

Tratamiento en biorreactores de efluentes gaseosos de industrias productoras de formaldehído y resinas sintéticas



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA
E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

Memoria presentada por
Óscar Jesús Prado Rubianes
para optar al grado de Doctor
por la Universidade da Coruña
A Coruña, Noviembre 2005



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
FACULTADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

**Tratamiento en biorreactores de efluentes
gaseosos de industrias productoras de
formaldehído y resinas sintéticas**

Memoria presentada por
Óscar Jesús Prado Rubianes
para optar al grado de Doctor
por la Universidade da Coruña
A Coruña, Noviembre 2005

MANUEL E. SASTRE de VICENTE, Director del Departamento de Química Física e Enxeñería Química I de la Universidade da Coruña,

CERTIFICA

Que el presente trabajo, titulado “**Tratamiento en biorreactores de efluentes gaseosos de industrias productoras de formaldehído y resinas sintéticas**” y presentado por el Licenciado en Ciencias del Mar **D. Óscar Jesús Prado Rubianes** para optar al grado de Doctor, ha sido realizado en este Departamento y dirigido por el Prof. **Dr. D. Christian Kennes** y la Prof. **Dra. D^a María del Carmen Veiga Barbazán**.

Y para que así conste, expide y firma la presente en A Coruña, a 28 de Noviembre de 2005.

Fdo. Manuel E. Sastre de Vicente

CHRISTIAN KENNES y **M^a CARMEN VEIGA BARBAZÁN**, Profesores Titulares del Departamento de Química Física e Enxeñería Química I de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN

Que el presente trabajo, titulado “**Tratamiento en biorreactores de efluentes gaseosos de industrias productoras de formaldehído y resinas sintéticas**” ha sido realizado por el Licenciado en Ciencias del Mar **D. Óscar Jesús Prado Rubianes** en este Departamento y que, como Directores del mismo, autorizan su presentación como Tesis Doctoral para ser evaluado por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expiden y firman la presente en A Coruña, a 28 de Noviembre de 2005.

Fdo. Christian Kennes

Fdo. M^a Carmen Veiga Barbazán

“Inspiration can be found in a pile of junk. Sometimes, you can put it together with a good imagination and invent something.”

Thomas A. Edison

Agradecimientos

AGRADECIMIENTOS

Con estas líneas quiero expresar mi agradecimiento más sincero a todos los que a lo largo de estos años me han ayudado con sus consejos y amistad, permitiéndome sacar adelante este trabajo de la mejor manera posible. Dicen los que saben que ésta es la parte más compleja de escribir de la tesis (Ligero, 2001), así que voy pidiendo perdón de antemano por la parquedad y las (seguras) omisiones. Vamos allá.

En primer lugar debo agradecer a mis tutores, Drs. Christian Kennes y M^a Carmen Veiga, su apoyo continuo y todos los consejos y orientaciones aportados durante estos años. Nada de este trabajo habría sido posible sin su esfuerzo. Quisiera hacer extensivo este agradecimiento al resto de profesores del Área de Enxeñería Química de la UdC, Drs. Rafael Blázquez, Isabel Ruiz, Manuel Soto y Alberto de Vega, grandes como profesionales y mayores aún como amigos.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología, por la concesión del proyecto (PPQ 2001-0557), y a la Xunta de Galicia, por financiar mi trabajo de investigación.

A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Enxeñería Química (1999-2005): Natalia, Sara, Susete, Ana, Luis, Inés, Carliños, Alena, P. Dubra, Juanjo, Connie, Elena, Mónica, Marta, Yaomin & Ling (谢谢.巴塞罗那队是最佳的队!!!), Sandra, Balsam y el resto de compañeros, por tantas horas compartidas de duro trabajo pero, sobre todo, de risas y buenos momentos. De manera muy especial quiero agradecer el apoyo de Pablo Ligero, Bea Fernández, Juan Álvarez y Vicky de la Herrán, cuya amistad es lo más valioso que me llevo. Y cómo no, a mi hermano y cuate Jorge Mendoza y su familia, por los grandes ratos aquí y en México. Gracias a todos.

Al Dr. Marc Deshusses (Universidad de California, Riverside) y a todo el grupo de biofiltración del Departamento de Ingeniería Química y Medioambiental (2002) (Hannes S., Takashi H., Carlos L., Bryan K., Xiaolin W., Seongyup K., Siriwat J., Seoktae K., Ting Z. y Takeyuki S.), por la calurosa recepción y por hacer de mi estancia allí una experiencia inolvidable (y por los viajes, las cenas, los coffee-donuts, el soccer-tennis, los debates en el Getaway, etc. etc...).

A mis amigos de dentro y fuera de la facultad: Rafa G., F. Meis T., Fer M., D. Peón, Cris A., Mari V., Loly H., César P., Sergi & Patri, Dany F., Eva F., Carlos R., Pablo F., Nachete, Giorgio, Yoli de Á., la peña del jueves y a todos en el CECO

y la UdC. A Tere, por su cariño y apoyo infinitos (y por la espectacular portada). A Rosi Arias, por esas visitas que espero sean cada vez más frecuentes, donde sea que estemos. A Enrique Torres, por sus consejos y su inestimable colaboración en la última etapa del trabajo. A Miguel y María en Foresa, José Antonio en Galmedic y la gente de Praxair y Agilent. A Amparo y Arturo, por ocultar las pruebas de mis desaguisados. Gracias de corazón, cada uno de vosotros merecería varias líneas aquí.

Por encima de todo, a mi familia: mi madre, Ángel, Javi, Susi y mis primos, tíos y abuelos. Aquí se me acaban las palabras, ojalá tuviera el talento necesario para expresar lo mucho que os quiero y os debo. Muchas gracias por todo.

Y finalmente, a todos los que de alguna manera se han interesado por mí y por mi trabajo durante estos años (aunque sólo fuera para hojear los agradecimientos. Por cierto, lo interesante empieza en la página siguiente). Gracias a todos.

Índice

ÍNDICE

RESUMEN Y OBJETIVOS	1
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. La contaminación del aire	7
1.1.1. Generalidades	7
1.1.2. Los contaminantes atmosféricos	8
1.1.3. Legislación de la contaminación atmosférica	10
1.2. Tecnologías tradicionales de tratamiento de compuestos volátiles en fase gas.....	12
1.2.1. Generalidades	12
1.2.2. Absorción	12
1.2.3. Adsorción	13
1.2.4. Condensación	13
1.2.5. Incineración	14
1.2.6. Otras tecnologías.....	14
1.3. Nuevas tecnologías de tratamiento de compuestos volátiles en fase gas	15
1.3.1. Generalidades	15
1.3.2. Tipos de biorreactores	18
1.3.2.1. Biolavadores.....	19
1.3.2.2. Biofiltros percoladores.....	20
1.3.2.3. Biofiltros convencionales.....	20
1.3.3. Parámetros de operación de importancia en biorreactores	21
1.3.3.1. Composición de la corriente gaseosa	22
1.3.3.2. Relleno	23
1.3.3.3. Aporte de nutrientes	24
1.3.3.4. Temperatura	25
1.3.3.5. Humedad	26
1.3.3.6. pH	27
1.3.3.7. Caída de presión	27
1.3.3.8. Tiempo de residencia	29
1.3.3.9. Concentración de oxígeno	30
1.3.4. Fundamentos de la operación de biorreactores	31
1.3.4.1. Transferencia del contaminante	31
1.3.4.2. La biopelícula	34
1.3.4.3. Cinética de la biodegradación	35
1.3.5. Expresión de la eficacia del tratamiento.....	37
1.4. La producción de resinas sintéticas de formaldehído	39
1.4.1. Generalidades	39
1.4.2. Emisión de contaminantes	40
1.4.2.1. Formaldehído	41
1.4.2.2. Metanol.....	42
1.4.2.3. Dimetiléter	43
1.4.2.4. Monóxido de carbono.....	44
1.5. Nomenclatura.....	45
1.6. Referencias.....	46

2. MATERIAL Y MÉTODOS	55
2.1. Biorreactores.....	57
2.1.1. Generalidades	57
2.1.2. Inoculación.....	61
2.1.3. Aporte de nutrientes y retirada del exceso de biomasa	62
2.2. Estudios en discontinuo	64
2.3. Análisis físico-químicos.....	65
2.3.1. Concentración de los tóxicos.....	65
2.3.1.1. Análisis en fase gas	65
2.3.1.2. Análisis en fase líquida.....	66
2.3.2. pH	69
2.3.3. Absorbancia.....	69
2.3.4. Temperatura	69
2.3.5. Caída de presión	70
2.3.6. Caudal de aire	70
2.3.7. Sólidos en suspensión totales y volátiles	70
2.3.8. Concentración de nitrito y nitrato.....	70
2.3.9. Concentración de nitrógeno amoniacal.....	71
2.3.10. Concentración de o-fosfato	72
2.3.11. Concentración de dióxido de carbono.....	73
2.3.12. Demanda química de oxígeno.....	73
2.3.13. Densidad.....	74
2.3.14. Humedad	74
2.3.15. Estudios de microscopía electrónica de barrido.....	74
2.4. Sustratos.....	74
2.5. Nomenclatura.....	75
2.6. Referencias.....	75
3. ELIMINACIÓN DE METANOL EN FASE GAS EN BIOFILTROS CONVENCIONALES RELLENOS DE TIERRA VOLCÁNICA	77
3.1. Resumen.....	79
3.2. Material y métodos.....	80
3.2.1. Biorreactores	80
3.2.2. Análisis físico-químicos	81
3.3. Resultados y discusión	81
3.3.1. Efecto de la concentración de biomasa y del grado de adaptación del inóculo sobre la puesta en marcha del biorreactor	81
3.3.2. Estudio del funcionamiento del biorreactor durante periodos largos de operación.....	84
3.3.3. Estudio del perfil de degradación del tóxico.....	88
3.3.4. Adaptación del biofiltro a variaciones en el EBRT	89
3.3.5. Efecto del sentido de circulación de la corriente gaseosa	92
3.3.6. Mineralización del metanol a dióxido de carbono	94

3.4. Conclusiones	97
3.5. Nomenclatura.....	98
3.6. Referencias	98
4. BIOFILTRACIÓN DE MEZCLAS DE METANOL Y FORMALDEHÍDO EN FASE GAS	103
4.1. Resumen.....	105
4.2. Material y métodos.....	106
4.2.1. Biorreactores	106
4.2.2. Análisis físico-químicos	109
4.3. Resultados y discusión	110
4.3.1. Selección de la configuración y del material de relleno más adecuados.....	110
4.3.2. Optimización del tratamiento de los tóxicos	113
4.3.3. Efecto del pH sobre el tratamiento	118
4.3.3.1. Estudios en discontinuo	118
4.3.3.2. Estudio en un biofiltro percolador.....	120
4.3.4. Efecto combinado del EBRT y de la carga de tóxico	121
4.3.5. Influencia del aporte de nitrógeno	124
4.3.6. Efecto de la carga de metanol sobre el tratamiento.....	130
4.3.7. Efecto de la carga de formaldehído sobre el tratamiento.....	131
4.3.8. Efecto de una sobrecarga de corta duración	132
4.3.9. Adaptación de un biofiltro convencional empleado para la eliminación de metanol al tratamiento de la mezcla de tóxicos	134
4.3.10. Eliminación de la mezcla de tóxicos por medio de un biorreactor de doble etapa híbrido.....	136
4.4. Conclusiones	143
4.5. Nomenclatura.....	145
4.6. Referencias	145
5. BIODEPURACIÓN DE DIMETILÉTER Y DE MEZCLAS DE ÉSTE CON OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	153
5.1. Resumen.....	155
5.2. Material y métodos.....	156
5.2.1. Biorreactores	156
5.2.2. Análisis físico-químicos	157
5.3. Resultados y discusión	158
5.3.1. Eliminación de dimetiléter en ensayos en discontinuo.....	158
5.3.1.1. Eliminación de dimetiléter como única fuente de carbono.....	158
5.3.1.2. Eliminación de mezclas de dimetiléter y metanol	159
5.3.1.3. Eliminación de mezclas de dimetiléter y formaldehído	163
5.3.2. Tratamiento de mezclas de metanol y dimetiléter en un biofiltro convencional.....	166

5.3.3. Tratamiento de mezclas de formaldehído y dimetiléter en un biofiltro percolador.....	169
5.3.4. Eliminación simultánea de formaldehído, metanol y dimetiléter en un biofiltro percolador.....	172
5.4. Conclusiones	179
5.5. Nomenclatura.....	180
5.6. Referencias.....	180
6. BIODEPURACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO Y DE MEZCLAS DE ÉSTE CON COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	183
6.1. Resumen.....	185
6.2. Material y métodos.....	186
6.2.1. Biorreactores	186
6.2.2. Análisis físico-químicos	188
6.2.3. Microbiología	188
6.3. Resultados y discusión	190
6.3.1. Eliminación de monóxido de carbono en ensayos en discontinuo.....	190
6.3.1.1. Eliminación de monóxido de carbono empleando lodo de depuradora como biocatalizador	190
6.3.1.2. Eliminación de mezclas de monóxido de carbono y metanol empleando lodo de depuradora como biocatalizador	192
6.3.1.3. Eliminación de monóxido de carbono empleando como biocatalizador un cultivo puro de <i>O. carboxidovorans</i> OM5.....	194
6.3.2. Eliminación de monóxido de carbono en un biofiltro percolador.....	196
6.3.3. Tratamiento de la mezcla de cuatro compuestos en un biorreactor de tres etapas.....	198
6.3.4. Eliminación de bajas concentraciones de los cuatro compuestos en un biofiltro convencional.....	205
6.4. Conclusiones	210
6.5. Nomenclatura.....	211
6.6. Referencias.....	212
7. CONCLUSIONES	215

Resumen y objetivos

RESUMEN Y OBJETIVOS

El formaldehído es un compuesto orgánico volátil ampliamente utilizado en una gran variedad de actividades industriales. Dentro de éstas, destaca por su importancia la producción de resinas sintéticas, cuyo empleo se ha extendido en gran medida a lo largo de las últimas décadas. Como consecuencia de ello, el volumen de generación de estos compuestos ha aumentado enormemente. En la actualidad existen en España y, más específicamente, en Galicia, un buen número de industrias en las que se producen o emplean estas resinas.

La generación de formaldehído y de resinas sintéticas de formaldehído lleva asociada la emisión a la atmósfera de una cantidad significativa de compuestos tóxicos, siendo los más abundantes de estos el propio formaldehído y el metanol. Habitualmente, pequeñas cantidades de dimetiléter y de monóxido de carbono están también presentes en los vertidos gaseosos. El gran volumen de emisión de dichos compuestos y la magnitud de los efectos perjudiciales causados por los mismos hace necesario el tratamiento de la corriente previamente a su liberación a la atmósfera. Las tecnologías empleadas tradicionalmente para este tratamiento incluyen la absorción, la adsorción o la incineración del gas. Sin embargo, estos sistemas suelen presentar una serie de inconvenientes que desaconsejan su uso en muchos casos, como son los elevados costes que implican, la posible generación de subproductos dañinos o la transferencia de los compuestos a un medio previamente no contaminado. Como alternativa a estos sistemas, en las últimas décadas se han desarrollado y operado con éxito sistemas de tipo biológico (*biorreactores*), en los que se emplean cultivos de microorganismos seleccionados específicamente para biodegradar los contaminantes presentes en la corriente. Dichos sistemas presentan elevadas eficacias de eliminación asociadas a costes de operación mínimos, lo que los convierte en opciones ideales para el tratamiento.

Si bien hasta la fecha se ha publicado un cierto número de trabajos en los que se trata la degradación de alguno de los contaminantes anteriormente mencionados en reactores biológicos, el presente es el primero en el que se estudia la depuración integral de corrientes gaseosas compuestas por mezclas de todos ellos. El objetivo principal de los experimentos descritos aquí es el desarrollo y la optimización de sistemas de biorreactores aptos para llevar a cabo de manera eficiente la depuración de emisiones de una empresa tipo de producción de formaldehído y resinas sintéticas de formaldehído. Adicionalmente, se estudió el efecto de los principales parámetros de operación sobre la eficiencia del

tratamiento, incluyendo, entre otros, el material de relleno, el contenido en humedad, las condiciones de aporte de medio nutritivo, la carga de tóxico y el pH de operación. De los resultados obtenidos se extrae que el tratamiento de la mezcla de contaminantes es viable y eficiente, y que las degradaciones del dimetiléter y del monóxido de carbono representan los procesos más delicados.

Capítulo 1
Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE

1.1.1. Generalidades

A lo largo de las últimas décadas, la cantidad de materiales de desecho producidos por la actividad humana ha aumentado hasta tal punto que los problemas originados por los mismos ya no pueden ser disimulados. Uno de estos problemas es la degradación de la calidad del aire, cuyas consecuencias negativas se están haciendo sentir cada vez con mayor intensidad. En la Tabla 1.1 se muestra la composición aproximada del aire troposférico en zonas en las que la intervención humana no es significativa. Ésta debería ser, en condiciones ideales, la composición del aire al que los seres vivos están expuestos. Sin embargo, la proliferación de las industrias y de los medios de transporte basados en el consumo de combustibles orgánicos, entre otras causas, ha motivado que la atmósfera haya visto modificada sensiblemente su composición cualitativa y cuantitativa, alterando los ciclos naturales de los elementos y produciendo diferentes efectos sobre los organismos y el medio físico que en muy pocos casos se pueden considerar beneficiosos.

Uno de los principales retos a los que debe hacer frente nuestra sociedad a lo largo del presente siglo es la recuperación de la calidad del aire, para lo cual se requiere tanto de un control eficaz de la generación de contaminantes como del desarrollo de tecnologías válidas para su tratamiento, en aquellos casos en los que la minimización de la producción ya no sea posible. Tradicionalmente, el tratamiento de los contaminantes gaseosos se ha venido realizando por medio de métodos físico-químicos, tales como la incineración, la absorción o la condensación. A pesar de lo extendido de su uso, dichos sistemas presentan una serie de inconvenientes, como son su elevado coste o que, en ciertos casos, se limitan a transferir la sustancia contaminante a otra fase diferente. Como alternativa a estos, a lo largo de las últimas décadas se han desarrollado tecnologías basadas en procesos biológicos. En los sistemas de tratamiento biológico (o “biorreactores”), los tóxicos son degradados por acción de microorganismos en un proceso altamente eficaz, económico e inocuo tanto para la salud como para el medio físico. Ambos tipos de tecnologías se describen en detalle en los apartados 1.2 y 1.3 del presente trabajo.

Tabla 1.1. Composición del aire troposférico en zonas no contaminadas (Stern y col., 1984).

Compuesto	Concentración (ppmv)
Nitrógeno	756500
Oxígeno	202900
Agua	31200
Argón	9000
Dióxido de carbono	305
Neón	17.4
Helio	5.0
Metano	0.97-1.16
Kriptón	0.97
Óxido nitroso	0.49
Hidrógeno	0.49
Xenón	0.08
Vapores orgánicos	≈ 0.02

1.1.2. Los contaminantes atmosféricos

En nuestro país, la contaminación atmosférica se define como “la presencia en el aire de materias o formas de energía que alteren la calidad del mismo de modo que implique riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza” (B.O.E. del 22 de Abril de 1975). Esta definición agrupa dentro del término “contaminante” a sustancias de muy diferente naturaleza que comparten la necesidad común de ser retiradas del medio por causa de sus efectos nocivos. Wark y Warner (1990) diferencian las siguientes categorías de contaminantes:

1. Materia particulada o partículas.
2. Compuestos que contienen azufre.
3. Compuestos que contienen nitrógeno.
4. Compuestos halogenados.
5. Compuestos radiactivos.
6. Monóxido de carbono.
7. Compuestos orgánicos.

Desde el punto de vista medioambiental es especialmente interesante el grupo de los compuestos orgánicos, dado que engloba una gran variedad de sustancias que presentan, o pueden presentar bajo ciertas condiciones, efectos altamente perjudiciales tanto para los seres vivos como para el medio físico. En el caso de contaminación del aire, los más problemáticos de ellos son aquellos cuya volatilidad es elevada, pues su tendencia a aparecer en fase gaseosa es mayor. A estas sustancias se las conoce como *compuestos orgánicos volátiles* (COV).

