col., 2011), no obstante la concentración de biomasa inmovilizada no se reportó aun cuando la acumulación de ésta pudiera ser importante luego de alrededor de 400 días de operación que se reportaron en ambos casos. Adicionalmente los tiempos de residencia del gas utilizados por Ramírez y col. (2011) y Wan y col. (2011) de 76 y 110 s, respectivamente, representaría un mayor tiempo disponible para el tratamiento del gas en comparación con el BLE-pH10 donde se utilizó un tiempo de residencia del gas de 40 s. Así la diferencia entre las capacidades de eliminación registradas en este estudio y reportes publicados previamente puede residir tanto en el transporte de masa relacionado con la velocidad del gas, así como en la cantidad de biomasa inmovilizada en el BLE.

La degradación del DMDS alimentado a los BLE se comprobó experimentalmente evaluando la concentración de sulfato, correlacionándola con la acidificación del líquido descrita por la reacción en la ec. 20 y que a su vez provocó el consumo de hidróxido de sodio para el mantenimiento del pH. Por otro lado se estimó la producción de sulfato a partir de los datos de eliminación de DMDS gaseoso (Figura 17 y Figura 18), suponiendo una conversión del DMDS removido a sulfato del 100%. Esta aproximación se comparó con la producción de sulfatos medida a través del consumo de NaOH 1 M en la Figura 19. Aunque los resultados se expresan de manera acumulativa, en la experimentación la concentración de sulfato se mantuvo por debajo de 10 y 15 g L^{-1} mediante el reemplazo del medio mineral en los BLE neutro y alcalino respectivamente.

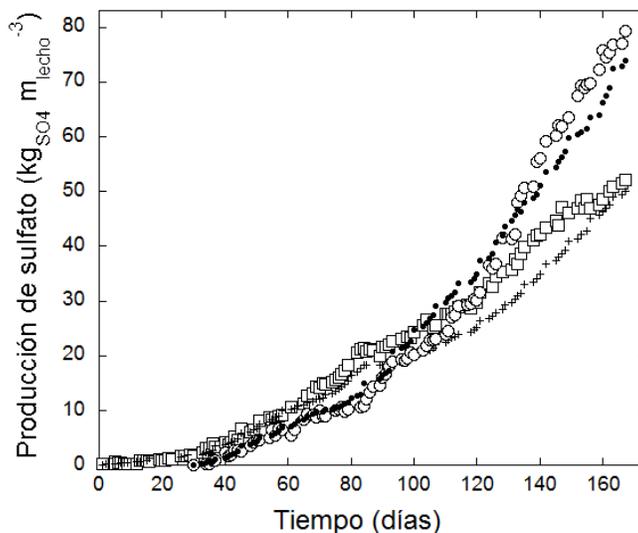


Figura 19. Producción acumulada de sulfato en la biofiltración de DMDS. Valores correlacionados a partir de consumo de NaOH en el BLE (\square) alcalino y (\circ) neutro. Estimación a partir del consumo de DMDS gaseoso en el BLE (+) alcalino y (\bullet) neutro.

En la Figura 19 se observa un buen ajuste entre los datos experimentales de producción de sulfato y las estimaciones. La correspondencia confirma la conversión a sulfato del DMDS gaseoso removido en los BLE. No obstante, a partir del día 100 cuando las cargas que se alimentaron a los BLE fueron aproximadamente 50% más altas respecto al inicio de la operación, se observó una diferencia entre la aproximación y los datos experimentales de producción de sulfato, probablemente debido a que a cargas mayores el sistema poseía una menor capacidad de control sobre el total alimentado, que pudo conducir a una subestimación de la cantidad real alimentada de DMDS a los reactores.

Segunda fase de operación

Para la segunda fase de experimentación solamente el BLE alcalino se conservó en marcha, para lo cual del material de empaque colonizado del primer BLE (5.5 L) se trasladó una porción (3.0 L) a una segunda configuración cuyas características y parámetros de operación específicos se describieron en la sección 3.4 de Materiales y Métodos.

Durante la segunda fase de operación del BLE alcalino además de medir periódicamente la capacidad de eliminación de DMDS (ver Figura 20), se realizaron simultáneamente experimentos de evaluación de parámetros hidráulicos y determinación de perfiles axiales de concentración de DMDS que se abordarán a detalle en los capítulos 6 y 7.

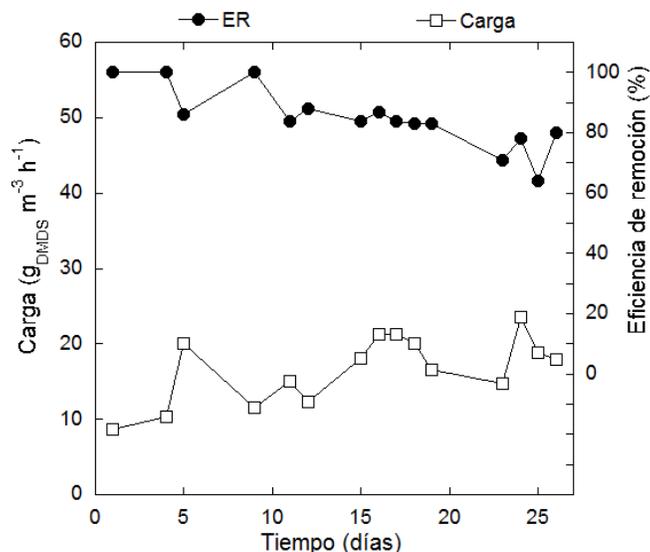


Figura 20. Evolución del desempeño del BLE alcalino durante la fase de experimentación correspondiente a evaluación de parámetros hidráulicos y perfiles axiales de concentración de DMDS.

Las cargas que se alimentaron al BLE-pH10 en este periodo fueron en promedio 50% mayores que las dosificadas durante la primera fase de operación (Figura 17), siendo la máxima capacidad de eliminación de $19 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ con una eficiencia de remoción de 86%. La concentración de sulfato se mantuvo por debajo de 10 g L^{-1} para evitar la inhibición que se registró en la primera etapa de operación. En la Figura 20 se observa una disminución en la eficiencia de remoción a lo largo de los 25 días que duró esta segunda etapa debido a los frecuentes paros y cambios en la configuración de operación requeridos para los experimentos hidráulicos y orientación de los flujos de gas y líquido.

Tercera fase de operación

Después de los experimentos para determinar parámetros hidráulicos y perfiles de concentración, se inició una tercera etapa de la operación del BLE alcalino donde se alimentó una mezcla de ácido sulfhídrico (H_2S) con DMDS, ya que son dos de los sulfuros que se reportan preponderantemente en estudios de remoción de olores por compuestos de azufre. El efecto de la presencia del H_2S sobre la degradación del DMDS se analizó mediante el aumento progresivo de las cargas de ambos sulfuros para encontrar la máxima capacidad de eliminación del BLE alcalino.

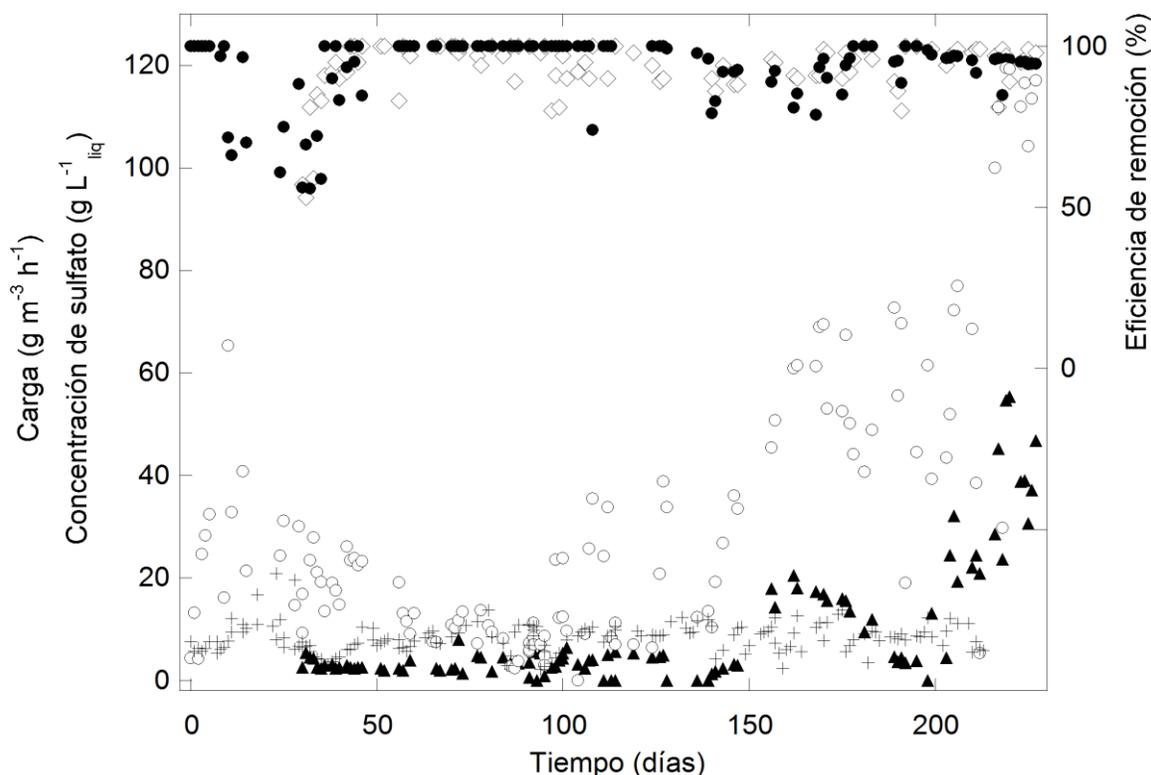


Figura 21 Evolución del desempeño del BLE alcalino en la tercera fase de operación. Cargas: DMDS (\circ), H_2S (\blacktriangle); Eficiencia de remoción: DMDS (\bullet), H_2S (\diamond). Concentración de sulfato en el líquido (+).

Durante los primeros 30 días de esta última etapa (Figura 21), el BLE alcalino se alimentó únicamente con DMDS, en cargas entre 15 y $40 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Alrededor del día 20 la concentración de sulfato fue mayor a 15 g L^{-1} y se observó una disminución en la eficiencia de remoción resultado de la inhibición por parte de este producto de reacción.

A partir del día 31 se inició la alimentación de $2 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ de H_2S en concentración de 25 ppmv, los siguientes 10 días se observó una disminución en la remoción de DMDS, probablemente debido a que el H_2S representó una fuente de energía más rápidamente asimilable para el CAS, comparado con el DMDS. Al respecto, otros autores han reportado la degradación de H_2S como intermediario en la degradación de DMDS en *Thiobacillus thioparus* E6 (Smith y Kelly 1988c). La ruta de degradación del DMDS por parte del CAS pudiera ser similar, apoyándose en los resultados de respirometría donde se registraron tasas de respiración considerables inducidas por la presencia de H_2S en solución.

En el día 40 la concentración en la alimentación al BLE se disminuyó hasta observar la remoción completa tanto de DMDS como de H₂S, esto se logró a cargas de DMDS y H₂S de 20 y 2 g m⁻³ h⁻¹ respectivamente, entre los días 50 y 90 de operación (Figura 21). En el día 100 se inició un aumento progresivo de las cargas de DMDS y H₂S al BLE alcalino. Alrededor del día 130 se obtuvieron ER de 100 y 85% correspondientes a cargas de DMDS y H₂S de 30 y 6 g m⁻³ h⁻¹. En este punto se incrementaron en 100% las cargas de ambos sulfuros obteniéndose para el DMDS una CE de 45 g m⁻³ h⁻¹ con una ER de 75% y para el H₂S una CE de 12.7 g m⁻³ h⁻¹ con una ER de 85%.

Finalmente las concentraciones de ambos sulfuros se incrementaron gradualmente hasta llegar a alimentar concentraciones entre 430 y 450 ppmv de cada compuesto. En estas condiciones las CE registradas fueron de 110 y 50 g m⁻³ h⁻¹ para el DMDS y H₂S respectivamente, con ER superiores al 95% siendo las máximas tasas de remoción registradas en este estudio.

En comparación, otros autores reportaron el tratamiento de mezclas de metil mercaptano, DMS, DMDS y H₂S gaseosos en un BLE y observaron una remoción satisfactoria de la mezcla siempre que las cargas de H₂S fueran inferiores a 0.5 g m⁻³ h⁻¹ (Ho y col., 2008). Por su parte Ramírez y col., (2011) reportaron que un aumento en la concentración de entrada de H₂S de 20 a 370 ppmv en un BLE inoculado con *Thiobacillus thioparus*, produjo una disminución en la eficiencia de remoción de 15 %, para una carga de DMDS de 10.6 g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹. Esta interferencia del H₂S sobre la degradación de otros sulfuros se registró también en el trabajo de Wani y col. (1999) donde la presencia de H₂S en la corriente de entrada provocó una disminución en la ER de DMDS en un 30%. No obstante en los dos últimos reportes citados, la interferencia del H₂S sobre la remoción de otros sulfuros se observó únicamente durante perturbaciones del orden de horas en las concentraciones habitualmente alimentadas, donde probablemente un tiempo de exposición más largo conduciría al consumo de ambos compuestos como se observó en este estudio con el BLE inoculado con el consorcio CAS.

Los resultados de remoción contra carga alimentada de DMDS y H₂S gaseosos en el BLE alcalino se muestran por separado en las Figura 22a y b.

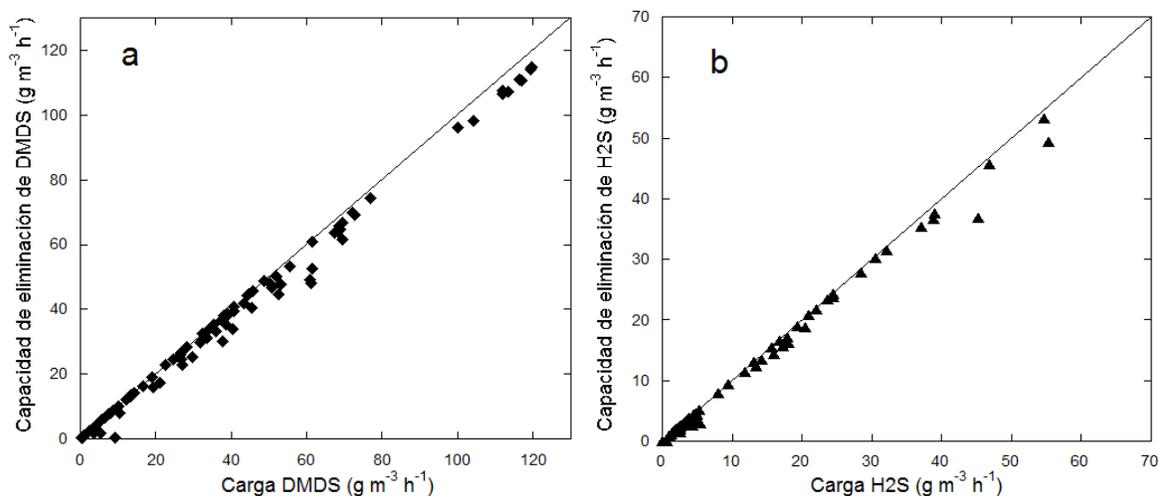


Figura 22. Capacidad de eliminación contra carga en el tratamiento de la mezcla (a)DMDS y (b) H_2S , en el BLE alcalino. La línea continua representa el 100 % de eliminación.

En las Figura 22a y b se observa que el BLE alcalino alcanzó capacidades de remoción de $110 \text{ g}_{DMDS} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y $55 \text{ g}_{H_2S} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con eficiencias de remoción mayores a 95%, que confirmaron la posibilidad de llevar a cabo el tratamiento de mezclas de sulfuros en un BLE alcalino. De esta forma se probó que el BLE alcalino es útil en la remoción de concentraciones entre 430-450 tanto de DMDS como de H_2S . Estos resultados son superiores a las eficiencias obtenidas en BLE neutros o ácidos donde se reportaron CE aproximadamente de $55 \text{ g}_{DMDS} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con eficiencias de remoción cercanas al 95% Ramírez y col. (2011) y Wan y col. (2011).

En esta última etapa de operación la caída de presión fue de $1.9 \text{ and } 4.0 \text{ cm}_{H_2O} \text{ m}_{columna}^{-1}$ ($0.2 \text{ and } 0.4 \text{ kPa m}_{columna}^{-1}$) para la operación en corriente paralela o contracorriente, respectivamente. En comparación Trejo-Aguilar y col. (2005) reportaron caídas de presión de 100 Pa m^{-1} para un lecho empacado con anillos Pall de 0.5 pulgadas y colonizado al 40% del volumen total y operado a corriente paralela. A pesar de ser bajas las caídas de presión, se evidencia la interacción de las corrientes gas y líquida en función de su orientación y se concluye que la operación en flujo paralelo es conveniente desde el punto de vista del consumo de energía.

Conclusiones parciales

La adaptación progresiva del BLE alcalino permitió que cargas cada vez mayores de DMDS se trataran satisfactoriamente, superando incluso el desempeño de sistemas de tratamiento reportados anteriormente. La remoción de DMDS disminuyó al alimentar H₂S solamente en el orden de días, luego de los cuales el sistema removió satisfactoriamente ambos compuestos. A lo largo de las tres etapas de operación se observó que la biomasa en el BLE alcalino se adaptó progresivamente a las condiciones de operación y al consumo de cargas alimentadas de sulfuros cada vez mayores. Entre la primera y la tercera fase de operación la capacidad de eliminación del BLE alcalino se incrementó casi en un orden de magnitud.

Capítulo 6. Análisis de las principales características de la colonización microbiana del BLE alcalino

Respecto al análisis de la colonización del BLE alcalino, a continuación se presentan los resultados de la estimación del volumen de biopelícula realizada tanto por el desprendimiento de la biomasa, como por un análisis por resonancia magnética de imágenes (RMI) y la caracterización del flujo del líquido a través del lecho empacado mediante el uso de un trazador que permitió el cálculo del coeficiente de dispersión.

A partir del desprendimiento y medición del volumen de biopelícula en cinco cubos de empaque colonizado (provenientes del BLE alcalino, luego de más de un año de operación para la remoción de vapores de DMDS), como se explicó en la sección 3.11 de Materiales y Métodos, se determinó que un $30\pm 2\%$ del volumen empacado estaba ocupado con biomasa húmeda.

Por otro lado, a través del análisis por RMI se obtuvieron 80 imágenes como la que se muestra en la Figura 23a y con éstas se realizó una reconstrucción tridimensional de la biopelícula (Figura 23b). Esta a su vez permitió aproximar, mediante el análisis de las imágenes, un volumen correspondiente a biomasa del 35% del volumen empacado del BLE alcalino. Es importante observar que este valor coincide con los resultados obtenidos mediante desprendimiento de la biopelícula sumando el volumen correspondiente al plástico de la espuma de poliuretano que es de entre 2 y 3% del volumen empacado.

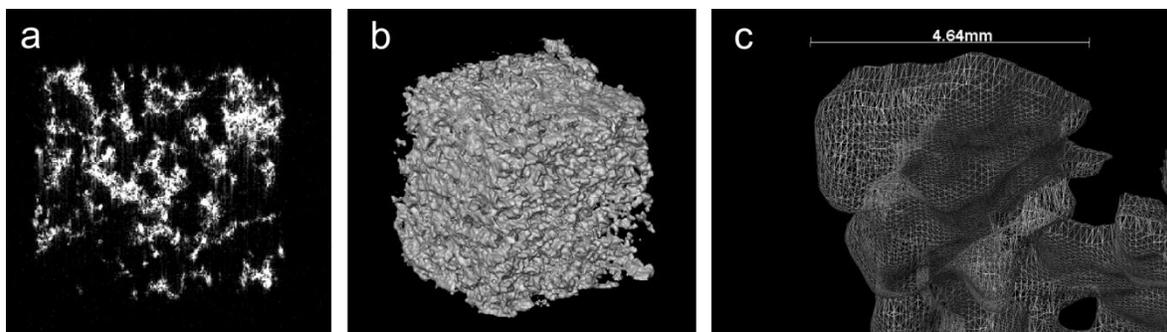


Figura 23. a) Imagen original en las secuencias obtenidas por MRI, b) Reconstrucción en 3D de la biomasa adherida a un cubo de empaque, c) Malleo de la superficie de la biopelícula para el cálculo del área interfacial.

Con los resultados de volumen de biomasa se estimó un espesor de biopelícula de 600 μm , al dividir el volumen de biomasa entre el área específica inicial del empaque. En contraste otros trabajos en el área de biofiltración reportaron espesores de biopelícula de

20 y 30 μm para BLE empacados con espuma de poliuretano y turba, alimentados con H_2S y fenol, respectivamente (Kim y Deshusses 2003; Spigno y col., 2004). No obstante en estos reportes no se especifica el tiempo de operación del BLE donde se evaluó este contenido de biomasa.

En lo que respecta al análisis del área superficial de la biopelícula, con ayuda del software OsiriX se realizó un malleo (Figura 22c) sobre la estructura aproximada de la biopelícula y se evaluó un área específica de $650 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Este resultado implicaría un incremento considerable del área superficial al compararse con el valor inicial, calculado a partir de la correlación reportada por un fabricante de espuma de poliuretano, de $480 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Dicho aumento del área puede relacionarse a la colonización de la estructura intrincada de la espuma de poliuretano que daría lugar a la formación de filamentos y estructuras rugosas de biopelícula que aportarían un incremento en el área superficial, como se reportó previamente (Deshusses y col., 1998; De Beer y Stoodley 2006). Por otro lado Picioreanu y col. (2000) realizaron un análisis teórico del efecto del crecimiento de la biopelícula en el transporte de masa y sostienen que, aun cuando la superficie rugosa de la biomasa proveyera un aumento del área específica, la presencia de una corriente líquida cubriría la mayor parte de las estructuras irregulares limitando así el área disponible para la absorción del contaminante gaseoso. En esta situación la velocidad de la corriente líquida determinaría la tasa de transporte gas líquido biopelícula, ya que el grosor y la turbulencia de la capa líquida influyen directamente en la transferencia de masa. Este análisis apoyaría las observaciones experimentales de Kim y Deshusses (2008a, b) y Diks y Ottengraff (1991a, b), quienes registraron que la eficiencia de la remoción de compuestos gaseosos en BLE era función principalmente de la velocidad del líquido.

6.1 Caracterización del flujo líquido a través del lecho empacado

Distribución de tiempos de residencia

En la evaluación de parámetros hidráulicos del BLE alcalino se utilizaron las condiciones de operación para los experimentos de distribución de tiempos de residencia (DTR) que se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21 Condiciones de operación que se utilizaron en los experimentos de DTR en el BLE alcalino.

Parámetros	Empaque limpio	Empaque colonizado
Flujo del gas, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	0.27	0.27
Flujo del líquido, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	0.04	0.04
Carga neumática (Q_G/A_t), $\text{m} \text{h}^{-1}$	42.2	42.2
Carga hidráulica (Q_L/A_t), $\text{m} \text{h}^{-1}$	6.3	6.3
Volumen total del lecho empacado, $\text{m}^3_{\text{lecho}}$	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}
Relación de volumen de trazador, $\text{m}^3/\text{m}^3_{\text{lecho}}$	1.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}
Masa de trazador por experimento, kg	3.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}

En estas circunstancias y con el procedimiento descrito en la sección 3.7 de Materiales y Métodos, se obtuvieron curvas de concentración de trazador en función del tiempo (Figura 24a). Después se llevó a cabo el tratamiento de dichos datos de acuerdo al modelo de flujo en pistón con dispersión para obtener el gráfico de la Figura 24b.

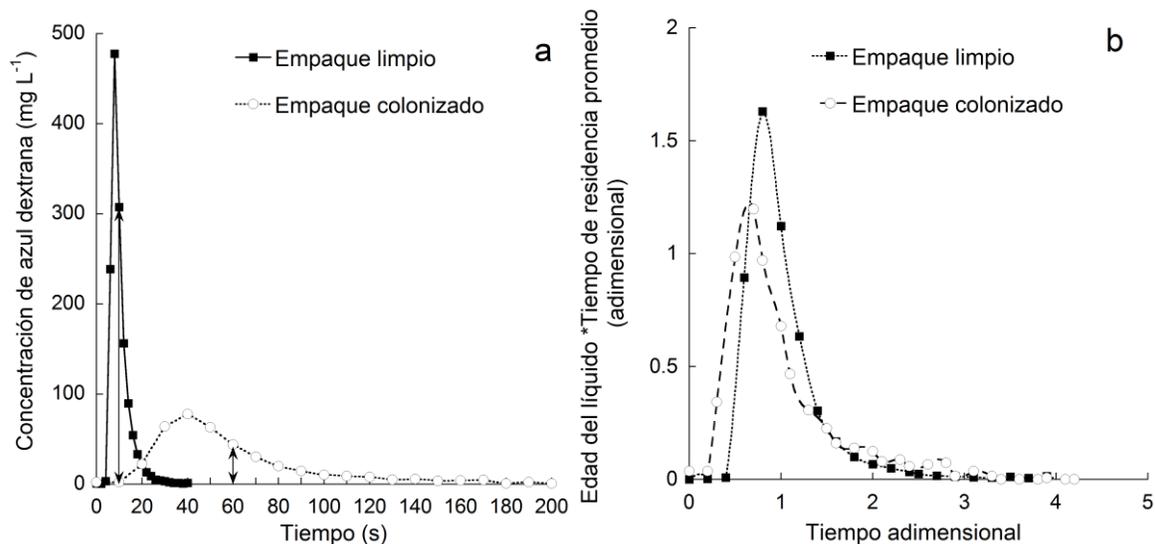


Figura 24. Curvas de distribución de tiempos de residencia. a) Concentración del trazador contra tiempo. Las líneas verticales corresponden al tiempo de residencia promedio para cada curva. b) Curvas adimensionales para determinar varianza y tiempo de residencia promedio.

La recuperación del trazador en todos los experimentos de DTR se verificó al integrar el área bajo las curvas de la Figura 24a y multiplicar por el flujo másico del líquido en cada caso. De este modo se obtuvieron estimados de 3.1×10^{-5} y 4.3×10^{-5} kg de trazador, para las DTR con espuma de poliuretano limpia y colonizada, respectivamente. Al contrastar

éstos cálculos con los valores de la Tabla 21 se comprobó que el azul dextrana no se difundió en la biopelícula o el material de empaque, probándose así su utilidad para evaluar la hidráulica en las condiciones específicas de éste trabajo.

En la Figura 24a se observa claramente el incremento del tiempo de residencia del líquido como consecuencia de la presencia de biopelícula en el material de empaque. Se determinaron tiempos medios de residencia (t_m) de 10 y 60 s para el flujo del líquido a través del empaque limpio y colonizado respectivamente. En comparación en estudios previos con biofiltros de escurrimiento se registraron aumentos similares en los tiempos de residencia como consecuencia de la acumulación de biomasa en los materiales de soporte. Algunos ejemplos se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22. Incremento del tiempo de residencia y volumen retenido del líquido por el aumento en el contenido de biomasa en biofiltros de lecho escurrido.

	Sant'anna y col., 1982	Trejo-Aguilar y col., 2005	Cruz, 2005	Sharvelle y col., 2008	Este estudio
Aumento volumen biomasa V_b/V_r , [%]	n.d.	0 a 26	0 a 33	n.d.	0 a 32
Aumento t_m [s] / porcentaje	n.d./ 400-900%	23 a 35/60%	17 a 24/40%	n.d. / 300%	10 a 60 /500%
Aumento V_{irt} , [%]	300-500	54	50	n.d.	450
Empaque	Flocor 0.33cm	Anillos Pall, 0.5"	Anillos 1.0"	Pall, Beecell, cm	1.3 Espuma poliuretano
Área empaque limpio, a , [m ² m ⁻³]	330	100	200	650	480
Altura del lecho, h, [m]	2.0 y 3.0	1.32	1.44	0.6	0.48
Carga hidráulica (Q_L/A_t), [m h ⁻¹]	4.2	21.6	24.5	2.0	6.3
Vel. superficial u_L , [m h ⁻¹]	128 a 17	207 a 136	310 a 221	16 a 4*	173 a 29

Donde, t_m tiempo de residencia, V_{irt} volumen de líquido retenido, V_b/V_r proporción volumen de biomasa a volumen de reactor. h altura empacada. Q_L flujo de líquido. A_t área transversal del reactor, u_L velocidad del líquido calculada como h/t_m . a área específica. *Calculado a partir del aumento en t_m en un factor de 4 reportado por los autores. n.d. no determinado o especificado en las publicaciones.

En los datos de la Tabla 22 se observa que a velocidades superficiales del líquido por arriba de 100 m h⁻¹, los incrementos del tiempo de residencia y volumen retenido de líquido son un orden de magnitud menores comparados con resultados obtenidos a

velocidades superficiales por debajo de 50 m h^{-1} , incluyendo los de este estudio. Este comportamiento para el flujo, a través de empaques plásticos estructurados, puede estar relacionado con la reducción del líquido retenido estático al incrementar el caudal de líquido, como reportaron anteriormente Sant'Anna y col (1982). Los mismos autores observaron la minimización de zonas estancadas de líquido al utilizar cargas hidráulicas mayores a 7.5 m h^{-1} , en la operación de lechos empacados con los materiales Flocor y Biopac (Sant'Anna y col., 1982).

6.2 Determinación del coeficiente de dispersión

La determinación del coeficiente de dispersión del flujo del líquido se llevó a cabo siguiendo la teoría de flujo pistón disperso en reactores tubulares (Levenspiel, 2002) que se describió en la sección 3.7 de Materiales y Métodos. De esta forma se determinaron los valores del coeficiente de dispersión, el número adimensional de Péclet y otros parámetros hidráulicos que se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23. Resultados de los experimentos distribución de tiempos de residencia del flujo a través de la espuma de poliuretano limpia y colonizada.

Parámetro	Empaque limpio	Empaque colonizado
Varianza de datos de DTR, σ , [s^2]	20	1300
Tiempo medio de residencia, t_m , [s]	10	60
Coefficiente de dispersión, D_{disp} , [$\text{m}^2 \text{ h}^{-1}$]	0.34	0.70
Volumen líquido retenido total V_{lr} , [m^3]	1.2×10^{-4}	6.6×10^{-4}
Volumen líquido retenido dinámico, [m^3]	1.2×10^{-4}	3.3×10^{-4}
Número adimensional de Péclet, Pe	10.0	4.3
Espesor estimado de capa líquida, L, [m]	8.3×10^{-5}	3.5×10^{-4}

Los valores del coeficiente de dispersión que se muestran en la Tabla 23 coinciden con el intervalo de 0.1 a $3.1 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ que se reportó para la dispersión del flujo de líquido en lechos escurridos, empacados con plásticos rígidos, rocas y cintas corrugadas a cargas hidráulicas entre 0.5 y 3.4 m h^{-1} (Séguret y col., 2000). El grado de dispersión en el BLE alcalino caracterizado por el número de Péclet (ver Tabla 23), es considerable cuando se contrasta con la teoría de flujo en reactores tubulares, que indica que para considerar un flujo pistón ideal el valor de Pe debe ser mayor a 100 (Levenspiel, 2002). Otros autores consideraron en estudios previos que valores de Pe mayores a 10 son suficientes para

descartar la dispersión axial en el flujo de líquido a través de un BLE (Kim y Deshusses, 2003). En la Tabla 24 se comparan números de Péclet que se determinaron para el flujo a través de empaques plásticos rígidos en lechos escurridos.

Tabla 24 Carga hidráulica y números adimensionales de Péclet en lechos escurridos para el tratamiento de aguas residuales.

Empaque /Tipo	Carga hidráulica (Q/A_t) [$m\ h^{-1}$]	Velocidad lineal (h/t_m) [$m\ h^{-1}$]	Pe
Cloisonyle 102.8 /Vertical*	2.98	74.0	5.33
Sessil / Vertical*	2.41	79.7	4.98
Biopac / Aleatorio*	1.95	37.2	10.4
Plasdek/Flujo cruzado*	1.90	13.6	3.46
Rocas 160mm /Aleatorio*	1.30	24.7	18.3
Rocas 60mm/Aleatorio*	0.94	9.21	11.2
Esferas de gel /Aleatorio [□]			23.0
Partículas porosas 3mm /Aleatorio [♦]		18-61	35.0

*Seguret y col., 2000. [□]Swaine y Daugulis, 1988. [♦]Iliuta y col., 2002.

Los datos de la Tabla 24 muestran una mayor dispersión del flujo cuando éste fluye a través de plásticos rígidos, comparado con lechos de partículas sólidas. Esta tendencia puede deberse al grado de tortuosidad y aleatoriedad que las estructuras rígidas imponen al flujo a través de ellas, en comparación con partículas sólidas donde el movimiento de los fluidos se lleva a cabo a través de intersticios bien definidos por las superficies sólidas. Un incremento en la aleatoriedad de la trayectoria del flujo promueve el retromezclado de la corriente que se ve reflejado en el valor del coeficiente de dispersión. En un estudio previo de dispersión en lechos empacados se determinó que existe una dependencia proporcional entre la dispersión axial del líquido y la estructura del empaque entre más alejada esté de la forma de una esfera (Delgado 2006).

Conclusiones parciales

Se verificó que el crecimiento de la biopelícula sobre el material de empaque promueve la dispersión del líquido fluyendo a través del BLE. El grado de dispersión del flujo del líquido es considerable incluso a través del material de empaque limpio. En general, los empaques estructurados, del tipo de la espuma de poliuretano empleada en este estudio, promueven la dispersión del líquido comparados con partículas sólidas de empaque.

Capítulo 7. Modelamiento matemático del proceso de biofiltración de DMDS en el BLE alcalino

En este capítulo se presentan los resultados concernientes al método de solución del modelo y la simulación del BLE alcalino. Con fines comparativos se consideraron tanto un régimen de flujo ideal en pistón (FIP) como un flujo pistón disperso (FPD) para el modelamiento del flujo del líquido.

7.1 Método de resolución del modelo y parámetros

El conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la transferencia de masa y reacción se resolvieron mediante la técnica de diferencias finitas, por lo que el BLE y la biopelícula se dividieron teóricamente en discretizaciones, que se consideraron perfectamente mezcladas, donde se evaluaron la absorción de DMDS y oxígeno del gas al líquido, la difusión a través de la película de líquido y por último la difusión y reacción en la biopelícula. El modelo describe el BLE mediante 10 capas verticales de gas, líquido y empaque que a su vez incluyen 10 discretizaciones horizontales de la biopelícula, ver Figura 25 y Figura 26. En las simulaciones se utilizó un tiempo de simulación de 2 h con un tamaño de paso de 0.05 h.

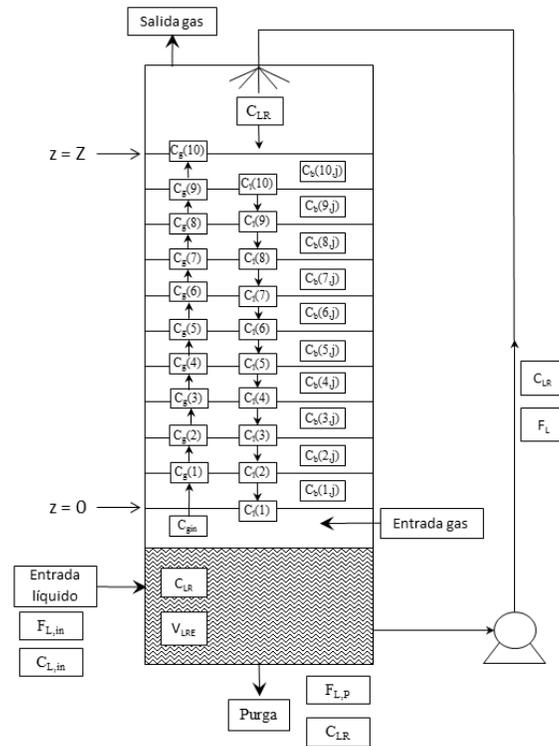


Figura 25. Discretización vertical del biofiltro de escurrimiento en el modelo matemático.

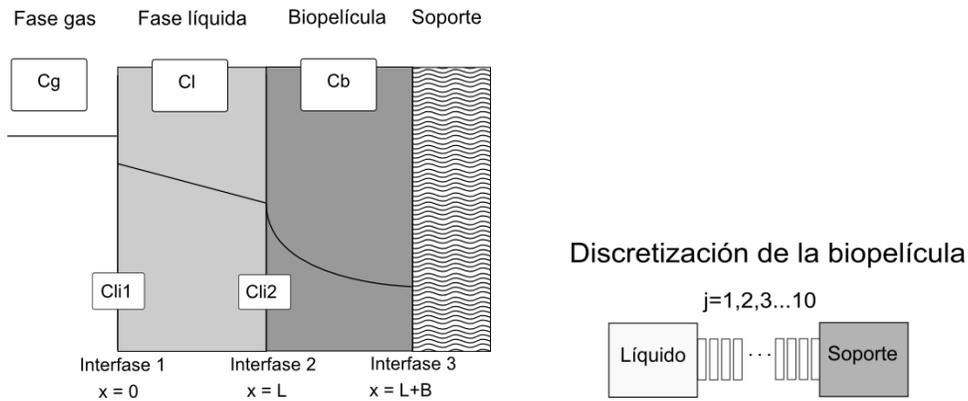


Figura 26. Esquema del proceso de transferencia de masa y discretización de la biopelícula considerada en el modelo matemático.

En la Tabla 25 se muestra un resumen de las ecuaciones diferenciales correspondientes a los balances de materia que se usaron en el modelo. Dichas ecuaciones representan los cambios de concentración de oxígeno, DMDS y sulfato en la fase líquida. Los subíndices G, L, B y LREC identificaron las variables en el gas, líquido y líquido de recirculación respectivamente, mientras que i_G e i_B etiquetaron las variables en las interfaces gas líquido y líquido biopelícula. Los flujos de medio mineral fresco y purga se representaron por las abreviaturas MM y P. La serie completa de ecuaciones diferenciales del modelo matemático en diferencias finitas se presenta en el Anexo B.

Tabla 25. Ecuaciones generales del modelo matemático para la descripción de la transferencia y degradación que ocurre en un biofiltro de escurrimiento.

Balance de masa del sustrato en el gas	
$\frac{\partial C_G}{\partial t} = v_G \frac{\partial C_G}{\partial z} - \frac{K_L a}{\varepsilon} [C_G/H - C_L] \quad [21]$	
Balance de masa del sustrato en el líquido	
$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -D_{disp} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + v_L \frac{\partial C_L}{\partial z} + \frac{K_L a}{\phi} [(C_G/H) - C_L] - \frac{D_{eff}}{L^2} [C_{L(iG)} - C_{L(iB)}] \quad [22]$	
Balance de masa del sustrato en la biopelícula	
$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{\delta^2} \frac{\partial C_B}{\partial x^2} - (R_{max} \cdot f_{prot} \cdot \rho_{biopelícula}) \quad [23]$	
Balance de masa del sustrato en el líquido del fondo del reactor	
$\frac{\partial C_{LREC}}{\partial t} = \frac{Q_L}{V_{LREC}} (C_L - C_{LREC}) + \frac{Q_{MM}}{V_{MM}} C_{MM} - \frac{Q_P}{V_P} C_{LREC} \quad [24]$	
Cinética de reacción biológica del sustrato	
$R_B = R_{max} \frac{C_B}{C_B + K_S + C_B^2/K_i} \quad [25]$	
Condiciones iniciales y de frontera (ver Figura 25 y Figura 26)	
En $t = 0$, $C_{IS} = C_{bS} = 0$;	$C_{gS} = C_{g,in}$
En $z = 0$,	$C_{IS} = C_{IS1}$
En $z = Z$,	$C_{IS} = C_{LR}$
En $x = 0$ (interfase 1),	$C_{IS} = C_{gS}/H$
En $x = L$ (interfase 2),	$C_{ISi} = C_{bSi}$
En $x = L+B$,	$\partial C_{IS}/\partial x = 0$

Las ecuaciones diferenciales parciales del modelo matemático se resolvieron numéricamente en el programa Matlab® utilizando arreglos de vectores derivados del uso del método de diferencias finitas. En la Tabla 26 se presenta la recopilación de los parámetros y variables de operación que se utilizaron para el modelamiento del BLE alcalino.

Tabla 26. Parámetros y variables que se emplearon en el modelo matemático para la descripción del biofiltro de lecho escurrido alcalino.

a. Parámetros de operación				
Parámetro	Nombre	Valor	Unidades	Referencia
$C_{G,in}$	Concentración de DMDS en el gas de entrada	0.31	$g\ m^{-3}$	Operación BLE
$C_{GO_2,in}$	Concentración de O_2 en el gas de entrada	230.9	$g\ m^{-3}$	20°C, 0.77 atm (D.F.)
$C_{L,in}$	Concentración del medio fresco de entrada	0	$g\ m^{-3}$	Operación BLE
F_G	Caudal de gas	0.27	$m^3\ h^{-1}$	Operación BLE
F_L	Caudal de líquido recirculación	4.0×10^{-2}	$m^3\ h^{-1}$	Operación BLE
F_{MM}	Caudal de alimentación de medio fresco	0	$m^3\ h^{-1}$	Operación BLE
F_P	Caudal de purga líquida	0	$m^3\ h^{-1}$	Operación BLE

b. Variables de diseño del biofiltro de escurrimiento				
Parámetro	Nombre	Valor	Unidades	Referencia
ϵ_0	Fracción vacía inicial del lecho empacado	0.97	$m^3\ m^{-3}$	Fabricante
ϵ	Fracción vacía del lecho empacado colonizado	0.47	$m^3\ m^{-3}$	Este estudio
A	Área superficial total	variable	m^2	$A=apv \cdot V_T$
A_{bed}	Área de sección transversal	6.4×10^{-3}	m^2	Operación BLE
Altura	Altura empacada	0.46	m	Operación BLE
apv	Área específica del empaque limpio	480-650	$m^2\ m^{-3}$	Fabricantes
V_T	Volumen empacado	3.0×10^{-3}	m^3	$V_T=A_{bed} \cdot altura$

c. Parámetros dependientes de la operación del biofiltro

Parámetro	Nombre	Valor	Unidades	Ecuación
ϕ	Fracción del volumen del lecho ocupado con líquido	0.22	Adimensional	$\phi = V_{RT}/V_T$
L_L	Grosor de la capa líquida sobre biopelícula	3.6×10^{-4}	m	$L_L = V_{RT}/ap_v$
V_G	Volumen de gas	1.4×10^{-3}	m^3	$V_G = (\epsilon \times V_T) - V_b - V_L$
V_L	Volumen líquido en BLE	1.4×10^{-3}	m^3	$V_L = V_{res} + V_{RT}$
V_{res}	Volumen líquido en el fondo del BLE	7.8×10^{-3}	m^3	Experimental
V_{RT}	Volumen total de líquido retenido	6.3×10^{-4}	m^3	$V_{RT} = V_{RD} + V_{RE}$

d. Parámetros estimados

Parámetro	Nombre	Valor	Unidades	Referencia
D_{disp}	Coefficiente de dispersión	0.73	$m^2 h^{-1}$	Este estudio
D_{DMDS}	Difusividad del DMDS	3.7×10^{-6}	$m^2 h^{-1}$	ICAS
D_{O_2}	Difusividad del O_2	7.2×10^{-6}	$m^2 h^{-1}$	(Stewart 2003)
d_{prot}	Cont. proteína BLE	30×10^3	$g_{prot} m^{-3}_{lecho}$	Este estudio
D_{SO_4}	Difusividad del SO_4	3.8×10^{-6}	$m^2 h^{-1}$	(Stewart 2003)
f_{prot}	Cont. proteína biomasa	0.3	$\frac{g_{prot}}{g_{biopelícula}}^{-1}$	(González-Sánchez y col., 2008)
F_T	Grosor biopelícula	5.0×10^{-4}	m	$F_T = V_b/ap_v$
H_{DMDS}	Coef. partición DMDS	0.06	Adimensional	Experimental
H_{O_2}	Coef. partición O_2	34.4	Adimensional	(Sander 1999)
K_{GODa}	Coefficiente transferencia de O_2 gas líquido	250.5	h^{-1}	(Kim y Deshusses 2008a)
K_i	Cte. inhibición DMDS	8.2	$g m^{-3}$	Este estudio
K_{La}	Coefficiente transferencia de DMDS gas líquido	26.4	h^{-1}	Bonilla, 2013
K_S	Constante de saturación para DMDS	2.7	$g m^{-3}$	Este estudio
L_L	Grosor película líquida	3.6×10^{-4}	m	Este estudio
R_{max}	Velocidad máxima de reacción biológica	3570	$\frac{g_{DMDS}}{m^3_{biopelícula}} h^{-1}$	Este estudio
V_b	Volumen de la biopelícula	9.1×10^{-4}	m^3	Este estudio
W_{bio}	Cont. Humedad biomasa	0.9	$\frac{g_{agua}}{g_{bio}}^{-1}$	Este estudio
$Y_{O_2/DMDS}$	Coefficiente $O_2/DMDS$	2.04	$\frac{g_{O_2}}{g_{DMDS}}$	Tabla 18
$Y_{SO_4/DMDS}$	Coefficiente $SO_4/DMDS$	2.04	$\frac{g_{SO_4}}{g_{DMDS}}$	Tabla 18
$\rho_{biopelícula}$	Densidad de biopelícula	1.03	$g_{biopelícula} m^{-3}$	Este estudio

Es importante mencionar que para el modelamiento se utilizó el coeficiente global $K_{L,a}$ para la transferencia del DMDS que se determinó experimentalmente en el mismo grupo de trabajo (Bonilla 2013) y donde se participó en la secuencia experimental. El valor de $K_{L,a}$ determinado en este estudio es relevante ya se evaluó directamente con empaque proveniente del BLE alcalino adaptado al consumo de DMDS, a velocidades de gas y líquido similares a las utilizadas en este estudio.

7.2 Resultados de modelo matemático para la descripción del BLE alcalino

Considerando las ecuaciones de la Tabla 25 y los parámetros de la Tabla 26 se obtuvieron las predicciones de consumo de DMDS en función de la longitud empacada del BLE alcalino.

Ya que las ecuaciones del modelo representan un proceso dinámico, las simulaciones consideraron el cambio en la concentración de las diferentes especies consideradas en el gas, líquido y la biopelícula. Tres ejemplos de éste carácter transitorio de la concentración se muestran en las Figura 27 a, b, c, que muestran la evolución de la concentración de DMDS en el gas, líquido y las tres primeras capas de biopelícula a la entrada del BLE alcalino, en las primeras 2 horas simuladas.

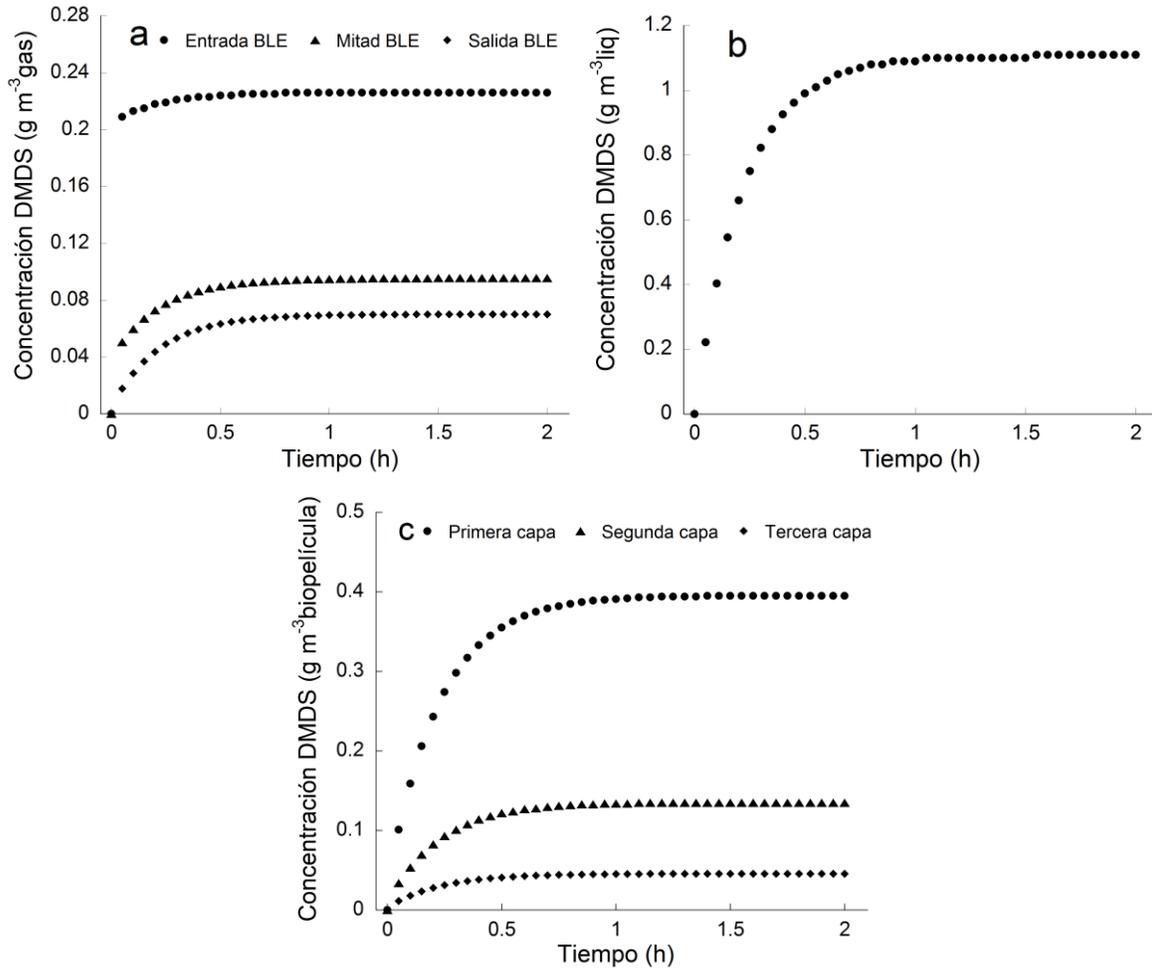


Figura 27. Perfiles dinámicos calculados con el modelo matemático de concentración de DMDS en: (a) la fase gas en tres puntos del BLE, (b) el líquido de recirculación y (c) las primeras tres discretizaciones de la biopelícula en contacto con la corriente de alimentación gaseosa del BLE.

Aunque el modelo matemático contó con la posibilidad de proveer simulaciones dinámicas de concentración, en este trabajo no se obtuvieron datos experimentales para compararse con éstos datos, como pudiera ser el arranque u operación luego de periodos de paro. Los resultados que se muestran a continuación corresponden a las concentraciones en el estado estacionario que se obtuvieron luego de la simulación de un tiempo de operación del BLE de 2 horas.

En la Figura 28 y Figura 29 se muestran las estimaciones de los modelos FIP y FPD para dos concentraciones de DMDS de alimentación al BLE, en operación contracorriente y corriente paralela, respectivamente. Las estimaciones de los modelos que se contrastan con datos experimentales en la Figura 28 y Figura 29 se obtuvieron cuando la simulación

de la remoción en el BLE alcalino alcanzó el estado estacionario, después de un tiempo simulado de operación de aproximadamente una hora.