De acuerdo con la USEPA, los COV se definen como “sustancias que contienen átomos de carbono y que presentan una presión de vapor superior a 0.13 kPa bajo condiciones de temperatura y presión de 293 K y 101 kPa, respectivamente, excluyéndose el CO, el CO₂, los compuestos organometálicos y los ácidos orgánicos” (Kotzias y Spartà, 1993). Se trata de una definición muy general, en la que tienen cabida compuestos alifáticos y aromáticos, pudiendo estar halogenados o no. Los COV están presentes en la mayoría de los materiales naturales y sintéticos, generalmente como vapores o líquidos, aunque también pueden aparecer en estado sólido (casos del naftaleno y del p-diclorobenceno). La existencia de COV en nuestro planeta se remonta a los tiempos en los que la aparición de microorganismos y plantas llevó a la conversión de los gases producidos por fenómenos geoquímicos en moléculas orgánicas. Desde entonces ha existido un conjunto de equilibrios físicos, químicos, biológicos y geológicos encargados de regular la presencia de estos compuestos en los diferentes compartimentos ambientales, equilibrios que se han visto modificados por la acción del hombre. Las altas concentraciones de COV existentes en la atmósfera de las grandes urbes son consecuencia de la abundancia de usos industriales que presentan, así como del consumo de combustibles derivados del petróleo. Se ha estimado que la emisión de COV por parte de los países europeos de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico) durante el año 1980 fue del orden de $17.9 \cdot 10^9$ kg, de los cuales, tal y como se muestra en la Fig. 1.1, aproximadamente el 70 % se debía a la acción humana (Ciccioli, 1993). A escala global, de acuerdo con datos recogidos por Friedrich y Obermeier (1999), se ha sugerido que la emisión total de COV de origen antropogénico durante el año 1987 fue de $100 \cdot 10^9$ kg, mientras que para el año 1989 dichos vertidos se estimaron en $235 \cdot 10^9$ kg. Ninguno de estos valores incluye las emisiones de metano, por considerarse poco reactivo.

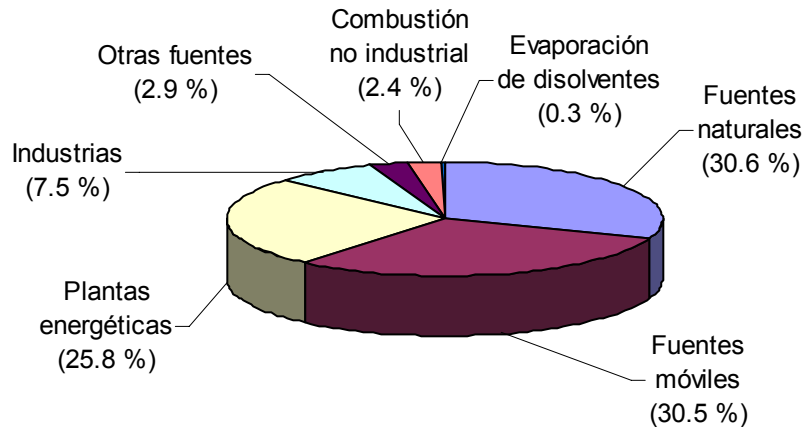


Fig. 1.1. Fuentes de emisión de COV en Europa en 1980 (Ciccioli, 1993).

El interés medioambiental de los COV se deriva del hecho de que casi todos ellos, así como muchos de sus productos de degradación, están considerados como compuestos potencialmente perjudiciales para la salud o para el medio ambiente. Los posibles efectos sobre los seres vivos son muy variados, dependiendo del organismo afectado, de la toxicidad del contaminante y de la concentración a la que éste se encuentre. Bajas concentraciones o exposiciones no muy prolongadas a los COV pueden producir irritación de las mucosas, vértigo, mareo, dolor de cabeza o pérdida de memoria, mientras que los efectos crónicos incluyen mutaciones genéticas, malformaciones embrionarias y cáncer (Wallace, 1993; Speijers, 1993). Igualmente importantes son los efectos de los COV sobre el medio ambiente, entre los que se cuentan la deposición ácida, el smog fotoquímico y la producción de ozono troposférico (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986; Wark y Warner, 1990; Baird, 2001).

1.1.3. Legislación de la contaminación atmosférica

En los últimos tiempos la sensibilidad de la sociedad en temas medioambientales se ha desarrollado en gran medida, lo que se traduce en una demanda creciente hacia un medio ambiente de mayor calidad. Paralelamente, la presión legislativa sobre las entidades emisoras de sustancias contaminantes se ha incrementado, estableciendo límites de vertido más restrictivos y favoreciendo las iniciativas encaminadas a reducir dichas emisiones. La promulgación de las enmiendas federales sobre aire puro (Clean Air Act Amendments) de 1990 en

EE.UU., el convenio adoptado en la Conferencia de Río de Janeiro de 1992 o los acuerdos firmados en el Protocolo de Kyoto de 1997 son ejemplos de ello.

En el ámbito europeo, la U.E. promulgó en 1996 una Directiva marco sobre evaluación y gestión de la calidad del aire, que introduce nuevos parámetros para la protección atmosférica y amplía el número de contaminantes a controlar (Directiva 1996/62/CE del Consejo, de 27 de Septiembre). Posteriormente se han aprobado la Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de Abril de 1999, que reglamenta las inmisiones de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas y plomo, la Directiva 2000/69/CE, de 4 de Diciembre de 2000, sobre los valores límite de benceno y monóxido de carbono, la Directiva 2001/80/CE, de 23 de Octubre de 2001, mediante la cual se limitan las emisiones contaminantes a la atmósfera en grandes instalaciones de combustión, y la Directiva 2001/81/CE, de la misma fecha, sobre máximos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.

En nuestro país, la Ley del 22 de Diciembre de 1972 de protección del medio atmosférico, aún vigente, supone el punto de partida de la legislación medioambiental moderna española. Posteriormente, la promulgación de la Constitución Española de 1978 y la adhesión a la Comunidad Económica Europea en 1985 hicieron necesaria la reformulación de la gestión medioambiental. Desde el año 1985, más de una docena de Reales Decretos en materia de contaminación atmosférica han sido aprobados en España.

En lo que se refiere a legislación en el ámbito autonómico, la Constitución Española, en su artículo 149.1.23a, faculta a las Comunidades Autónomas a establecer normas adicionales de protección medioambiental. En el caso de Galicia, este derecho aparece recogido en el artículo 27 de su Estatuto de Autonomía. En ejercicio de esta competencia, la Comunidad Autónoma Gallega aprobó en 1995 la Ley 12/1995, de 29 de Diciembre, que establece un impuesto sobre la contaminación atmosférica por óxidos de azufre y de nitrógeno. Más recientemente se ha promulgado la Ley 8/2002, de 18 de Diciembre, por la cual se establecen normas, criterios y técnicas de ordenación con el fin de mantener un alto nivel de calidad del aire ambiente y mejorarla, en su caso, así como para prevenir, vigilar y reducir la contaminación atmosférica. Todo este conjunto de normativas conforma un marco sólido de protección medioambiental, aunque la comparación con las legislaciones de otros países más industrializados pone de manifiesto que aún debe ser desarrollado en ciertos aspectos.

1.2. TECNOLOGÍAS TRADICIONALES DE TRATAMIENTO DE COMPUESTOS VOLÁTILES EN FASE GAS

1.2.1. Generalidades

Las tecnologías tradicionales para la depuración de aire contaminado se basan en principios de tipo físico-químico. Entre las ventajas que presentan estas técnicas están su capacidad de tratar amplios rangos de concentración y su elevada eficiencia independientemente de la toxicidad del contaminante (Veiga y col., 1996). Además, en ciertos casos permiten recuperar la totalidad o parte del tóxico, lo que las hace especialmente interesantes cuando existe la posibilidad de reutilizar el compuesto o bien cuando éste presenta un valor económico elevado. Sin embargo, los costes asociados a estas tecnologías suelen ser altos y, en muchos casos, éstas se limitan a transferir el contaminante a otra fase, lo que hace necesario un tratamiento posterior.

Dentro de estas tecnologías clásicas, las más ampliamente utilizadas son la absorción, la adsorción, la condensación y la incineración. Existe además una serie de sistemas más novedosos o no tan comúnmente empleados, como son la filtración mediante membranas semipermeables o la oxidación ultravioleta. Es habitual que estas tecnologías se combinen entre sí, e incluso con tratamientos biológicos, con el fin de incrementar la eficiencia global del tratamiento (Kennes y col., 2001). A continuación se describe cada una de ellas en detalle.

1.2.2. Absorción

La absorción consiste en la transferencia del contaminante del aire a una fase líquida no volátil, gracias al gradiente de concentración existente entre las dos fases. La eficacia de esta técnica viene determinada por la afinidad del tóxico por la fase líquida empleada, siendo el agua la más habitual. En el caso de compuestos hidrófobos se pueden usar disolventes orgánicos, tales como el aceite de silicona (Devinny y col., 1999). A menudo el principal inconveniente es que el tóxico se transfiere a una nueva fase en lugar de destruirse, con lo cual el problema de la contaminación sigue presente. Sin embargo, esto puede suponer una ventaja en el caso de que se desee recuperar la sustancia (Kennes y col., 2001). En caso contrario, una vez que se ha transferido el contaminante al líquido se requiere de una etapa de postratamiento, que puede llevarse a cabo mediante

incineración, biodegradación, etc. A pesar de que esta tecnología no precisa de un equipamiento costoso, sí implica unos gastos de operación elevados (Webster y Deviny, 1999).

1.2.3. Adsorción

En el caso de la adsorción, el principio de funcionamiento es la transferencia del tóxico de la fase gaseosa a una fase sólida. La adsorción se lleva a cabo en lechos fijos o fluidizados de material poroso, tales como la zeolita o el carbón activo. A pesar de ser una de las tecnologías más ampliamente utilizadas, su empleo no es conveniente para depurar compuestos orgánicos de muy alta volatilidad, dado que su tendencia a fijarse sobre superficies sólidas es generalmente baja. Una vez que el lecho poroso ha alcanzado su límite de adsorción, el material puede ser regenerado (Kennes y col., 2001), para lo cual sí es conveniente que el contaminante sea un compuesto altamente volátil, pues la desorción se llevará a cabo más rápidamente y en mayor medida. Ésta puede realizarse mediante diferentes métodos: con tratamiento térmico, empleando vapor, gases inertes, en vacío, etc. En cualquier caso, la alternativa más económica en muchos casos consiste en desechar o incinerar el material (Deshusses, 1994). En el caso de que el lecho se regenere con vapor, tras la desorción se obtendrá un agua residual que habrá que depurar nuevamente. El principal inconveniente que presenta esta tecnología es que, al igual que en el caso de la absorción, no supone la eliminación verdadera del contaminante, sino que se limita a transferirlo a una fase diferente.

1.2.4. Condensación

La condensación de los gases contaminantes se lleva a cabo mediante el descenso de la temperatura y/o el aumento de la presión de la corriente de gas, lo que favorece su paso a la fase líquida. Por causa del elevado gasto económico que implica, esta tecnología tan sólo se emplea para el tratamiento de gases con elevadas concentraciones de contaminantes que interesa recuperar (Deviny y col., 1999). Habitualmente la condensación se realiza a temperaturas inferiores a los 0 °C, incrementándose los gastos de operación a medida que la temperatura de trabajo se hace menor (Veiga y col., 1996). En muchos casos, además, la reducción en la concentración del contaminante no es suficiente, por lo que han de realizarse tratamientos adicionales. Actualmente se están extendiendo las

tecnologías de condensación criogénica, para las que se emplea nitrógeno o dióxido de carbono (Veiga y col., 1996).

1.2.5. Incineración

Esta tecnología se basa en la combustión del gas a elevadas temperaturas. A pesar de sus elevados costes energéticos se trata de la técnica de tratamiento físico-químico más ampliamente utilizada, dado que permite la depuración de grandes caudales de aire, incluso en presencia de mezclas complejas de tóxicos. Sin embargo, a diferencia de las anteriores, la incineración no permite la recuperación del contaminante. Dentro de ella se pueden distinguir dos variantes (Veiga y col., 1996; Webster y Devanny, 1999; Kennes y col., 2001): la incineración térmica, que se realiza en la mayoría de los casos a temperaturas comprendidas entre 700 y 1400 °C, y la incineración catalítica, que se lleva a cabo a temperaturas entre 300 y 700 °C, introduciéndose un catalizador en la unidad de combustión. Estos suelen ser metales (platino, paladio, cobre, etc.) u óxidos de metales (de cobalto, manganeso, etc.).

Bajo condiciones ideales, los productos resultantes de la incineración son básicamente agua y dióxido de carbono. Sin embargo, si la combustión no es completa se pueden originar subproductos dañinos, tales como dioxinas, monóxido de carbono u óxidos de nitrógeno (Devanny y col., 1999). Factores clave para lograr una combustión total son el tiempo de residencia del gas, el grado de mezcla y la concentración de contaminante. Además es necesario optimizar la temperatura de combustión y la relación tiempo/temperatura, parámetros que se ven influenciados por la naturaleza de los contaminantes (Veiga y col., 1996).

1.2.6. Otras tecnologías

Una tecnología que ha demostrado recientemente su validez para la depuración de aire contaminado con COV es la filtración mediante membranas semipermeables. En ella, la corriente de gas se comprime empleando una presión entre 310 y 1400 kPa (Devanny y col., 1999) y se traslada a una unidad de separación, en la que se filtra por medio de una o varias membranas semipermeables, generalmente conectadas en serie. Esta tecnología ha demostrado ser también de gran utilidad para el tratamiento de ciertos compuestos

clorados, además de presentar elevadas eficiencias de eliminación cuando las concentraciones de tóxico superan los 10000 ppmv (Kennes y col., 2001).

Otra alternativa para el tratamiento es la oxidación ultravioleta. En esta tecnología, la eliminación de los contaminantes se lleva a cabo por medio de la acción combinada de luz ultravioleta y gases oxidantes, como ozono o peróxidos. El proceso suele ir seguido de una etapa de postratamiento, con el fin de incrementar la eficiencia global de la depuración (Kennes y col., 2001).

1.3. NUEVAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE COMPUESTOS VOLÁTILES EN FASE GAS

1.3.1. Generalidades

Las nuevas tecnologías para el tratamiento de contaminantes en fase gas se basan en la capacidad que presentan ciertos microorganismos para utilizar dichos compuestos como fuente de energía y, en ocasiones, de carbono (Deviny y col., 1999). Esta capacidad es aprovechada mediante el empleo de biorreactores. Un biorreactor típico para el tratamiento de olores y/o gases tóxicos está formado básicamente por un cuerpo hueco cilíndrico o paralelepípedo, en cuyo interior se desarrolla una comunidad de microorganismos seleccionada específicamente para biodegradar el compuesto o compuestos tóxicos. La biodegradación puede definirse como “la reducción en la complejidad de ciertas sustancias químicas mediante un proceso catalizado biológicamente” (van Agteren y col., 1998), y lleva generalmente a la total conversión de esas moléculas en productos inorgánicos simples, tales como agua y dióxido de carbono.

Los biorreactores se vienen utilizando de manera habitual para el tratamiento de gases contaminantes desde los años 50, aunque existen casos documentados de su empleo desde principios de los años 20 (Guilbault, 2002). Los primeros biorreactores eran simples lechos rellenos de un material orgánico, como el suelo o la turba, y se empleaban principalmente para eliminar compuestos de olor desagradable (Andrews y Apel, 1999). A partir de los años 80 su uso se generalizó para la eliminación de una gran variedad de sustancias gaseosas. Paralelamente se desarrollaron nuevos sistemas más complejos y se extendió el uso de rellenos inertes. En la actualidad la biofiltración es una tecnología reconocida, cuya aplicación se extiende a un amplio espectro de industrias tanto

para el control de olores como para la eliminación de gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Zilli y Converti, 1999). Algunos de los sectores industriales en los que se está empleando el tratamiento de gases mediante biorreactores con óptimos resultados se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Ejemplos de aplicaciones industriales de los biorreactores
(Veiga y col., 1998; Guilbault, 2002).

Industrias químicas:

- Producción de pinturas
- Producción y procesado de plásticos y polímeros
- Fabricación de paneles
- Producción de adhesivos
- Producción de pulpas y papel
- Almacenamiento de sustancias químicas
- Producción de resinas

Industrias de alimentación:

- Procesado de carne y pescado
- Producción de grasas y aceite vegetal
- Producción y secado de levadura
- Producción de aromatizantes y saborizantes
- Fábricas de gelatina
- Tostado de cacao

Industrias textiles

Industrias petroquímicas

Industrias de curtidos

Industrias madereras

Industrias electrónicas

Tabacaleras

Mataderos

Fundiciones

Dentro de las ventajas que presentan los biorreactores frente a las tecnologías tradicionales, destaca el hecho de que en los primeros el contaminante sí es verdaderamente degradado, mientras que en algunas de las tecnologías tradicionales éste es simplemente transferido a otra fase. Por otra parte, los productos de la biodegradación son generalmente compuestos inocuos o, en cualquier caso, de menor peligrosidad que los contaminantes iniciales, lo que

no siempre se cumple en el caso de las tecnologías físico-químicas. En cuanto a su rango de aplicación, los métodos biológicos funcionan eficientemente sobre una gama más amplia de caudales que cualquiera de las tecnologías físico-químicas, siendo más adecuados que éstas para el tratamiento de caudales elevados (Veiga y col., 1996). Sin embargo, como muestra la Fig. 1.2, el rango de concentración de contaminante sobre el que pueden actuar es relativamente estrecho, limitándose a valores medios-bajos de carga de tóxico. Además, los biorreactores no son adecuados para el tratamiento de gases que contengan elevadas concentraciones de compuestos valiosos que convenga recuperar (Kennes y Thalasso, 1998).

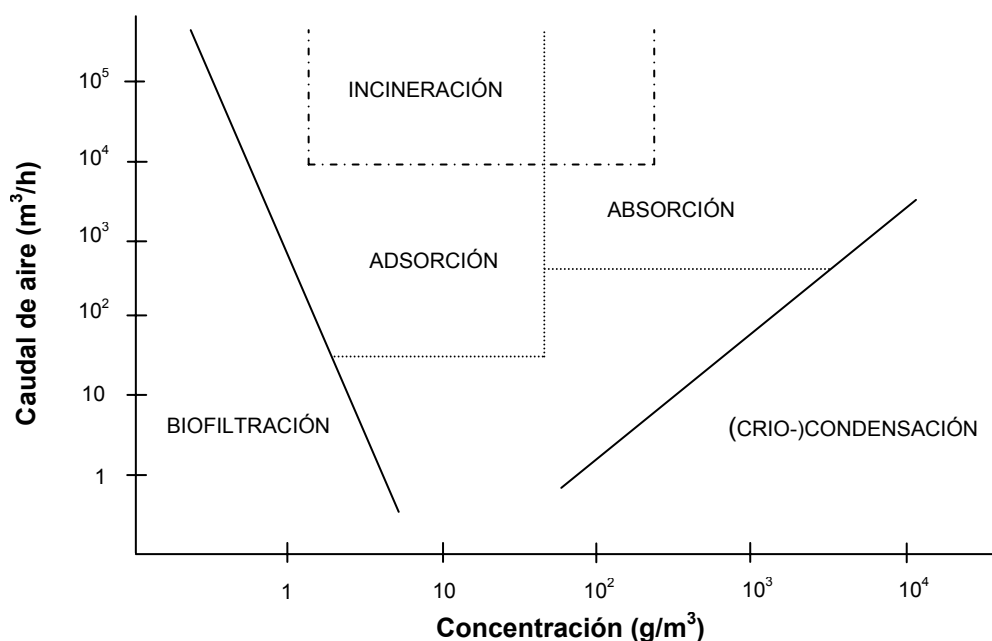


Fig. 1.2. Rango de aplicación de las diferentes tecnologías de tratamiento de aire contaminado (Kennes y col., 2001).

Además de las ya mencionadas, una de las ventajas más claras que presentan los tratamientos biológicos con respecto a las tecnologías clásicas es el menor coste que implican en la mayoría de los casos prácticos. Ottengraf (1987) estimó que, en muchas de las plantas de tratamiento biológico instaladas en Holanda, el coste de depuración de sus emisiones gaseosas es entre 2 y 40 veces menor de lo que sería en el caso de aplicar tecnologías de tipo físico-químico. En cualquier caso, los costes asociados a la biofiltración dependen de multitud de

factores, como son el caudal de aire a tratar, su carga de contaminante o la necesidad de acoplar sistemas anexos al reactor (Veiga y col., 1998). De acuerdo con Devanny y col. (1999), las tecnologías biológicas son favorables económicamente siempre que el caudal de aire se encuentre entre los 10^3 y los $5 \cdot 10^4$ m³/h y la concentración de contaminante no sea mayor de 1 g/m³. A pesar de esto, existen en la actualidad biorreactores industriales que operan con elevadas eficiencias bajo caudales superiores a 10^5 m³/h (Dragt, 1992; Kennes y Thalasso, 1998).

Prueba del enorme desarrollo que ha tenido esta tecnología en las dos últimas décadas son los datos publicados por Dragt (1992), en los cuales se muestra que el número de biofiltros vendidos al año por dos de las más importantes compañías holandesas del ramo se multiplicó por cinco entre 1984 y 1990, mientras que el volumen de gas tratado por dichos biofiltros aumentó un 1400 % en ese tiempo. Por otra parte, el número de artículos publicados en revistas científicas acerca de estos sistemas ha pasado de unos 30, a principios de los años 80, a varios cientos, en la actualidad (Guilbault, 2002), lo que da idea del esfuerzo que se está dedicando en los últimos tiempos a la investigación en biorreactores. Devanny y col. (1999) consideran que la aplicación de esta tecnología continuará creciendo a lo largo del S. XXI, de manera que se espera que los biorreactores sustituyan progresivamente a los sistemas tradicionales de tratamiento de corrientes gaseosas.

1.3.2. Tipos de biorreactores

Se pueden distinguir tres tipos básicos de biorreactores para el tratamiento de aire contaminado: los biolavadores, los biofiltros percoladores y los biofiltros convencionales. Los factores en base a los cuales se establece esta diferenciación son la presencia o no de un material de relleno sobre el que se puedan fijar los microorganismos y de una fase líquida móvil, tal y como se muestra en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Tipos de biorreactores (Devanny y col., 1999).

Tipo de biorreactor	Microorganismos	Fase líquida
Biolavador	Suspendidos	Móvil
Biofiltro percolador	Fijados	Móvil
Biofiltro convencional	Fijados	Estacionaria

1.3.2.1. Biolavadores

Un biolavador típico (Fig. 1.3) consta de dos compartimentos separados: una columna de absorción y un reactor biológico. En la primera, los contaminantes solubles en agua presentes en el aire son absorbidos y parcialmente oxidados en la fase líquida (el medio de cultivo en el cual se encuentran los microorganismos), que es alimentada por la parte superior de la columna. El agua contaminada se transfiere a continuación al biorreactor, donde se completa la degradación de los contaminantes. El efluente que sale del reactor se recircula, enviándose nuevamente a la columna de absorción (Zilli y Converti, 1999).

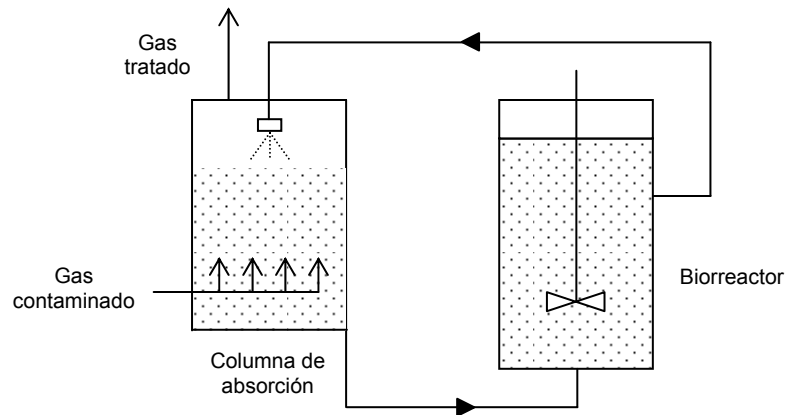


Fig. 1.3. Esquema de un biolavador típico (Kennes y Thalasso, 1998).

Esta tecnología permite una buena eliminación del contaminante, siempre y cuando éste presente una elevada solubilidad en agua. Se considera adecuada para la biodegradación de sustancias con un coeficiente de partición aire/agua inferior a 0.01 (Kennes y Thalasso, 1998). Sus principales ventajas son la facilidad de control del proceso biológico (debido a la posibilidad de controlar la composición del medio líquido) y su gran estabilidad. Sin embargo, suele implicar unos elevados costes de puesta en marcha y operación, además de generar gran cantidad de biomasa, lo que puede dar lugar a problemas de taponamiento (Edwards y Nirmalakhandan, 1996; Kennes y Thalasso, 1998).

1.3.2.2. Biofiltros percoladores

En los biofiltros percoladores, a diferencia de los biolavadores, la absorción del contaminante gaseoso y la degradación biológica se dan en el mismo compartimento, un reactor relleno de un lecho sólido sobre el cual crece la biopelícula y que se alimenta continuamente con medio líquido por su parte superior (Fig. 1.4).

Tanto las ventajas como las desventajas de esta tecnología son básicamente las mismas que en el caso de los biolavadores, aunque la necesidad de una elevada solubilidad del contaminante en agua es menor, pudiendo aplicarse a sustancias con coeficiente de partición aire/agua inferior a 0.1 (Kennes y Thalasso, 1998). Además, los costes asociados a su puesta en marcha y operación son inferiores (Edwards y Nirmalakhandan, 1996).

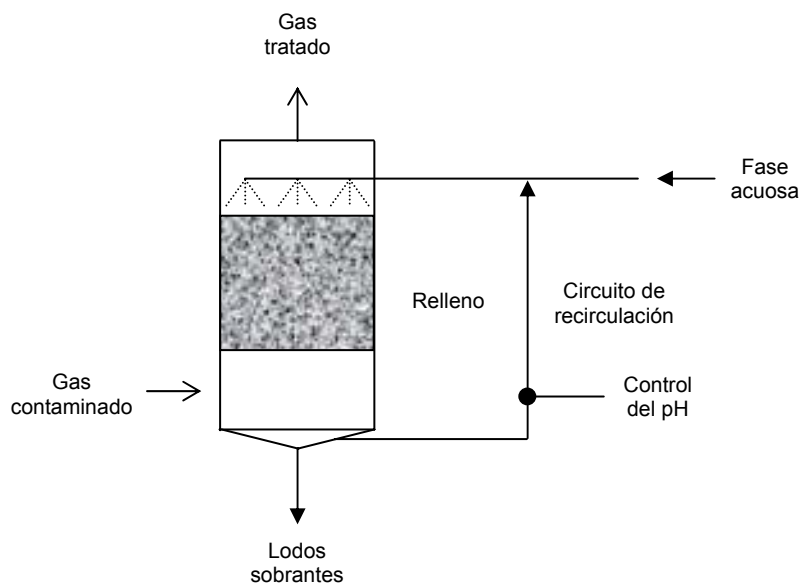


Fig. 1.4. Esquema de un biofiltro percolador típico (Zilli y Converti, 1999).

1.3.2.3. Biofiltros convencionales

Los biofiltros convencionales (o, simplemente, “biofiltros”), al igual que los biofiltros percoladores, constan de un único compartimento en cuyo interior se dispone un material de relleno válido para actuar como soporte de los microorganismos (Fig. 1.5). Sin embargo, en este caso no existe un sistema de

aporte continuo de medio líquido, sino que la alimentación, de llevarse a cabo, se realiza sólo en ocasiones puntuales. Esta ausencia de una fase líquida móvil permite el tratamiento de contaminantes cuya solubilidad en agua sea baja (Kok, 1992), lo que supone una notable ventaja frente a las otras dos tecnologías biológicas. Sin embargo, en los biofiltros el control del proceso es más complicado.

En la actualidad se trata de la tecnología biológica más comúnmente empleada (Kennes y Thalasso, 1998), además de mostrar unas perspectivas de desarrollo futuro más amplias que las demás (Dragt, 1992). A ello contribuye también que la necesidad de un medio líquido en contacto permanente con el relleno supone un incremento en los costes de mantenimiento del sistema, lo que, a diferencia de los biolavadores y biofiltros percoladores, no afecta a los biofiltros convencionales.

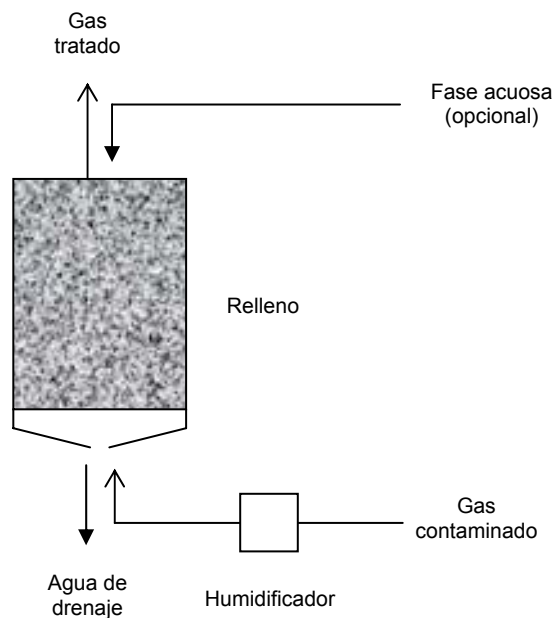


Fig. 1.5. Esquema de un biofiltro típico (Veiga y col., 1998).

1.3.3. Parámetros de operación de importancia en biorreactores

Para que la biodegradación se lleve a cabo adecuadamente es preciso que los valores de los parámetros de operación del reactor sean relativamente estables y que se encuentren dentro de unos rangos que permitan la acción de los microorganismos. De no cumplirse estos requerimientos, el tratamiento de la

corriente podría llevarse a cabo con eficiencias bajas, o bien no llevarse a cabo en absoluto. A continuación se describen las variables de operación más importantes en un biorreactor estándar.

1.3.3.1. Composición de la corriente gaseosa

Existe una gran cantidad de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos, que pueden ser tratados por medio de biorreactores. La condición principal que debe cumplirse para que la depuración se lleve a cabo es que la sustancia o sustancias sean biodegradables y que no presenten efectos tóxicos sobre los microorganismos. Ciertos compuestos antropogénicos no son biodegradables, debido a que los microorganismos carecen de los enzimas necesarios para romper su estructura. Generalmente, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular, elevada solubilidad y que presentan únicamente enlaces simples son los que se degradan más eficazmente en los biorreactores (Devinny y col., 1999). Entre las sustancias más fácilmente biodegradables se cuentan una gran variedad de alcoholes, aldehídos, cetonas, etc. Asimismo, ciertos compuestos inorgánicos sencillos, como el sulfuro de hidrógeno o el amonio, son fácilmente degradados. Por el contrario, las sustancias poco solubles en agua, con elevado peso molecular y/o que tienen enlaces complejos presentarán una biodegradabilidad menor.

Otro importante factor a considerar es la concentración a la que aparece el tóxico. Generalmente el tratamiento mediante biorreactores se aplica únicamente a corrientes con baja carga de contaminantes, dado que una sustancia en principio biodegradable puede dar lugar a efectos de toxicidad si aparece a una concentración demasiado elevada (Kennedy y Veiga, 2001a). Como norma general, las eficiencias de eliminación son elevadas cuando la carga de tóxico es baja, y viceversa (Devinny y col., 1999). Es importante además asegurar una cierta estabilidad en la concentración de la descarga, dado que las variaciones bruscas en el aporte de tóxico afectan negativamente al funcionamiento del reactor (Berger y Peters, 1999).

Es habitual, al tratar emisiones industriales, que aparezcan dos o más sustancias contaminantes en la corriente de gas. Generalmente en estos casos en los biorreactores se obtienen tasas de degradación inferiores a las que se conseguirían de tratar los contaminantes por separado. Sin embargo, se han descrito casos en los que la presencia de un contaminante tiene un efecto

favorable sobre la degradación de otro, como sucede cuando existen fenómenos de cometabolismo (Kennes y Thalasso, 1998).

1.3.3.2. Relleno

El material de relleno es uno de los parámetros vitales en la operación de biofiltros convencionales y biofiltros percoladores. Oosting y col. (1992) seleccionaron las siguientes como las características más importantes que debe poseer un material para ser válido para esta función:

- Elevada superficie de contacto biopelícula-medio.
- Ligereza.
- Durabilidad.
- Elevada resistencia química y mecánica.
- No debe originar elevadas caídas de presión.
- Ha de resultar económico.
- Debe permitir una buena adhesión de la biomasa.
- No debe presentar efectos tóxicos sobre los microorganismos.

Los distintos rellenos pueden agruparse en dos clases: orgánicos (como el compost, el suelo, la turba o la corteza) e inorgánicos (como la perlita, el PVC o el vidrio). Cada uno de los tipos presenta una serie de ventajas y desventajas que deben ser tenidas en cuenta a la hora de seleccionar el material que servirá como relleno del reactor. Así, los rellenos orgánicos presentan la ventaja de poseer una flora microbiana natural, además de los nutrientes indispensables para mantener su actividad. Por ello, el empleo de estos rellenos reduce la necesidad de la inoculación y del aporte externo de nutrientes. Smet y col. (2000), trabajando con un biofiltro relleno de compost empleado para el tratamiento de altas concentraciones de amonio, probaron que la inoculación con un cultivo nitrificante no suponía mejora alguna en comparación con un biofiltro control no inoculado. Estos rellenos, además, presentan un cierto poder tampón que amortigua las variaciones de pH que suelen darse por la acción metabólica de los microorganismos, y suelen ser más económicos que los rellenos inorgánicos (Veiga y col., 1996). Sin embargo, tienden a descomponerse durante la operación del biofiltro, por lo que necesitan ser reemplazados al cabo de pocos años (Veiga y col., 1996; Kennes y Thalasso, 1998).

Por su parte, los rellenos inorgánicos carecen de la flora microbiana natural y de los nutrientes presentes en los rellenos de tipo orgánico, por lo que se hace imprescindible una inoculación y el aporte regular de nutrientes (Kennes y Thalasso, 1998), con el consiguiente gasto económico que ello supone. A su favor está su mayor estabilidad y el hecho de que presentan una composición simple y definida, lo que los hace especialmente interesantes para investigación. Algunos de estos rellenos inorgánicos permiten adsorber ciertos contaminantes sobre su superficie, regulando así su concentración y reduciendo el riesgo de intoxicación de los microorganismos (Veiga y col., 1996).

Una práctica habitual es mezclar ambos tipos de relleno para aprovechar las ventajas que aporta cada uno. La adición de material inorgánico a biofiltros que operan con un relleno orgánico puede resultar útil para aumentar la porosidad del lecho y para asegurar una distribución más uniforme del gas a su través (Arulneyam y Swaminathan, 2000). Zilli y col. (1996) destacan además su acción minimizadora de la caída de presión. Por su parte, la adición del lecho orgánico aporta nutrientes y microorganismos al reactor. Shareefdeen y col. (1993), trabajando con un biofiltro para la eliminación de metanol, probaron que la eficiencia del mismo era mayor cuando se rellenaba con una mezcla 2:3 (v:v) de perlita y turba que cuando se empleaba cualquiera de los dos materiales de relleno por separado.

1.3.3.3. Aporte de nutrientes

Para mantener una eficiencia elevada y estable en un biorreactor, es imprescindible que los microorganismos tengan a su disposición todos los nutrientes necesarios para su actividad, y que estos se encuentren en una proporción adecuada. Los requerimientos nutritivos de los microorganismos incluyen fuentes de carbono, nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, magnesio, hierro y otros elementos. Algunas especies pueden además necesitar del aporte externo de ciertas sustancias, como vitaminas, que no pueden sintetizar por sí mismas (Devinny y col., 1999). Como norma general, se considera que la relación DBO:nitrógeno:fósforo debe ser del orden de 100:5:1 (Edwards y Nirmalakhandan, 1996).

Los biorreactores que presentan un relleno orgánico no suelen requerir un aporte adicional de nutrientes, al menos en las primeras etapas de su funcionamiento. Sin embargo, en el resto de los casos éste sí es imprescindible

(Kennes y Thalasso, 1998). Los nutrientes son aportados formando parte de un medio de cultivo líquido, en una operación en la que generalmente también se aprovecha para ajustar el pH del reactor. Hasta la fecha se han desarrollado numerosas formulaciones de medios de cultivo para la alimentación de biorreactores. Es habitual que dichos medios presenten una concentración de nutrientes superior a la mínima necesaria para asegurar un rendimiento óptimo del reactor, lo que supone un incremento en los costes de operación (Kennes y col., 1995; Veiga y col., 1998).

1.3.3.4. Temperatura

En sistemas de biofiltración generalmente se emplean organismos mesófilos, es decir, aquellos que presentan un máximo de actividad metabólica entre 20 y 45 °C (Wistreich y Lechtman, 1988). Sin embargo, es posible, y en ocasiones necesario, llevar a cabo el tratamiento bajo condiciones extremas de temperatura. Lehtomäki y col. (1992) experimentaron con biofiltros a temperaturas externas próximas a 0 °C, probando que su funcionamiento no sufría modificaciones severas. Asimismo, la biodegradación puede llevarse a cabo a temperaturas relativamente elevadas (Cox y col., 2001; Dhamwichukorn y col., 2001). A modo de ejemplo, Kong y col. (2001) alcanzaron valores de capacidad de eliminación de metanol superiores a 100 g/m³h en un biofiltro percolador operando a temperaturas de hasta 70 °C. Sin embargo, una temperatura alta favorece la desecación del relleno, haciendo necesario un aporte extra de medio líquido al reactor. El propio calor generado por los microorganismos en el proceso de biodegradación puede ser un factor importante en este aspecto (Kennes y Thalasso, 1998). En los casos en los que la temperatura es excesivamente alta se puede llegar a la desnaturalización de los enzimas u otras proteínas, o a la descomposición de otros componentes celulares de los microorganismos, lo que lleva a la caída de la actividad metabólica y, con ello, al cese del funcionamiento del reactor (Devanny y col., 1999).

Dependiendo de las especies predominantes en el reactor, el rango óptimo de temperatura puede ser más o menos amplio. Prado y col. (2002) no observaron diferencias significativas en el funcionamiento de un biofiltro inoculado con *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.* y *Trichosporon beigelii* al ser operado entre 25 y 33 °C. Darlington y col. (2001) obtuvieron también resultados similares trabajando entre 23 y 26 °C en un biofiltro relleno de biomasa vegetal, aunque a temperaturas menores (del orden de 20 °C) la eficiencia del tratamiento sí se veía afectada

negativamente. Por su parte, Cox y col. (2001) trabajaron simultáneamente con dos biofiltros percoladores para la degradación de etanol, uno a temperatura ambiente (22 °C) y otro a 53 °C, alcanzando en ambos casos capacidades de eliminación similares.

1.3.3.5. Humedad

Si bien la disponibilidad de agua no supone un problema en los biolavadores y biofiltros percoladores, sí se trata de un parámetro de operación vital en los biofiltros convencionales. En estos, el aire es saturado en vapor de agua previamente a su entrada en el reactor. Ottengraf y Diks (1992) recomiendan además la adición periódica de medio líquido al reactor. El nivel óptimo de contenido en agua que debe presentar un biofiltro varía en función de las características del relleno utilizado (Hodge y col., 1991). En general, los microorganismos tienen unos requerimientos elevados de agua, por lo que la desecación del relleno produce una reducción en la actividad biológica. Un aporte de agua insuficiente, además, provoca que el lecho se reseque en la zona de entrada del aire, originando canalizaciones de la corriente que contribuyen a disminuir la eficiencia del biofiltro. Este proceso se ve favorecido por el calor generado por los propios microorganismos en su actividad metabólica. Weckhuysen y col. (1993) estudiaron la relación existente entre el porcentaje de humedad presente en el lecho del reactor y la eficiencia de eliminación de tóxico, demostrando la existencia de un límite de humedad por debajo del cual la biodegradación no se lleva a cabo. Dicho límite se estableció entre el 32.9 % y el 47.6 % cuando se emplea corteza de madera como relleno del biofiltro. Otros trabajos publicados en los últimos tiempos ponen de manifiesto la necesidad de incrementar la humedad relativa de la corriente de aire entrante hasta un valor comprendido entre el 90 y el 100 % (van Lith y col., 1997; Jorio y col., 1998; Krailas y col., 2000). Por otra parte, si el contenido en agua es demasiado elevado se pueden originar zonas anaerobias en el interior del reactor. Ello da lugar a la generación de productos metabólicos volátiles de mal olor, a un aumento de la caída de presión y a una reducción del tiempo medio de residencia del aire, lo que conllevará una disminución de la eficiencia del tratamiento (Ottengraf, 1986).