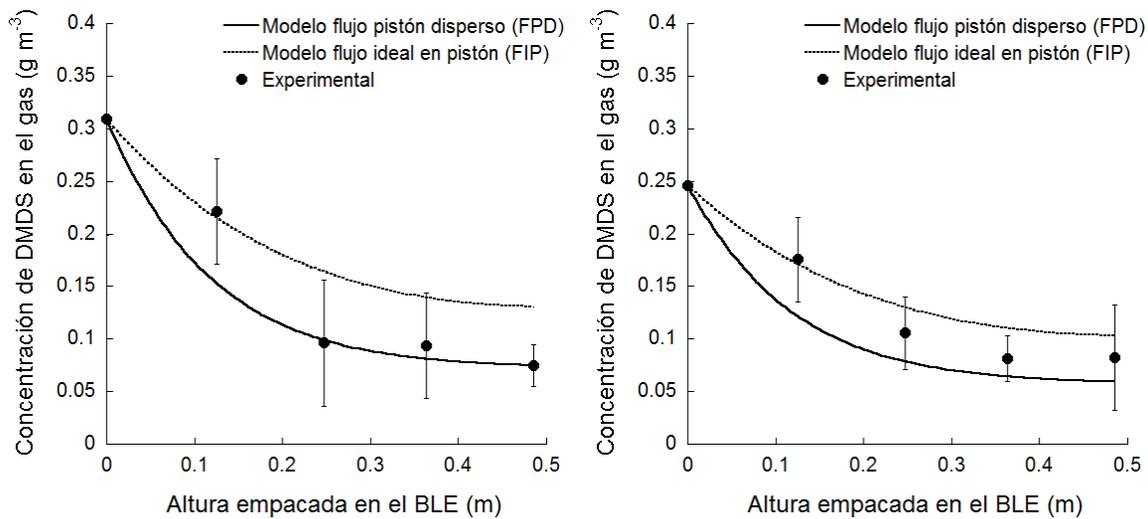


Figura 28. Perfiles de concentración de DMDS gaseoso teóricos y experimental a lo largo de la longitud empacada en el BLE alcalino en operación a contracorriente

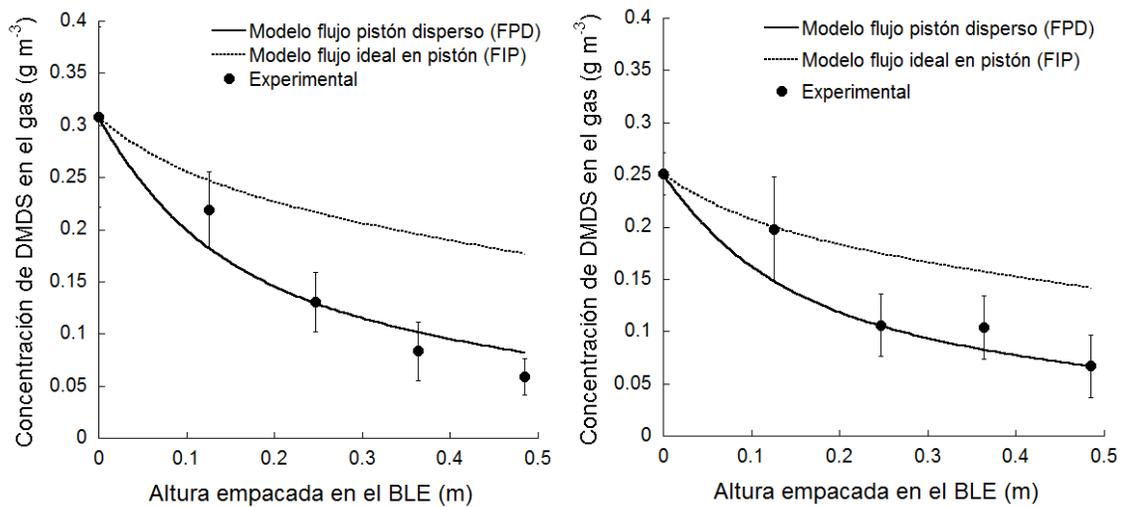


Figura 29. Perfiles de concentración de DMDS gaseoso teóricos y experimental a lo largo de la longitud empacada en el BLE alcalino en operación en corriente paralela.

En la Figura 28 y Figura 29 se observa que el modelo FPD se ajusta mejor a los datos experimentales en comparación con el modelo de FIP, sobretodo en el caso de operación a corriente paralela. La inclusión de la dispersión en el modelo del BLE alcalino condujo a la estimación de una mayor remoción de DMDS comparado con el modelo con flujo pistón, esto puede relacionarse con la turbulencia promovida por la estructura del

empaque que influye a su vez en el mezclado del líquido caracterizado por el coeficiente de dispersión.

Otros autores obtuvieron estimaciones satisfactorias de la remoción incluyendo la dispersión en modelos matemáticos. Por ejemplo Iliuta y col. (2002) consideraron la dispersión axial del líquido para estimar perfiles de concentración axial en un BLE empacado con partículas esféricas y una porosidad de 0.35. Por otro lado, se consideró la dispersión para el flujo de una corriente de aire contaminado fluyendo a través de un lecho empacado de turba, en un biofiltro para el tratamiento de vapores de tolueno (Zarook y col., 1998). Dichos autores obtuvieron un buen ajuste de los datos experimentales con las predicciones del modelo, aunque no realizaron un análisis sobre las ventajas de considerar la dispersión en el modelo.

En este estudio el modelo del BLE alcalino se utilizó para estimar perfiles de concentración tanto de DMDS como de oxígeno en la biopelícula en el estado estacionario (después de una hora de tiempo simulado aproximadamente), los cuales se muestran en la Figura 30.

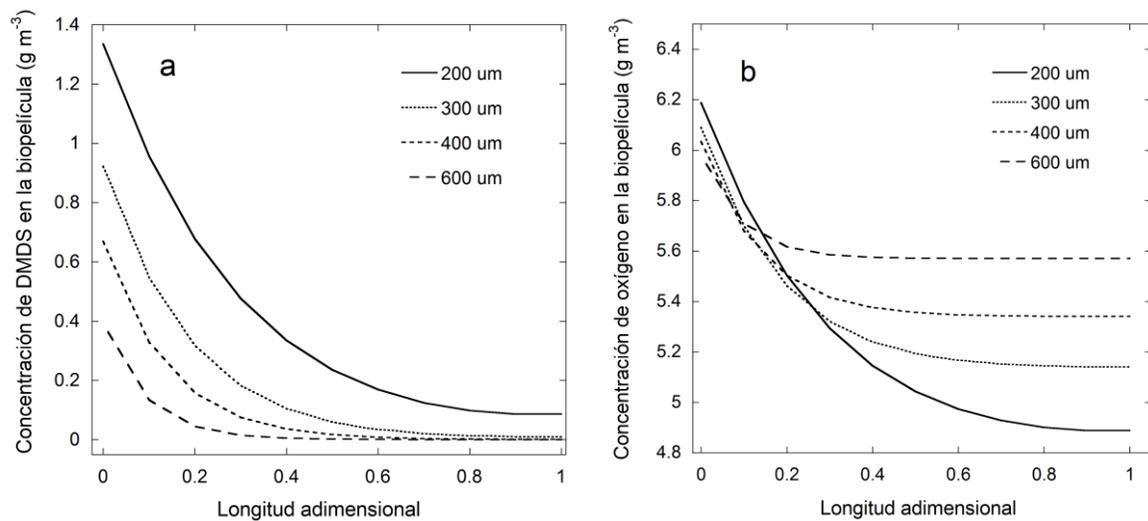


Figura 30. Perfiles de concentración de DMDS (a) y oxígeno (b) en el interior de la biopelícula, alimentando $0.3 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3}$. La longitud adimensional está delimitada por las frontera líquido biopelícula y biopelícula soporte.

En estas aproximaciones y en las condiciones ensayadas, el modelo predice una limitación en función del grosor, únicamente por DMDS y mientras que la concentración

de oxígeno sería siempre suficiente para llevar a cabo la reacción de degradación aun cuando el grosor de la película alcanzara los 600 μm .

Análisis de sensibilidad del modelo matemático

Se llevó a cabo un análisis de sensibilidad para cuantificar el efecto relativo de diferentes parámetros sobre las estimaciones de eficiencia de remoción del BLE alcalino. Se tomó como referencia la ER que se obtuvo con los parámetros de la Tabla 25. Se eligieron parámetros cuya magnitud fuera susceptible a variaciones provocadas por cambios en condiciones ambientales y la adaptación y crecimiento de la biopelícula. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27. Análisis de sensibilidad de parámetros del modelo del BLE alcalino.

Parámetro	Valor	Δ (%)	ER (%)	Sensibilidad ER (%)
δ	0.5 mm	+10	76.7	+1.2
		-10	74.6	-1.5
a	650 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	+10	80.9	+6.8
		-10	69.6	-8.0
H	0.061	+10	73.7	-2.6
		-10	77.8	+2.7
K_L (DMDS)	0.043 m	+10	74.3	-1.8
		-10	77.6	+2.5
R_{max}	3570 $\text{g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3} \text{biopelícula} \text{h}^{-1}$	+10	76.2	+0.6
		-10	75.2	-0.7
K_S	2.65 g m^{-3}	+10	75.3	-0.5
		-10	76.2	+0.7
K_i	8.21 g m^{-3}	+10	75.7	0.0
		-10	75.7	0.0

En la tabla anterior se observa que los parámetros con mayor influencia en la eficiencia de remoción estimada para el BLE alcalino son el área superficial y el coeficiente de distribución de Henry. En correspondencia en un caso semejante de modelado del tratamiento de vapores de tolueno en un biofiltro, se determinó que el área superficial era el parámetro de operación con mayor sensibilidad entre las características analizadas (Dorado y col., 2012).

En la teoría de biofiltración el coeficiente de distribución gas líquido característico de un contaminante es único a las condiciones dadas de operación y su valor es fundamental para la elección del dispositivo de tratamiento (Herrygers y col., 2000). En cambio el área superficial disponible para el transporte del contaminante hacia la biopelícula puede variar en función del crecimiento de los microorganismos y la configuración que se utilice para llevar a cabo el tratamiento de la corriente de gas. En biofiltros y BLE se puede tomar ventaja de la estructura altamente porosa de los materiales de empaque, donde el crecimiento de una biopelícula pueda llevarse a cabo sin modificar substancialmente el área disponible, no obstante a partir de cierto régimen de colonización la pérdida de eficiencia de un biofiltro se ha relacionado con la disminución del área superficial por efecto del crecimiento de la biopelícula (Alonso y col., 1998). Otros sistemas de tratamiento como los biolavadores, que serían también ventajosos desde el punto de vista del área superficial disponible para el transporte hacia la biomasa, podrían evaluarse teóricamente y compararse con los BLE mediante un modelo matemático.

Conclusiones parciales

El modelamiento matemático del BLE alcalino permitió estimar el desempeño del proceso, a partir de parámetros evaluados en su mayoría experimentalmente. Por otro lado el modelo fue útil para la simulación de condiciones específicas de operación. El modelo matemático ayudó a la identificación de los parámetros con mayor influencia en la estimación del desempeño del proceso, donde además se observó la importancia de considerar la dispersión axial al simular la operación de un BLE empacado con espuma de poliuretano de poro abierto.

Capítulo 8. Análisis teórico del efecto de la acumulación de biomasa en el desempeño del BLE alcalino.

Para llevar a cabo el análisis del efecto de la acumulación de biomasa en el desempeño del BLE alcalino fue necesario en primer lugar realizar una aproximación de la estructura física de la espuma de poliuretano que se usó como empaque. Inicialmente se midieron algunas características físicas de la espuma de poliuretano que se muestra en la Figura 31.

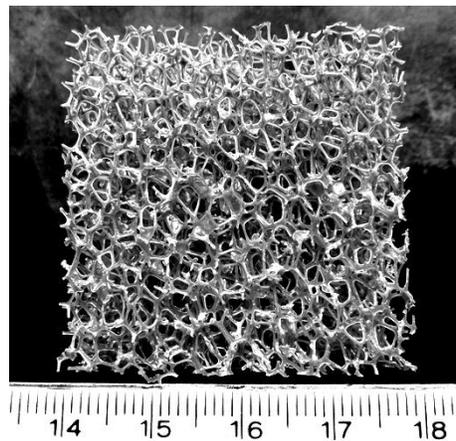


Figura 31. Fotografía de la espuma de poliuretano de poro abierto que se usó como empaque del BLE alcalino. La escala inferior se expresa en centímetros.

El área específica y la porosidad se obtuvieron a partir de información del fabricante. El grosor promedio de los filamentos y el número de poros por unidad de longitud se evaluaron experimentalmente, a través del promedio de 20 mediciones en distintas secciones de la espuma. La densidad aparente de la espuma se calculó promediando el peso y volumen de 50 cubos de espuma de aproximadamente cuatro centímetros por lado. La densidad intrínseca del poliuretano se determinó en un picnómetro, calculando la diferencia de peso entre el picnómetro lleno de agua y otro lleno con un volumen conocido de espuma de poliuretano triturada más agua. En éste último se aseguró no tener aire atrapado entre las partículas de plástico para no alterar la medición.

Tabla 28 Propiedades de la espuma de poliuretano limpia evaluadas experimentalmente.

Parámetro	Magnitud
Área específica (calculada)	$480 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$
Volumen de poliuretano en 1 m^3	0.02 m^3
Porosidad	98%
Grosor promedio de los filamentos	$0.3 \pm 0.1 \text{ mm}$
Promedio de poros por pulgada lineal	12 ± 0.5
Densidad aparente de la espuma	$21 \pm 0.5 \text{ kg m}^{-3}$
Densidad del poliuretano	$1200 \pm 20 \text{ kg m}^{-3}$

Posteriormente se realizó una representación simplificada de la espuma de poliuretano como se muestra en la Figura 32, para lo cual se consideró que la estructura podía representarse como una matriz cuadrada de filamentos o hilos cilíndricos en tres orientaciones distintas y ortogonales entre sí.

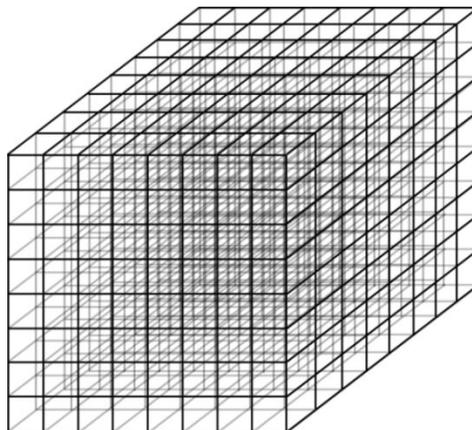


Figura 32. Representación simplificada de la espuma de poliuretano de poro abierto para la aproximación del área superficial.

Se supuso que el grosor de los hilos y la densidad del poliuretano eran uniformes en todo el material y sus magnitudes iguales a las determinadas experimentalmente, ver Tabla 28. Se consideró que las interacciones entre los filamentos implicaron pérdidas de área superficial y volumen, que se contabilizaron suponiendo que cada nodo tuvo la forma de un sólido de Steinmetz, que se define por la intersección de tres cilindros ortogonales entre sí, ver Figura 33.

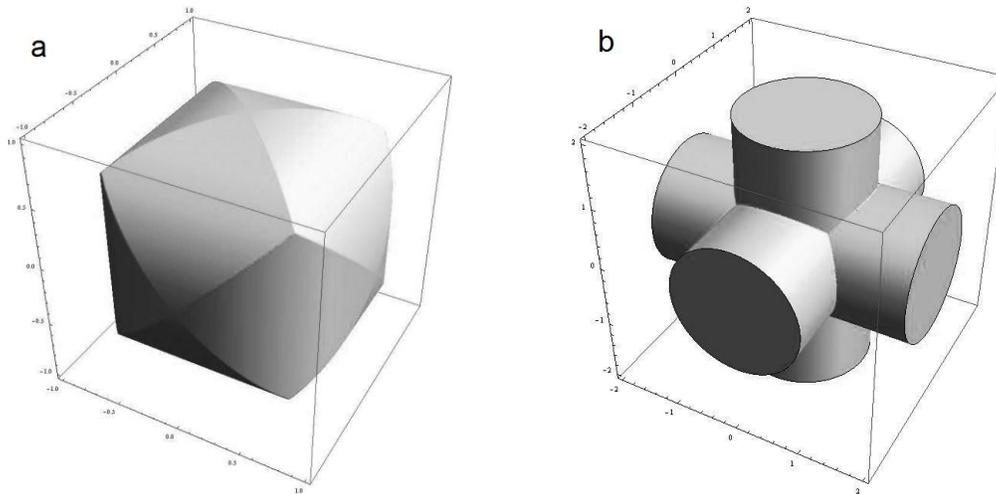


Figura 33. (a) Diagrama del sólido de Steinmetz, formado por (b) la intersección simétrica de tres cilindros ortogonales entre sí. (Tomado de A.J. Hildebrand, L. Kong, A. Turner, A. Uppal, 2012).

La superficie y volumen del sólido de Steinmetz se calcularon con las siguientes expresiones.

$$A_{st} = 3/4(16-8\sqrt{2})D^2 \quad [26]$$

$$V_{st} = (2-\sqrt{2})D^3 \quad [27]$$

Donde D corresponde al diámetro de los filamentos. Con las ecuaciones 26 y 27 se estimaron las pérdidas de área superficial y el volumen por interacciones de filamentos en la matriz de la Figura 32. De esta forma el área superficial y el volumen del plástico en la matriz se estimaron con las siguientes ecuaciones

$$a_{sp} = (NF \cdot \pi \cdot D \cdot \lambda) - (3 \cdot NI \cdot A_{st}) \quad [28]$$

$$V_{sp} = (NF \cdot \pi \cdot 1/4 D^2 \cdot \lambda) - (2 \cdot NI \cdot V_{st}) \quad [29]$$

Donde NF es el número de filamentos, NI es el número de intersecciones y λ representa la longitud de los filamentos, en este caso equivalente a 1m.

El efecto del crecimiento de la biopelícula sobre el área superficial se evaluó suponiendo un crecimiento uniforme de la biomasa y por lo tanto del diámetro de los filamentos en las ecuaciones 26 a 29, ver Figura 34. Los estimados de volumen y área superficial de la biopelícula en la matriz se corrigieron también por pérdidas en las interacciones.

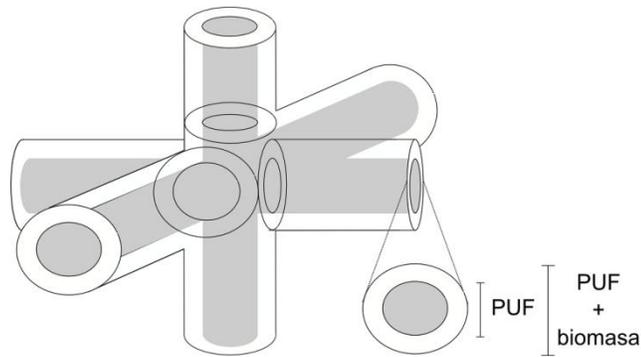


Figura 34. Modelo del crecimiento de la biopelícula sobre la estructura simplificada de la espuma de poliuretano de poro abierto (PUF).

Se realizó una rutina de cálculo con la herramienta Solver de Excel, donde el objetivo fue determinar el máximo número de filamentos en la matriz cuadrada sin rebasar la densidad aparente determinada experimentalmente. Los resultados del cálculo se muestran en la Tabla 29.

Tabla 29 Propiedades físicas de la matriz cuadrada, como representación teórica simplificada de la espuma de poliuretano.

Parámetro	Magnitud estimada
Total de filamentos por metro cúbico	2.55×10^5
Total de interacciones por metro cúbico	2.49×10^7
Número de filamentos por metro lineal	292
Número de poros por metro lineal	291
Tamaño de poro	3.4 mm
Densidad aparente	21 kg m^{-3}
Porosidad	98%
Área superficial	$225 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$

Entre los resultados mostrados en la tabla 29, algunas propiedades estimadas como el tamaño de poro y la porosidad determinados teóricamente coinciden con las características determinadas experimentalmente (Tabla 28). Sin embargo, otros como el área superficial calculada fue aproximadamente la mitad del valor reportado por el fabricante. Esto puede deberse a la simplicidad con la que se representó la estructura de

la espuma, donde no se consideró la tortuosidad y la variabilidad del grosor de los filamentos que podría aportar la diferencia del área superficial.

En contraste, la mayoría de los autores quienes trabajaron con espuma de poliuretano de poro abierto en BLE consideran un área superficial de $600 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (Gabriel y Deshusses 2003; González-Sánchez y col., 2008; Kim y Deshusses 2008b), referenciada como información del fabricante, no obstante aunque los materiales sean similares el área superficial dependerá del número y tamaño de los poros. Por lo tanto la determinación del área superficial real permanece como una tarea pendiente para estudios con éste tipo específico de material de empaque.

Efecto del crecimiento de la biopelícula sobre el área superficial

El efecto de la acumulación de biomasa sobre el área superficial se calculó como una función dependiente del grosor de biopelícula, por medio de la ecuación 28. De ésta forma se obtuvo una estimación del área a cada fracción de volumen ocupado por biomasa cuya evolución se muestra en la Figura 35. Se aproximó además el volumen de líquido que se retuvo en cada caso, al considerar una capa uniforme de líquido sobre la superficie de la biopelícula.

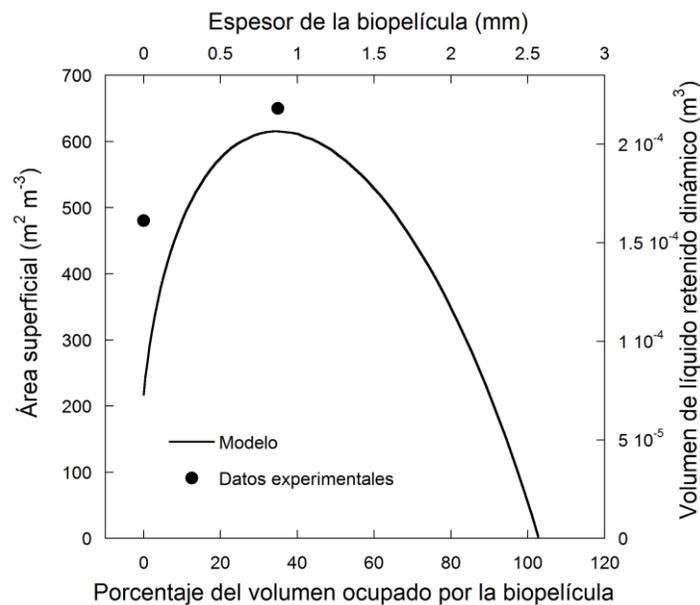


Figura 35. Aproximación del área superficial y volumen de líquido retenido en función del espesor de la biopelícula, en la estructura simplificada del material de empaque.

En la Figura 35 se muestra un punto de partida para el área superficial simulada de $220 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ cuando el material de empaque está libre de biopelícula. Posteriormente el crecimiento uniforme de la biopelícula produce un aumento del área superficial hasta llegar a un máximo de aproximadamente $620 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, cuando 30% del volumen del lecho está ocupado por biomasa. A partir de este punto el área superficial disminuye por efecto de la superposición de la película bacteriana, hasta conducir a la saturación del empaque. Por su parte el volumen de líquido retenido dinámico sigue la misma tendencia ya que se supuso directamente proporcional al área superficial.

Anteriormente se desarrolló una expresión para describir el área superficial en función del espesor de biopelícula, en el modelamiento matemático de un biofiltro (Alonso y col., 1997; Alonso y col., 1998). Las estimaciones de eficiencia de remoción mostraron un buen ajuste con los datos experimentales, cuando se representó el biofiltro como una columna empacada con esferas de diámetro uniforme. Un aspecto novedoso de éste estudio fue la expresión del área superficial en función del tamaño de las partículas de empaque y del número de puntos de contacto entre estas. No obstante, dicha ecuación predijo que el crecimiento de la biopelícula produciría una disminución del área interfacial desde el comienzo de la simulación. Los autores explican que esta tendencia se debió a que la porosidad inicial simulada de 0.34 implicó un número elevado de puntos de contacto entre las partículas de empaque, donde el desarrollo de la biopelícula produciría pérdidas en el área superficial desde las primeras etapas de crecimiento.

En contraparte, el modelo de la espuma de poliuretano que se desarrolló en este trabajo, con una porosidad inicial entre 0.97 y 0.98, dio lugar a una función del área con una forma de campana invertida (Figura 35), donde el crecimiento simulado de la biopelícula produjo primero un incremento del área superficial para después disminuir como consecuencia de la oclusión de una fracción del volumen con biomasa.

El contraste entre la predicción de área superficial contra los valores calculados inicialmente mediante una correlación ($480 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) y posteriormente por el análisis por RMI con 30% del volumen colonizado ($650 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), ver Figura 35, muestra que es posible que efectivamente sea ésta la tendencia que siga el área disponible durante el desarrollo de la biopelícula sobre la espuma de poliuretano, aunque es necesario un mayor número de puntos para confirmar este comportamiento. Hasta ahora esta tendencia para el área específica no se ha reportado en ningún otro trabajo. No obstante,

autores como Deshusses y col. (1998) y De Beer y Stoodley (2006) consideraron que la heterogeneidad microscópica de la biopelícula aportaría una cantidad considerable de área superficial para el transporte e intercambio de compuestos con el líquido.

Análisis del efecto de la acumulación de biomasa en el desempeño del BLE alcalino

Al modelo matemático desarrollado en este estudio se alimentaron datos de volumen colonizado, área superficial y volumen de líquido retenido, a partir de la funcionalidad mostrada en la Figura 35, el valor del resto de los parámetros se conservó constante. El resultado de este análisis se presenta a en la Figura 36, donde además se incluyeron datos experimentales de eficiencia de remoción que se obtuvieron cuando un 35% del volumen empacado estuvo ocupado con biomasa.

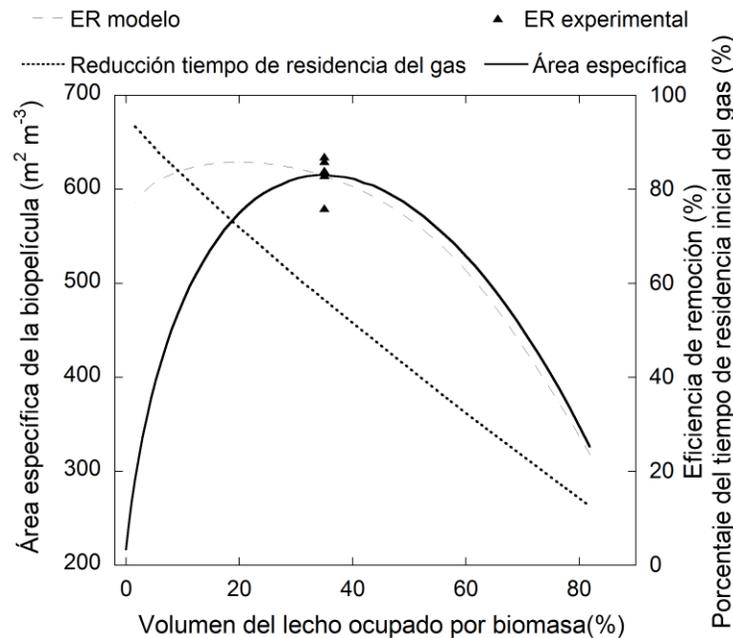


Figura 36. Estimación del efecto de la acumulación de biomasa sobre el área superficial, el tiempo de residencia del gas y la eficiencia de remoción en el BLE.