1.3.3.6. pH

Uno de los problemas más comunes en sistemas de biofiltración es la caída de pH que aparece como resultado de la producción de intermedios de degradación de carácter ácido, habitual en el tratamiento de hidrocarburos halogenados, compuestos nitrogenados o sulfurados, algunos COV, etc. Debido a este fenómeno la actividad microbiana puede disminuir considerablemente, provocando una caída en la eficacia del tratamiento (Wu y col., 1998). La importancia de este fenómeno es mayor en biofiltros convencionales que en el resto de biorreactores, dado que la ausencia de una fase líquida móvil dificulta la retirada de los compuestos ácidos (Zilli y Converti, 1999).

El rango ideal de pH dentro del cual se debe mantener el biofiltro es variable para cada tipo de microorganismo. Habitualmente se considera óptimo un valor comprendido entre 6 y 8, aunque los biorreactores pueden generalmente operar sin grandes problemas entre pH 5-9 (Zilli y Converti, 1999). Se han descrito incluso casos de reactores que, funcionando a pH inferiores a 3, presentaban elevadas eficiencias de eliminación (Kennes y Thalasso, 1998). Es importante además asegurar una cierta estabilidad en el valor de pH del reactor, dado que los microorganismos no suelen tolerar variaciones superiores a 2-3 unidades de pH (Kennes y Veiga, 2001a). Para mantener el pH del reactor dentro de valores óptimos es conveniente seleccionar un relleno con buena capacidad tampón o bien añadir periódicamente sustancias químicas reguladoras del pH (Kennes y Thalasso, 1998). Ottengraf (1986) propone la adición al relleno de calizas, marga u otros compuestos alcalinos insolubles en agua, con el fin de minimizar el efecto de disminución del pH.

1.3.3.7. Caída de presión

El crecimiento de la biomasa en el interior del reactor puede, tras un cierto tiempo de operación, dar lugar a problemas de taponamiento y canalización de la corriente gaseosa. De esta manera, el área de contacto entre el contaminante y la biopelícula disminuye, provocando una reducción en la eficiencia de eliminación (Alonso y col., 1998). Esto se traduce en un incremento en la caída de presión del reactor. La caída de presión se ve influenciada por las propiedades de flujo de la corriente, el caudal de aire, la naturaleza y composición del relleno, el tiempo total de operación del reactor y el contenido de agua del mismo (Ottengraf, 1986;

Kennes y Thalasso, 1998). En la Fig. 1.6 se muestra la relación existente entre la caída de presión, el flujo de aire, el contenido en humedad y el tipo de relleno.

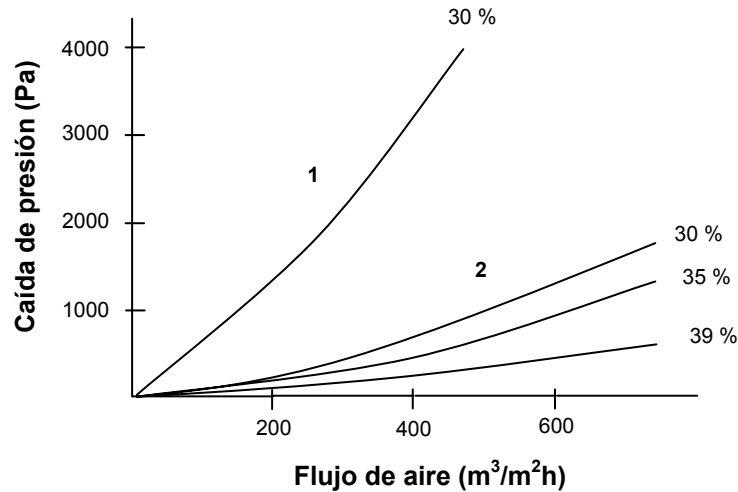


Fig. 1.6. Relación entre la caída de presión y el flujo de aire para dos tipos diferentes de relleno (Ottengraf, 1986). (1): Compost, (2): Mezcla de compost y poliestireno (relación v:v no especificada). Los valores porcentuales indican el contenido en agua en cada caso.

La manera más habitual de expresar la caída de presión es en centímetros de agua por metro de relleno, dado que para medirla se suele emplear un manómetro de Warburg. Generalmente se considera que ésta no debe ser superior a unos pocos $\text{cm}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}_{\text{relleno}}$. A modo de ejemplo, Bibeau y col. (2000) trabajaron con un biofiltro relleno de turba, obteniendo valores de caída de presión nunca superiores a $1.8 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}_{\text{relleno}}$ a lo largo de 75 días de operación, mientras que Peixoto y Mota (1998), en un biofiltro percolador relleno de aros de PVC, superaron los $4.0 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}_{\text{relleno}}$ sólo en momentos puntuales, con flujos de gas muy altos. Esto contrasta con los elevados valores obtenidos en otros experimentos, como los más de $60 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}_{\text{relleno}}$ registrados por Alonso y col. (1997) en un biofiltro percolador relleno de tierra de diatomeas, tras cuatro meses de operación.

Una vez detectado el aumento de la caída de presión se requiere de un tratamiento sobre el reactor encaminado a eliminar el exceso de biomasa o la compactación del área de relleno afectada. Para ello se han propuesto diferentes técnicas, como la remoción mecánica o manual (Deviny y col., 1999; Mendoza y col., 2004), la limitación de nutrientes (Deviny y col., 1999), la fluidización con

medio líquido (Smith y col., 1996; Alonso y col., 1997; Mendoza y col., 2004), el aporte de sustancias químicas (Weber y Hartmans, 1996; Cox y Deshusses, 1999a; Okkerse y col., 1999; Mendoza y col., 2004) o la adición de organismos predadores (Cox y Deshusses, 1999b; van Groenestijn y col., 2001; Prado y col., 2002).

1.3.3.8. Tiempo de residencia

Habitualmente, para expresar el tiempo de residencia de un biorreactor se emplea el EBRT (*empty bed residence time* o *tiempo de residencia en lecho vacío*), que representa el tiempo medio que un compuesto volátil pasaría teóricamente en un reactor sin relleno (Kennes y Veiga, 2001a). El EBRT se calcula como el cociente entre el volumen total de reactor ocupado por el relleno y el caudal de gas (Ec. 1.1).

Ocasionalmente se emplea también el *tiempo de residencia real*, τ , que es el tiempo verdadero que el aire permanecerá en el reactor (Devinny y col., 1999). Éste se calcula como el producto entre el EBRT y el parámetro θ (Ec. 1.2), definido como la relación entre el volumen vacío disponible para la circulación del aire y el volumen total del reactor o del relleno. Dado que este último parámetro no es fácil de determinar con precisión, el tiempo de residencia se expresa más habitualmente como EBRT.

$$\text{EBRT} = V / Q \quad \text{Ec. 1.1}$$

$$\tau = \text{EBRT} \cdot \theta \quad \text{Ec. 1.2}$$

En cualquiera de los casos, si el valor del tiempo de residencia está por debajo de un nivel crítico, la tasa de transferencia del tóxico de la fase gaseosa a la biopelícula disminuirá, por lo cual la eficiencia del reactor se verá afectada negativamente (Zilli y Converti, 1999). Diversos estudios han puesto de manifiesto la relación existente entre el tiempo de residencia del gas en el biorreactor y la eficiencia de eliminación del mismo (Hartmans y col., 1992; Deshusses y Hamer, 1993; Lackey y col., 1998; Zhou y col., 1998; Arulneyam y Swaminathan, 2000; du Plessis y col., 2003). Dicha relación se representa en la Fig. 1.7.



Fig. 1.7. Influencia del tiempo de residencia en el funcionamiento de un biorreactor (modificada de du Plessis y col., 2003).

Cabe destacar que el tiempo de residencia de los compuestos orgánicos suele ser superior al tiempo de residencia de las moléculas inertes presentes en el aire, debido a fenómenos como la adsorción o la absorción de los mismos. Estudios realizados con trazadores han permitido comprobar que el tiempo de residencia real de los contaminantes en un biorreactor puede ser hasta más de diez veces mayor que el EBRT (Mendoza y col., 2004).

El valor óptimo de tiempo de residencia depende de la biodegradabilidad del contaminante a tratar, haciéndose necesarios valores mayores cuanto menos biodegradable sea el compuesto. Según Zilli y Converti (1999), se consideran típicos valores de tiempo de residencia entre 15 y 60 s. Por encima de los 60 s, el tratamiento no suele ser rentable económicamente en reactores a escala industrial (Kennes y Veiga, 2001a). Gabriel y Deshusses (2003) probaron que un biorreactor industrial empleado para el tratamiento de cargas superiores a 100 g/m³h de H₂S puede funcionar con elevada eficiencia a valores de tiempo de residencia tan bajos como 1.6 s.

1.3.3.9. Concentración de oxígeno

Los microorganismos más comúnmente empleados en biofiltración son aerobios estrictos, requiriendo un contenido mínimo de entre el 5 y el 15 % de oxígeno en la corriente de aire entrante para sobrevivir (Wu y col., 1998). Valores

por debajo de este nivel favorecerán el desarrollo de zonas anaerobias en el reactor, con los efectos negativos ya descritos. El aire atmosférico contiene del orden del 20 % de oxígeno, por lo cual en condiciones normales éste no suele ser limitante. Esto fue observado por Métris y col. (2001) en un biofiltro empleado para el tratamiento de concentraciones bajas de tolueno ($< 1 \text{ g/m}^3$). Por su parte, Deshusses y col. (1996) observaron que el incremento en el contenido porcentual de oxígeno de la corriente de gas del 21 al 31 % no suponía una mejora significativa en el funcionamiento de un biofiltro empleado para el tratamiento conjunto de metileticetona y metilisobuticetona. Sin embargo, en reactores sometidos a elevadas cargas de tóxico y/o que presentan biopelículas excesivamente gruesas sí puede darse una limitación de la eficiencia por carencia de oxígeno (Zarook y col., 1997). La capacidad de penetración del oxígeno en la biopelícula no ha sido establecida con claridad. Shareefdeen y col. (1993) proponen un valor máximo de $40 \mu\text{m}$, mientras que Ottengraf y Diks (1992) hablan de un rango comprendido entre 100 y $200 \mu\text{m}$. El aporte de oxígeno externo puede favorecer la biodegradación en aquellos casos en los que se aprecia carencia del mismo (Cox y col., 1997; Kan y Deshusses, 2003), aunque a menudo implica un gasto excesivo, especialmente en reactores a escala industrial.

1.3.4. Fundamentos de la operación de biorreactores

1.3.4.1. *Transferencia del contaminante*

A pesar de que los biorreactores son sistemas relativamente simples desde el punto de vista conceptual, el conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que tiene lugar en su interior es enormemente complejo. En la mayoría de los biorreactores existe un material de relleno poroso cuya superficie está cubierta por una matriz de agua y microorganismos (Fig. 1.8), conformando una biopelícula. El contaminante es transferido de la fase gaseosa a ésta, bien de manera directa o tras disolución en la fase líquida. Una vez disuelto, el tóxico puede ser adsorbido en la superficie del relleno, captado por los microorganismos para su metabolización, adsorbido sobre la biopelícula o acumulado en la interfase aire-agua (Hodge y col., 1991). Todos estos fenómenos son gobernados por principios físico-químicos bien conocidos, de entre los cuales los más importantes se describen a continuación.

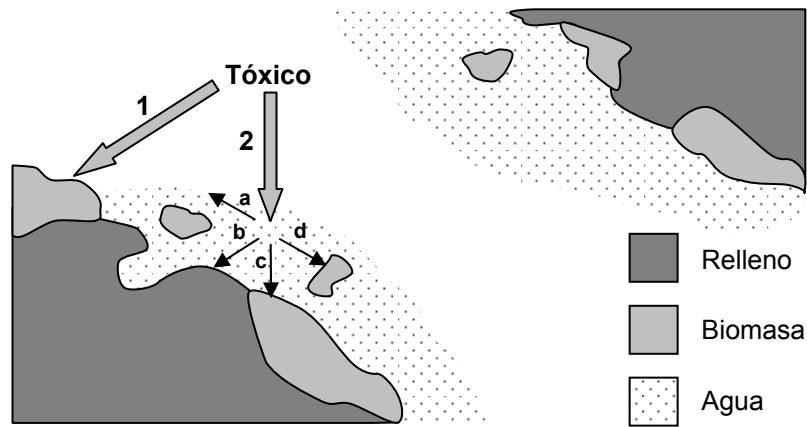


Fig. 1.8. Transferencia del contaminante de la fase gaseosa (1) directamente a la biomasa, (2) a la fase líquida. (a): concentración en la interfase aire-agua, (b): adsorción al relleno, (c): adsorción a la superficie de la biopelícula, (d): captación por los microorganismos. (Modificada de Devinny y col., 1999).

La relación entre las concentraciones del contaminante en las fases gaseosa y líquida, cuando éstas están en equilibrio, viene dada por la Ley de Henry (Ec. 1.3), donde C_G es la concentración de equilibrio del compuesto en la fase gaseosa, H la constante de Henry para dicho compuesto y C_L su concentración de equilibrio en la fase líquida.

$$C_G = H \cdot C_L$$

Ec. 1.3

Por su parte, la difusión del contaminante en la biopelícula se lleva a cabo bajo la influencia del gradiente de concentración. Los flujos de difusión se pueden cuantificar por medio de la Ley de Fick (Ec. 1.4), donde J es el flujo de difusión, D el coeficiente de difusión, z la dirección de difusión y dC/dz el gradiente de concentración en la dirección de difusión.

$$J = -D \cdot (dC/dz)$$

Ec. 1.4

Se pueden distinguir dos situaciones en relación con la profundidad de penetración del contaminante en la biopelícula (Fig. 1.9). En el caso en el que éste llega a atravesar todo el espesor de la biopelícula, la tasa de eliminación estará limitada por la tasa de reacción, mientras que en el caso contrario la tasa de eliminación se verá limitada por la tasa de difusión (Ottengraf y van den Oever, 1983).

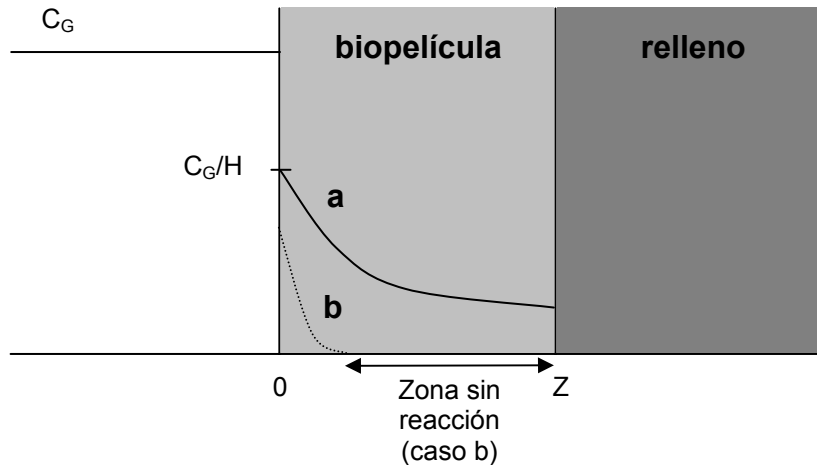


Fig. 1.9. Difusión del contaminante en la biopelícula (Deshusses, 1994). (a): limitación por reacción. (b): limitación por difusión.

Para la cuantificación de los fenómenos de adsorción y desorción del contaminante sobre superficies sólidas se emplean principalmente dos modelos de adsorción básicos: el modelo de Freundlich y el modelo de Langmuir. El primero de ellos (Ec. 1.5) se basa en la asunción de que no existe limitación en los espacios disponibles para la fijación del contaminante sobre el sólido, por lo que ésta puede llevarse a cabo ilimitadamente.

$$C_{\text{ads}} = k_F \cdot C_L^{1/n}$$

Ec. 1.5

En la Ec. 1.5, C_{ads} representa la concentración de contaminante adsorbido, k_F la constante de adsorción de Freundlich, C_L la concentración de contaminante en la fase líquida y n una constante, que es típicamente igual o próxima a 1. De acuerdo con este modelo, un incremento en la concentración de contaminante en la fase líquida implicará invariablemente un aumento en la cantidad de contaminante adsorbido.

Por su parte, el modelo de Langmuir asume que la adsorción se lleva a cabo en zonas específicas del sólido, cada una de las cuales puede ser ocupada solamente por una molécula de contaminante. La expresión matemática de este modelo se muestra en la Ec. 1.6, donde $C_{m\acute{a}x}$ es la concentración máxima de sustancia que se puede adsorber sobre el sólido y k_L la constante de adsorción de Langmuir. En este caso, a medida que aumenta la concentración de contaminante en la fase líquida se tenderá a un valor constante en la cantidad de contaminante adsorbido, dado que el número de sitios libres para la adsorción será cada vez menor.

$$C_{ads} = (C_{m\acute{a}x} \cdot C_L) / (k_L + C_L) \quad \text{Ec. 1.6}$$

1.3.4.2. La biopelícula

La biopelícula es el elemento primordial en el funcionamiento del biorreactor, dado que en ella se dan los procesos metabólicos mediante los cuales se lleva a cabo la eliminación del tóxico. Está formada por un conjunto complejo de microorganismos fijados sobre el relleno y embebidos en un medio líquido. Las secreciones de polisacáridos excretadas por los microorganismos dan cohesión a la mezcla, además de servir como protección frente a predadores o sustancias tóxicas. Décadas atrás se asumía que la biopelícula era una cobertura plana, con un área superficial igual a la del relleno. Sin embargo, estudios más recientes han puesto de manifiesto que la estructura de la biopelícula es muy heterogénea, presentando una superficie rugosa y un gran número de canales (Cox y Deshusses, 2001). Esto implica que su área superficial es mucho mayor de lo esperado, con lo que la transferencia de materia entre la fase gaseosa y los microorganismos también lo será.

La heterogeneidad de la biopelícula se aprecia también al estudiar su composición. Generalmente las biopelículas están compuestas por una gran variedad de microorganismos pertenecientes a diferentes grupos, especialmente cuando el relleno del biorreactor es orgánico. Los dos grupos predominantes son las bacterias y los hongos, aunque pueden aparecer también algas, protozoos o nematodos, entre otros (Kennes y Veiga, 2001a). Es posible inocular un biorreactor con un cultivo puro o bien con un consorcio compuesto por un número limitado de especies. Este sistema ha dado resultados muy buenos en el tratamiento de diferentes tóxicos (Zilli y col., 1996; Veiga y col., 1999; Veiga y Kennes, 2001; Cornabé y col., 2002), aunque es de esperar que tras un cierto tiempo de operación aparezcan otras especies que pueden llegar a hacerse dominantes (Jorio y col., 1998). De acuerdo con Ottengraf (1987), la purificación de aire contaminado con un número reducido de sustancias tóxicas puede llevarse a cabo por una población microbiana compuesta por pocas especies, proceso cuya puesta en marcha suele verse beneficiada si el biofiltro se inocula con cultivos puros previamente adaptados a esos contaminantes. Sin embargo, si la composición de la corriente de aire contaminado es compleja será necesaria la presencia de un mayor número de especies.

A medida que la biopelícula crece, el transporte de sustancias a su interior se ve limitado. Generalmente la producción de biomasa en biorreactores es mayor en la región más próxima a la entrada de aire, por lo que la biopelícula será más densa en esa zona. De acuerdo con Devanny y col. (1999), la biopelícula de un reactor operando adecuadamente puede medir desde una fracción de milímetro a 5 mm, mientras que en reactores con problemas de generación excesiva de biomasa la película puede llegar a alcanzar los 2 cm de espesor.

1.3.4.3. Cinética de la biodegradación

Una representación simplificada del proceso de biodegradación del contaminante se muestra en la Reacc. 1.1.



A menudo la cinética de esta reacción global se modela por medio de la ecuación de Michaelis-Menten (Ec. 1.7), desarrollada para reacciones

enzimáticas. En ella, dC_L/dt es la tasa de degradación, $k_{m\acute{a}x}$ la tasa de degradación máxima, C_L la concentración de contaminante en la fase líquida y K_S la constante de Michaelis-Menten, que corresponde al valor de concentración de contaminante al cual la tasa de degradación es la mitad de la tasa de degradación máxima.

$$dC_L/dt = k_{m\acute{a}x} \cdot C_L / (K_S + C_L) \quad \text{Ec. 1.7}$$

En aquellos casos en los que la constante de Michaelis-Menten es significativamente mayor que la concentración de contaminante en el líquido ($K_S \gg C_L$), la tasa de degradación tiene una relación aproximadamente lineal con la concentración de contaminante, por lo que la reacción es de primer orden. Cuando se da la situación contraria ($K_S \ll C_L$), la tasa de degradación es independiente de la concentración de sustrato, con lo cual la reacción es de orden cero.

Dado que la degradación del contaminante en biorreactores es un proceso resultante de la actividad microbiana, la cinética de la eliminación está estrechamente relacionada con la cinética de crecimiento de los microorganismos. Monod puso de manifiesto que la tasa de crecimiento de un cultivo puro de microorganismos en presencia de un sustrato limitante es proporcional al tamaño de la población microbiana (Ec. 1.8),

$$dX/dt = \mu \cdot X \quad \text{Ec. 1.8}$$

donde dX/dt es la variación de la densidad de biomasa de la población con el tiempo, μ la tasa específica de crecimiento y X la densidad de la población. La relación entre la tasa de crecimiento y la concentración del sustrato limitante (el contaminante, en este caso), se muestra en la Ec 1.9, en la que $\mu_{m\acute{a}x}$ es la tasa máxima específica de crecimiento y K_m la constante de saturación (concentración de sustrato cuando $\mu = \mu_{m\acute{a}x}/2$).

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot C_L / (K_m + C_L) \quad \text{Ec. 1.9}$$

1.3.5. Expresión de la eficacia del tratamiento

Para describir matemáticamente el funcionamiento de un biorreactor, habitualmente se emplean los parámetros descritos en las Ec. 1.10 y 1.11. La *eficiencia de eliminación* (EE) indica el porcentaje de tóxico que ha sido degradado por el sistema, mientras que la *capacidad de eliminación* (CE) representa la cantidad de compuesto que se elimina por unidad de volumen de relleno y de tiempo. Muchas veces, ésta última se expresa en relación con la *carga de tóxico* (CT, Ec. 1.12). Estos parámetros son función de la concentración de tóxico a la entrada (C_e) y a la salida (C_s) del reactor, del caudal de gas aportado (Q) y del volumen de relleno (V).

$$EE = (C_e - C_s) \cdot 100 / C_e \quad \text{Ec. 1.10}$$

$$CE = (C_e - C_s) \cdot Q / V \quad \text{Ec. 1.11}$$

$$CT = C_e \cdot Q / V \quad \text{Ec. 1.12}$$

Habitualmente, a cargas bajas de tóxico, la eficiencia de eliminación de un reactor funcionando bajo condiciones adecuadas es próxima al 100 %, con lo cual la capacidad de eliminación presenta un valor numérico igual o sólo ligeramente inferior al de la carga de entrada. Si se incrementa la carga de tóxico, llegará un punto en el que la capacidad de eliminación comenzará a diferir significativamente de ésta, lo que implicará una disminución en la eficiencia de eliminación. Al valor mínimo de carga de entrada al cual se observa una diferencia significativa entre ésta y la capacidad de eliminación se le denomina *carga crítica* (C_{crit}) (Devanny y col., 1999). Asimismo, se puede definir la carga crítica como el valor mínimo de carga de entrada al cual la eficiencia de eliminación difiere significativamente del 100 %. Si la carga de entrada se sigue incrementando, el reactor alcanzará su *capacidad de eliminación máxima* ($CE_{m\acute{a}x}$), que se mantiene durante un rango relativamente amplio de carga de entrada (Fig. 1.10). Cuando ésta alcanza valores excesivamente altos, la capacidad de eliminación tiende a disminuir debido al efecto tóxico sobre los microorganismos (Delhoménie y col., 2001).

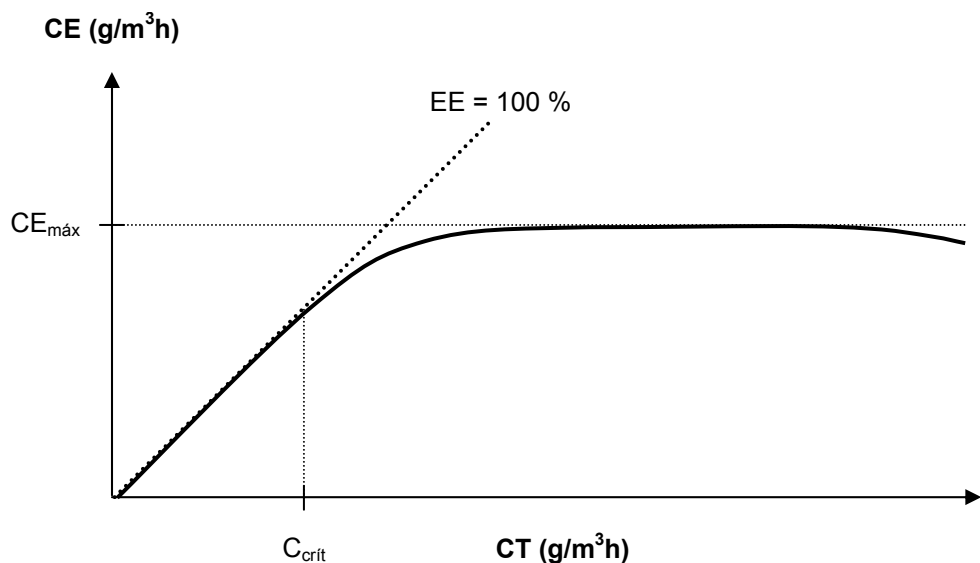


Fig. 1.10. Efecto de la carga de tóxico sobre la capacidad de eliminación del reactor (modificada de Devanny y col., 1999).

Todos los parámetros descritos dependen de la concentración del contaminante en la fase gaseosa. Habitualmente, la concentración de un compuesto gaseoso en el aire se expresa en ppmv (parte por millón en volumen) o en g/m³. Un ppmv representa una unidad de volumen de compuesto en un millón de unidades de volumen de aire más compuesto. Así, 10⁴ ppmv corresponden al 1 % en volumen. La ventaja de emplear relaciones de volumen y no de masa está en que aquéllas permanecen constantes ante cambios en la presión y en la temperatura (Kennes y Veiga, 2001b). La conversión de ppmv a g/m³ se lleva a cabo por medio de la Ec. 1.13, derivada de la ley de los gases ideales, en la que C es la concentración del compuesto, PM su peso molecular, P la presión en atmósferas y T la temperatura en grados Kelvin.

$$C \text{ (g/m}^3\text{)} = \left[\frac{PM \cdot 273 \cdot P}{22.4 \cdot T} \right] \cdot C \text{ (ppmv)}$$

Ec. 1.13

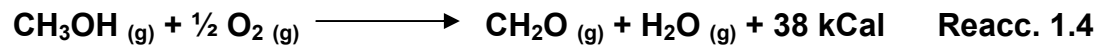
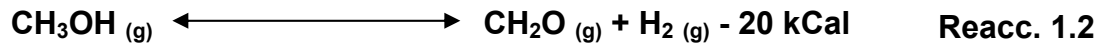
1.4. LA PRODUCCIÓN DE RESINAS SINTÉTICAS DE FORMALDEHÍDO

1.4.1. Generalidades

La expansión de las empresas dedicadas a la producción de resinas de formaldehído es consecuencia de la gran demanda existente de estas sustancias, que a su vez se deriva de la abundancia de usos que presentan. Entre ellos se encuentran la estabilización de combustibles, la producción de disolventes, plásticos y adhesivos o la impregnación de materiales para su preservación ante el fuego, la corrosión, la humedad o los agentes biológicos. Dentro de los diferentes tipos existentes de resinas de formaldehído, los más comúnmente empleados son tres: las resinas de urea-formaldehído, las de fenol-formaldehído y las de melamina-formaldehído (Kirk-Othmer Encyclopedia, 1998).

Es habitual que en las empresas productoras de resinas sintéticas se lleve a cabo también la generación del formaldehído que se empleará como base para aquéllas. El método más utilizado para la obtención de formaldehído en industria consiste en hacer reaccionar una mezcla de aire y metanol en fase gas, en presencia de un catalizador. Los gases resultantes se hacen pasar a través de un baño de agua, obteniéndose así formaldehído en fase líquida. Este procedimiento puede llevarse a cabo de dos maneras (Walker, 1964). En el método más clásico se trabaja con vapores con alta concentración de metanol y un catalizador de plata o cobre. En este caso el gas resultante presenta una concentración de hidrógeno de entre el 18 y el 20 %, y menos del 1 % de oxígeno. Se obtienen además pequeñas cantidades de óxidos de carbono y metano. En el segundo método se emplean vapores con baja carga de metanol y un óxido como catalizador, obteniéndose un gas resultante con una mayor concentración de oxígeno y sin presencia apreciable de hidrógeno.

Se ha demostrado que en cada uno de los casos comentados el mecanismo de la reacción es diferente. Mientras que en el método clásico se produce una deshidrogenación inicial del metanol (Reacc. 1.2), seguida de una oxidación del hidrógeno (Reacc. 1.3), en el segundo método el proceso se lleva a cabo en una sola etapa, consistente en la oxidación del metanol a formaldehído (Reacc. 1.4) (Walker, 1964).



Bajo condiciones adecuadas, este formaldehído puede reaccionar con una gran variedad de compuestos para dar lugar a polímeros resinosos. Dichas reacciones pueden llevarse a cabo por medio de dos mecanismos diferentes (Walker, 1964). El primero de ellos consiste en una condensación múltiple de derivados hidroximetílicos, mientras que el segundo se basa en una polimerización de radicales metileno. Aunque en ciertos casos la reacción se lleva a cabo únicamente por medio de uno de los dos mecanismos, en muchos otros se ha propuesto que ambos pueden darse conjuntamente. Tanto el mecanismo de reacción como las propiedades de la resina resultante dependerán de las concentraciones relativas de los reactivos, de la temperatura, del pH del medio y del tiempo de reacción.

1.4.2. Emisión de contaminantes

Como consecuencia de su actividad, las industrias de producción de resinas sintéticas de formaldehído emiten a la atmósfera una cierta cantidad de sustancias tóxicas. De ellas, las que aparecen en mayor concentración son el formaldehído, el metanol, el dimetiléter (todos ellos COV) y el monóxido de carbono. Estos cuatro compuestos se generan como productos secundarios en el proceso de obtención de formaldehído líquido. Además, en el caso de los dos primeros, las pérdidas por volatilización en los tanques de almacenamiento son, generalmente, de gran importancia. Tanto las cantidades emitidas de cada contaminante como las concentraciones relativas de los mismos en la mezcla son muy variables. Habitualmente las concentraciones de formaldehído y metanol son similares, con valores no superiores a 100 mg/m^3 , mientras que las emisiones de dimetiléter y monóxido de carbono representan un porcentaje menor de la mezcla, pudiendo alcanzar concentraciones de 50 mg/m^3 cada uno. A pesar de los efectos inhibitorios que todos ellos presentan sobre los microorganismos, existen

evidencias de que pueden ser tratados eficazmente por medio de tecnologías de tipo biológico. La mayor parte de los trabajos publicados en este sentido hacen referencia al tratamiento de los tóxicos por separado o bien en mezclas binarias, siendo el formaldehído y el metanol los que han recibido mayor atención hasta la fecha. A continuación se describen brevemente las características más importantes de cada uno de estos compuestos.

1.4.2.1. Formaldehído

El formaldehído (CH₂O) es un gas incoloro bajo condiciones normales de presión y temperatura. Es altamente soluble en agua, alcoholes y otros disolventes polares, y poco soluble en disolventes apolares. Sus disoluciones presentan una elevada tendencia a formar polímeros, por lo cual éstas suelen estabilizarse mediante la adición de diferentes sustancias, siendo el metanol la más habitual de ellas. Algunas de las características físico-químicas más importantes del formaldehído se muestran en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. *Propiedades del formaldehído (Merck Index, 1989; van Agteren y col., 1998).*

PM (g/mol)	30.03
Densidad relativa (aire = 1)	1.067
Punto de ebullición (°C)	-19.5
Punto de congelación (°C)	-92.0
Temperatura de ignición (°C)	300
H (-)	$8.1 \cdot 10^{-6}$ (*)

(*) Valor a 25 °C.

Sus usos principales, además de la producción de resinas sintéticas, ya mencionado, incluyen la desinfección y aislamiento de materiales, la fabricación de vacunas, el refinado y estabilización de hidrocarburos y la producción de insecticidas, tintes, cosméticos, hormigón, fertilizantes o explosivos (Walker, 1964). Es además ampliamente utilizado como agente conservante de muestras biológicas, debido a sus propiedades microbicidas. Esta gran variedad de usos da idea de la diversidad de potenciales fuentes emisoras de formaldehído. Se estima que su producción mundial supera los $15 \cdot 10^9$ kg/año (Kirk-Othmer Encyclopedia, 1998).

Dentro de los efectos perjudiciales que la exposición leve al formaldehído puede producir en humanos se incluyen la náusea, vómitos, dolores abdominales y diarrea. Incluso a concentraciones tan bajas como 20 ppmv puede causar irritaciones severas en las mucosas de ojos, nariz y garganta. Exposiciones a concentraciones mayores pueden producir caída en la temperatura corporal, dolor en el tracto digestivo, problemas respiratorios, pulso irregular, pérdida de consciencia y fallecimiento. Puede asimismo reaccionar con los ácidos nucleicos o con proteínas, alterando su funcionamiento. Los efectos crónicos incluyen hipersensibilidad y reacciones alérgicas. Estudios realizados con animales prueban además que el formaldehído es un potencial agente cancerígeno (Kirk-Othmer Encyclopedia, 1998).

1.4.2.2. Metanol

El metanol (CH_3OH) es, bajo condiciones normales de presión y temperatura, un líquido incoloro altamente volátil e inflamable. Presenta una elevada solubilidad en agua, otros alcoholes, ésteres, cetonas, éteres y gran cantidad de compuestos orgánicos. En la Tabla 1.5 se muestran algunas de sus características físico-químicas más importantes.

Tabla 1.5. *Propiedades del metanol (Merck Index, 1989; Schroeder, 2002).*

PM (g/mol)	32.04
Densidad relativa (aire = 1)	1.11
Punto de ebullición (°C)	64.7
Punto de congelación (°C)	-97.8
Temperatura de ignición (°C)	470
H (-)	$1.86 \cdot 10^{-4}$ (*)

(*) Valor a 25 °C.

La producción global de metanol se estima en torno a los $20 \cdot 10^9$ kg anuales (Shareefdeen y col., 1993), de las cuales aproximadamente el 40 % se emplean para la generación de formaldehído (Kirk-Othmer Encyclopedia, 1998). El metanol se utiliza también como anticongelante en combustibles y vehículos y como disolvente en la producción de colesterol, estreptomycin, vitaminas, hormonas y otros productos farmacéuticos (Merck Index, 1989).

Los efectos negativos de la exposición al metanol son muy variados, aunque parece demostrado que no es un agente cancerígeno potencial. La ingestión de una cantidad superior a 100 mL puede dar lugar a ceguera o fallecimiento. En contacto con la piel o las mucosas produce irritación y dermatitis. La exposición a sus vapores causa náuseas, dolor de cabeza, mareo e irritaciones en ojos y tracto respiratorio (Kirk-Othmer Encyclopedia, 1998).

1.4.2.3. Dimetiléter

El dimetiléter [(CH₃)₂O] es un gas incoloro, con un característico olor a éter únicamente apreciable cuando se encuentra a elevadas concentraciones. Es extremadamente inflamable y presenta una solubilidad moderada en agua y mucho más acusada en alcohol. Algunas de sus características físico-químicas más importantes se muestran en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Propiedades del dimetiléter (Kirk-Othmer Encyclopedia, 1998).

PM (g/mol)	46.07
Densidad relativa (aire = 1)	1.617
Punto de ebullición (°C)	-24.8
Punto de congelación (°C)	-141.5
Temperatura de ignición (°C)	235
H (-)	0.31 (*)

(*) Valor a 25 °C.

El dimetiléter se utiliza principalmente como propelente en la fabricación de aerosoles, en lugar de los tradicionales compuestos clorofluorocarbonados. Es habitual además su uso como refrigerante en diferentes procesos industriales o bien como agente metilante en la industria del tinte. La exposición a bajas concentraciones de dimetiléter puede dar lugar a vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, náuseas y pérdida de la coordinación. A elevadas concentraciones puede causar pérdida de la consciencia y/o de la movilidad y asfixia. No se han descrito efectos negativos sobre el desarrollo embrionario ni casos de cáncer causados por la exposición al dimetiléter. Collins y col. (1978) probaron que la exposición durante largos periodos a una atmósfera con concentraciones de dimetiléter del 2 % (v:v) puede provocar una disminución significativa en el peso del riñón en ratas.

1.4.2.4. Monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) es un gas inodoro e incoloro altamente tóxico e inflamable. Presenta una solubilidad baja en agua, y mucho más acusada en algunos disolventes orgánicos, como el etilacetato, el ácido acético, el metanol y el etanol (Merck Index, 1989). En la Tabla 1.7 se muestran algunas de sus características físico-químicas más importantes.

Tabla 1.7. Propiedades del monóxido de carbono (Stumm y Morgan, 1981; Merck Index, 1989; Mörsdorf y col., 1992).

PM (g/mol)	28.01
Densidad relativa (aire = 1)	0.968
Punto de ebullición (°C)	-191.5
Punto de congelación (°C)	-205.0
Temperatura de ignición (°C)	700
H (-)	42.8 (*)

(*) Valor a 25 °C.

El monóxido de carbono se utiliza en la industria metalúrgica, como agente reductor de óxidos metálicos. También es habitual su empleo como combustible, dado que arde con facilidad originando dióxido de carbono. Su fuente principal de emisión es la combustión incompleta de la materia orgánica, ya sea en industria, medios de transporte o en la naturaleza. Los gases de escape de los vehículos pueden contener hasta un 15 % de monóxido de carbono (Seoáñez-Calvo, 1999). El valor global de liberación a la atmósfera es difícil de determinar, dada la gran cantidad de focos emisores existentes. Mörsdorf y col. (1992) lo estiman en $33 \cdot 10^{11}$ kg/año, siendo las fuentes natural y antropogénica aproximadamente de la misma importancia. Por su parte, Cunningham y Saigo (2001) proponen unos valores de $15.8 \cdot 10^{11}$ y $9.3 \cdot 10^{11}$ kg/año para las emisiones naturales y antropogénicas, respectivamente. Según estos, más de la mitad del volumen de emisión por causa de la actividad humana se debe al empleo de combustibles orgánicos en medios de transporte.

La toxicidad del monóxido de carbono sobre los seres vivos se deriva de la elevada afinidad que presenta con la hemoglobina. Al combinarse con ésta forma carboxihemoglobina, inservible como transportadora de oxígeno. La exposición a concentraciones medias-bajas de monóxido de carbono origina dolor de cabeza,

debilidad, disminución de las facultades mentales, náuseas, vértigo y pérdida del control muscular. Mayores concentraciones pueden dar lugar a cambio de los ritmos cardíaco y respiratorio, colapso, inconsciencia y fallecimiento (Merck Index, 1989).