En la Figura 36 se observa una dependencia de la eficiencia de remoción proporcional al volumen ocupado por biomasa, que a su vez determina el área superficial disponible para el transporte gas líquido biopelícula. En un principio puede observarse que aunque el área superficial se incrementa de 220 a 570 $m^2 m^{-3}$, cuando el volumen colonizado pasa de 0 a 20%, la eficiencia de remoción refleja apenas un aumento de 75 a 85 %. Esto significa que en estas condiciones el modelo matemático predice una limitación del proceso no por transporte, sino por la tasa volumétrica de la reacción de degradación, misma que está

restringida por la cantidad de biomasa disponible. Con base en el razonamiento anterior, un aumento en la concentración de biomasa inmovilizada debería incrementar la tasa de remoción del contaminante, sin embargo debe considerarse que la acumulación de biomasa tiene asociada una disminución del tiempo de residencia del gas y consecuentemente de la ER. Este comportamiento se observa efectivamente en la Figura 36, donde fracciones del volumen colonizado mayores al 20% conducen a eficiencias de remoción cada vez menores. La comparación de las estimaciones de ER del modelo muestra un buen ajuste con los datos experimentales de desempeño del BLE alcalino obtenidas con un 35% del volumen ocupado por la suma de la biomasa más el material de empaque.

A partir del análisis teórico mostrado en la Figura 36 se concluye que el contenido óptimo de biomasa en el BLE alcalino es de alrededor de un 20% del volumen total empacado. Este contenido de biomasa conduciría al máximo rendimiento en la remoción de DMDS en las condiciones que se simularon.

Aunque la obtención de una fracción específica del volumen ocupado con biomasa es posible en un BLE, el crecimiento inherente de los microorganismos conduce al incremento en el contenido de biomasa. Entre las estrategias que se han sugerido para el control de la acumulación de biomasa se encuentra la adición de protozoarios que se alimenten de la biopelícula, la limitación del crecimiento mediante la restricción de nutrientes, la adición de cloruro de sodio en concentraciones inhibitorias, la operación discontinua, la remoción de biomasa mediante el lavado químico del lecho o el retromezclado y la remoción mecánica de la biomasa mediante el mezclado del material de empaque (Cox y Deshusses 1999; Mendoza y col., 2004). Sin embargo, todas las alternativas conllevan desventajas tales como la disminución de la actividad microbiana y por tanto de la capacidad de eliminación, mientras que otras como la remoción mecánica de biomasa y la fluidización requieren un diseño complejo y costoso del reactor, por lo cual su aplicación debe analizarse cuidadosamente.

Conclusiones parciales

Además de la solubilidad de los compuestos tratados, la eficiencia del tratamiento de gases en un proceso de biofiltración depende principalmente de la biomasa inmovilizada que lleva a cabo la degradación y de las características del material de soporte. El régimen dinámico del crecimiento de la biomasa tiene una influencia directa sobre el desempeño del proceso, que en primera instancia puede beneficiarse de la acumulación de biomasa, principalmente cuando se emplea un material de empaque con una alta porosidad como la espuma de poliuretano. No obstante la acumulación sostenida de biomasa en el material de empaque conduciría eventualmente a la disminución del espacio vacío, el tiempo de residencia y por tanto de la eficiencia del proceso. Por lo tanto, la utilización de materiales como la espuma de poliuretano de poro abierto y de microorganismos como el consorcio CAS podrían promover y prolongar la obtención de remociones satisfactorias en un BLE, antes de observar fenómenos como el acanalamiento, formación de zonas muertas y taponamiento del lecho por el crecimiento de la biopelícula.

Conclusiones generales y perspectivas

En esta tesis se realizó un análisis desde el punto de vista de ingeniería química de la remoción de un sulfuro orgánico en un biofiltro de escurrimiento, que incluyó aspectos como la evaluación de la partición gas líquido, la cinética de degradación del contaminante, el tratamiento prolongado de una corriente de aire contaminado y la determinación del efecto de la acumulación de biomasa sobre la hidráulica y el área superficial disponible para la remoción del sulfuro. La adaptación y crecimiento de la biomasa inmovilizada en el biofiltro de escurrimiento, mostró que el carácter dinámico de la colonización influiría en la remoción del contaminante en función de la cantidad de biopelícula inmovilizada en el material de empaque.

Todos los objetivos que se plantearon para la realización de esta tesis se cumplieron a través de la realización de las actividades experimentales y estimaciones, cuyos resultados se muestran a lo largo de este documento.

Se observó que la alcalinidad del medio mineral que se utilizó en este estudio no influyó en la partición del DMDS al equilibrio, ni modificó su solubilidad. La evaluación de la actividad microbiana permitió aproximar las tasas de remoción. Mediante los datos de respiración, obtenidos en la caracterización de la biomasa, se estimaron capacidades de eliminación de DMDS de 25 y 80 g m⁻³ h⁻¹, para las proporciones de biomasa observadas en la primera y última fase de operación del BLE alcalino, respectivamente. En comparación, experimentalmente se observaron capacidades de eliminación de 12 y 95 g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹, a las mismas fracciones volumétricas de biomasa en el BLE alcalino.

Las tasas de respiración observadas en los microorganismos neutrófilos, evaluados en este trabajo, para la remoción de sulfuros en BLE, los hace atractivos para realizar el tratamiento de altas concentraciones de sulfuros. Mientras que las tasas de respiración inducidas que se determinaron para los microorganismos alcalófilos, mostraron su utilidad para la remoción principalmente de bajas concentraciones de sulfuros. No obstante, en la experimentación y después de un tiempo de operación de más de 300 días, se observó que la capacidad de eliminación de DMDS en el BLE alcalino superó las capacidades reportadas anteriormente en otros estudios de biofiltración a condiciones neutras, tal vez como resultado de la alta concentración de biomasa alcanzada.

Se comprobó la capacidad del BLE alcalino para el tratamiento efectivo de mezclas de sulfuros, específicamente DMDS y H₂S.

Respecto al objetivo de determinar el efecto de la acumulación de biomasa sobre la hidráulica del BLE y el área superficial, los resultados mostraron que el grado de dispersión del líquido era importante, incluso para el flujo a través del material de empaque limpio, y que éste se incrementa al aumentar la cantidad de biomasa inmovilizada. El flujo de líquido a través del BLE se caracterizó con un modelo de flujo pistón disperso, caracterizado por los coeficientes de dispersión evaluados en experimentos DTR. El análisis del empaque por RMI mostró que el aumento en el área superficial, sería uno de los efectos de la acumulación de biomasa en el material de empaque, aunque es deseable contar con más datos experimentales que confirme ésta tendencia.

El modelamiento matemático del BLE alcalino permitió realizar estimaciones del desempeño del proceso, que se validaron con datos experimentales de remoción de DMDS. Considerar la dispersión del líquido mejoró el ajuste entre el modelo y las variables medidas. El modelo además de permitir la simulación de condiciones de operación específicas, contribuyó a la identificación del área superficial específica y el coeficiente de partición gas líquido como los parámetros más importantes para el desempeño de la remoción de sulfuros en un BLE alcalino.

La evaluación teórica del efecto de la acumulación de biomasa sobre el desempeño del reactor se realizó mediante el uso de una simplificación del material de empaque. Se determinó que la capacidad de incrementar la capacidad de eliminación del BLE mediante un aumento en la concentración de biomasa es limitado y es fundamental analizar el efecto de otros fenómenos asociados, como la disminución del tiempo de residencia del gas. Este resultado es relevante debido a que en los estudios de biofiltración es poco común encontrar reportada la concentración de biomasa y su relación con la eficiencia de los sistemas de tratamiento.

Las perspectivas del trabajo que se presenta en esta tesis incluyen un análisis experimental a largo plazo de la acumulación de biomasa y parámetros como el área superficial y la dispersión durante la operación de un BLE, para validar las estimaciones del modelo matemático, en cuanto al efecto de la acumulación de biomasa. La caracterización de las especies microbianas alcalófilas en el BLE alcalino brindaría una identificación fundamental, hasta ahora ausente, de estos microorganismos con utilidad ambiental. Por último, el tratamiento de mezclas de sulfuros a tiempos de residencia del orden de 1 a 10 s, permanece como una tarea pendiente para evaluar el desempeño del BLE alcalino a tiempos de residencia cortos, que son atractivos para el tratamiento de aire a escala industrial.

Bibliografía

- Alcántara S., Estrada I., Vásquez M. S. y Revah S. (1999) Carbon disulfide oxidation by a microbial consortium from a trickling filter. *Biotechnology letters* **21**(9): 815-819.
- Alonso C., Suidan M. T., Kim B. R. y Kim B. J. (1998) Dynamic mathematical model for the biodegradation of VOCs in a biofilter: biomass accumulation study. *Environmental Science & Technology* **32**(20): 3118-3123.
- Alonso C., Suidan M. T., Sorial G. A., Smith F. L., Biswas P., Smith P. J. y Brenner R. C. (1997) Gas treatment in trickle bed biofilters: Biomass, how much is enough? *Biotechnology and Bioengineering* **54**(6): 583-594.
- Amigo M. L. (2004). Impacto medioambiental en procesos de combustión. Contaminación atmosférica, Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha.
- Arellano-García L., Gonzalez-Sanchez A., Baquerizo G., Hernandez-Jimenez S. y Revah S. (2010) Treatment of carbon disulfide and ethanethiol vapors in alkaline biotrickling filters using an alkaliphilic sulfo-oxidizing bacterial consortium. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **85**(3): 328-335.
- Arellano García L., González Sánchez A., Baquerizo G., Hernández Jiménez S. y Revah S. (2010) Treatment of carbon disulfide and ethanethiol vapors in alkaline biotrickling filters using an alkaliphilic sulfo oxidizing bacterial consortium. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **85**(3): 328-335.
- Arellano García L., Revah S., Ramirez M., Gomez J. y Cantero D. (2009) Dimethyl sulphide degradation using immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter. *Environmental technology* **30**(12): 1273-1279.
- Arkema (2007) Ethyl Mercaptan Material Safety Data Sheet, Canada.
<http://www.arkema-inc.com/msds/999.pdf>.
- Aroca G., Urrutia H., Núñez D., Oyarzún P., Arancibia A. y Guerrero K. (2007) Comparison on the removal of hydrogen sulfide in biotrickling filters inoculated with *Thiobacillus thioparus* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Electronic Journal of Biotechnology* **10**(4): 514-520.
- Atkinson B. y Atkinson B. (1974). Biochemical reactors, Pion London.
- Awwa A. (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater. *Washington, DC Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* **20**.
- Baltzis B., Mpanias C. y Bhattacharya S. (2001) Modeling the removal of VOC mixtures in biotrickling filters. *Biotechnology and Bioengineering* **72**(4): 389-401.
- Baquerizo G., Chaneac A., Arellano-García L., González-Sánchez A. y Revah S. (2013) Biological Removal of High Loads of Thiosulfate Using a Trickling Filter Under Alkaline Conditions. *Mine Water and the Environment* **32**(4): 278-284.
- Berzacy L., Niedermayer E., Kloimstein L. y Windsperger A. (1988) Biological exhaust gas purification in the rayon fiber manufacture (The Waagner-Biro/Glanzstoff Austria process). *Chemical and biochemical engineering quarterly* **2**(4): 201-203.
- Bitton G. (2005). Wastewater microbiology, John Wiley & Sons.

- Bonilla W. (2013). Uso de respirometrías heterogéneas para la determinación de parámetros biocinéticos y de transporte de masa, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. **Tesis de Maestría.**
- Bordado J. y Gomes J. F. (2001) Characterisation of non-condensable sulphur containing gases from Kraft pulp mills. *Chemosphere* **44**(5): 1011-1016.
- Busca G. y Pistarino C. (2003) Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **16**(2): 157-163.
- Cabello J., Morales M. y Revah S. (2014) Dynamic photosynthetic response of the microalga *Scenedesmus obtusiusculus* to light intensity perturbations. *Chemical Engineering Journal* **252**: 104-111.
- Cabrol L., Malhautier L., Poly F., Lepeuple A. S. y Fanlo J. L. (2012) Bacterial dynamics in steady state biofilters: beyond functional stability. *FEMS microbiology ecology* **79**(1): 260-271.
- Cáceres M., Morales M., San Martín R., Urrutia H. y Aroca G. (2010) Oxidation of volatile reduced sulphur compounds in biotrickling filter inoculated with *Thiobacillus thioeparus*. *Electronic Journal of Biotechnology* **13**(5): 11-12.
- Cox H. H. y Deshusses M. A. (1999) Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation. *Biotechnology and Bioengineering* **62**(2): 216-224.
- Cruz M. (2005). Estudio hidrodinámico de un biorreactor de lecho escurrido para la remoción de isopropanol. Mexico City, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. **Tesis de Maestría.**
- Chan A. A. (2006) Attempted biofiltration of reduced sulphur compounds from a pulp and paper mill in Northern Sweden. *Environmental Progress* **25**(2): 152-160.
- Chapman S., Fitt A., Lobo R., Peralta R. y Saavedra P. (1996) Mathematical modelling of a trickle bed bioreactor for the removal of H₂S and CS₂. *Aportaciones Matemáticas* **17**: 81-95.
- Charpentier J. (1976) Recent progress in two phase gas—liquid mass transfer in packed beds. *The Chemical Engineering Journal* **11**(3): 161-181.
- Cho K.-S., Hirai M. y Shoda M. (1991a) Degradation characteristics of hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by *Thiobacillus thioeparus* DW44 isolated from peat biofilter. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **71**(6): 384-389.
- Cho K., Hirai M. y Shoda M. (1991b) Removal of dimethyl disulfide by the peat seeded with night soil sludge [sulfur oxidizing bacteria such as *Thiobacillus* sp.]. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **71**.
- De Beer D. y Stoodley P. (2006). Microbial biofilms. The prokaryotes, Springer: 904-937.
- De Beer D., Stoodley P., Roe F. y Lewandowski Z. (1994) Effects of biofilm structures on oxygen distribution and mass transport. *Biotechnology and Bioengineering* **43**(11): 1131-1138.
- De Bont J., Van Dijken J. y Harder W. (1981) Dimethyl sulphoxide and dimethyl sulphide as a carbon, sulphur and energy source for growth of *Hyphomicrobium* S. *Journal of General Microbiology* **127**(2): 315-323.
- De la Rosa D., Velasco A., Rosas A. y Volke-Sepulveda T. (2006) Total gaseous mercury and volatile organic compounds measurements at five municipal solid waste disposal sites surrounding the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* **40**(12): 2079-2088.

- de Zwart J. M. y Kuenen J. G. (1992) C1-cycle of sulfur compounds. *Biodegradation* **3**(1): 37-59.
- Delgado J. (2006) A critical review of dispersion in packed beds. *Heat and mass transfer* **42**(4): 279-310.
- Deshusses M., Cox H. y Miller D. (1998). The use of CAT scanning to characterize bioreactors for waste air treatment. Paper 98-TA20B. 04. Proceedings of the Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association.
- Devanny J. S., Deshusses M. A. y Webster T. S. (1998). Biofiltration for Air Pollution Control. Boca Raton, CRC Press.
- Diks R. y Ottengraf S. (1991) Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter. *Bioprocess Engineering* **6**(3): 93-99.
- Dimitriou-Christidis P. y Wilner H. T. (2009) Gaseous emissions from wastewater facilities. *Water Environment Research* **81**(10): 1394-1405.
- Dincer F. y Muezzinoglu A. (2006) Chemical characterization of odors due to some industrial and urban facilities in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* **40**(22): 4210-4219.
- Dorado A. D., Baeza J. A., Lafuente J., Gabriel D. y Gamisans X. (2012) Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads – Part 1: Experimental performance from inoculation to clogging. *Chemical Engineering Journal* **209**(0): 661-669.
- Dragt A. y van Ham J. (1992). Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies, Elsevier.
- EPA E. P. A. (1999) Smog-Who does it hurt? <http://www.epa.gov/airnow/health/smog.pdf>.
- Estrada J. M., Kraakman N. B., Muñoz R. y Lebrero R. (2010) A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants. *Environmental science & technology* **45**(3): 1100-1106.
- Estrada J. M., Lebrero R., Quijano G., Pérez R., Figueroa-González I., García-Encina P. A. y Muñoz R. (2014) Methane abatement in a gas-recycling biotrickling filter: Evaluating innovative operational strategies to overcome mass transfer limitations. *Chemical Engineering Journal* **253**(0): 385-393.
- Fernández M., Ramírez M., Pérez R. M., Gómez J. M. y Cantero D. (2013) Hydrogen sulphide removal from biogas by an anoxic biotrickling filter packed with Pall rings. *Chemical Engineering Journal* **225**: 456-463.
- Fortuny M., Baeza J. A., Gamisans X., Casas C., Lafuente J., Deshusses M. A. y Gabriel D. (2008) Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. *Chemosphere* **71**(1): 10-17.
- Gabriel D. y Deshusses M. A. (2003) Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**(11): 6308-6312.
- García-Peña E., Hernández S., Favela-Torres E., Auria R. y Revah S. (2001) Toluene biofiltration by the fungus *Scedosporium apiospermum* TB1. *Biotechnology and Bioengineering* **76**(1): 61-69.

- Gianetto A. y Specchia V. (1992) Trickle-bed reactors: state of art and perspectives. *Chemical Engineering Science* **47**(13): 3197-3213.
- González-Sánchez A. y Revah S. (2007) The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme and microbial technology* **40**(2): 292-298.
- González-Sánchez A., Revah S. y Deshusses M. A. (2008) Alkaline biofiltration of H₂S odors. *Environmental science & technology* **42**(19): 7398-7404.
- Goto S., Levec J. y Smith J. (1977) Trickle-bed oxidation reactors. *Catalysis Reviews Science and Engineering* **15**(1): 187-247.
- Granada C., Revah S. y Le Borgne S. (2009) Diversity of culturable bacteria in an alkaliphilic sulfur-oxidizing microbial consortium. *Advanced Materials Research* **71**: 137-140.
- Guieysse B., Hort C., Platel V., Munoz R., Ondarts M. y Revah S. (2008) Biological treatment of indoor air for VOC removal: Potential and challenges. *Biotechnology Advances* **26**(5): 398-410.
- Guimerà X., Moya A., Dorado A. D., Villa R., Gabriel D., Gabriel G. y Gamisans X. (2014) Biofilm dynamics characterization using a novel DO-MEA sensor: mass transport and biokinetics. *Applied Microbiology and Biotechnology*: 1-12.
- Haines P. J. (1995). Thermal methods of analysis: principles, applications and problems, Chapman & Hall.
- Hartikainen T., Ruuskanen J., Rätty K., Von Wright A. y Martikainen P. (2000) Physiology and taxonomy of *Thiobacillus* strain TJ330, which oxidizes carbon disulphide (CS₂). *Journal of applied microbiology* **89**(4): 580-586.
- Hekmat D. y Vortmeyer D. (1994) Modeling of biodegradation processes in trickle-bed bioreactors. *Chemical Engineering Science* **49**(24A).
- Herrygers V., Van Langenhove H. y Smet E. (2000) Biological treatment of gases polluted by volatile sulfur compounds. *Environmental technologies to treat sulfur pollution. Principles and Engineering/Lens, P. & Pol, LH (Eds.).-Essex: Portland Press, 2000.-.*
- Herskowitz M. y Smith J. (1983) Trickle bed reactors: A review. *AIChE Journal* **29**(1): 1-18.
- Hill C. G. (1977). An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design, Wiley (New York).
- Ho K.-L., Chung Y.-C., Lin Y.-H. y Tseng C.-P. (2008) Microbial populations analysis and field application of biofilter for the removal of volatile-sulfur compounds from swine wastewater treatment system. *Journal of Hazardous Materials* **152**(2): 580-588.
- Howell J. y Atkinson B. (1976) Influence of oxygen and substrate concentrations on the ideal film thickness and the maximum overall substrate uptake rate in microbial film fermenters. *Biotechnology and Bioengineering* **18**(1): 15-35.
- Iliuta M. C. y Larachi F. (2005) Solubility of dimethyldisulfide (DMDS) in aqueous solutions of Fe(III) complexes of trans-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CDTA) using the static headspace method. *Fluid Phase Equilibria* **233**(2).

- INEGI (2011) Cuentas económicas y ecológicas de México 2005-2009. http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/derivada/economicas/medio%20ambiente/2009-09/SCEEM2005-2009.pdf.
- INSHT (1995) Determinación de formaldehído en aire - Método espectrofotométrico mediante la sal disódica del ácido 4,5-dihidroxiisftaleno 2,7-disulfónico (ácido cromotrópico). http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_018_A89.pdf.
- INSHT (1999) Umbrales olfativos y seguridad de sustancias químicas peligrosas. http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/301a400/ntp_320.pdf.
- Jeon E.-C., Son H.-K. y Sa J.-H. (2009) Emission characteristics and factors of selected odorous compounds at a wastewater treatment plant. *Sensors* **9**(1): 311-326.
- Jimenez B., Noyola A. y Capdeville B. (1988) Selected dyes for residence time distribution evaluation in bioreactors. *Biotechnology techniques* **2**(2): 77-82.
- Kanagawa T. y Mikami E. (1989) Removal of methanethiol, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, and hydrogen sulfide from contaminated air by *Thiobacillus thioparus* TK-m. *Applied and Environmental Microbiology* **55**(3): 555-558.
- Kim S. y Deshusses M. A. (2003) Development and experimental validation of a conceptual model for biotrickling filtration of H₂S. *Environmental Progress* **22**(2): 119-128.
- Kim S. y Deshusses M. A. (2005) Understanding the limits of H₂S degrading biotrickling filters using a differential biotrickling filter. *Chemical Engineering Journal* **113**(2): 119-126.
- Kim S. y Deshusses M. A. (2008a) Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control - 2: Development of mass transfer coefficients correlations. *Chemical Engineering Science* **63**(4).
- Kim S. y Deshusses M. A. (2008b) Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 1. Experimental results. *Chemical Engineering Science* **63**(4).
- Lee E. Y., Lee N. Y., Cho K.-S. y Ryu H. W. (2006) Removal of hydrogen sulfide by sulfate-resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **101**(4): 309-314.
- León C., Alanís G. y J.C. C. (2007) Estudio sobre la Viabilidad de una Norma Ambiental para el Distrito Federal en Materia de Emisiones Contaminantes de Olores. <http://www.paot.org.mx/centro/paot/estudioolores.pdf>.
- Levenspiel O. (2002). Ingeniería de las reacciones químicas. México D.F., Reverté.
- LGEEPA (2013) Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. México. <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/148.pdf>.
- Lobo R., Revah S. y Viveros-García T. (1999) An analysis of a trickle-bed bioreactor: Carbon disulfide removal. *Biotechnology and Bioengineering* **63**(1).
- Lomans B. P., Pol A. y den Camp H. (2002) Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds in anoxic environments. *Water Science and Technology* **45**(10).

- Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L. y Randall R. J. (1951) Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J biol chem* **193**(1): 265-275.
- Luvsanjamba M., Kumar A. y Van Langenhove H. (2008) Removal of dimethyl sulfide in a thermophilic membrane bioreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **83**(9): 1218-1225.
- Luvsanjamba M., Sercu B., Kertész S. y Van Langenhove H. (2007) Thermophilic biotrickling filtration of a mixture of isobutyraldehyde and 2 pentanone. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **82**(1): 74-80.
- Mao I., Tsai C.-J., Shen S.-H., Lin T.-F., Chen W.-K. y Chen M.-L. (2006) Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. *Science of the total environment* **370**(2): 323-329.
- Martín-Hernández M., Carrera J., Pérez J. y Suárez-Ojeda M. E. (2009) Enrichment of a K-strategist microbial population able to biodegrade *p*-nitrophenol in a sequencing batch reactor. *Water Research* **43**(15): 3871-3883.
- Melo L. y Bott T. (1997) Biofouling in water systems. *Experimental thermal and fluid science* **14**(4): 375-381.
- Mendoza J., Prado O., Veiga M. y Kennes C. (2004) Hydrodynamic behaviour and comparison of technologies for the removal of excess biomass in gas-phase biofilters. *Water Research* **38**(2): 404-413.
- Mesa M., Macías M. y Cantero D. (2002) Biological iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in a packed-bed bioreactor. *Chemical and biochemical engineering quarterly* **16**(2): 69-74.
- Mesbah N. M. y Wiegel J. (2008) Life at Extreme Limits. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1125**(1): 44-57.
- Mora M., Fernández M., Gómez J. M., Cantero D., Lafuente J., Gamisans X. y Gabriel D. (2014) Kinetic and stoichiometric characterization of anoxic sulfide oxidation by SO-NR mixed cultures from anoxic biotrickling filters. *Applied Microbiology and Biotechnology*: 1-11.
- Myung Cha J., Suk Cha W. y Lee J.-h. (1999) Removal of organo-sulphur odour compounds by *Thiobacillus novellus* SRM, sulphur-oxidizing microorganisms. *Process Biochemistry* **34**(6): 659-665.
- Neu T. R., Manz B., Volke F., Dynes J. J., Hitchcock A. P. y Lawrence J. R. (2010) Advanced imaging techniques for assessment of structure, composition and function in biofilm systems. *FEMS microbiology ecology* **72**(1): 1-21.
- OMS (2011) Outdoor pollution. Burden of disease.
<http://apps.who.int/gho/data/node.main.156?lang=en>.
- Ortíz I., Velasco A., Le Borgne S. y Revah S. (2013) Biodegradation of DDT by stimulation of indigenous microbial populations in soil with cosubstrates. *Biodegradation* **24**(2): 215-225.
- Perry R. H., Green D. W. y Maloney J. O. (1984). Perry's chemical engineer's handbook. Perry's chemical engineer's handbook, McGraw-Hill Book.
- Phae C.-G. y Shoda M. (1991) A new fungus which degrades hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. *Biotechnology letters* **13**(5): 375-380.

- Piciooreanu C., van Loosdrecht M. C. y Heijnen J. J. (2000) A theoretical study on the effect of surface roughness on mass transport and transformation in biofilms. *Biotechnology and Bioengineering* **68**(4): 355-369.
- Pineda J., Auria R., Perez-Guevara F. y Revah S. (2000) Biofiltration of toluene vapors using a model support. *Bioprocess Engineering* **23**(5): 479-486.
- Pol A., Van der Drift C. y den Camp H. J. O. (2007) Isolation of a carbon disulfide utilizing *Thiomonas* sp. and its application in a biotrickling filter. *Applied Microbiology and Biotechnology* **74**(2): 439-446.
- Pope III C. A. y Dockery D. W. (2006) Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association* **56**(6): 709-742.
- Powers W. y Corzanego M. (2004) The science of smell part I: odor perception and physiological response. *Iowa State University of Science and Technology, Ames, IA*.
- Przyjazny A., Janicki W., Chrzanowski W. y Staszewski R. (1983) Headspace gas chromatographic determination of distribution coefficients of selected organosulphur compounds and their dependence on some parameters. *Journal of Chromatography A* **280**: 249-260.
- Quina M. J., Bordado J. y Quinta-Ferreira R., Eds. (2011). Air Pollution Control in Municipal Solid Waste Incinerators.
- Ramírez M., Fernández M., Granada C., Le Borgne S., Gómez J. M. y Cantero D. (2011) Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. *Bioresource technology* **102**(5): 4047-4053.
- Ramírez M., Gómez J. M., Aroca G. y Cantero D. (2009a) Removal of ammonia by immobilized *Nitrosomonas europaea* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Chemosphere* **74**(10): 1385-1390.
- Ramírez M., Gómez J. M., Aroca G. y Cantero D. (2009b) Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource technology* **100**(21): 4989-4995.
- Revah S. y Morgan-Sagastume J. M. (2005). Methods of odor and VOC control. *Biotechnology for odor and air pollution control*, Springer: 29-63.
- Revah S. y Ortiz L. (2004) El desarrollo de bioprocesos para el tratamiento de aire contaminado emitido por fuentes fijas. *Fundamentos y casos exitosos de la biotecnología moderna., FG Bolívar Zapata, Ed., El Colegio Nacional, México, DF*: 625-658.
- Rodríguez G., Dorado A. D., Fortuny M., Gabriel D. y Gamisans X. (2014) Biotrickling filters for biogas sweetening: Oxygen transfer improvement for a reliable operation. *Process Safety and Environmental Protection* **92**(3): 261-268.
- Ruokojärvi A., Aatamila M., Hartikainen T., Olkkonen M., Salmi J., Ruuskanen J. y Martikainen P. (2000) Removal of dimethyl sulphide from off-gas mixtures containing hydrogen sulphide and methanethiol by a biotrickling filter. *Environmental technology* **21**(10): 1173-1180.
- Sander R. (1999). Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, Max-Planck Institute of Chemistry, Air Chemistry Department.

- Sant'Anna G., Roustan M., Roques H., Nyadziehe K. y Aim R. B. (1982) Hydrodynamics of plastic media trickling filters. *Environmental technology* **3**(1-11): 395-404.
- Séguret F., Racault Y. y Sardin M. (2000) Hydrodynamic behaviour of full scale trickling filters. *Water Research* **34**(5): 1551-1558.
- Sercu B., Nunez D., Van Langenhove H., Aroca G. y Verstraete W. (2005) Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide. *Biotechnology and Bioengineering* **90**(2): 259-269.
- Shah Y. T. (1979). Gas-fluid-solid reactor design, McGraw-Hill International Book Co.
- Sharvelle S., Arabi M., Banks M. K. y Mannering F. (2008a) Model sensitivity analysis for biotrickling filter treatment of graywater simulant and waste gas. II. *Journal of Environmental Engineering* **134**(10): 826-834.
- Sharvelle S., McLamore E. y Banks M. K. (2008b) Hydrodynamic characteristics in biotrickling filters as affected by packing material and hydraulic loading rate. *Journal of Environmental Engineering* **134**(5): 346-352.
- Shim J. S. y Lewandowski G. A. (2002) Comparison of various measures of microbial growth kinetics in suspended and biofilm cultures during biodegradation of naphthalene. *Water Environment Research*: 272-279.
- Slater J. H. (1985). Microbial growth dynamics. *Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine*. M. M.-Y. e. a. (Eds.). Oxford, UK, Pergamon Press. I: 189-213. .
- Smet E., Lens P. y Van Langenhove H. (1998) Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **28**(1): 89-117.
- Smet E. y Van Langenhove H. (1998) Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissions from the bio-industry. *Biodegradation* **9**(3-4).
- Smet E., Van Langenhove H. y Verstraete W. (1996) Long-term stability of a biofilter treating dimethyl sulphide. *Applied Microbiology and Biotechnology* **46**(2): 191-196.
- Smith N. A. y Kelly D. P. (1988a) Isolation and physiological characterization of autotrophic sulfur bacteria oxidizing dimethyl disulfide as sole source of energy. *Journal of General Microbiology* **134**.
- Smith N. A. y Kelly D. P. (1988b) Mechanism of oxidation of dimethyl disulfide by *Thiobacillus thioparus* strain E6. *Journal of General Microbiology* **134**.
- Smith N. A. y Kelly D. P. (1988c) Mechanism of oxidation of dimethyl disulphide by *Thiobacillus thioparus* strain E6. *Journal of General Microbiology* **134**(11): 3031-3039.
- Smith N. A. y Kelly D. P. (1988d) Oxidation of carbon disulphide as the sole source of energy for the autotrophic growth of *Thiobacillus thioparus* strain TK-m. *Journal of General Microbiology* **134**(11): 3041-3048.
- Sorokin D. Y., Lysenko A. M., Mityushina L. L., Tourova T. P., Jones B. E., Rainey F. A., Robertson L. A. y Kuenen G. J. (2001) *Thioalkalimicrobium aerophilum* gen. nov., sp. nov. and *Thioalkalimicrobium sibericum* sp. nov., and *Thioalkalivibrio versutus* gen. nov., sp. nov., *Thioalkalivibrio nitratis* sp. nov., novel and *Thioalkalivibrio denitrificans* sp. nov., novel

- obligately alkaliphilic and obligately chemolithoautotrophic sulfur-oxidizing bacteria from soda lakes. *International journal of systematic and evolutionary microbiology* **51**(2): 565-580.
- Soupramanien A., Malhautier L., Dumont E., Andres Y., Rocher J. y Fanlo J. L. (2012) Biological treatment of a mixture of gaseous sulphur reduced compounds: identification of the total bacterial community's structure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **87**(6): 817-823.
- Spanjers H., Vanrolleghem P., Olsson G. y Doldt P. (1996) Respirometry in control of the activated sludge process. *Water Science and Technology* **34**(3): 117-126.
- Spigno G., Zilli M. y Nicolella C. (2004) Mathematical modelling and simulation of phenol degradation in biofilters. *Biochemical Engineering Journal* **19**(3): 267-275.
- Staudinger J. y Roberts P. V. (2001) A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere* **44**(4): 561-576.
- Stewart P. S. (2003) Diffusion in biofilms. *Journal of Bacteriology* **185**(5): 1485-1491.
- Strickland J. y Cummings A. (2003) Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide. *USEP Agency, US Environmental Protection Agency* **10**.
- Suylen G., Stefess G. y Kuenen J. (1986) Chemolithotrophic potential of a Hyphomicrobium species, capable of growth on methylated sulphur compounds. *Archives of microbiology* **146**(2): 192-198.
- Tanji Y., Kanagawa T. y Mikami E. (1989) Removal of dimethyl sulfide, methyl mercaptan, and hydrogen sulfide by immobilized Thiobacillus thioparus TK-m. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **67**(4): 280-285.
- Tarriba G. (2012) Calidad del aire y competitividad en las ciudades mexicanas. Séptimo Taller de Gestión integral de la Calidad del Aire y Registro de Emisiones y Transferencia de contaminantes
<http://www.semarnat.gob.mx/temas/gestionambiental/calidaddel Aire/Documents/GEICA/2012/6%20Calidad%20del%20Aire%20y%20Competitividad%20-%20Gabriel%20Tarriba.pdf>.
- Tiwary A. y Colls J. (2009). Air pollution: measurement, modelling & mitigation. Boca Raton, US, CRC Press.
- Torres-Cardona M. D., Revah-Moiseev S., Hinojosa-Martinez A., Paez-Moreno F. J. y Morales-Baca V. M. (1993). Biological process for the elimination of sulphur compounds present in gas mixtures, Google Patents.
- Trejo-Aguilar G., Revah S. y Lobo-Oehmichen R. (2005) Hydrodynamic characterization of a trickle bed air biofilter. *Chemical Engineering Journal* **113**(2-3).
- van Groenestijn J. W. y Hesselink P. G. (1993) Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation* **4**(4): 283-301.
- Villiermaux J. y Van Swaaij W. (1969) Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans un réacteur semi-infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. Application à l'écoulement ruisselant dans des colonnes d'anneaux Raschig. *Chemical Engineering Science* **24**(7): 1097-1111.

- Wagner A. (2011) Revealing the costs of air pollution from industrial facilities in Europe.
- Wan S., Li G., An T. y Guo B. (2011) Co-treatment of single, binary and ternary mixture gas of ethanethiol, dimethyl disulfide and thioanisole in a biotrickling filter seeded with *Lysinibacillus sphaericus* RG-1. *Journal of Hazardous Materials* **186**(2): 1050-1057.
- Wani A. H., Lau A. K. y Branion R. M. (1999) Biofiltration control of pulping odors–hydrogen sulfide: performance, macrokinetics and coexistence effects of organo sulfur species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74**(1): 9-16.
- Winkler M. A. (1999). Tratamiento biológico de aguas de desecho, Limusa.
- Zarook S., Shaikh A. y Azam S. (1998) Axial dispersion in biofilters. *Biochemical Engineering Journal* **1**(1): 77-84.
- Zhang L., Hirai M. y Shoda M. (1991) Removal characteristics of dimethyl sulfide, methanethiol and hydrogen sulfide by *Hyphomicrobium* sp. 155 isolated from Peat Biofilter. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **72**(5): 392-396.
- Zhang L., Hirai M. y Shoda M. (1992) Removal characteristics of dimethyl sulfide by a mixture of *Hyphomicrobium* sp. 155 and *Pseudomonas acidovorans* DMR-11. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **74**(3): 174-178.
- Zhang Z., Jia C., Tran H., Rouillard P. y Adams B. (2006) Scrubbing NCG with white liquor to remove reduced sulfur gases. *PULP & PAPER-CANADA* **107**(12): 74-79.
- Zuniga C., Morales M., Le Borgne S. y Revah S. (2011) Production of poly-beta-hydroxybutyrate (PHB) by *Methylobacterium organophilum* isolated from a methanotrophic consortium in a two-phase partition bioreactor. *Journal of Hazardous Materials* **190**(1-3): 876-882.

Notación

C_{bS}	Concentración de DMDS en la biopelícula [g m^{-3} biopelícula]
CE	Capacidad de eliminación del contaminante en el BLE [$\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$]
C_{in}	Concentración del gas a la entrada del BLE [g m^{-3}]
C_{out}	Concentración del gas a la salida del BLE [g m^{-3}]
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
CS_2	Bisulfuro de carbono
D	Coefficiente de difusión
D_L, D_{disp}	Coefficiente de dispersión axial de la fase líquida
DMDS	Dimetil disulfuro
DMS	Dimetil sulfuro
DMTS	Dimetil trisulfuro
DTR	Distribución de tiempo de residencia
E	Distribución de la edad del líquido a la salida del reactor [s^{-1}]
ER	Eficiencia de remoción del contaminante en el BLE [%]
ET	Etanotiol o etil mercaptano
Q	Flujo volumétrico dentro del reactor [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]
F	Longitud característica del material de empaque [m]
FIP	Modelo de flujo ideal de líquido en pistón
FPD	Modelo de flujo de líquido tipo pistón disperso
H	constante adimensional de la ley de Henry
H_2S	Ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno
$K_{G,a}$	Coefficiente volumétrico global de transferencia de masa del componente i , del lado del líquido
$k_{Gi}a$	Coefficiente individual de transferencia de masa del componente i , del lado del gas
K_i	Constante de inhibición en el modelo de Haldane [mM, g m^{-3}]
$K_{L,a}$	Coefficiente volumétrico global de transferencia de masa del componente i , del lado del líquido
$k_{Li}a$	Coefficiente individual de transferencia de masa del componente i , del lado del líquido
K_S	Constante de Monod de saturación [mM, g m^{-3}]
L	Carga de contaminante alimentada al BLE [$\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$]
L_l	Grosor de la película de líquido que baña el empaque en el BLE [m]
L_b	Espesor de la biopelícula [m]
m	Coefficiente de partición al equilibrio gas líquido
MT	Metanotiol o metil mercaptano
Pe	Número adimensional de Péclet de transferencia de masa
q	Velocidad específica metabólica [$\text{g}_{\text{sustrato}} \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1} \text{h}^{-1}$]
Q_G	Flujo volumétrico del gas que fluye a través del BLE [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]
Q_L	Flujo volumétrico del líquido que fluye a través del BLE [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]
Q_{MM}	Flujo volumétrico de líquido alimentado al BLE [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]
Q_P	Flujo volumétrico de líquido purgado del BLE [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]
S^0	Azufre elemental
SO_4^{2-}	Ion sulfato
t_m	Tiempo medio de residencia del líquido en el lecho del BLE [s]
TRLV	Tiempo de residencia de lecho vacío
u, u_L	Velocidad superficial del fluido [m h^{-1}]

V	Volumen total de empaque en el BLE [m^3]
V_g	Volumen de la fase gas dentro del BLE [m^3]
V_l	Volumen de la fase líquida dentro del BLE [m^3]
X	Concentración de biomasa en el cultivo [$g_{biomasa} L^{-1}$]
Y_G	Rendimiento de sustrato a biomasa [$g_{sustrato} g_{biomasa}^{-1}$]
φ	Volumen de líquido retenido total en el lecho del BLE [L]
ε	Porosidad del lecho V_g/V_T
ϕ	Hold-up dinámico V_l/V_T
λ	Longitud del filamento en la estructura simplificada de la espuma de poliuretano [m]
μ	Velocidad de crecimiento microbiano [h^{-1}]
μ_{max}	Máxima tasa de crecimiento microbiano [h^{-1}]
σ	Varianza de los datos de tiempo de residencia [s]
σ_θ	Varianza adimensional de los datos de tiempo de residencia

Subíndices

g	Fase gas
l	Fase líquida
b	Biopelícula
S	Sustrato
O_2	Oxígeno gaseoso
OD	Oxígeno disuelto
SO_4	Sulfato
nb	Número de discretizaciones en la biopelícula
nvs	Número de discretizaciones a lo largo del BLE

Anexo A. Rutina de ajuste de parámetros cinéticos

Se utilizó un algoritmo matemático para el ajuste de un modelo cinético de tipo Haldane a los datos de respiración de la biomasa del consorcio CAS con DMDS como sustrato. Este proceso se realizó en el software Matlab utilizando la herramienta “optimset” que a través de un proceso iterativo determina el valor de los parámetros que minimizan la diferencia entre una función objetivo y los datos experimentales que sirven de referencia para el ajuste.

La rutina que se programó se presenta a continuación

Programa principal

```
%Rutina de optimización de parámetros cinéticos, comparándolos con datos  
%experimentales de respirometría
```

```
%Inicialización
```

```
%-----  
clear all;  
close all;  
clc;  
DatoscineticaDMDS;  
%-----
```

```
paraminicial=[0.03 0.0003 0.2];
```

```
%Valores iniciales de los parámetros a ajustar Ks (mM), Rmax  
(gO2/gprot/min) y Ki (mM)
```

```
options=optimset('TolX', 1e-3, 'TolFun', 1e-3, 'maxfunvals', 200);  
%tolerancia parámetros
```

```
%llamada a fminsearch para minimizar la función objetivo
```

```
[param, fval, exitflag, output]=fminsearch(@fobjetivo2, paraminicial,  
options)
```

```
%Escritura de los valores óptimos para los parámetros
```

```
Ks=param(1)
```

```
Rmax=param(2)
```

```
Ki=param(3)
```

Función objetivo

```
function f=fobjetivo

clear all;
close all;
clear

Datosexp;                                %Carga los datos experimentales
param=[0.0005 1.6e-4];                    %Valores iniciales de los parámetros
Ks=param(1)
Rmax=param(2)
Ki=param (3);

%Introducción de los datos experimentales a través de un arreglo de datos
Concexp
qO2exp
CS=[Concexp(1) Concexp(2) Concexp(3) Concexp(4) Concexp(5) Concexp(6)
Concexp(7)]'
qO2teo=[0 0 0 0 0 0 0]'

for i=(1:7)
    qO2teo(i)=Rmax*(1/((Ks/CS(i))+1+(CS(i)/Ki)));
end
qO2teo

f=norm(qO2teo-qO2exp);

plot (CS,qO2teo,Concexp,qO2exp,'or')

end
```

Instrucciones para cargar los datos a partir de un archivo de Microsoft Excel en un programa alterno "Datosexp.m"

```
Concexp=xlsread('Respirometria DMDS','Hoja1','A1:A7');
qO2exp=xlsread('Respirometria DMDS','Hoja1','B1:B7');
```

El programa principal utilizó la función objetivo para optimizar el valor de los parámetros que minimizara la diferencia entre la función del modelo cinético y los datos experimentales de respiración.

Anexo B. Ecuaciones del modelo matemático del BLE

Ecuaciones diferenciales en diferencias finitas utilizadas en el modelo matemático del biofiltro de escurrimiento alcalino.

Las referencias de posición pueden ubicarse con los diagramas de las Figura 25 y Figura 26 que muestran la discretización del lecho empacado y la biopelícula.

BALANCES DE DIMETIL DISULFURO (S)

Fase gas [$g_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$]

A la entrada del BLE (fondo)

$$\frac{dC_{gS,1}}{dt} = \frac{Q_g}{V_g/nvs} (C_{in} - C_{gS,1}) - \frac{K_L a}{\varepsilon} (C_{gS,1} - H_S * C_{IS,1})$$

A partir de la 2ª capa, en dirección ascendente

$$\left. \frac{dC_{gS,i}}{dt} \right|_{i=2}^{i=nvs} = \frac{Q_g}{V_g/nvs} (C_{gS,i-1} - C_{gS,i}) - \frac{K_L a}{\varepsilon} (C_{gS,i} - H_S * C_{IS,i})$$

Fase líquida [$g_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$]

Desde la base del empaque hasta la penúltima capa

$$\left. \frac{dC_{IS,i}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs-1} = \frac{Q_l}{V_l/nvs} (C_{IS,i+1} - C_{IS,i}) + \frac{K_L a}{\phi} (C_{gS,i} - H_S * C_{IS,i}) - \left(\frac{a D_S}{\phi L_1} \right) (C_{IS,i} - C_{bS,i,1})$$

En la capa superior del empaque, sobre la cual se esprea el líquido

$$\frac{dC_{IS,nvs}}{dt} = \frac{Q_l}{V_l/nvs} (C_{LR,S} - C_{IS,nvs}) + \frac{K_L a}{\phi} (C_{gS,nvs} - H_S C_{IS,nvs}) - \left(\frac{a D_S}{\phi L_1} \right) (C_{IS,nvs} - C_{bS,nvs,1})$$

Biopelícula [$g_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$]

En la primera lámina de biopelícula

$$\left. \frac{dC_{bS,i,1}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{D_S}{\frac{L_b L_1}{nb}} (C_{IS,i} - C_{bS,i,1}) - \left[\frac{D_S}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bS,i,1} - C_{bS,i,2}) - R_{bS,i,1}$$

Entre láminas de biopelícula

$$\left. \frac{dC_{bS,i,j}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} \Big|_{j=2}^{j=nb-1} = \left[\frac{D_S}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bS,i,j-1} - 2 * C_{bS,i,j} + C_{bS,i,j+1}) - R_{bS,i,j}$$

Lámina pegada al empaque

$$\left. \frac{dC_{bS,i,nb}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \left[\frac{D_s}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bS,i,nb-1} - C_{bS,i,nb}) - R_{bS,i,nb}$$

Reservorio de líquido en el fondo del BLE [$g_{DMDS} m^{-3} h^{-1}$]

$$\frac{dC_{LR,S}}{dt} = \frac{Q_l}{V_{res}} (C_{IS,1} - C_{LR,S}) + \frac{Q_{MM}}{V_{res}} * C_{MM,S} - \frac{Q_P}{V_{res}} * C_{LR,S}$$

BALANCES DE OXÍGENO

Fase gas [$g_{O_2} m^{-3} h^{-1}$]

A la entrada del BLE (fondo)

$$\frac{dC_{gO_2,1}}{dt} = \frac{Q_g}{V_g/nvs} (C_{gO_2,in} - C_{gO_2,1}) - \frac{K_L a_{O_2}}{\epsilon} (C_{gO_2,1} - H_{O_2} * C_{I_{OD},1})$$

A partir de la 2ª, en dirección ascendente

$$\left. \frac{dC_{gO_2,i}}{dt} \right|_{i=2}^{i=nvs} = \frac{Q_g}{V_g/nvs} (C_{gO_2,i-1} - C_{gO_2,i}) - \frac{K_L a_{O_2}}{\epsilon} (C_{gO_2,i} - H_{O_2} * C_{I_{OD},i})$$

Fase líquida [$g_{O_2} m^{-3} h^{-1}$]

Desde la base del empaque hasta la penúltima capa, en dir ascendente

$$\left. \frac{dC_{I_{OD},i}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs-1} = \frac{Q_l}{V_l/nvs} (C_{I_{OD},i+1} - C_{I_{OD},i}) + \frac{K_L a_{O_2}}{\phi} (C_{gOD,i} - H_{O_2} * C_{I_{OD},i}) - \left(\frac{a D_{O_2}}{\phi L_1} \right) [C_{I_{OD},i} - C_{bOD,i,1}]$$

En la capa superior del empaque, sobre la cual se esprea el líquido

$$\begin{aligned} \frac{dC_{I_{OD},nvs}}{dt} = & \frac{Q_l}{V_l/nvs} (C_{LROD} - C_{I_{OD},nvs}) + \frac{K_L a_{O_2}}{\phi} (C_{gOD,nvs} - H_{O_2} * C_{I_{OD},nvs}) \\ & - \left(\frac{a D_{O_2}}{\phi L_1} \right) [C_{I_{OD},nvs} - C_{bOD,nvs,1}] \end{aligned}$$

Biopelícula [$g_{O_2} m^{-3} h^{-1}$]

En la primera lámina de biopelícula

$$\left. \frac{dC_{bOD,i,1}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{D_{O_2}}{L_b L_{nb}} (C_{I_{OD},i} - C_{bOD,i,1}) - \left[\frac{D_{O_2}}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bOD,i,1} - C_{bOD,i,2}) - Y_{O_2/S} * R_{b,i,1}$$

Entre láminas de biopelícula

$$\left. \frac{dC_{bOD,ij}}{dt} \right|_{\substack{i=1 \\ j=2}}^{i=nvs \\ j=nb-1} = \left[\frac{D_{O_2}}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bOD,ij-1} - 2 * C_{bOD,ij} + C_{bOD,ij+1}) - Y_{O_2/S} * R_{b,ij}$$

En la lámina pegada al empaque

$$\left. \frac{dC_{bOD,i,nb}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \left[\frac{D_{O_2}}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bOD,i,nb-1} - C_{bOD,i,nb}) - Y_{O_2/S} * R_{b,i,nb}$$

Reservorio de líquido en el fondo del BLE [$g_{O_2} m^{-3} h^{-1}$]

$$\frac{dC_{LR,OD}}{dt} = \frac{Q_1}{V_{res}} (C_{IOD,1} - C_{LR,OD}) + \frac{Q_{MM}}{V_{res}} * C_{MM,OD} - \frac{Q_P}{V_{res}} * C_{LR,OD}$$

BALANCES DE SULFATO

Fase líquida [$g_{SO_4} m^{-3} h^{-1}$]

Desde la base del empaque hasta la penúltima capa

$$\left. \frac{dC_{ISO_4,i}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs-1} = \frac{Q_1}{V_1/nvs} (C_{ISO_4,i+1} - C_{ISO_4,i}) - \left(\frac{a D_{SO_4}}{\phi L_1} \right) (C_{ISO_4,i} - C_{bSO_4,i,1})$$

En la capa superior del empaque, sobre la cual se esprea el líquido

$$\frac{dC_{ISO_4,nvs}}{dt} = \frac{Q_1}{V_1/nvs} (C_{LRSO_4} - C_{ISO_4,nvs}) - \left(\frac{a D_{SO_4}}{\phi L_1} \right) (C_{ISO_4,nvs} - C_{bSO_4,nvs,1})$$

Biopelícula [$g_{SO_4} m^{-3} h^{-1}$]

En la primera lámina de biopelícula

$$\left. \frac{dC_{bSO_4,i,1}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \frac{D_{SO_4}}{\frac{L_b L_1}{nb}} (C_{ISO_4,i} - C_{bSO_4,i,1}) - \left[\frac{D_{SO_4}}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bSO_4,i,1} - C_{bSO_4,i,2}) + Y_{SO_4/S} * R_{bS,i,1}$$

Entre láminas de biopelícula

$$\left. \frac{dC_{bSO_4,ij}}{dt} \right|_{i=1,j=2}^{i=nvs,j=nb-1} = \left[\frac{D_{SO_4}}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bSO_4,ij-1} - 2 * C_{bSO_4,ij} + C_{bSO_4,ij+1}) + Y_{SO_4/S} * R_{bS,ij}$$

Lámina de biopelícula pegada al empaque

$$\left. \frac{dC_{bSO_4,i,nb}}{dt} \right|_{i=1}^{i=nvs} = \left[\frac{D_{SO_4}}{(L_b/nb)^2} \right] (C_{bSO_4,i,nb-1} - C_{bSO_4,i,nb}) + Y_{SO_4/S} * R_{bS,i,nb}$$

Reservorio de líquido en el fondo del BLE [$g_{SO_4} m^{-3} h^{-1}$]

$$\frac{dC_{LR,SO_4}}{dt} = \frac{Q_I}{V_{res}} (C_{ISO_4,1} - C_{LR,SO_4}) + \frac{Q_{MM}}{V_{res}} * C_{MM,SO_4} - \frac{Q_P}{V_{res}} * C_{LR,SO_4}$$

CINÉTICA DE REACCIÓN BIOLÓGICA

$$R_{bS,i,j} = \mu_{max} * \frac{C_{bS,i,j}}{K_S + C_{bS,i,j} + (C_{bS,i,j}^2/K_i)}$$

Anexo C. Artículos publicados

Removal of odorant dimethyl disulfide under alkaline and neutral conditions in biotrickling filters

L. Arellano-García, A. González-Sánchez, H. Van Langenhove, A. Kumar and S. Revah

ABSTRACT

The aim of this paper was to evaluate the performance of biotrickling filters (BTFs) for treating low concentrations of dimethyl disulfide (DMDS), using different bacterial consortia adapted to consume reduced sulfur compounds under alkaline ($\text{pH} \approx 10$) or neutral ($\text{pH} \approx 7$) conditions. Solubility experiments indicated that the partition of DMDS in neutral and alkaline mineral media was similar to the value with distilled water. Respiriometric assays showed that oxygen consumption was around ten times faster in the neutrophilic as compared with the alkaliphilic consortium. Batch experiments demonstrated that sulfate was the main product of the DMDS degradation. Two laboratory-scale BTFs were implemented for the continuous treatment of DMDS in both neutral and alkaline conditions. Elimination capacities of up to 17 and 24 $\text{g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ were achieved for the alkaliphilic and neutrophilic reactors with 100% removal efficiency after an initial adaptation and biomass build-up.