1.5. NOMENCLATURA

C : Concentración. $[M/L^3]$ o $[-]$
C_{ads} : Concentración de sustancia adsorbida. $[M/L^3]$ o $[-]$
C_{crít} : Carga crítica. $[M/L^3t]$
C_e : Concentración de entrada. $[M/L^3]$ o $[-]$
CE : Capacidad de eliminación. $[M/L^3t]$
CE_{máx} : Capacidad máxima de eliminación. $[M/L^3t]$
C_G : Concentración en la fase gaseosa. $[M/L^3]$ o $[-]$
C_L : Concentración en la fase líquida. $[M/L^3]$ o $[-]$
C_{máx} : Concentración máxima de sustancia adsorbida. $[M/L^3]$ o $[-]$
COV : Compuesto orgánico volátil.
Cs : Concentración de salida. $[M/L^3]$ o $[-]$
CT : Carga de tóxico. $[M/L^3t]$
D : Coeficiente de difusión. $[L^2/t]$
EBRT : Tiempo de residencia en lecho vacío. $[t]$
EE : Eficiencia de eliminación. $[-]$
H : Constante de Henry. $[M/Lt^2]$, $[ML^2/t^2]$ o $[-]$
J : Flujo de difusión. $[M/L^2t]$
k_F : Constante de adsorción de Freundlich. $[-]$
k_L : Constante de adsorción de Langmuir. $[M/L^3]$ o $[-]$
K_m : Constante de saturación. $[M/L^3]$ o $[-]$
k_{máx} : Tasa máxima de degradación. $[M/L^3t]$
K_S : Constante de Michaelis-Menten. $[M/L^3]$ o $[-]$
n : Constante del modelo de Freundlich. $[-]$
P : Presión. $[M/Lt^2]$
PM : Peso molecular. $[M]$
Pv : Presión de vapor. $[M/Lt^2]$
Q : Caudal de aire. $[L^3/t]$
T : Temperatura. $[T]$
V : Volumen de relleno. $[L^3]$
X : Densidad de la población microbiana. $[M/L^3]$
z : Dirección de difusión del contaminante en la biopelícula. $[L]$

Z : Espesor de la biopelícula. [L]
 θ : Relación entre el volumen vacío disponible para la circulación del aire y el volumen total del reactor o del relleno. [-]
 μ : Tasa específica de crecimiento. [1/t]
 $\mu_{\text{máx}}$: Tasa máxima específica de crecimiento. [1/t]
 τ : Tiempo de residencia real. [t]

1.6. REFERENCIAS

- Alonso C, Suidan MT, Sorial GA, Smith FL, Biswas P, Smith PJ, Brenner RC. 1997. Gas treatment in trickle-bed biofilters. Biomass, how much is enough?. Biotechnol. Bioeng. 54:583-594
- Alonso C, Suidan MT, Kim BR, Kim BJ. 1998. Dynamic mathematical model for the degradation of VOCs in a biofilter: biomass accumulation study. Environ. Sci. Technol. 32:3118-3123
- Andrews G, Apel W. 1999. Bioreactors, gas treatment. En "Encyclopedia of bioprocess technology. Fermentation, biocatalysis and bioseparation". Eds. Flickinger MC, Drew SW. pp. 381-394. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, EEUU
- Arulneyam D, Swaminathan T. 2000. Biodegradation of ethanol vapour in a biofilter. Bioprocess Eng. 22:63-67
- Baird C. 2001. Química ambiental. Ed. Reverté S. A. Barcelona, España
- Berger S, Peters D. 1999. Biofiltration. Project report. Scale-up and design guide. Center for Waste Reduction Technologies of the American Institute of Chemical Engineers. Nueva York, EEUU
- Bibeau L, Kiared K, Brzezinski R, Viel G, Heitz M. 2000. Treatment of air polluted with xylenes using a biofilter reactor. Wat. Air Soil Pollut. 118:377-393
- Ciccioli P. 1993. VOCs and air pollution. En "Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment". Eds. Bloemen HJTh, Burn J. pp. 92-174. Chapman & Hall Inc. Nueva York, EEUU

- Collins CJ, Cobb LM, Purser DA. 1978. Effects of chronic inhalation of dimethyl ether in the rat. *Toxicology* 11:65-71
- Cornabé T, Auria R, Christen P, Ferrer H, Revah S, Moukha S. 2002. Biofiltration of methanol by a recombinant *Pichia pastoris* strain. En "Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Eds. Devigny JS, Reynolds FE. pp. 11-16. Newport Beach, California, EEUU
- Cox HHJ, Moerman RE, van Baalen S, van Heiningen WNM, Doddema HJ, Harder W. 1997. Performance of a styrene-degrading biofilter containing the yeast *Exophiala jeanselmei*. *Biotechnol. Bioeng.* 53:259-266
- Cox HHJ, Deshusses MA. 1999a. Chemical removal of biomass from waste air biotrickling filters: screening of chemicals of potential interest. *Wat. Res.* 33:2383-2391
- Cox HHJ, Deshusses MA. 1999b. Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation. *Biotechnol. Bioeng.* 62:216-224
- Cox HHJ, Deshusses MA. 2001. Biotrickling filters. En "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 99-132. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda
- Cox HHJ, Sexton T, Shareefdeen ZM, Deshusses MA. 2001. Thermophilic biotrickling filtration of ethanol vapors. *Environ. Sci. Technol.* 35:2612-2619
- Cunningham WP, Saigo BW. 2001. Environmental science. A global concern, 6th ed. McGraw-Hill. Nueva York, EEUU
- Darlington AB, Dat JF, Dixon MA. 2001. The biofiltration of indoor air: air flux and temperature influences the removal of toluene, ethylbenzene and xylene. *Environ. Sci. Technol.* 35:240-246
- Delhoménie MC, Bibeau L, Roy S, Brzezinski R, Heitz M. 2001. Influence of nitrogen on the degradation of toluene in a compost-based biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76:997-1006
- Deshusses MA, Hamer G. 1993. The removal of volatile ketone mixtures from air in biofilters. *Bioprocess Eng.* 9:141-146

- Deshusses MA. 1994. Biodegradation of mixtures of ketone vapours in biofilters for the treatment of waste air. Tesis doctoral. Swiss Federal Institute of Technology. Zurich, Suiza
- Deshusses MA, Hamer G, Dunn IJ. 1996. Transient-state behavior of a biofilter removing mixtures of vapors of MEK and MIBK from air. *Biotechnol. Bioeng.* 49:587-598
- Deviny JS, Deshusses MA, Webster TS. 1999. Biofiltration for air pollution control. CRC Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, EEUU
- Dhamwichukorn S, Kleinheinz GT, Bagley ST. 2001. Thermophilic biofiltration of methanol and α -pinene. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 26:127-133
- Dragt AJ. 1992. Opening address. En "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 3-9. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda
- du Plessis CA, Strauss JM, Sebapalo EMT, Riedel KHJ. 2003. Empirical model for methane oxidation using a composted pine bark biofilter. *Fuel* 82:1359-1365
- Edwards FG, Nirmalakhandan N. 1996. Biological treatment of airstreams contaminated with VOCs: an overview. *Wat. Sci. Tech.* 34:565-571
- Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN. 1986. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, EEUU
- Friedrich R, Obermeier A. 1999. Anthropogenic emissions of volatile organic compounds. En "Reactive hydrocarbons in the atmosphere". Ed. Hewitt CN. pp. 1-39. Academic Press. San Diego, California, EEUU
- Gabriel D, Deshusses MA. 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 100:6308-6312
- Guilbault M. 2002. Biofiltration and industry creating a climate of change. En "Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Eds. Deviny JS, Reynolds FE. pp. 1-10. Newport Beach, California, EEUU

- Hartmans S, Leenen EJTM, Voskuilen GTH. 1992. Membrane bioreactor with porous hydrophobic membranes for waste-gas treatment. En "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 103-106. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda
- Hodge DS, Medina VF, Islander RL, Deviny JS. 1991. Treatment of hydrocarbon fuel vapors in biofilters. *Environ. Technol.* 12:655-662
- Jorio H, Kiared K, Brzezinski R, Leroux A, Viel G, Heitz M. 1998. Treatment of air polluted with high concentrations of toluene and xylene in a pilot-scale biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73:183-196
- Kan E, Deshusses MA. 2003. Development of foamed emulsion bioreactor for air pollution control. *Biotechnol. Bioeng.* 84:240-244
- Kennes C, Cox HHJ, Veiga MC, Doddema HJ. 1995. Continuous removal of benzene related compounds from waste gases. *Med. Fac. Landbouww. Univ. Gent* 60:2279-2284
- Kennes C, Thalasso F. 1998. Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72:303-319
- Kennes C, Veiga MC, Prado ÓJ. 2001. Non-biological treatment technologies. En "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 17-46. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda
- Kennes C, Veiga MC. 2001a. Conventional biofilters. En "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 47-98. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda
- Kennes C, Veiga MC. 2001b. Fundamentals of air pollution. En "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 3-16. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. 1998. Eds. Kroschwitz JI, Howe-Grant M. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, EEUU
- Kok HJG. 1992. Bioscrubbing of air contaminated with high concentrations of hydrocarbons. En "Biotechniques for air pollution abatement and odour

control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 77-82. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda

Kong Z, Farhana L, Fulthorpe RR, Allen DG. 2001. Treatment of volatile organic compounds in a biotrickling filter under thermophilic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 35:4347-4352

Kotzias D, Spartà C. 1993. VOCs and water pollution. En "Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment". Eds. Bloemen HJTh, Burn J. pp. 175-201. Chapman & Hall Inc. Nueva York, EEUU

Krailas S, Tuan Pham Q, Amal R, Jiang JK, Heitz M. 2000. Effect of inlet mass loading, water and total bacteria count on methanol elimination using upward flow and downward flow biofilters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75:299-305

Lackey LW, Gamble JR, Holt MT. 1998. Feasibility testing of biofiltration technology for remediating air contaminated by a boat manufacturing facility. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 48:527-536

Lehtomäki J, Törrönen M, Laukkarinen A. 1992. A feasibility study of biological waste-air purification in a cold climate. En "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 131-134. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda

Mendoza JA, Prado ÓJ, Veiga MC, Kennes C. 2004. Hydrodynamic behaviour and comparison of technologies for the removal of excess biomass in gas-phase biofilters. *Wat. Res.* 38:404-413

Merck Index, The, 11th ed. 1989. Ed. Budavari S. Merck & Co. Inc. Rahway, Nueva Jersey, EEUU

Métris A, Gerrard AM, Cumming RH, Weigner P, Pàca J. 2001. Modelling shock loadings and starvation in the biofiltration of toluene and xylene. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76:565-572

Mörsdorf G, Frunzke K, Gadkari D, Meyer O. 1992. Microbial growth on carbon monoxide. *Biodegradation* 3:61-82

- Okkerse WJH, Ottengraf SPP, Diks RMM, Osinga-Kuipers B, Jacobs P. 1999. Long term performance of biotrickling filters removing a mixture of volatile organic compounds from an artificial waste gas: dichloromethane and methylmethacrylate. *Bioprocess Eng.* 20:49-57
- Oosting R, Urlings LGCM, van Riel PH, van Driel C. 1992. Biopur[®]: alternative packaging for biological systems. En "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 63-70. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda
- Ottengraf SPP, van den Oever AHC. 1983. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnol. Bioeng.* 25:3089-3102
- Ottengraf SPP. 1986. Exhaust gas purification. En "Biotechnology, Vol. 8". Eds. Rehm HJ, Reed G. pp. 425-452. VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim, Alemania
- Ottengraf SPP. 1987. Biological systems for waste gas elimination. *Trends in Biotechnol.* 5:132-136
- Ottengraf SPP, Diks RMM. 1992. Process technology of biotechniques. En "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 17-31. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda
- Peixoto J, Mota M. 1998. Biodegradation of toluene in a trickling filter. *Bioprocess Eng.* 19:393-397
- Prado ÓJ, Mendoza JA, Veiga MC, Kennes C. 2002. Optimization of nutrient supply in a downflow gas-phase biofilter packed with an inert carrier. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59:567-573
- Schroeder ED. 2002. Trends in application of gas-phase bioreactors. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 1:65-74
- Seoáñez-Calvo M. 1999. Ingeniería del medio ambiente aplicada al medio natural continental, 2ª ed. Mundi-Prensa Libros S. A. Madrid, España

- Shareefdeen Z, Baltzis BC, Oh YS, Bartha R. 1993. Biofiltration of methanol vapor. *Biotechnol. Bioeng.* 41:512-524
- Smet E, van Langenhove H, Maes K. 2000. Abatement of high concentrated ammonia loaded waste gases in compost biofilters. *Wat. Air Soil Pollut.* 119:177-190
- Smith FL, Sorial GA, Suidan MT, Breen AW, Biswas P, Brenner RC. 1996. Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings. *Environ. Sci. Technol.* 30:1744-1751
- Speijers GJA. 1993. VOCs and the environment and public health - health effects. En "Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment". Eds. Bloemen HJTh, Burn J. pp. 25-91. Chapman & Hall Inc. Nueva York, EEUU
- Stern AC, Boubel RW, Turner DB, Fox DL. 1984. *Fundamentals of air pollution*, 2nd ed. Academic Press Inc. Orlando, Florida, EEUU
- Stumm W, Morgan JJ. 1981. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, EEUU
- van Agteren MH, Keuning S, Janssen DB. 1998. *Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda
- van Groenestijn JW, van Heiningen WNM, Kraakman NJR. 2001. Biofilters based on the action of fungi. *Wat. Sci. Tech.* 44:227-232
- van Lith C, Leson G, Michelsen R. 1997. Evaluating design options for biofilters. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47:37-48
- Veiga MC, Fraga M, Amor L, Kennes C. 1996. Tecnologías actuales para el tratamiento de aire contaminado con compuestos orgánicos volátiles: la biofiltración. *Retema* 9:65-70

- Veiga MC, Amor L, Fraga M, Vázquez A, Kennes C. 1998. Procesos biotecnológicos para tratamiento de efluentes gaseosos. *Ingeniería Química* 343:137-141
- Veiga MC, Fraga M, Amor L, Kennes C. 1999. Biofilter performance and characterization of a biocatalyst degrading alkylbenzene gases. *Biodegradation* 10:169-176
- Veiga MC, Kennes C. 2001. Parameters affecting performance and modeling of biofilters treating alkylbenzene-polluted air. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55:254-258
- Walker JF. 1964. Formaldehyde, 3rd ed. Reinhold Publishing Corporation. Nueva York, EEUU
- Wallace LA. 1993. VOCs and the environment and public health - exposure. En "Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment". Eds. Bloemen HJTh, Burn J. pp. 1-24. Chapman & Hall Inc. Nueva York, EEUU
- Wark K, Warner CF. 1990. Contaminación del aire. Origen y control. Limusa S. A. México D. F., México
- Weber FJ, Hartmans S. 1996. Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air. *Biotechnol. Bioeng.* 50:91-97
- Webster TS, Devinny JS. 1999. Biofiltration. En "The Wiley Encyclopedia of Environmental Pollution and Cleanup, Volume 1". Ed. Meyers RA. pp. 201-204. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, EEUU
- Weckhuysen B, Vriens L, Verachtert H. 1993. The effect of nutrient supplementation on the biofiltration removal of butanal in contaminated air. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 39:395-399
- Wistreich GA, Lechtman MD. 1988. Microbiology, 5th ed. Macmillan Publishing Company. Nueva York, EEUU

- Wu G, Chabot JC, Caron JJ, Heitz M. 1998. Biological elimination of volatile organic compounds from waste gases in a biofilter. *Wat. Air Soil Pollut.* 101:69-78
- Zarook SM, Shaikh AA, Ansar Z. 1997. Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model. *Chem. Eng. Sci.* 52:759-773
- Zilli M, Fabiano B, Ferraiolo A, Converti A. 1996. Macro-kinetic investigation on phenol uptake from air by biofiltration: influence of superficial gas flow rate and inlet pollutant concentration. *Biotechnol. Bioeng.* 49:391-398
- Zilli M, Converti A. 1999. Biofilters. En "Encyclopedia of bioprocess technology. Fermentation, biocatalysis and bioseparation". Eds. Flickinger MC, Drew SW. pp. 305-381. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, EEUU
- Zhou Q, Huang YL, Tseng DH, Shim H, Yang ST. 1998. A trickling fibrous-bed bioreactor for biofiltration of benzene in air. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73:359-368

Capítulo 2
Material y métodos

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. BIORREACTORES

2.1.1. Generalidades

Para la realización de los estudios de tratamiento en continuo se emplearon tanto biofiltros convencionales como percoladores. Las características generales de cada uno de los tipos se describen a continuación. La realización de ciertos experimentos requirió llevar a cabo modificaciones en los esquemas de montaje básicos aquí presentados, que se describirán en detalle en el capítulo o capítulos de resultados correspondientes.

Los biofiltros convencionales empleados durante el estudio (Fig. 2.1) se componen básicamente de un cuerpo de vidrio cilíndrico y hueco, con unas dimensiones de 50-60 cm de altura por 6-10 cm de diámetro. Este cuerpo, en cuyo interior se sitúa el material que hará la función de soporte de los microorganismos, presenta en sus extremos superior e inferior dos conexiones para la entrada y salida de la corriente gaseosa, además de una serie de puertos laterales equidistantes a través de los cuales se lleva a cabo la toma de muestras de gas y de relleno. Dichos puertos se aíslan por medio de septa de vitón. Las conexiones entre los distintos componentes del sistema se realizan bien con tubo de vitón, en el caso de conducciones por las que circula alguno de los tóxicos, bien con tubo de silicona, más económico, para las conducciones por las que pasa aire limpio. El aire empleado para la alimentación del reactor es bombeado por un compresor y tratado para la eliminación de partículas y vapor de agua en un filtro deshumidificador. A continuación, la corriente de aire se conduce a un vial que contiene agua, controlándose el caudal de la misma por medio de un rotámetro previamente calibrado. Finalmente, la corriente es dirigida a la entrada del reactor.

Por su parte, el aporte de los tóxicos se lleva a cabo de manera diferente en función de la fase en la que se encuentren. Tanto el formaldehído como el metanol empleados durante el estudio están inicialmente en fase líquida, por lo que se hace necesaria una volatilización de los mismos previamente a su aporte al reactor. En ambos casos, tal y como se muestra en la Fig. 2.1, el método empleado consiste en derivar parte de la corriente de aire proveniente del deshumidificador a un vial que contiene el tóxico de interés, haciéndose burbujear

a través del mismo. El caudal de dicha corriente se regula, al igual que en el caso anterior, por medio de un rotámetro. De requerirse una concentración de entrada de tóxico o un valor de humedad relativa especialmente altos en el reactor, los viales de tóxico o de agua, respectivamente, pueden introducirse en un baño termostatzado, lo que incrementa la volatilización.

En el caso de los contaminantes que se encuentran inicialmente en estado gaseoso (casos del dimetiléter y del monóxido de carbono), el aporte se realiza directamente de la botella de gas al sistema. En este caso el flujo se controla por medio de un sistema regulador de presión y caudal acoplado a la botella. Finalmente, todas estas corrientes confluyen en un balón de mezcla o en la propia conducción de aire, para ser bombeadas al reactor. La modificación del caudal total de aire, del tiempo de residencia y de la concentración de cada uno de los tóxicos aportados al reactor se realiza principalmente por medio de los rotámetros y de los reguladores.

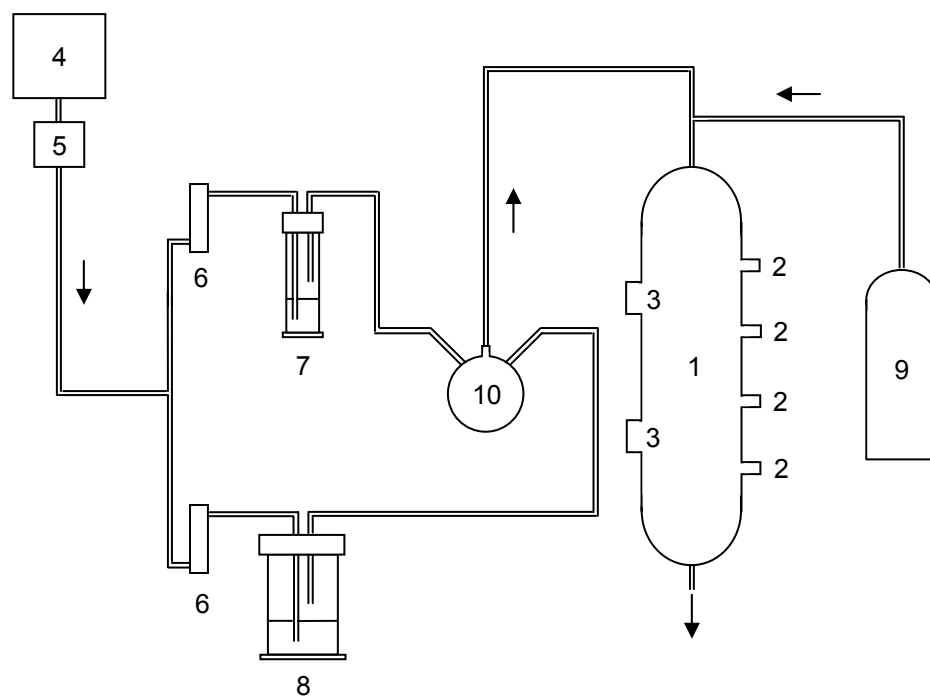


Fig. 2.1. Esquema general de los biofiltros convencionales empleados durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Tóxico (líquido); 8. Agua; 9. Tóxico (gas); 10. Balón de mezcla). Las flechas indican el sentido de las corrientes gaseosas.