Key words | alkaliphilic biomass, biofiltration, biotrickling filter, dimethyl disulfide odors, neutrophilic biomass

L. Arellano-García
Posgrado de Ingeniería Química,
Universidad Autónoma Metropolitana,
Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186,
Iztapalapa, 09340 México City, México

A. González-Sánchez
S. Revah (corresponding author)
Departamento de Procesos y Tecnología,
Universidad Autónoma Metropolitana -
Cuajimalpa. Artificios 40, Álvaro Obregón,
01120 México City, México
E-mail: srevah@correo.cua.uam.mx

H. Van Langenhove
Ghent University, Faculty Bioscience Engineering,
Research Group EnVOC, Coupure Links 653, B9000
Gent, Belgium

A. Kumar
UNESCO-IHE Pollution Prevention & Control Core,
PO Box 3015, 2601 DA, Delft, The Netherlands

A. González-Sánchez
Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional
Autónoma de México (UNAM), Circuito Escolar,
Ciudad Universitaria, 04510 México City,
México

INTRODUCTION

Nowadays, the level of the atmospheric pollution due to anthropogenic activities has increased, provoking short and long lasting effects in the environment. Pollution associated with the generation of foul odors is a regular problem presented in big cities (i.e. Mexico City); where emission are related to activities such as transportation, treatment and disposal of huge amounts of produced organic waste (De la Rosa *et al.* 2006). This problem is specially accentuated when the dispersion of the gaseous contaminants is poor.

Some relevant malodorous gases include methanethiol (MT), ethanethiol (ET), dimethyl sulfide (DMS) and dimethyl disulfide (DMDS) which are grouped as volatile organic sulfur compounds (VOSCs) and are normally produced along with hydrogen sulfide (H_2S) in processes such as landfilling (Kim *et al.* 2005), composting (Smet *et al.* 1998) and wastewater treatment plants (WWTPs) (Dimitriou-Christidis & Wilner 2009). The emission of VOSCs from these treatment facilities may cause complaints by local neighbors due to the sensory irritation.

Biotechnological processes for the removal of foul smelling compounds such as H_2S , carbon disulfide (CS_2) and methylated sulfides has been widely reported, but not acceptable removal efficiencies (RE) and elimination capacities (EC) have been kept for long periods, mainly attributed to the inherent slow interfacial mass transfer rates of the malodorous gases to the degrading microorganisms. To overcome this restriction, the gas absorption with a chemical acid-base reaction was promoted before the biological degradation (González-Sánchez *et al.* 2008; Arellano-García *et al.* 2010). These authors reported the alkaline biofiltration of H_2S , CS_2 and ET, with successful results in the case of H_2S but not for the other sulfur compounds. The low ECs and REs for CS_2 and ET were attributed to the small degradation activity of the inoculated alkaliphilic sulfide-oxidizing bacterial consortium (ASBC). In this regard, it would be possible to reach higher VOSCs removal rates by increasing the biomass concentration as well as its adaptation in one biotrickling filter (BTF).

The aim of this work was to demonstrate the feasibility of removing DMDS under alkaline pH condition in BTFs with a high microbial concentration. Some key features of the process were evaluated separately such as the DMDS induced respiration activity of the applied bacterial consortium, and the partition coefficient of DMDS in both neutral and alkaline aqueous solutions. Results will be compared with a similar system which was operated under neutral pH conditions.

METHODS

Solubility assessment

The experiments for determining the solubility of DMDS followed the procedure described by Iliuta & Larachi (2005). In this case the DMDS gas–liquid equilibrium was determined in both neutral and alkaline medium at 30 °C. The partition coefficients (m) were expressed as a concentration quotient $m = (\text{DMDS}_{\text{gas}}) * (\text{DMDS}_{\text{liquid}})^{-1}$.

Microorganisms

An ASBC adapted to pH 8–10 (González-Sánchez & Revah 2007; Granada *et al.* 2009) was grown in an alkaline medium at pH 10.0 previously reported by Arellano-García *et al.* (2010). Also a neutrophilic sulfide-oxidizing bacterial consortium (NSBC) adapted to grow at pH 7 was utilized; it was obtained from WWTP activated sludge. The NSBC was cultured with the mineral medium reported by Ruokojärvi *et al.* (2000).

Adaptation to DMDS consumption

The ASBC and NSBC were adapted for four months to DMDS consumption in 500 mL sealed flasks, containing 150 mL of culture at 100 rpm and 30 °C. A volume of 75 mL of fresh medium with DMDS was interchanged every two weeks, reaching an initial concentration of 0.3 mM DMDS in the liquid.

Respirometry

The respirometric method described by Arellano-García *et al.* (2010) was used to evaluate the aerobic microbial activity of the DMDS degrading consortiums during its adaptation process as well as its performance on the respective operating BTF. In this study the DMDS aqueous concentrations

ranged from 0.05 to 2.0 mM. The experiments were done by triplicate and the oxygen consumption rates were corrected by endogenous respiration and chemical oxidation.

DMDS consumption in batch cultures

DMDS consumption rates were evaluated with the adapted ASBC and NSBC cultures in 125 mL glass bottles capped with Mininert® valves. The flasks contained 25 mL of the respective mineral medium and 5 mL of a concentrated cell suspension, attaining a final biomass concentration of around 0.4 g_{protein} L⁻¹. DMDS from a stock solution was injected into the bottles to have an initial liquid concentration close to 0.3 mM. The cultures were stirred in an orbital shaker at 100 rpm and 30 °C and the headspace was periodically analyzed by gas chromatography (GC) until DMDS was not detected. The sulfate and biomass concentrations were measured at the beginning and at the end of the experiments.

Biotrickling filters

Two bench-scale BTFs were used for the removal of gaseous DMDS under neutral and alkaline pH at 30 ± 2 °C. The BTF operated under neutral conditions had a 5 cm ID, with 70 cm height and 1 L packed with open-pore polyurethane foam (EDT, Eckenhaid-Eckental, Germany), which had 600 m⁻¹ specific area, 35 kg m⁻³ density, and 0.97 of porosity. The alkaline BTF, previously described by Arellano-García *et al.* (2010), had a volume of 4.7 L and was packed with the same material. In the latter, biomass accumulation was fostered by feeding a thiosulfate (Na₂S₂O₃) solution according to Table 1.

Table 1 | Stages during the operation of neutral and alkaline BTFs

Neutral BTF	
Period	Length/Feeding characteristics
Adaptation	Days 12–29 (not shown)/Dissolved DMDS, 0.3 mM
Normal operation	Days 30–160/Gaseous DMDS, EBRT 1 min
Alkaline BTF	
Period	Length/Feeding characteristics
Fast biomass growth	45 days (not shown)/250 g _{Na₂S₂O₃} m ⁻³ h ⁻¹ (dissolved)
Adaptation	Days 1–25/Gaseous DMDS, EBRT 2 min
Normal operation	Days 26–160/Gaseous DMDS, EBRT 1 min

A schematic diagram of the experimental systems is shown in Figure 1. The air and the liquid flowed counter-currently through the fixed bed of the BTFs. Centrifugal pumps were used to recirculate the mineral medium with rates of 0.70 and 0.84 L min⁻¹ for the neutral and alkaline BTFs, respectively. The pH was controlled by the automatic addition of 1.0 N NaOH solution. Gaseous DMDS was fed to the BTFs by bubbling air, with a controlled flow, and mixing it downstream with clean air. The DMDS feeding concentrations for both BTFs ranged from 10 to 180 ppmv. The gas empty bed residence times (EBRTs) are specified in Table 1.

Analytical techniques

Gaseous DMDS was analyzed using a FPD-GC (HP 5890 USA, equipped with a Varian CP-PORABOND Q column 25 m × 0.32 mm × 5 mm, USA). Biomass concentration was quantified as protein using the Lowry method (BIORAD DC protein assay, California, USA). Sulfate was evaluated according to Standard Methods (1998). The parameters for evaluating the performance of the BTFs were: loading rate L (g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹), elimination capacity EC (g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹), and removal efficiency RE (%), and they were calculated as: $L = (C_{in}/V) \times Q$; $EC = [(C_{in} - C_{out})/V] \times Q$; $RE = [(C_{in} - C_{out})/C_{in}] \times 100$. C_{in} (g_{DMDS} m⁻³) is the inlet concentration, C_{out} (g_{DMDS} m⁻³) is the outlet concentration, Q (m³ h⁻¹) is the gas flow rate, and V (m³) is the packed bed volume.

RESULTS AND DISCUSSION

Partition coefficient

DMDS partition coefficients of 0.066 and 0.061 were obtained in neutral and alkaline mineral mediums, respectively. The maximum DMDS liquid concentration reached was 2.0 mM. Compared with the results a value of 0.054 was reported by Iliuta & Larachi (2005) for DMDS in distilled water under similar conditions. Therefore it is concluded that the salinity in both media did not affect significantly the solubility of the DMDS. Besides, the non-polar character of the DMDS molecule did not allow interactions with the predominant OH⁻ ions at pH 10.0, as it was reported for H₂S by González-Sánchez *et al.* (2008).

DMDS induced respiration activity

The oxygen consumption rates as a function of the aqueous DMDS concentration are depicted in Figure 2. The corresponding theoretical gaseous DMDS concentrations in equilibrium with the aqueous DMDS concentrations are presented on the upper x -axis scale. The maximum oxygen consumption rates obtained with biomass at the end of the adaptation period were 3.0×10^{-5} and 3.0×10^{-4} g_{O₂} g_{prot}⁻¹ min⁻¹, for the NSBC and ASBC, respectively. DMDS concentrations above 0.5 mM seemed to inhibit the activity of both groups of microorganisms; nevertheless that liquid DMDS concentrations would correspond to

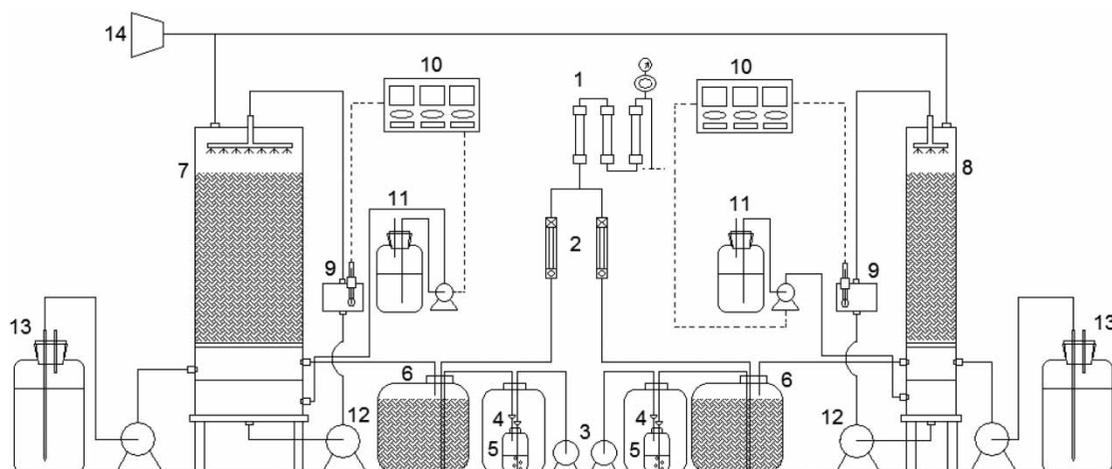


Figure 1 | Diagram of the alkaline and neutral biotrickling filters (BTFs). Description: 1 air filters, 2 rotameters, 3 peristaltic pumps, 4 steel needles, 5 liquid DMDS bottle, 6 equilibration container, 7 alkaline and 8 neutral biotrickling filters, 9 pH measuring electrodes, 10 pH monitors/controllers, 11 NaOH containers, 12 recirculation pumps, 13 distilled water reservoirs, 14 air extractor.

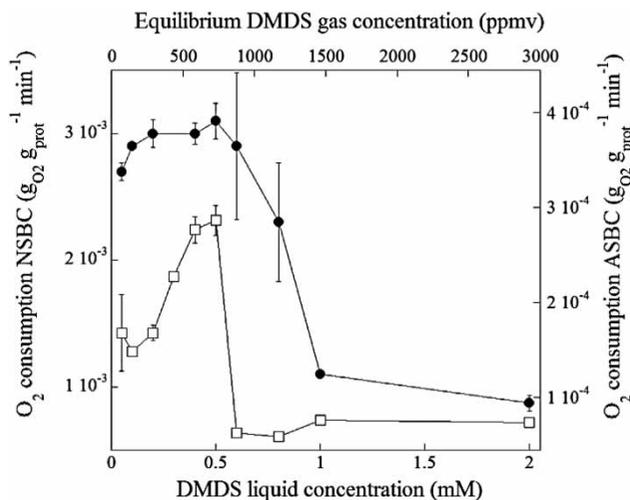


Figure 2 | DMDS induced oxygen consumption rates for the (●) NSBC and (□) ASBC during the respirometric tests.

650 ppmv on the gas phase, which is rarely found according to [Bordado & Gomes \(2001\)](#), who reported a maximum DMDS concentration of 296 ppmv emitted from a Kraft pulp mill operation. Meanwhile [Dimitriou-Christidis & Wilner \(2009\)](#) reported that DMDS emissions from other facilities like WWTP reached concentrations below 0.1 g m⁻³ (approx. 25 ppmv at 1 atm).

DMDS consumption in batch cultures

From these experiments (data not shown) it was determined that the NSBC was able to degrade the dosed

DMDS in half the time than that taken for the ASBC (50 and 110 h respectively). When doubling the DMDS concentration (0.6 mM) in another NSBC culture, the degradation time was 70 h. All the cultures showed complete oxidation of the DMDS sulfur to sulfate (yield above 0.98) while the biomass remained constant at 0.4 g_{prot} L⁻¹ during the experiments.

Biotrickling filters performance

[Figure 3](#) shows the performance of the alkaline and neutral BTFs during their operation for 170 days. On the first 54 days the alkaline BTF reached a maximum RE of 80% for loads close to 9.5 g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹. A sudden load increase on day 55 led to a RE below 60%. Afterwards a progressive load increment, starting on day 60, allowed the BTF adaptation up to an EC of 17 g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹ with 100% of RE, on day 82. An accidental NaOH overdose to the alkaline BTF on day 85 provoked an efficiency reduction which recovered after 28 days. Performance after day 110 showed REs close to 100% for loads over 10 g_{DMDS} m⁻³ h⁻¹. Sulfate concentrations of 10 g L⁻¹ did not affect the alkaline BTF elimination capacity.

The biomass concentration around day 160 was close to 3 g_{prot} L_{bed}⁻¹ in the alkaline BTF and around 2 g_{prot} L_{bed}⁻¹ for the neutrophilic BTF. These values were higher than the 1.59 g_{prot} L_{bed}⁻¹ obtained by [González-Sánchez *et al.* \(2008\)](#). Considering that initial DMDS oxidation requires two oxygen molecules ([Lomans *et al.* 2002](#)) the maximum

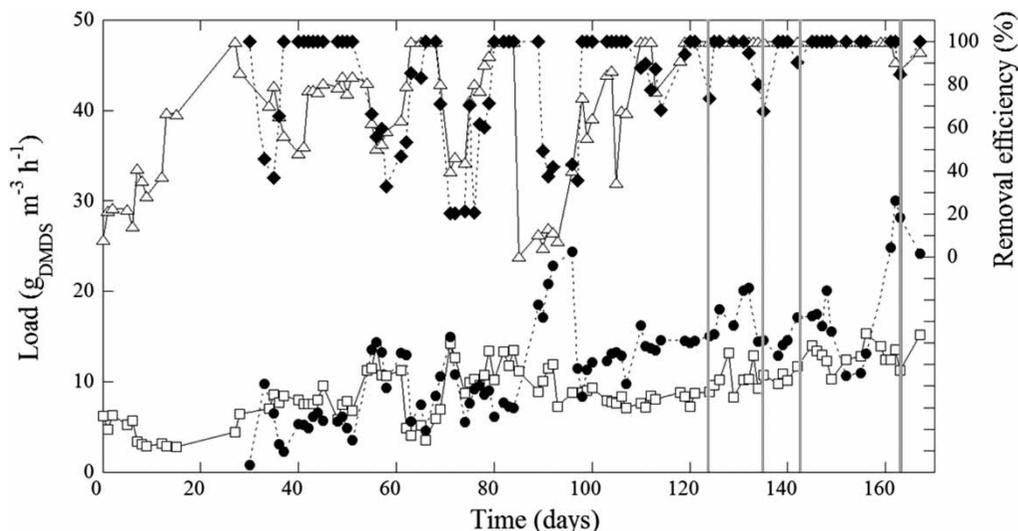


Figure 3 | DMDS biofiltration performance. Loads fed to the biotrickling filters operated at (□) pH 10 and (●) pH 7. The REs obtained for the (Δ) alkaline and (◆) neutral BTFs. Vertical lines mark the days where sulfate concentration was above 10 g L⁻¹ in both BTFs.

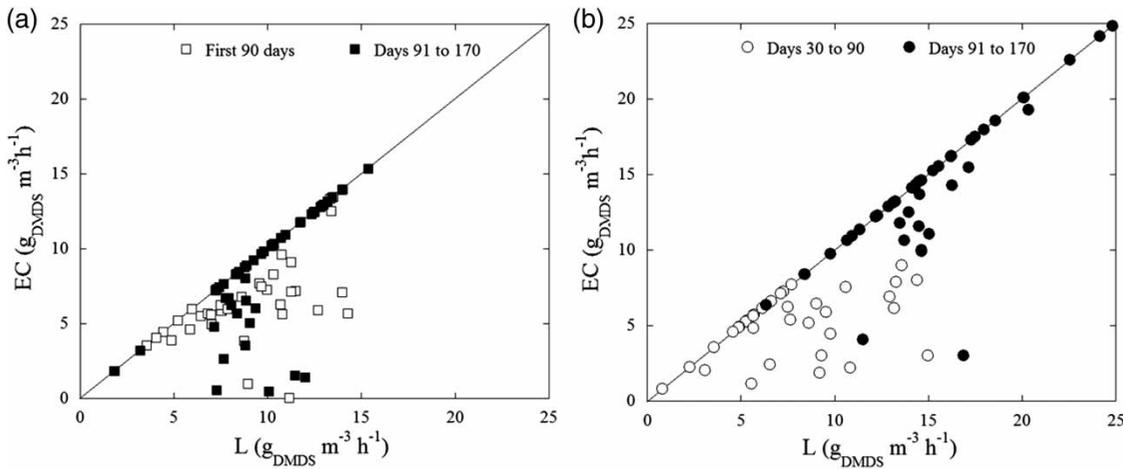


Figure 4 | Elimination capacity versus load in the BTFs operated at: (a) alkaline, and (b) neutral pH. The continuous line represents 100% of removal efficiency.

theoretical volumetric elimination capacities can be calculated based on the specific oxygen consumption rates. Maximum estimated EC values of around $80 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ for the alkaline BTF and $525 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ for the neutrophilic BTF show, from Figures 3 and 4(a), higher loads might be treated. Nevertheless, as the respirometry values are obtained with biomass in suspension with fresh medium, lower maximum ECs in the BTFs should be expected considering actual mass transfer limitations, the possibility that not all of the attached biomass is active or inhibition by intermediates or end products.

The neutrophilic BTF attained complete removal of the gaseous DMDS after a short adaptation period. In spite of this, a load step increase led to RE reductions on days 55, 71 and 96. Thereafter, a gradual increase of the load allowed the neutral BTF adaptation and REs close to 100% were reached from day 120 with loads over $16.5 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. In contrast to the alkaline BTF, the effectiveness of the neutral BTF was clearly diminished by sulfate concentrations around 10 g L^{-1} .

Between days 140–170 loading rates as high as 15 and $24 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ were treated with 100% of RE in the alkaline and neutral BTFs respectively. In comparison recent studies described ECs as high as 53 and $32 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ with a RE of 94%, for BTFs inoculated with neutrophilic bacteria (Ramírez *et al.* 2011; Wan *et al.* 2011), nonetheless in both reported cases the operation time was more than 400 days and the EBRTs were 76 and 110 s, respectively. The differences between the ECs may be a consequence of the biomass specific activity as well as its concentration inside the BTFs which were not reported in these studies.

From the gaseous DMDS removal data, the theoretical production of sulfate was calculated assuming complete oxidation of its sulfur moiety, as suggested by the batch culture results. The estimated integrated sulfate production is compared with the experimental values in Figure 5. While the experimental values correlated with the estimated sulfate produced calculated from the spent NaOH required to maintain the pH (not shown), there was a relative offset (<10%) with respect to the theoretical value. This offset, which became apparent with the increased loads, may be related to the oxidation of other sulfide species found as impurities in the inlet gas.

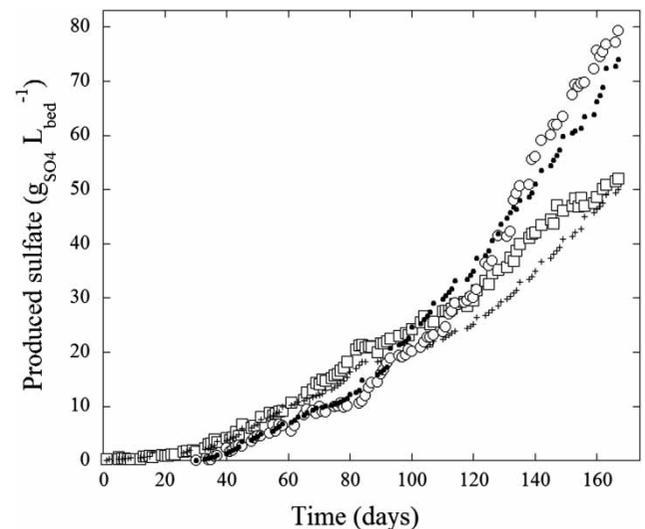


Figure 5 | Accumulated sulfate produced during DMDS biofiltration. Experimental values (□) alkaline and (○) neutral pH. Theoretical values (●) pH 10 and (+) pH 7 values.

CONCLUSIONS

Biofiltration was shown to sustain continuous removal of low concentration (odors) of DMDS using an alkaliphilic biomass. Although this biomass was shown to have intrinsic oxidation rates which were an order of magnitude smaller to those obtained with the neutrophilic consortium, high concentrations in the reactor and resistance to the increasing sulfate concentrations compensated the kinetic handicap. This result complements those obtained with other odorous compounds as H₂S showing the interest in developing alkaline biofiltration to treat mixed inorganic and organic sulfides in low concentrations. With all the accumulated information it is plausible to design an efficient treatment system to clean problematic malodorous gaseous streams.

ACKNOWLEDGEMENTS

To Conacyt Basic Sciences Project 26024, to ICyTDF project 285/2009 and to Alfa program EU BIOPROAM.

REFERENCES

- Arellano-García, L., González-Sánchez, A., Baquerizo, G., Hernández-Jiménez, S. & Revah, S. 2010 Treatment of carbon disulfide and ethanethiol vapors in alkaline biotrickling filters using an alkaliphilic sulfo-oxidizing bacterial consortium. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **85**, 328–335.
- Bordado, J. C. M. & Gomes, J. F. P. 2001 Characterisation of non-condensable sulphur containing gases from Kraft pulp mills. *Chemosphere* **44**, 1011–1016.
- De la Rosa, D. A., Velasco, A., Rosas, A. & Volke-Sepúlveda, T. 2006 Total gaseous mercury and volatile organic compounds measurements at five municipal solid waste disposal sites surrounding the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* **40**, 2079–2088.
- Dimitriou-Christidis, P. & Wilner, H. T. 2009 Gaseous emissions from wastewater facilities. *Water Environment Research* **81** (10), 1394–1405.
- González-Sánchez, A. & Revah, S. 2007 The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme and Microbial Technology* **40**, 292–298.
- González-Sánchez, A., Revah, S. & Deshusses, M. 2008 Alkaline biofiltration of H₂S odors. *Environmental Science and Technology* **19**, 7398–7404.
- Granada, C., Revah, S. & Le Borgne, S. 2009 Diversity of culturable bacteria in an alkaliphilic sulfur-oxidizing microbial consortium. *Advanced Materials Research* **71–73**, 137–140.
- Iliuta, M. C. & Larachi, F. 2005 Solubility of dimethyl disulfide (DMDS) in aqueous solutions of Fe(III) complexes of trans-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CDTA) using the static headspace method. *Fluid Phase Equilibria* **233**, 184–189.
- Kim, K. H., Choi, Y. J., Jeon, E. C. & Sunwoo, Y. 2005 Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas. *Atmospheric Environment* **39**, 1103–1112.
- Lomans, B. P., van der Drift, C., Pol, A. & Op den Camp, H. J. M. 2002 Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds. *Cellular and Molecular Life Sciences* **59**, 575–588.
- Ramírez, M., Fernández, M., Granada, C., Le Borgne, S., Gómez, J. M. & Cantero, D. 2011 Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology* **102**, 4047–4053.
- 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. *Environmental Technology* **21** (10), 1173–1180.
- Smet, E., Lens, P. & Van Langenhove, H. 1998 Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **28**, 89–117.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1998 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- Wan, S., Li, G., An, T. & Guo, B. 2011 Co-treatment of single, binary and ternary mixture gas of ethanethiol, dimethyl disulfide and thioanisole in a biotrickling filter seeded with *Lysinibacillus sphaericus* RG-1. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 1050–1057.