Por su parte, los biofiltros percoladores empleados (Fig. 2.2) presentan, tanto en su esquema como en su modo de operación, unas características muy semejantes a las de los biofiltros convencionales ya descritos. A lo largo del experimento se utilizaron varios de estos sistemas, con longitudes comprendidas entre los 60 y los 80 cm y diámetros internos entre 7 y 10 cm. La diferencia más importante con respecto a los biofiltros convencionales está en la presencia de un sistema de recirculación de medio líquido, compuesto por una bomba peristáltica, un reservorio de líquido y un difusor situado en el interior del reactor. Este sistema permite el aporte continuo de medio nutritivo al biofiltro percolador, haciendo innecesario el burbujeo de aire a través de una fase líquida para incrementar la humedad relativa de la corriente de aire entrante.

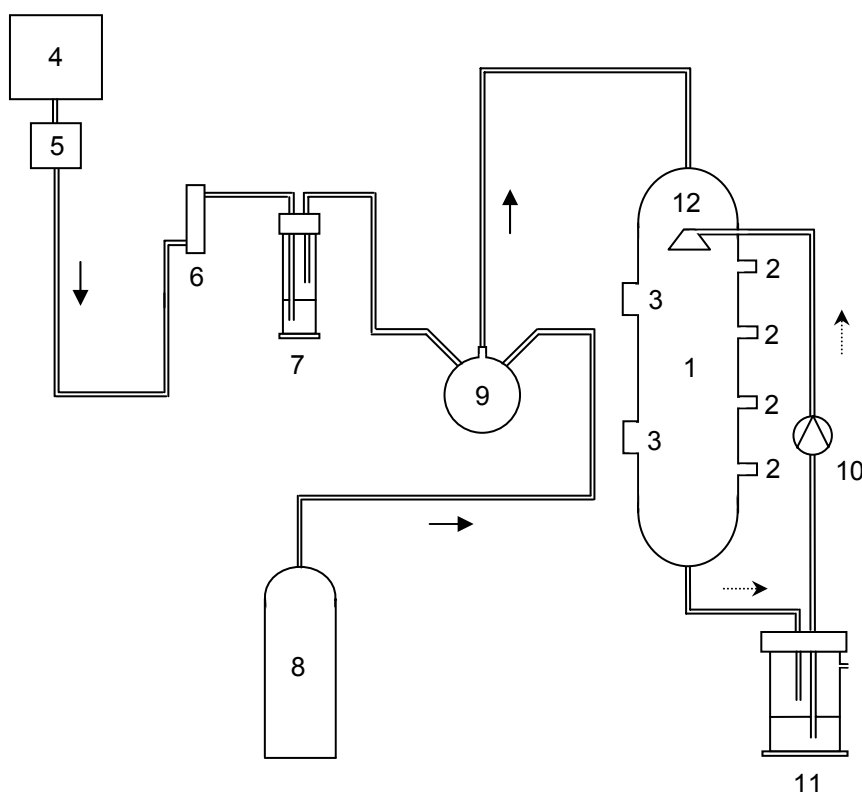


Fig. 2.2. Esquema general de los biofiltros percoladores empleados durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetro; 7. Tóxico (líquido); 8. Tóxico (gas); 9. Balón de mezcla; 10. Bomba peristáltica; 11. Nutrientes; 12. Difusor). Las flechas sólidas indican el sentido de las corrientes gaseosas. Las flechas punteadas indican el sentido de circulación del líquido.

A lo largo del estudio se utilizaron tres materiales de soporte diferentes, todos ellos de tipo inerte. Para la mayor parte de los experimentos el relleno seleccionado fue la tierra volcánica, por causa de su bajo precio y elevada resistencia. Además de éste, en experimentos puntuales se emplearon también la perlita y el carbón activo. Todos estos materiales de relleno han sido utilizados previamente en numerosos estudios, mostrando una elevada eficiencia (Kennes y Thalasso, 1998; Deviny y col., 1999; Cox y Deshusses, 2001; Kennes y Veiga, 2001). En nuestro estudio, el volumen de relleno contenido en cada reactor estuvo siempre comprendido entre 1.0 y 3.4 L. Las propiedades físicas y la composición elemental de cada material se determinaron como parte del presente estudio. Los resultados se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características físico-químicas de los materiales de relleno empleados durante el estudio.

	Tierra volcánica	Perlita	Carbón activo
Densidad (kg/m³)	866.7	94.5	166.0
Porosidad *	0.5	0.4	0.5
Diámetro (mm)	4 - 10	4 - 6	1.2 - 3.2
C **	<i>n. d.</i>	2.5 ± 3.6	92.1 ± 0.6
O **	50.6 ± 2.5	55.4 ± 0.3	7.3 ± 0.6
Na **	4.5 ± 1.5	2.3 ± 0.3	<i>n. d.</i>
Al **	8.4 ± 1.1	5.2 ± 0.5	<i>n. d.</i>
Si **	19.1 ± 0.5	31.0 ± 3.7	<i>n. d.</i>
K **	0.9 ± 0.1	2.3 ± 0.3	0.4 ± 0.1
Ca **	6.2 ± 2.0	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.0
Fe **	6.2 ± 1.8	0.4 ± 0.2	<i>n. d.</i>
Mg **	2.7 ± 0.6	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>
Ti **	1.1 ± 0.2	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>

(Promedio ± Desviación Estándar). Concentraciones en % en peso. *n. d.*: no detectado. * Especificaciones de los fabricantes. ** Determinados de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.3.15.

2.1.2. Inoculación

Para la inoculación de los reactores se empleó generalmente lodo aerobio proveniente del sistema de depuración de aguas residuales de una empresa de producción de resinas sintéticas de formaldehído, en el cual los tóxicos mayoritarios están presentes habitualmente. Debido a esto, en muchos casos la preadaptación de los microorganismos a los mismos no era necesaria. El lodo se mantenía en laboratorio a temperatura ambiente, aireado continuamente, durante un período máximo de 4-5 semanas, tras el cual el lodo no usado se desechaba. Las características físico-químicas de uno de los lodos empleados se muestran en la Tabla 2.2. En el presente trabajo no se determinaron las poblaciones microbianas presentes en el inóculo, aunque observaciones al microscopio mostraron que se trataba de un consorcio muy complejo, con presencia de diferentes tipos de bacterias, hongos y protozoos.

Tabla 2.2. Principales características físico-químicas del lodo empleado para la inoculación de los reactores.

Densidad (g/L)	1040.8 ± 0.3
Absorbancia *	0.371 ± 0.003
[P-PO₄⁻³] (mg/L)	153.2 ± 3.5
[N-NH₄⁺] (mg/L)	171.5 ± 4.9
[N-NO₂] (mg/L)	2.99 ± 0.04
[N-NO₃] (mg/L)	0.00 ± 0.00
SST (g/L)	9.95 ± 0.21
SSV (g/L)	8.75 ± 0.00
DQO (mg/L)	233.5 ± 13.7
pH	7.58 ± 0.01

(Promedio ± Desviación Estándar). * Valor obtenido tras dilución 1:50 (v:v) en agua destilada.

La inoculación de los biofiltros convencionales se llevaba a cabo mediante el aporte de un volumen determinado (generalmente comprendido entre 1 y 2 L) de dicho lodo. En ocasiones, previamente a la inoculación, éste era diluido en agua destilada hasta alcanzar una concentración de sólidos en suspensión volátiles de 3.5 g_{SSV}/L. Además, en los casos en los que era necesario, se ajustaba su pH a un valor de 7.5, empleando para ello disoluciones de NaOH y

HCl con concentraciones entre 1 y 10 M. Tras el aporte del lodo, éste se mantenía en el interior del biofiltro durante un mínimo de una hora, con el fin de permitir la adhesión de la biomasa al relleno. Posteriormente se retiraba por la parte inferior del reactor.

En el caso de los biofiltros percoladores, la inoculación se llevaba a cabo habitualmente mediante la recirculación en continuo de 1-2 L de lodo a un caudal de 3.0 L/h, durante un mínimo de una hora. En ciertos casos, al igual que en el caso anterior, la concentración de sólidos en suspensión volátiles se ajustaba a 3.5 g_{SSV}/L, y el pH a 7.5. Durante la inoculación de los biofiltros percoladores, a diferencia de los biofiltros convencionales, no se detenía el aporte de gas al reactor.

2.1.3. Aporte de nutrientes y retirada del exceso de biomasa

El aporte de nutrientes a los biorreactores se realizaba, tanto en los biofiltros convencionales como en los percoladores, de manera análoga a la inoculación. Esto es, en el caso de los primeros se detenía el flujo de aire y se llenaba el reactor con 1-2 L de solución nutritiva, que se mantenía en su interior durante una hora. Posteriormente, el líquido sobrante era retirado por la parte inferior del reactor. A lo largo de la mayoría de los estudios el aporte de nutrientes a los biofiltros convencionales se realizó con una periodicidad semanal. En los biofiltros percoladores, en cambio, la alimentación se llevaba a cabo de manera continua mediante la recirculación del medio nutritivo. Al igual que en el caso de los biofiltros convencionales, el medio se renovaba generalmente cada semana.

El medio nutritivo aportado a los reactores se componía de una mezcla de macronutrientes, vitaminas y minerales traza. A lo largo del experimento se trabajó con diferentes soluciones de macronutrientes, de las cuales la empleada más habitualmente se muestra en la Tabla 2.3. A esta solución se le añadía, previamente a la alimentación, 2 mL/L de una solución de vitaminas y 2 mL/L de una solución de minerales traza, descritas en las Tablas 2.4 y 2.5 respectivamente, además de ajustar su pH a un valor de 7.5. Aquellos casos particulares en los que se emplearon diferentes medios nutritivos se describen en los apartados de resultados correspondientes.

Tabla 2.3. Composición de una de las soluciones de macronutrientes empleadas durante el estudio (Eiroa y col., 2004).

Compuesto	Concentración (g/L)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.12
KH ₂ PO ₄	0.25
NH ₄ Cl	0.96
NaCl	1.00
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.18

Tabla 2.4. Composición de la solución de vitaminas (Kennes y col., 1996).

Compuesto	Concentración (g/L)
Biotina	0.100
Riboflavina	0.100
Ácido fólico	0.100
Ácido tióctico	0.100
Tiamina-HCl	0.200
Piridoxina-HCl	0.250
Ácido nicotínico	1.000
Ca-pantotenato	2.000

Tabla 2.5. Composición de la solución de minerales traza (Kennes y col., 1996).

Compuesto	Concentración (g/L)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.010
KI	0.010
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.013
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.020
AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	0.020
MnSO ₄ ·H ₂ O	0.045
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.050
H ₃ BO ₃	0.050
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.075
FeCl ₃	0.120
NaCl	10.00

En muchos casos el mantenimiento de la eficiencia de un biorreactor durante periodos largos requiere del empleo de técnicas para eliminar el exceso de biomasa producido en su interior. En nuestro estudio, generalmente, la retirada de biomasa que se daba con la alimentación de medio líquido al reactor era suficiente para mantener su funcionamiento en un estado óptimo. Sin embargo, en aquellos casos en los que el crecimiento de la biopelícula llegaba a influir negativamente sobre la degradación se optó por retirar el exceso de ésta mediante remoción mecánica. Para ello se vaciaba el material de relleno sobre un recipiente lleno de medio nutritivo y se desmenuzaba manualmente. Una vez eliminada la biomasa sobrante se volvía a introducir el relleno en el reactor, restableciendo su funcionamiento. Esta técnica permite una elevada eliminación de biomasa sin afectar en gran medida al funcionamiento del reactor, lo que lo diferencia de otras como el aporte de sustancias químicas o la fluidización a elevadas temperaturas (Mendoza y col., 2004).

2.2. ESTUDIOS EN DISCONTINUO

A lo largo del presente trabajo se llevaron a cabo diferentes estudios de degradación de los tóxicos por medio de ensayos en discontinuo. Para su realización se emplearon viales de 635 mL, sellados con septa de vitón. A continuación se enumeran los pasos generales seguidos para la preparación de estos ensayos:

- Adición de 100 mL del lodo aerobio descrito en el apartado 2.1.2, previamente diluido en agua destilada hasta alcanzar una concentración determinada de SSV.
- Adición de 100 mL/L de la solución de macronutrientes (Tabla 2.3).
- Adición de 2 mL/L de la solución de vitaminas (Tabla 2.4).
- Adición de 2 mL/L de la solución de minerales traza (Tabla 2.5).
- Adición de agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 150 mL.
- Ajuste del pH a 7.5 ± 0.1 , empleando disoluciones de NaOH y HCl.
- Adición del tóxico o tóxicos.
- Sellado del vial.
- Cultivo en cámara de agitación termostatzada, a 30 °C y 200 rpm.
- Toma periódica de muestras.

Todo el material y reactivos, a excepción del lodo y la solución de vitaminas, se esterilizaban antes de iniciar los experimentos en un autoclave CertoClav, a 125 °C y 1.5 bar, durante un mínimo de 30 min. Cada uno de los experimentos se realizó por duplicado, presentándose aquí los valores promedio de ambos viales. Además, en todos los casos se realizaron viales “blanco” y “control”. Los primeros presentan la misma composición que los viales experimentales, aunque previamente al inicio del estudio se someten a esterilización bajo las condiciones ya descritas. Por su parte, en los viales “control” el lodo es sustituido por agua destilada. Habitualmente se les aportaba, en ambos casos, la mayor de las concentraciones de tóxico ensayada. Estos ensayos permiten determinar los posibles efectos de eliminación del tóxico o tóxicos debidos a fenómenos diferentes a la biodegradación.

2.3. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS

2.3.1. Concentración de los tóxicos

2.3.1.1. Análisis en fase gas

Para el análisis de los tóxicos en fase gas se empleó un cromatógrafo de gases HP-6890 (Agilent T., España), dotado de dos columnas conectadas en serie: una HP-PLOT Q de 30 m de longitud por 0.53 mm de diámetro interno y una HP-PLOT Molecular Sieve 5A de 15 m de longitud por 0.53 mm de diámetro interno. Ésta última se empleó únicamente para la separación del monóxido de carbono, manteniéndose aislada durante el resto de los análisis. El cromatógrafo presenta un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID), y está conectado a un sistema informático para el almacenamiento de los datos. La toma de muestras gaseosas, tanto del reactor como de los ensayos en discontinuo, se realiza por medio de jeringas de vidrio Hamilton de 2.5 mL. Todos los análisis se llevaron a cabo por duplicado, asumiéndose condiciones normales de presión y temperatura.

Durante el estudio se emplearon diferentes métodos cromatográficos, dependiendo de los tóxicos presentes en la muestra. La Tabla 2.6 resume las características de cada uno de ellos y las situaciones en las que se empleaba. Periódicamente se llevaban a cabo calibrados de cada uno de los tóxicos en todos

los métodos, siguiendo la metodología descrita en Prado y col. (2002). En la Fig. 2.3 se muestra uno de los calibrados de formaldehído, metanol y dimetiléter realizados para el método B.

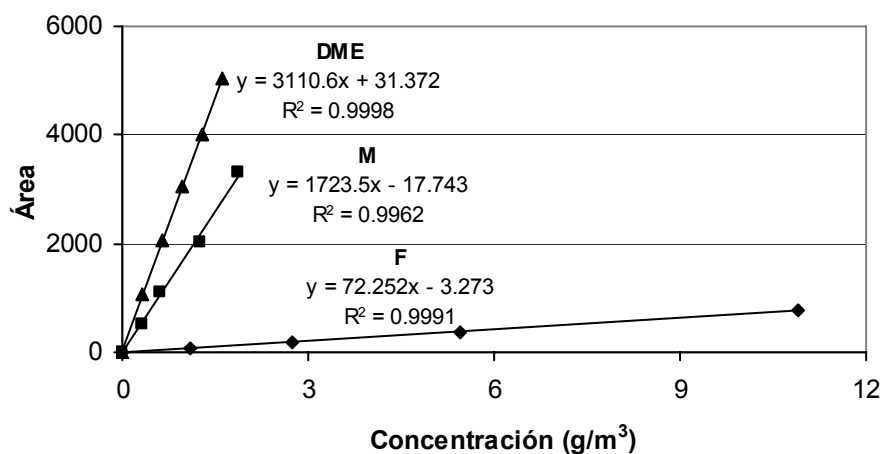


Fig. 2.3. Calibrados de formaldehído (F), metanol (M) y dimetiléter (DME) para el método cromatográfico B.

2.3.1.2. Análisis en fase líquida

A lo largo del estudio se llevaron a cabo ocasionalmente análisis de las concentraciones de formaldehído y metanol en muestras líquidas. Las determinaciones de formaldehído se realizaron espectrofotométricamente, por medio de un método basado en la reacción de Hantzsch (Nash, 1953). Inicialmente la muestra era filtrada empleando membranas con un tamaño de poro de 0.45 μm , añadiendo posteriormente 10 mL de acetilacetona y 10 mL de acetato amónico. El método se basa en la reacción del formaldehído en disolución con los iones amonio y con la acetilacetona para formar diacetilhidrolutidina, que es un compuesto amarillento que se puede cuantificar espectrofotométricamente. El análisis se realizaba empleando el equipo descrito en el apartado 2.3.3, a una longitud de onda de 412 nm. El calibrado del espectrofotómetro se llevaba a cabo mensualmente. Uno de dichos calibrados se muestra en la Fig. 2.4.

Tabla 2.6. Usos y descripción de los métodos cromatográficos empleados.

		Método A	Método B	Método C
Utilización		Para todos los casos no contemplados en los métodos B y C	Sólo para mezclas en las que aparecen M y DME simultáneamente y en ausencia de CO	Sólo para CO y mezclas en las que aparece CO
T horno (°C)		130	100	**
T inyector (°C)		150	150	150
T detectores (°C)		150	150	150
Q gas portador (He) (mL/min)		1.5	1.5	1.5
Q gas auxiliar (N₂) (mL/min)		25	25	25
Q gases de combustión (mL/min)	H ₂	30	30	30
	aire	400	400	400
Relación split		<i>splitless</i>	<i>splitless</i>	<i>splitless</i>
t_{ret} (min)	F	2.4	3.5	9.5
	M	3.5	6.5	14.9
	DME	3.2	5.1	10.4
	CO	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	6.1
LD (mg/m³)*	F	33.2	10.9	31.6
	M	0.2	0.1	2.0
	DME	0.1	0.1	0.4
	CO	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	4.6
LC (mg/m³)*	F	58.0	14.3	46.3
	M	0.3	0.2	4.0
	DME	0.3	0.1	0.8
	CO	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	8.1

n. d.: no determinado. * calculados de acuerdo con Harvey (2002). ** temperatura inicial constante de 50 °C durante 5 min, con incremento posterior a razón de 20 °C/min durante 2 min y mantenimiento final a una temperatura constante de 90 °C durante 10 min.

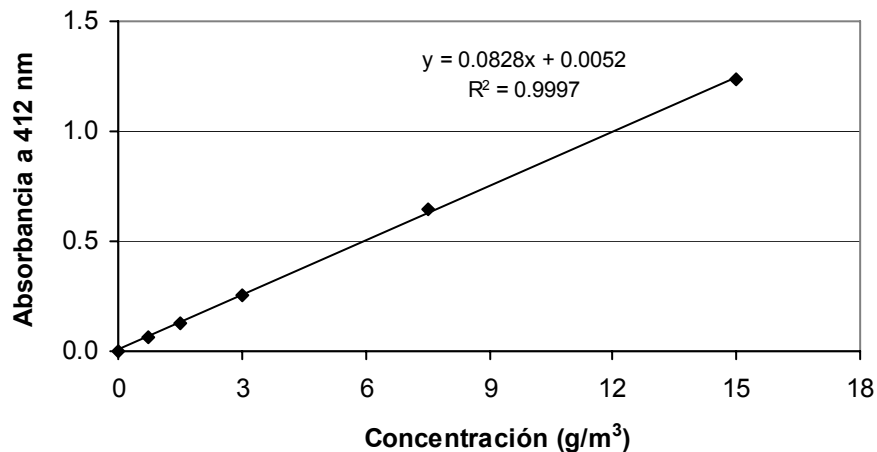


Fig. 2.4. Calibrado del espectrofotómetro para la determinación de formaldehído en fase líquida.