Modeling the effects of biomass accumulation on the performance of a biotrickling filter packed with PUF support for the alkaline biotreatment of dimethyl disulfide vapors in air

Luis Arellano-García · Antonio D. Dorado ·
Axayacatl Morales-Guadarrama · Emilio Sacristan ·
Xavier Gamisans · Sergio Revah

Received: 5 May 2014 / Revised: 30 June 2014 / Accepted: 1 July 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract Excess biomass buildup in biotrickling filters leads to low performance. The effect of biomass accumulation in a biotrickling filter (BTF) packed with polyurethane foam (PUF) was assessed in terms of hydrodynamics and void space availability in a system treating dimethyl disulfide (DMDS) vapors with an alkaliphilic consortium. A sample of colonized support from a BTF having been operating for over a year was analyzed, and it was found that the BTF void bed fraction was reduced to almost half of that calculated initially without biomass. Liquid flow through the examined BTF yielded dispersion coefficient values of 0.30 and 0.72 m² h⁻¹, for clean or colonized PUF, respectively. 3D images of attached biomass obtained with magnetic resonance

imaging allowed to calculate the superficial area and the biofilm volume percentage and depth as 650 m² m⁻³, 35 %, and 0.6 mm respectively. A simplified geometric approximation of the complex PUF structure was proposed using an orthogonal 3D mesh that predicted 600 m² m⁻³ for the same biomass content. With this simplified model, it is suggested that the optimum biomass content would be around 20 % of bed volume. The activity of the microorganisms was evaluated by respirometry and the kinetics represented with a Haldane equation type. Experimentally determined parameters were used in a mathematical model to simulate the DMDS elimination capacity (EC), and better description was found when the removal experimental data were matched with a model including liquid axial dispersion in contrast to an ideal plug flow model.

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00253-014-5929-7) contains supplementary material, which is available to authorized users.

L. Arellano-García
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM
Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa,
Mexico City 09340, Mexico

A. D. Dorado · X. Gamisans
Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales, UPC, Av.
Bases de Manresa 61-73, 08242 Manresa Barcelona, Spain

A. Morales-Guadarrama · E. Sacristan
Departamento de Ingeniería Eléctrica, UAM Iztapalapa, San Rafael
Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Mexico City 09340, Mexico

A. Morales-Guadarrama · E. Sacristan
Centro Nacional de Investigación en Imagenología e Instrumentación
Médica, UAM Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina,
Iztapalapa, Mexico City 09340, Mexico

S. Revah (✉)
Departamento de Procesos y Tecnología, UAM Cuajimalpa,
Artificios 40, Col. Hidalgo, Álvaro Obregón, Mexico City 01120,
Mexico
e-mail: srevah@xanum.uam.mx

Keywords Biotrickling filter · Magnetic resonance imaging · Biofilm · Modeling · Dimethyl disulfide · Liquid dispersion

Introduction

Odor control is a priority in populated areas because of public complaints near emission sources or greater environmental awareness reflected in stronger air quality regulation. In this regard, the efficiency of biological processes for the treatment of malodorous sulfur compounds, such as hydrogen sulfide, mercaptans, inorganic, and organic sulfides, has been thoroughly tested (Smet and Van Langenhove 1998; González-Sánchez et al. 2008; Ramírez et al. 2011; Estrada et al. 2012; Silva et al. 2012).

In biofilters and biotrickling filters, odor causing pollutants in air are transferred to an active biofilm where they are transformed to non-odorous substances while more biomass is produced. Initially, and with adequate environmental

conditions including active biomass, sufficient nutrients and well-distributed water flow over the packing biomass growth would be expected to occur by the colonization of all the superficial area of the support. The extended thin layer enhances the contaminant transport to the interior of the biofilm, which remains completely active. Nonetheless, sustained biomass accumulation in BTF packing leads initially to reduced efficiency and ultimately to shut down due to different factors. Firstly, at micro and mesoscopic level, the increase in the biofilm depth provokes that the innermost part becomes inactive (by either substrate or oxygen limitation). Secondly, irregularities in liquid and gas flows are developed from biofilm growth leading to fluctuations in the velocity profiles. At macroscopic scale, biomass accumulation induces the narrowing of air and liquid passages with consequent overall residence time reduction and increased pressure drop (Alonso et al. 1996; Trejo-Aguilar et al. 2005; Dorado et al. 2012).

Assessing biomass accumulation in biotrickling filters may be accomplished at both scales by diverse methodologies. At small scale, microscopy is often utilized (De Beer and Stoodley 2006) but also a medical analysis technique such as magnetic resonance imaging (MRI) can be used to examine the accumulation of biomass and the biofilm structure as has been recently reviewed by Neu et al. (2010). MRI generates 3D images of the attached biofilm which, through further image processing, can be employed to obtain quantitative data such as the interfacial area and the volume. Deshusses et al. (1998) determined interfacial area and biofilm thickness in BTF and biofilter beds by computerized axial tomography reporting that the superficial area was higher than expected and it was related to biofilm roughness and concluded that further analyses of other supports at different void fractions were needed.

At the reactor (macroscopic) dimension, pressure drop is usually evaluated as a response to biomass growth (or accumulated byproducts such as elemental sulfur, EPS, etc.). Further assessment at this scale includes the evaluation of the residence time distribution technique (RTD), which has been used for characterizing the hydrodynamics in biotrickling filters (Iliuta et al. 2002; Trejo-Aguilar et al. 2005; Sharvelle et al. 2008a). It is often considered that the liquid movement through a porous bed occurs by an ideal plug flow pattern. Nonetheless, some preferential channels or stagnant zones may arise as a consequence of packing structure and heterogeneity of biofilm growth, thus giving place to axial dispersion. In this sense, RTD analysis provides a measure of liquid dispersion for circulating fluids in packed beds. Many models and correlations accounting for axial dispersion in trickle-bed reactors have been described (Herskowitz and Smith 1983; Gianetto and Specchia 1992; Levenspiel 1998; Delgado 2006) with the piston dispersion model being the simplest and the more easily used in design. Nevertheless, the application of these expressions in modeling biotrickling filters is not common.

To date, only a few models include liquid dispersion to simulate gas treatment performance in biofilters and biotrickling filters (Zarook et al. 1998; Iliuta et al. 2002; Sharvelle et al. 2008b). Some other includes interesting analyses through biomass growth functions to predict its influence on the biofiltration process (Alonso et al. 1996; Alonso et al. 1998; Iliuta et al. 2002). However, these models were focused on packing particles with relatively simple geometries. Therefore, further studies are needed to evaluate hydrodynamic features of recently used packings, such as open pore polyurethane foam (PUF), coupled with biofilm buildup to simulate their effects over the gas treatment in biotrickling filters.

The aim of the present work was to examine the biomass accumulation effects over a long-term operated BTF hydrodynamics and performance. This objective was attained by assessing the biological intrinsic kinetics of the biofilm, by evaluating the available space and interfacial area for gas treatment in the BTF bed packed with open polyurethane foam through advanced imaging techniques and by simulating biofiltration performance using a mathematical model. Furthermore, a geometric model consisting in an orthogonal 3D mesh allowed representing the complex porous structure of PUF and predicting how the superficial area is affected as biomass increases and other hydrodynamic phenomena, such as reduced residence time or increased water hold-up are altered.

Materials and methods

Biotrickling filter

A squared column (0.08×0.08 m) BTF with four separated modules (height=0.12 m each) and five ports to sample gas or liquid (Fig. 1a) was used. It contained a total of 48 PUF cubes (0.04×0.04×0.04 cm) as carrier material. Superficial area for this specific PUF is 480 m² m⁻³ according to the manufacturer. The apparent density and porosity were determined in the laboratory and found to be 21 and 0.98 kg m⁻³, respectively. Colonized PUF cubes were extracted from a previous alkaline BTF that was operated for more than a year degrading efficiently DMDS concentrations below 140 ppmv with 40 s of empty bed gas residence time, where biofilm was well developed in all the support. Information about the original consortium, mineral medium, and long-term gas treatment performance can be found elsewhere (Granada et al. 2009; Arellano-García et al. 2012). The gas inlet and outlet were positioned in such a way that the BTF could operate either counter-current or in parallel flow mode. The BTF was provided with a spray nozzle that distributes the liquid uniformly over the transversal area. The liquid volume at BTF bottom (V_{LRES}) was 0.8 L. The gas and liquid flows (Q_G and Q_L) were set at 0.27 and 0.04 m³ h⁻¹, respectively, to have a gas residence time of 40 s and linear velocities of gas (u_G) and liquid (u_L) of 42.0 and

6.5 m h^{-1} . The pressure drop for the gas stream was measured with a U tube manometer filled with water.

Intrinsic biological kinetics determination

Effective degradation rates without mass transfer effects were determined for biomass in a liquid phase respirometer, which consisted of a jacketed 2.6 mL glass chamber equipped with magnetic agitation, temperature control at 30°C , and a polarographic oxygen probe (YSI 5300A, USA). Biofilm samples were extracted from colonized PUF and milled in a glass pestle tissue grinder to eliminate macroscopic granules. The resultant slurry was washed twice with mineral medium to remove DMDS and then centrifuged to have a suspension which was used to evaluate biomass concentration in the biofilm by protein content. The respirometer was filled in batches with air-saturated alkaline mineral medium, a specific volume of biomass suspension and pulses of a concentrated DMDS aqueous solution. Specific oxygen consumption was registered as a function of DMDS and biomass protein concentration. The reaction rate of DMDS was evaluated based on biotic oxygen uptake rate and the oxidation stoichiometry reported by Smith and Kelly (1988) as shown in Eq. 1. Biological kinetics was estimated by minimizing the squared error between data from respirometry tests and the predictions of a Haldane type reaction model with inhibition by substrate.



Trickling liquid flow pattern description

To characterize the liquid flow through the BTF, the liquid residence time distribution (RTD) technique was used. Dextran blue was utilized as tracer for the liquid stream as it is stable in time and pH, and its high molecular weight (approximate $20,000 \text{ g mol}^{-1}$) hinders absorption in the biofilm and packing material. Tracer pulses volume was in all cases 4 mL with a concentration of 10 g L^{-1} . The pulses were injected into the liquid stream through a septum located upstream just before the spray nozzle. Liquid samples were collected at intervals between 4 and 10 s, and their absorbance was measured within 1 h. The BTF dynamic liquid hold-up was obtained by measuring the liquid volume drained after 15 min of stopping gas and liquid flows.

The dispersed plug flow model equation for closed vessels (Eq. 2) was utilized to fit the experimental RTD curves and to determine dispersion coefficient values, as suggested by Levenspiel (1998) when the multiple samples method for collecting the tracer is used.

$$2 \frac{D_{\text{disp}}}{u_L F} - 2 \left(\frac{D_{\text{disp}}}{u_L F} \right)^2 \left(1 - e^{-u_L/D_{\text{disp}}} \right) - \frac{\sigma^2}{\bar{t}} = 0 \quad (2)$$

Where σ (h) is the time distribution variance of data, (h) flowing liquid average residence time, u_L (m h^{-1}) liquid superficial velocity, D_{disp} ($\text{m}^2 \text{ h}^{-1}$) dispersion coefficient, and F (m) the characteristic length (in this case the bed total height). Curves of tracer concentration in samples as function of time obtained as results from RTD experiments allowed the calculation of variance and average residence time. The Péclet number (Pe) for mass transfer was calculated as $(u_L F)/D_{\text{disp}}$. Total liquid hold-up, ϕ (m^3) was calculated by multiplying by Q_L . Liquid film depth, L (m) was determined by dividing total liquid hold-up by the biofilm superficial area (a_b).

Biofilm physical features determination

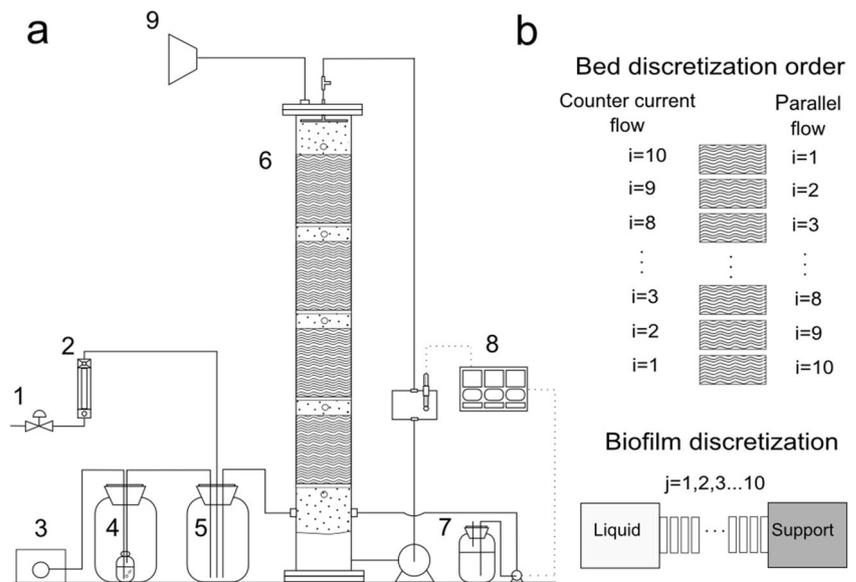
The examination of the biofilm was performed between day 10 and 20 (see Fig. 3). Biofilm volume in PUF was evaluated by extracting five packing pieces from the BTF. Afterwards, the biomass from each piece was individually detached by successive washings and centrifuged to measure pellet volume. An average between all samples was calculated to have a representative value of biomass concentration throughout the BTF. Biofilm thickness (δ) was estimated by dividing the biomass volume by the clean packing superficial area (a_p).

Magnetic resonance imaging (MRI) analysis was applied to some of the colonized packing pieces. For this technique, some carrier cubes were submerged in alkaline mineral medium mixed with gadolinium contrast agent (Gadovist, 1 mmol L^{-1} , Bayer, Mexico). Afterwards, the foam cubes were drained for 1 h and then analyzed in a magnetic scanner (Varian, VNMR 7 T, USA). Gradient echo multi slice (GEMS) sequences were acquired in a $50 \text{ per } 50 \text{ mm}$ field with a 512×512 pixel matrix giving a resolution of $97.5 \mu\text{m}$. Sequences of 80 images were acquired from each cube taking a slice image every 0.5 mm. Only the biofilm structure impregnated with the contrast medium was registered as the polyurethane matrix is invisible in this assay. Superficial area and volume of the biofilm were calculated from 3D reconstructions made with the OsiriX imaging software. Estimates of volume occupied either by total liquid hold-up or biofilm volume were deducted from packing material original void space to have an approximation of the actual bed porosity (ϵ).

Analytical methods

Biofilm protein content was measured by digestion in 0.2 N NaOH and further analysis with a reagent kit assay (DC BioRad, USA). Gaseous DMDS concentration was analyzed using a gas chromatograph equipped with a FPD detector (HP 5890, USA) and a capillary column (Varian CP-PORABOND Q 25 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$, USA). Sulfate was determined according to Standard Methods (1998). Dextran blue liquid concentration was evaluated by spectrophotometry at 290 nm (Jiménez et al. 1988). To evaluate gas treatment performance

Fig. 1 **a** Diagram of the biotrickling filter for DMDS treatment. 1 Needle valve; 2 rotameter; 3 peristaltic pump; 4 DMDS bubbling vessel; 5 mixing vessel; 6 packed bed; 7 sodium hydroxide 1 N solution; 8 pH control; and 9 exhaust gas extractor. **b** Reactor bed discretization used for modeling



in the BTF, the elimination capacity, EC ($g_{DMDS} m^{-3} h^{-1}$), and removal efficiency, RE (%), were calculated as:

$$EC = [(C_{in} - C_{out}) / V_{bed}] \times Q_G \quad (3)$$

$$RE = [(C_{in} - C_{out}) / C_{in}] \times 100 \quad (4)$$

Where C_{in} and C_{out} ($g_{DMDS} m^{-3}$) are the inlet and outlet concentrations, respectively, Q_G ($m^3 h^{-1}$) is the gas flow rate, and V_{bed} (m^3) is the packed bed volume.

Biofiltration model

The proposed model is based on the mathematical description of a BTF made previously by Kim and Deshusses (2003). The main assumptions are:

- The packing is completely covered by biofilm, which is in turn entirely coated by a liquid film.
- Gas flow is considered to be plug flow while the axial dispersion model is used for liquid flow.
- Gas-liquid and liquid-biofilm interphases are in equilibrium, according to Henry law constants.
- The biodegradation reaction occurs only in the biofilm and it was not limited by oxygen.

The following partial differential equations describe the dynamic mass balances expressed in concentration (C). Mass balances for oxygen and DMDS (both gaseous and dissolved) and sulfate (dissolved) were calculated in gas, liquid, and biofilm phases considered for BTF modeling.

The mass balances for DMDS are depicted in Eqs. 5 to 9. The subscripts G, L, B, and REC denote gas, liquid, biofilm, and recirculation, while iG and iB denote the gas-liquid and liquid-biofilm interfaces, respectively.

Gas phase

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = u_G \frac{\partial C_G}{\partial z} - \frac{k_L a_b}{\epsilon} [(C_G/H) - C_L] \quad (5)$$

Where u_G is the gas superficial velocity in the BTF and H is the dimensionless Henry law constant. Initial condition at $t=0$, $C_G=0$. Boundary condition at discretization $i=1$, $C_G=C_{in}$, either for counter current or parallel flow mode, (see Fig. 1b).

Liquid phase

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -D_{disp} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + u_L \frac{\partial C_L}{\partial z} + \frac{k_L a_b}{\phi} [(C_G/H) - C_L] - \frac{a_b D_{eff}}{L} [C_{L(iG)} - C_{L(iB)}] \quad (6)$$

Where u_L is the superficial liquid velocity inside the BTF. Initial condition at $t=0$, $C_L=0$. Boundary conditions for counter current flow $C_L=C_{LREC}$ at $i=10$. For parallel flow $C_L=C_{LREC}$ at $i=1$. In any case for $i=1$ to 10 , $C_L=C_G/H$.

Biofilm

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{\delta^2} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - R_B \quad (7)$$

Where D_{eff} is the diffusion coefficient for DMDS. Initial condition at $t=0$, $C_B=0$. Boundary condition at biofilm-liquid

interface $j=1$, $C_B=C_L$; while at biofilm-support interface $\partial C_B/\partial x=0$.

Biological reaction kinetics

$$R_B = R_{\max} \frac{C_B}{C_B + K_S + C_B^2/K_i} \tag{8}$$

The specific rates obtained through respirometry were transformed to volumetric rates in the model considering a ratio of protein to total volume of 0.3 w/w of the biofilm in the BTF bed.

Balance for the recirculating liquid at BTF bottom

$$\frac{\partial C_{LREC}}{\partial t} = \frac{Q_L}{V_{LREC}}(C_L - C_{LREC}) \tag{9}$$

Initial condition at $t=0$, $C_{LREC}=0$.

In order to evaluate the influence of the liquid dispersion over the BTF performance, the model predictions of dispersed flow model were compared with the ideal plug flow, through the inclusion or absence of a dispersion term in the mass balance (Eq. 6).

Model equations were solved with the Matlab® software using the finite differences method. For this procedure, both BTF packed height and biofilm thickness were discretized in ten sections each for simulation (see Fig. 1b). Increasing the discretization number did not change significantly the model estimations.

Polyurethane foam model

The complex internal structure of the polyurethane foam was simplified according to Fig. 2 in order to examine the effect of biofilm growth on superficial area and void space.

The foam, Fig. 2a, was approximated by a tridimensional orthogonal mesh formed by cylindrical PUF filaments as in Fig. 2b. The number and diameter of the filaments in the mesh were adjusted by fitting to the experimentally obtained values of the apparent density ($21 \pm 0.5 \text{ kg m}^{-3}$) and the filament diameter ($0.3 \pm 0.1 \text{ mm}$) of the foam used in our assays. The intersections of the filaments (Fig. 2c) implied superficial area and volume

losses due to superposition of plastic segments and biofilm. These reductions were accounted in the model considering each node to have the shape of the well-known Steinmetz solid, which is formed by the orthogonal intersection of three cylinders. The area and volume of the Steinmetz solid were calculated as:

$$A_{st} = 3/4(16-8\sqrt{2})D^2 \tag{10}$$

$$V_{st} = (2-\sqrt{2})D^3 \tag{11}$$

Where D corresponds to the diameter of a single filament; the matrix superficial area and volume in a 1 m^3 basis were then calculated as:

$$a_{sp} = (NF \cdot \pi \cdot D \cdot \lambda) - (3 \cdot NI \cdot A_{st}) \tag{12}$$

$$V_{sp} = (NF \cdot \pi \cdot 1/4D^2 \cdot \lambda) - (2 \cdot NI \cdot V_{st}) \tag{13}$$

Where NF is the number of filaments, NI is the number of intersections, and λ represents the longitude of filaments, in this case equivalent to 1 m. The effect of biofilm development over the superficial area and biomass volume was evaluated by supposing a uniform biofilm growth on the filaments and thus the diameter in Eqs. 10–13 and Fig. 2c. Biofilm volume estimates were corrected by subtracting the volume of the biofilm-free filament considering the average diameter measured experimentally.

Results

Gas treatment performance in the biotrickling filter

At the beginning of the experiments reported here, the BTF maximum elimination capacity (EC) was $20 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, with removal efficiency (RE) of around 86 %, as it is shown in

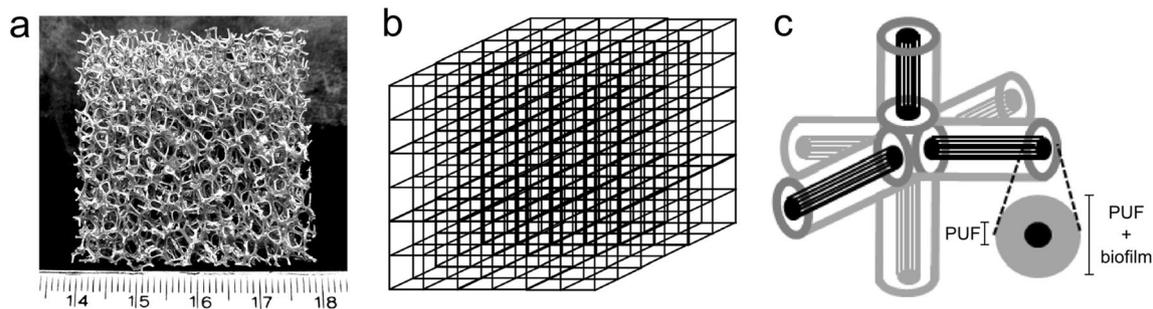


Fig. 2 Photography of the polyurethane foam used in this study, scale below is in centimeters (a), basic structure proposed for PUF physical model (b), and close up of a three filament intersection covered with biofilm (c)

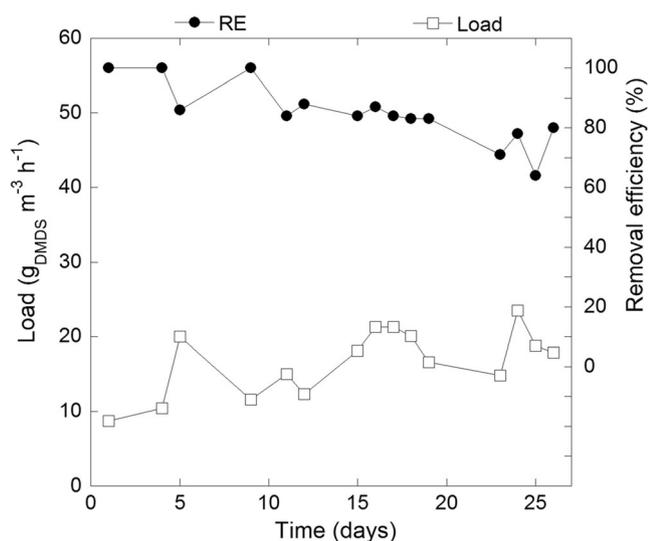


Fig. 3 Biotrickling filter performance evolution during the experimental period. The reactor had been previously operated for over a year

Fig. 3. Concentration of sulfate as the end product of degradation was kept below 10 g L^{-1} to avoid the inhibition on performance previously observed (Arellano-García et al. 2012). The pressure drops were 1.9 and $4.0 \text{ cmH}_2\text{O m}_{\text{column}}^{-1}$ (0.2 and $0.4 \text{ kPa m}_{\text{column}}^{-1}$) for parallel and countercurrent mode, respectively.

Polyurethane foam model

Mathematical optimization of the number of filaments in the matrix fitting the experimentally measured packing apparent density of $21 \pm 0.5 \text{ kg m}^{-3}$ lead to the results presented in Table 1.

With data in Table 1 as the starting point, the superficial area and the volume occupied by the biofilm were estimated using Eqs. 10–13 and varying D which is related to the biofilm depth and the results are depicted in Fig. 4. The irregular bell shape curve predicts initially an increase in the specific area as the biofilm is formed on the filaments by the effect of augmented diameter. As the diameter increases, in this case,

Table 1 Estimated properties for the clean polyurethane foam

Parameter	Estimated magnitude
Apparent density of matrix	21 kg m^{-3}
Filament diameter (D)	0.30 mm
Total filaments per meter (NF)	2.55×10^5
Total intersections per meter (NI)	2.49×10^7
Total filaments per linear meter	292
Pores per linear meter	291
Pore size	3.1 mm
Porosity	98 %
Superficial specific area	$225 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$

beyond a biofilm depth of around 0.7 mm , the superficial area diminishes due to the increment of the node size (Fig. 2c and Eq 12).

Biofilm physical features

Five PUF colonized cubes were sampled between day 10 and 20 (see Fig. 3), and by detaching the biofilm, it was found that $30 \pm 2 \%$ of the packed bed volume (0.9 L) was occupied by biomass. After dividing this volume by the superficial area of the clean PUF, an average biofilm thickness of $0.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ was calculated. Further analyses of packing cubes but now with MRI showed a coarse biofilm surface (see Fig. 5) and further image analysis suggested that the biomass occupied approximately 35 % of bed volume while its superficial area was around $650 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. This was similar to the sum of volume percentage calculated by detaching the biomass plus the 2.0 % of the PUF packing volume occupied by polyurethane itself. An animation of the biofilm reconstructed by the MRI images is provided in a video in the Supplementary material section.

Intrinsic biological kinetics

Figure 6 shows the results of the intrinsic oxygen uptake rates from respirometry experiments which were fitted to the reaction model stated in Eq. 8, afterwards the correspondent DMDS consumption kinetics were correlated by using the stoichiometry of Eq. 1. Values of $3,571.6 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3} \text{ biofilm h}^{-1}$, $2.7 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3}$, and $8.2 \text{ g}_{\text{DMDS}} \text{m}^{-3}$ were determined for R_{max} , K_s , and K_i , respectively.

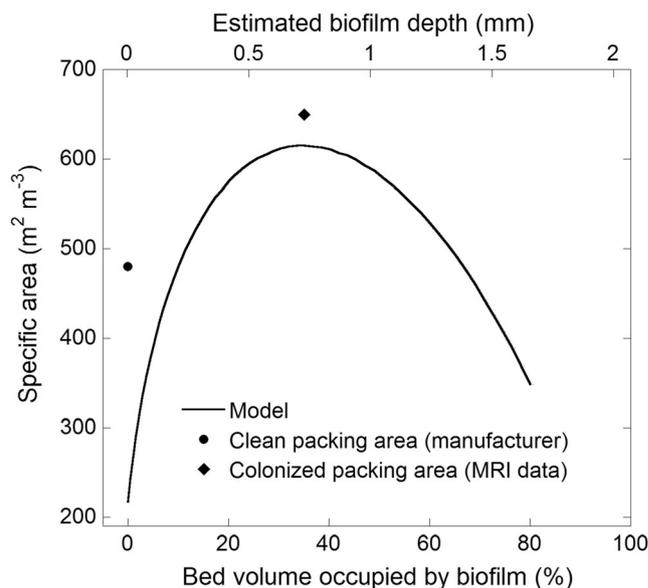
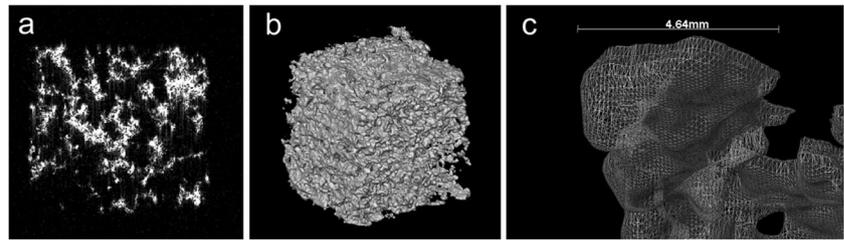


Fig. 4 Specific area volume as functions of biofilm depth, on the model support depicted in Figs. 2b and c

Fig. 5 **a** Original MRI biofilm image in one 4 cm-sided packing cube, **b** 3D reconstruction of biofilm in a packing cube, and **c** close up of a biofilm portion and surface meshing for calculating interfacial area



Trickling liquid flow description

Figure 7 shows the RTD profiles obtained for the liquid flow through the BTF packed bed. It is observed that tracer elution through clean PUF was faster than through colonized PUF maybe as a result of higher liquid hold-up and the tortuosity promoted by biofilm growth. Average liquid residence times through clean and colonized PUF were 10 and 60 s, respectively. In both cases, complete recovery of tracer was verified by mass balances in liquid flow, thus discarding tracer absorption in either biofilm or PUF. By observing the trickling liquid at the bottom of the modules, it was found that biomass growth favors the redistribution of the liquid through the packing.

Main results from RTD experiments for flow through clean and colonized PUF are shown in Table 2. The Péclet number was determined after adjusting the distribution time data to the closed vessel model (Eq. 2).

Biotrickling filter model

Table 3 shows a summary of the parameters introduced in the BTF model for simulate gas treatment. With these parameters,

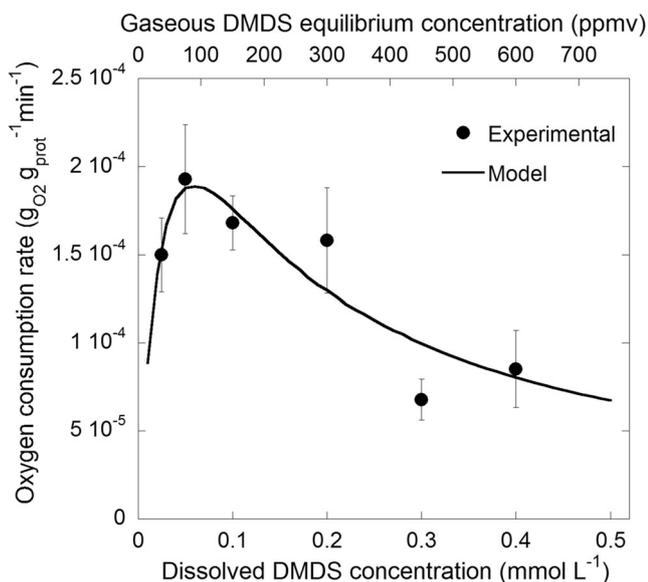


Fig. 6 Alkaline biomass oxygen consumption rates as function of DMDS liquid concentration and fitting to the proposed reaction model (Eq. 8)

model predictions of concentration profiles with both variations (dispersed and ideal plug flow), either in counter current or parallel flow operation, were compared with experimental data in Fig. 8, where the experimental removal efficiencies were 75 and 80 % for the operation in counter current and parallel mode, respectively. Similar comparison was made with an independent experiment but with an initial concentration of 0.25 g m^{-3} (not shown) with trends similar to those found in Fig. 8.

Discussion

As it is observed in Fig. 6, results from respirometry fit well a Haldane reaction model with inhibition by substrate. Nonetheless, it is possible to consider that no inhibitory effect of DMDS would be present at the BTF operation conditions reported here, where initial gaseous concentrations never exceeded 140 ppmv (0.54 g m^{-3}). On the contrary, the amount of gaseous DMDS employed in this study promoted liquid concentrations where maximum reaction rate would be located. Compared to kinetics previously reported for DMDS oxidizing bacteria in neutral cultures (Smith and Kelly 1988), the alkaliphilic biofilm in this study showed smaller DMDS affinity and degrading activity of one and two orders of magnitude, respectively. Far from being considered as a drawback, this may imply an advantage for the alkaliphilic

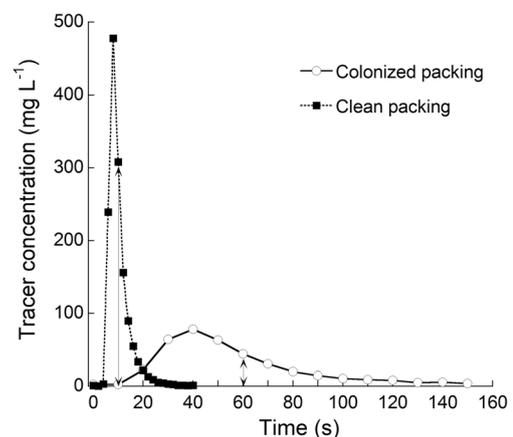


Fig. 7 Tracer concentration profiles acquired during DTR experiments. Vertical arrows indicate mean residence time

Table 2 Characteristic parameters for liquid flow through packed beds, obtained from RTD experiments

Parameter (units)	Clean PUF	Colonized PUF
Liquid hold up, total (L)	0.1	0.6
Liquid hold up to bed ratio, v/v (%)	4	20
Dynamic hold up (L)	0.1	0.3
Liquid film depth (μm)	50	300
Dispersion coefficient ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)	0.30	0.72
Péclet number (dimensionless)	10.3	4.3

biomass in biofiltration applications where a slow colonization of packing material would lengthen the time before the appearance of bed channeling or plugging, while microbial activity is enough to carry out low DMDS concentrations removal satisfactorily. In this sense, the observed DMDS elimination capacities during the experiments reported here (Fig. 3) are comparable with the previous reports of DMDS treatment in BTF at neutral pH (Ramirez et al. 2011; Wan et al. 2011). However, it is important to consider that in our case the effective gas residence time was reduced approximately to half of that initially calculated (40 s), due to biomass accumulation and liquid hold-up presence.

In a previous experiment (data not shown), detaching approximately 0.3 L of biomass from the packing lead to an EC increases of nearly 50 %. Nonetheless, it was observed a liquid hold-up increase from 20 to 30 %. The increased elimination capacity obtained in the BTF operation after detaching part of the immobilized biomass may be a consequence of a higher superficial area available for DMDS absorption, nonetheless, this extra area would be equally covered with a trickling liquid film as indicated previously (Picioreanu et al. 2000) explaining the liquid hold-up increase observed after detaching part of the biofilm.

From RTD experiments (Fig. 7), it is seen that biomass accumulation in PUF support leads to an

increment of liquid retention time in accordance to results previously reported by other authors (Trejo-Aguilar et al. 2005; Sharvelle et al. 2008a) where the presence of stagnant zones was emphasized. In our case, the intricate porous structure of PUF may influence the liquid flow pattern even when biomass was absent, obtaining Péclet values of 10.3 and 4.3 for liquid flow through clean and colonized PUF, respectively. Having in mind that ideal plug flow is characterized by Pe magnitudes higher than 100 (Levenspiel 1998), it is clear that the dispersion degree is substantial for the liquid flow through PUF at any colonization stage.

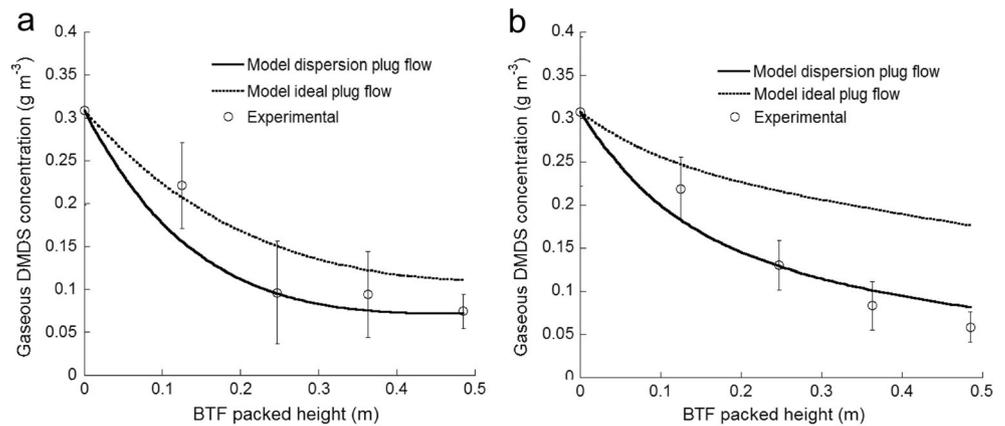
As it is portrayed in Fig. 8, the dispersed plug flow model (DPFM) fits better the experimental data than the ideal plug flow model (IPFM), especially when predicting the performance in parallel flow mode. The contrast between DPFM and IPFM shows that dispersion for liquid streams should be considered when modeling BTFs operation, at least when materials similar to open polyurethane foam are used. With respect to the flow mode operation, it was observed experimentally that when BTF was operated in parallel flow mode both smaller liquid hold-up and pressure drop were obtained as compared to counter current flow. This result evidences the interaction between gas and liquid flow direction and suggests that parallel operation may be a better choice at least from the energy consumption point of view. In any case, the biofiltration model predicted that no limitation by oxygen occurred within the biofilm (not shown), although it may not be discarded that actual liquid O_2 concentrations are lower than calculated due to endogenous respiration.

In relation to the real PUF comparison to the mesh model proposed in this study, the main differences arise from the complexity and randomness of real packing, which could promote biomass growth similar to that observed on the MRI images (Fig. 5a, b and Supplementary video). Some PUF estimated properties as average pore size and porosity were in well agreement with measured values. Others, such as

Table 3 Main parameters used in the biofiltration model

Parameter	Value	Reference
DMDS Henry's law dimensionless constant (H)	0.061	Arellano-García et al. 2012
Biofilm thickness (δ)	0.6 mm	This study
Liquid film thickness (L)	0.2 mm	This study
Bed porosity during BTF operation (ϵ)	0.47	This study
Dispersion coefficient (D_{disp})	$0.72 \text{ m}^2 \text{h}^{-1}$	This study
DMDS diffusion coefficient (D_{eff})	$3.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{h}^{-1}$	ICAS
Gas to liquid mass transfer coefficient, liquid side ($k_L a_b$)	26.4 h^{-1}	Bonilla 2013
Biofilm superficial area (a_b)	$650 \text{ m}^2 \text{m}^{-3}$	This study
Specific max. DMDS uptake rate (R_{max})	$3571.6 \text{ g m}^{-3} \text{ biofilm h}^{-1}$	This study
Saturation constant (K_s)	2.7 g m^{-3}	This study
Inhibition constant (K_i)	8.2 g m^{-3}	This study

Fig. 8 Experimental and simulated concentration profiles of DMDS along BTF height, for counter current operation (a) and cocurrent operation (b) for an initial gaseous DMDS concentration close to $0.30 \text{ g}_{\text{DMDS}}\text{m}^{-3}$



the predicted superficial area, were about half of what was reported by the manufacturer. This difference may be attributable to the limitations in the definition and implementation of the relatively simple model and real structure of PUF, in this sense, heterogeneity of filaments width and tortuosity may provide important amounts of superficial area.

Regarding to estimated properties from mesh model, the predicted superficial area for clean PUF was close to $220 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ and would rise as a function of biofilm growth until attaining a maximum near $620 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, where close to 30 % of packing would be occupied by biomass (Fig. 4). From this point, specific area diminishes as a consequence of further biofilm accumulation. In this respect, a mathematical representation of a biofilter with specific area dependence on biofilm growth was previously reported (Alonso et al. 1998). These authors considered spherical geometry for packing particles and model predictions respecting pollutant removal were in well agreement with experimental data, however, the

estimated specific area was invariably decreasing since theoretical biofilm development began. In contrast, the physical model for superficial area utilized in this study led to a bell curve type function (Fig. 4), which fits to scatter data either from foam manufacturer or MRI determination and may serve as evidence of this area tendency actually being happening when PUF is colonized in a biotrickling filter.

Furthermore, when estimated values of superficial area depicted in Fig. 4 were introduced into the biotrickling filter model, the influence of biomass accumulation over gas residence time and treatment efficiency of the alkaline BTF treating DMDS vapors was estimated and the results are illustrated in Fig. 9.

As shown in Fig. 9, when volume occupied by biomass increased from 0 to 20 %, the specific area also augments from 220 to $570 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$; nevertheless, RE shows an increment of barely 15 %. This predicted low response in RE when superficial area increases more than 150 % may be a consequence of a process limitation by reaction in biofilm. In this regard, it would be expected that further biomass accumulation lead to higher RE values. Nonetheless, model shows the opposed with an ER drop when biomass attained 32 % of bed volume in spite of area reached $615 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. This could be attributable to the gas residence time reduction, which at this point would be 60 % of its initial value. Thereafter, the RE diminishing tendency remains as it is driven by reductions in gas residence time and superficial area.

Images obtained from the MRI analysis showed a biomass structure that agreed with the previous reports (Lewandowski et al. 1995; De Beer and Stoodley 2006) where the biofilm roughness was described. This could lead to superficial area increments and hydrodynamic changes influencing the gas treatment performance in practical applications. In this sense, the biofilm structure effect on mass transport was theoretically addressed by Picioreanu et al. (2000) emphasizing that even when coarseness could lead to a biofilm area rise, effective mass transfer may decrease as only biofilm peaks receive substrate while valleys remain filled with stagnant liquid that hinders substrate diffusion. Therefore, the liquid

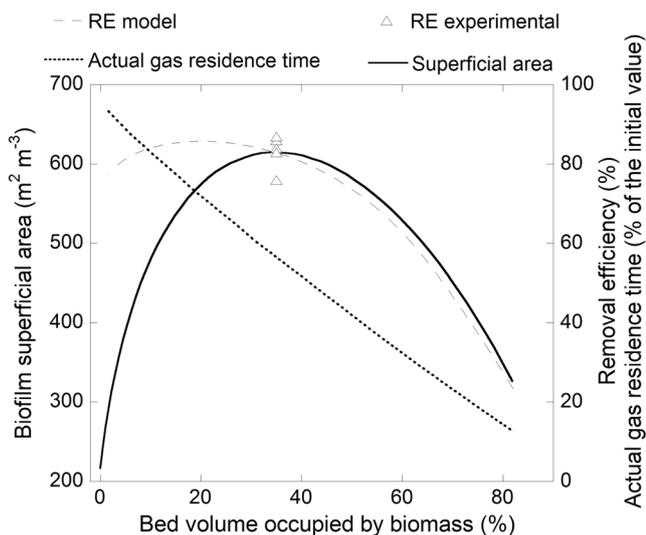


Fig. 9 Theoretical evaluation of biomass accumulation effect over superficial area, removal efficiency (RE) and gas residence time reduction in a BTF treating $27 \text{ g}_{\text{DMDS}}\text{m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, compared to experimental RE data (Δ) at same inlet load

velocity through biomass irregularities is highlighted as a determining factor for mass transport through a gas liquid interface. This reasoning could be directly related with experimental evidence in biofiltration applications where liquid flow rate impact over performance was proven in the absence of external mass transfer limitation (Kim and Deshusses 2005).

The agreement between the BTF bed volume occupied by biofilm either evaluated by manually detaching the biofilm or by MRI analysis indicates the possibility of determining some specific parameters with relatively simple procedures. However, further comparisons at different colonized volume fractions and packing materials are required to confirm this evidence.

The theoretical analysis for BTF performance carried out in this study locates the optimum biomass concentration near 20 % of bed volume, which would correspond to a biofilm depth of 0.4 mm immobilized on PUF surface. At this condition, RE close to 90 % would be expected with gas residence time reductions no higher than 30 % (Fig. 9) while pressure drop would be close to $0.5 \text{ cmH}_2\text{O m}_{\text{column}}^{-1}$ as it was calculated from the Darcy law equation; this would imply low energy requirements for compressing the gas stream for feeding a biotrickling filter.

In conclusion, the experimental procedures presented in this study were utilized to evaluate parameters which are rarely assessed when colonized supports in a biotrickling filter show extensive microbial growth. These features included gas residence time, superficial area, and dispersion degree in the liquid stream which proved to be closely influenced by biomass accumulation.

With the aid of experimentally determined parameters, the effect of biomass growth on performance of a biotrickling filter was obtained by coupling a simple, yet powerful, representation of the complex PUF topology using an orthogonal mesh to the usual mass balance equations. Model predictions emphasized the relative importance of biotic (such as biomass content and degradative activity) and abiotic (superficial surface, effective residence time, etc.) parameters on performance. Thus, at first stages after startup, modeling predicts biomass concentration to be the biofiltration limiting factor, while at high biomass accumulations, typical of a long-term operation, reduced residence time could determinate the gas treatment efficiency. Furthermore, this theoretical analysis permitted to establish an optimum biomass concentration which could be maintained more easily with a slow growing microbial consortium as alkaliphilic bacteria, while acceptably removal rates of gaseous pollutant would be obtained. It can be predicted that other systems may require less biomass if the specific activity is higher than the consortium used here. Characterization of the biofilm may be performed repeatedly throughout BTF operation to obtain valuable information about the relationship between biofilm growth and gas

treatment performance which would be very useful to confirm the viability of representing the complex phenomena occurring inside a BTF by relatively simple models.

Acknowledgements The authors would like to thank Conacyt for financing this project (I0017-166451) and the scholarship of LAG. To AECID for granting the funds for LAG internship in the UPC-Barcelona through project A2/037075/11. And to Rafael Lara and the Ci3M center for MRI analysis.

References

- Alonso C, Suidan MT, Sorial GA, Smith FL (1996) Gas treatment in trickle-bed biofilters: Biomass, how much is enough? *Biotechnol Bioeng* 54(6):583–594
- Alonso C, Suidan MT, Kim BR, Kim BJ (1998) Dynamic mathematical model for the biodegradation of VOCs in a biofilter: Biomass accumulation study. *Environ Sci Technol* 32:3118–3123
- Arellano-García L, González-Sánchez A, Van Langenhove H, Kumar A, Revah S (2012) Removal of odorant dimethyl disulfide under alkaline and neutral conditions in biotrickling filters. *Water Sci and Technol* 66(8):1641–1646
- Bonilla WC (2013) Uso de respirometrías heterogéneas para estimar coeficientes de transferencia de masa interfaciales y parámetros biocinéticos en biofiltros de lecho escurrido. Dissertation, UAM Iztapalapa, Mexico
- De Beer D, Stoodley P (2006) Microbial biofilms. In: Dworkin E, Falkow S, Rosenberg E, Schleifer KH, Stackebrandt E (eds) *The prokaryotes*, 3rd edn. Springer, New York, pp 904–937
- Delgado JMPQ (2006) A critical review of dispersion in packed beds. *Heat Mass Transfer* 42(4):279–310
- Deshusses MA, Cox HHJ, Miller DW (1998) The use of CAT scanning to characterize bioreactors for waste air treatment. Paper 98-TA20B.04. In: *Proceedings Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*, San Diego, CA, USA
- Dorado AD, Lafuente J, Gabriel D, Gamisans X (2012) Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads. Part 2: Model development, calibration and validation. *Chem Eng J* 209:
- Estrada JM, Kraakman NJR, Lebrero R, Munoz R (2012) A sensitivity analysis of process design parameters, commodity prices and robustness on the economics of odour abatement technologies. *Biotechnol Adv* 30:1354–1363
- Gianetto A, Specchia V (1992) Trickle-bed reactors: State of art and perspectives. *Chem Eng Sci* 47(13):3197–3213
- González-Sánchez A, Revah S, Deshusses MA (2008) Alkaline biofiltration of H₂S odors. *Environ Sci Technol* 42:7398–7404
- Granada C, Revah S, Le Borgne S (2009) Diversity of culturable bacteria in an alkaliphilic sulfur-oxidizing microbial consortium. *Adv Mat Res* 71:137–140
- Herskowitz M, Smith JM (1983) Trickle bed reactors: a review. *AICHE J* 29(1):1–18
- Iliuta I, Bildea SC, Iliuta MC, Larachi F (2002) Analysis of trickle bed and packed bubble column bioreactors for combined carbon oxidation and nitrification. *Braz J Chem Eng* 19(1):69–88
- Integrated Computer Aided System (ICAS), Educational Version. Computer Aided Process Engineering Center. Technical University of Denmark
- Jiménez B, Noyola A, Capdeville B (1988) Selected dyes for residence time distribution evaluation in bioreactors. *Biotechnol Tech* 2(2): 77–82

- Kim S, Deshusses MA (2003) Development and experimental validation of a conceptual model for biotrickling filtration of H₂S. *Environ Prog* 22(2):119–128
- Kim S, Deshusses MA (2005) Understanding the limits of H₂S degrading biotrickling filters using a differential biotrickling filter. *Chem Eng J* 113(2):119–126
- Levenspiel O (1998) *Chemical reaction engineering*. John Wiley & Sons, New York
- Lewandowski Z, Stoodley P, Altobelli S (1995) Experimental and conceptual studies on mass transport in biofilms. *Wat Sci Tech* 31(1): 153–162
- Neu TR, Manz B, Volke F, Dynes JJ, Hitchcock AP, Lawrence JR (2010) Advanced imaging techniques for assessment of structure, composition and function in biofilm systems. *FEMS Microbiol Ecol* 72(1):1–21
- Picioreanu C, van Loosdrecht MCM, Heijnen JJ (2000) A theoretical study on the effect of surface roughness on mass transport and transformation in biofilms. *Biotechnol Bioeng* 68(4):355–369
- Ramírez M, Fernández M, Granada C, Le Borgne S, Gómez JM, Cantero D (2011) Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. *Bioresource Technol* 102:4047–4053
- Sharvelle S, McLamore E, Banks MK (2008a) Hydrodynamic characteristics in biotrickling filters as affected by packing material and hydraulic loading rate. *J Environ Eng-ASCE* 134:346–352
- Sharvelle S, Arabi M, McLamore E, Banks MK (2008b) Model development for biotrickling filter treatment of graywater stimulant and waste gas. *I J Environ Eng-ASCE* 134:813–825
- Silva J, Morales M, Cáceres M, Morales P, Aroca G (2012) Modelling of the biofiltration of reduced sulphur compounds through biotrickling filters connected in series: Effect of H₂S. *Electron J Biotechnol* 15(3):1–15
- 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, Kelly DP (1988) Isolation and physiological characterization of autotrophic sulphur bacteria oxidizing dimethyl disulphide as sole source of energy. *J Gen Microbiol* 134:1407–1417
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998) 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA
- Trejo-Aguilar G, Revah S, Lobo R (2005) Hydrodynamic characterization of a trickle bed air biofilter. *Chem Eng J* 113:145–152
- Wan S, Li G, An T, Guo B (2011) Co-treatment of single, binary and ternary mixture gas of ethanethiol, dimethyl disulfide and thioanisole in a biotrickling filter seeded with *Lysinibacillus sphaericus* RG-1. *J Hazard Mater* 186:1050–1057
- Zarook SM, Shaikh AA, Azam SM (1998) Axial dispersion in biofilters. *Biochem Eng J* 1(1):77–84