Por su parte, para la determinación de metanol en muestras líquidas se empleó un cromatógrafo de gases HP-5890 (Agilent T., España), dotado de una columna Innowax de 30 m de longitud por 0.25 mm de diámetro interno y de un detector de ionización de llama (FID). Durante el análisis, el inyector y el detector se mantenían a 250 y 270 °C, respectivamente. Para el horno se empleaba una rampa de temperatura, partiendo de un valor inicial de 90 °C, y aumentando éste desde el inicio del análisis a razón de 3 °C/min, hasta alcanzar los 100 °C. Como gas portador se empleó N₂, con un caudal de 1.5 mL/min. Como gases de combustión se utilizaron H₂ y aire, con caudales de 30 y 350 mL/min, respectivamente.

La inyección de la muestra líquida en el equipo, realizada en modo *splitless*, se llevaba a cabo por medio de un inyector automático HP-7673. El volumen muestreado en cada análisis era de 1 µL. Periódicamente se llevaban a cabo calibrados del equipo, por medio de la inyección de patrones de concentración conocida. Uno de dichos calibrados se muestra en la Fig. 2.5.

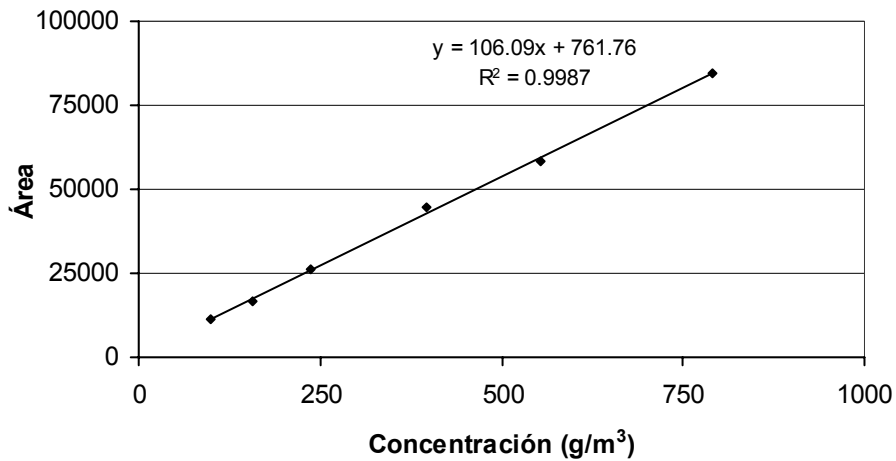


Fig. 2.5. Calibrado del cromatógrafo para la determinación de metanol en muestras líquidas.

2.3.2. pH

Las medidas de pH se realizaron empleando un electrodo Ingold U455-S7 conectado a un medidor pH/mV Crison 507. El equipo era calibrado diariamente empleando patrones de pH 4.00 y 7.02. El pH del reactor se determina por medio del análisis del residuo líquido retirado tras el lavado (en los biofiltros convencionales) o bien del líquido de recirculación (en los biofiltros percoladores).

2.3.3. Absorbancia

La determinación de la absorbancia de muestras líquidas se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 11 UV/VIS (Perkin Elmer, España), empleando cubetas de cuarzo con un recorrido óptico de 1 cm.

2.3.4. Temperatura

Para la determinación de la temperatura se empleó un termómetro digital. Las medidas de temperatura en el interior del reactor se realizan a través de los puertos de toma de muestra.

2.3.5. Caída de presión

La caída de presión del reactor se determinó empleando un manómetro de Warburg. Cada una de las ramas del manómetro se conecta a uno de los puertos de toma de muestra del reactor, permitiendo conocer la caída de presión en mm de agua entre esos dos puntos. Posteriormente, este valor se referencia a la distancia vertical entre ellos.

2.3.6. Caudal de aire

Para la medida del caudal de aire se empleó un recipiente graduado con un volumen de 3 L, con tapón con cierre hermético y dos conductos en sus extremos que permitían, respectivamente, la entrada y la salida de aire. La determinación se realiza midiendo el tiempo en el que el aire procedente del reactor desplaza un volumen conocido del líquido contenido en el recipiente.

2.3.7. Sólidos en suspensión totales y volátiles

Los análisis de sólidos en suspensión totales (SST) y sólidos en suspensión volátiles (SSV) se realizaron de acuerdo con los métodos 2540 D y 2540 E, respectivamente, descritos en Standard Methods (1989). Para su determinación, la muestra de interés se hace pasar a través de un filtro de fibra de vidrio de 1.2 μm de tamaño de poro, previamente calcinado y pesado. A continuación se elimina el agua de la muestra mediante evaporación a 103-105 $^{\circ}\text{C}$, determinándose los SST por diferencia de pesada respecto al peso inicial del filtro. Para el análisis de los SSV se somete el filtro con la muestra a ignición a 550 $^{\circ}\text{C}$ en un horno mufla, determinándose estos por la pérdida de peso con respecto al valor anterior.

2.3.8. Concentración de nitrito y nitrato

Los análisis de nitrito y nitrato, determinados como N-NO_2^- y N-NO_3^- respectivamente, se llevaron a cabo mediante electroforesis capilar. Para ello se empleó un equipo de electroforesis HP ^{3D}CE (Agilent T., España), dotado de un capilar de sílice de 40 cm de longitud por 50 μm de diámetro interno, termostatzado a 30 $^{\circ}\text{C}$. La corriente aplicada era de 30 kV, con polaridad negativa. Como disolución reguladora se empleó tampón fosfato con pH 8,

preparado a partir de la mezcla 10:1 (v:v) de disoluciones 0.1 M de Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 , respectivamente. Dicha disolución se filtra mediante una membrana con un diámetro de poro de $0.45 \mu\text{m}$, y se somete a un baño de ultrasonidos durante 5 minutos para desgasificarla. Las muestras se introducen en viales de 1 mL y se inyectan de manera automática al equipo, mediante el aporte de una presión de 50 mbar durante 4 s. Para la detección se empleó un detector UV-VIS diode array, con lámpara de deuterio, a una longitud de onda de 214 nm. Bajo estas condiciones, los tiempos de residencia para el nitrito y el nitrato son, respectivamente, de 3.2 y 3.9 min. Diariamente se realizaban calibrados de ambos compuestos, mediante el análisis de muestras con concentraciones conocidas de NaNO_2 y KNO_3 . Uno de ellos se muestra en la Fig. 2.6.

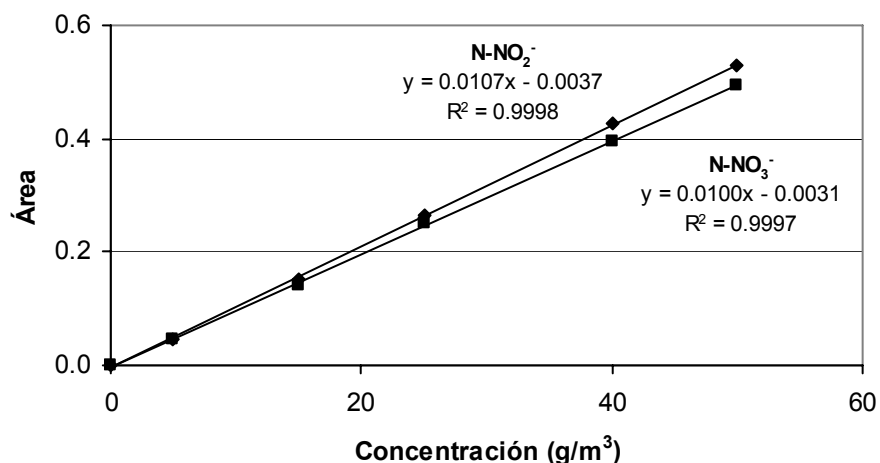


Fig. 2.6. Calibrados del equipo de electroforesis capilar para nitrito y nitrato.

2.3.9. Concentración de nitrógeno amoniacal

La determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal (N-NH_3) en muestras líquidas se llevó a cabo según el método 4500-NH₃ F descrito en Standard Methods (1989). Para ello se empleó un electrodo combinado Crison conectado a un medidor pH/mV Crison 506. Inicialmente se eleva el pH de la muestra a un valor superior a 11 mediante la adición de NaOH 10 M, lo que hace que el amoníaco disuelto (NH_4^+ y $\text{NH}_{3(\text{ac})}$) se convierta en $\text{NH}_{3(\text{g})}$. Éste se difunde a través de la membrana del electrodo, provocando un cambio en el pH de la disolución interna que es cuantificado por un electrodo de pH. El calibrado del

electrodo se realizaba mensualmente, empleando disoluciones patrón de NH_4Cl . Uno de dichos calibrados se muestra en la Fig. 2.7.

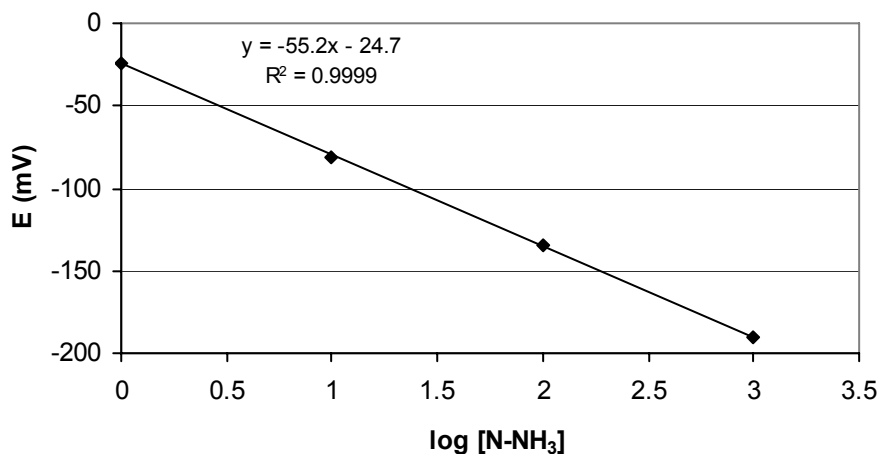


Fig. 2.7. Calibrado del electrodo para la determinación de nitrógeno amoniacal.

2.3.10. Concentración de o-fosfato

La determinación de la concentración de o-fosfato en muestras líquidas se basó en el método 4500-P D descrito en Standard Methods (1989). Inicialmente, la muestra es filtrada empleando una membrana de $0.45\ \mu\text{m}$. A continuación, a 25 mL del líquido filtrado se le añade 1 mL de disolución de molibdato amónico en medio ácido (25 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 280 mL de H_2SO_4), originando ácido molibdofosfórico. Posteriormente se añaden unas gotas de disolución de cloruro estañoso (2.5 g de $\text{SnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de glicerina), lo que reduce el compuesto a molibdeno. Tras 10 minutos se mide la absorbancia a 690 nm, en el equipo descrito en el apartado 2.3.3. Previamente a la realización de las medidas éste era calibrado empleando disoluciones patrón de KH_2PO_4 . Uno de dichos calibrados se muestra en la Fig. 2.8.

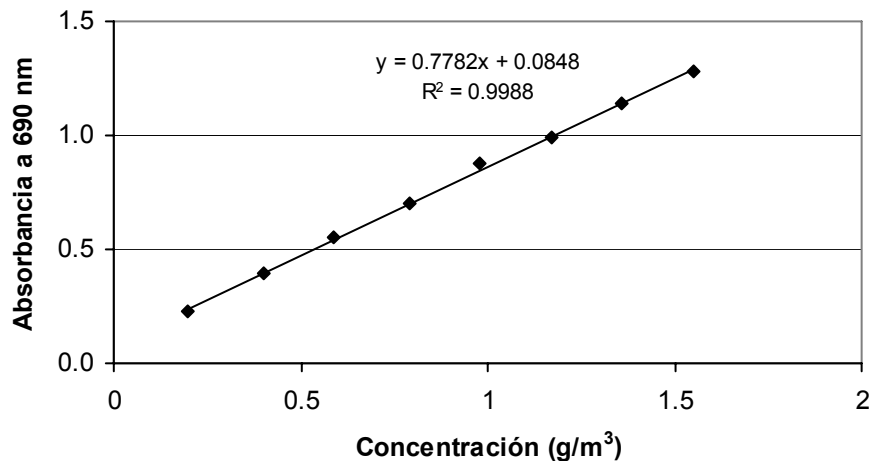


Fig. 2.8. Calibrado del espectrofotómetro para la determinación de o-fosfato.

2.3.11. Concentración de dióxido de carbono

Para el análisis del dióxido de carbono en muestras gaseosas se empleó un sensor de CO₂ Vernier CO₂-DIN autocalibrable (Vernier S. & T., EEUU).

2.3.12. Demanda química de oxígeno

La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se llevó a cabo de acuerdo con el método descrito por Soto y col. (1989). Se analizó únicamente la fracción soluble de la DQO, para lo cual la muestra se filtra inicialmente a través de una membrana de fibra de vidrio con un tamaño de poro de 1.2 µm. A continuación ésta es digerida durante 2 h, a 150 °C, en un medio con ácido sulfúrico y exceso de dicromato potásico. Se emplean sulfato de plata como catalizador y sulfato de mercurio para eliminar la interferencia de haluros. Por último se valora el exceso de dicromato potásico con sulfato ferroso amónico. Además de la muestra se valora un blanco de referencia, realizado con agua destilada. El sulfato ferroso amónico, a su vez, es valorado inmediatamente antes de cada análisis con un patrón de dicromato potásico, dado que la acción del aire y de la luz varía su concentración.

2.3.13. Densidad

Para la determinación de la densidad de muestras líquidas se emplearon un picnómetro con un volumen de 50 mL y una balanza electrónica. La densidad se calcula como el cociente entre el peso y el volumen del líquido contenido en el picnómetro.

2.3.14. Humedad

Las medidas de humedad relativa de la corriente gaseosa se llevaron a cabo por medio de un sensor de temperatura y humedad relativa Dostmann H270 autocalibrable (Dostmann E., Alemania).

2.3.15. Estudios de microscopía electrónica de barrido

Tanto para la observación de los microorganismos presentes en los biorreactores como para el análisis químico de los materiales de relleno (Tabla 2.1) se emplearon un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6400, operando a un voltaje de 20 kV, y un equipo EDX de Oxford Instruments. Previamente a los análisis las muestras eran desecadas durante 24 h, fijadas a una placa metálica y metalizadas con un recubrimiento de oro por medio de un equipo Sputter Coater SCD-004 (Balzers A. G., Alemania).

2.4. SUSTRATOS

A lo largo del estudio se emplearon cuatro sustratos diferentes para la alimentación de los biorreactores: formaldehído, metanol, dimetiléter y monóxido de carbono. Las características físico-químicas de cada uno de ellos se describieron en el apartado 1.4.2. La disolución de formaldehído empleada, con una pureza en torno al 40 % y un porcentaje mínimo de metanol y otros estabilizantes, nos era cedida por una empresa de producción de resinas sintéticas. El resto de compuestos (metanol: 99.5 %, Panreac S. A., España; dimetiléter: 99.9 %, Praxair S. L., España; monóxido de carbono: 99.9 %, Praxair S. L., España) eran de origen comercial.

2.5. NOMENCLATURA

DME : Dimetiléter.

DQO : Demanda química de oxígeno. [M/L³]

F : Formaldehído.

LC : Límite de cuantificación. [M/L³]

LD : Límite de detección. [M/L³]

M : Metanol.

Q : Caudal de aire. [L³/t]

SST : Sólidos en suspensión totales. [M/L³]

SSV : Sólidos en suspensión volátiles. [M/L³]

T : Temperatura. [T]

t_{ret} : Tiempo de retención. [t]

2.6. REFERENCIAS

Cox HHJ, Deshusses MA. 2001. Biotrickling filters. En "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 99-132. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda

Deviny JS, Deshusses MA, Webster TS. 1999. Biofiltration for air pollution control. CRC Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, EEUU

Eiroa M, Kennes C, Veiga MC. 2004. Formaldehyde biodegradation and its inhibitory effect on nitrification. J. Chem. Technol. Biotechnol. 79:499-504

Harvey D. 2002. Química analítica moderna. Mc Graw-Hill / Interamericana de España, S. A. U. Madrid, España

Kennes C, Cox HHJ, Doddema HJ, Harder W. 1996. Design and performance of biofilters for the treatment of alkylbenzene vapors. J. Chem. Technol. Biotechnol. 66:300-304

Kennes C, Thalasso F. 1998. Waste gas biotreatment technology. J. Chem. Technol. Biotechnol. 72:303-319

- Kennes C, Veiga MC. 2001. Conventional biofilters. En "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 47-98. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda
- Mendoza JA, Prado ÓJ, Veiga MC, Kennes C. 2004. Hydrodynamic behaviour and comparison of technologies for the removal of excess biomass in gas-phase biofilters. *Wat. Res.* 38:404-413
- Nash T. 1953. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochem. J.* 55:416-421
- Prado ÓJ, Mendoza JA, Veiga MC, Kennes C. 2002. Optimization of nutrient supply in a downflow gas-phase biofilter packed with an inert carrier. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59:567-573
- Soto M, Veiga MC, Méndez R, Lema JM. 1989. Semi-micro COD determination method for high salinity wastewater. *Environ. Technol. Lett.* 10:541-548
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed. 1989. Eds. Clesceri LS, Greenberg AE, Trussell RR. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Pollution Control Federation. Washington DC, EEUU

Capítulo 3

***Eliminación de metanol en fase gas en biofiltros
convencionales rellenos de tierra volcánica***

3. ELIMINACIÓN DE METANOL EN FASE GAS EN BIOFILTROS CONVENCIONALES RELLENOS DE TIERRA VOLCÁNICA

3.1. RESUMEN

A lo largo del presente capítulo se describen una serie de experimentos llevados a cabo en diferentes biofiltros convencionales empleados para la eliminación de metanol en fase gas. El objetivo del estudio, de una duración aproximada de un año, fue determinar la influencia que algunos de los principales parámetros de operación de los biorreactores, tales como la carga de tóxico, las condiciones de la inoculación, el EBRT o la humedad relativa, tienen sobre la eficiencia y la estabilidad de los mismos. Como sustrato se empleó el metanol, dado que es uno de los componentes mayoritarios de las emisiones de las empresas de producción de resinas sintéticas de formaldehído, y, a diferencia de éste, puede obtenerse con un elevado grado de pureza y gran estabilidad. Como relleno del reactor se seleccionó la tierra volcánica, cuya eficacia para esta labor ha sido probada en numerosos experimentos previos (Pol y col., 1998; Fortin y Deshusses, 1999; Cho y col., 2000; Chitwood y Devanny, 2001; Li y col., 2003; Ozis y col., 2004).

Los resultados obtenidos en el estudio prueban que tanto la concentración de biomasa del cultivo microbiano empleado como inóculo como su grado de adaptación al tóxico pueden afectar en gran medida a la eficiencia del biofiltro durante las primeras etapas de funcionamiento. El empleo de un inóculo con una baja concentración de biomasa y/o con un bajo grado de adaptación al tóxico tendrá como resultado una puesta en marcha más lenta que en el caso de utilizar cultivos concentrados y adaptados al contaminante. El funcionamiento del biofiltro se vio afectado en gran medida por la carga de tóxico y por el contenido en humedad de la corriente de aire entrante. A lo largo del presente estudio se alcanzaron cargas críticas comprendidas entre 120 y 280 g/m³h. El reactor mostró además una gran estabilidad ante variaciones en el EBRT entre 48.0 y 91.1 s. De la comparación entre los resultados obtenidos al operar el reactor con sentidos de flujo ascendente y descendente se extrae que la eficiencia del mismo fue mayor en este último caso, probablemente como consecuencia de una mejor distribución de la humedad. A lo largo del estudio se obtuvieron valores de recuperación de metanol como dióxido de carbono del orden del 60 %.

3.2. MATERIAL Y MÉTODOS

3.2.1. Biorreactores

En la Fig. 3.1 se muestra el esquema general de los biorreactores empleados durante el presente estudio. Las inoculaciones y las alimentaciones de los mismos se llevaron a cabo de acuerdo con las técnicas descritas en los apartados 2.1.2 y 2.1.3, respectivamente, excepto en aquellos casos en los que se especifica lo contrario. Para las alimentaciones se empleó la solución nutritiva que se muestra en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5.

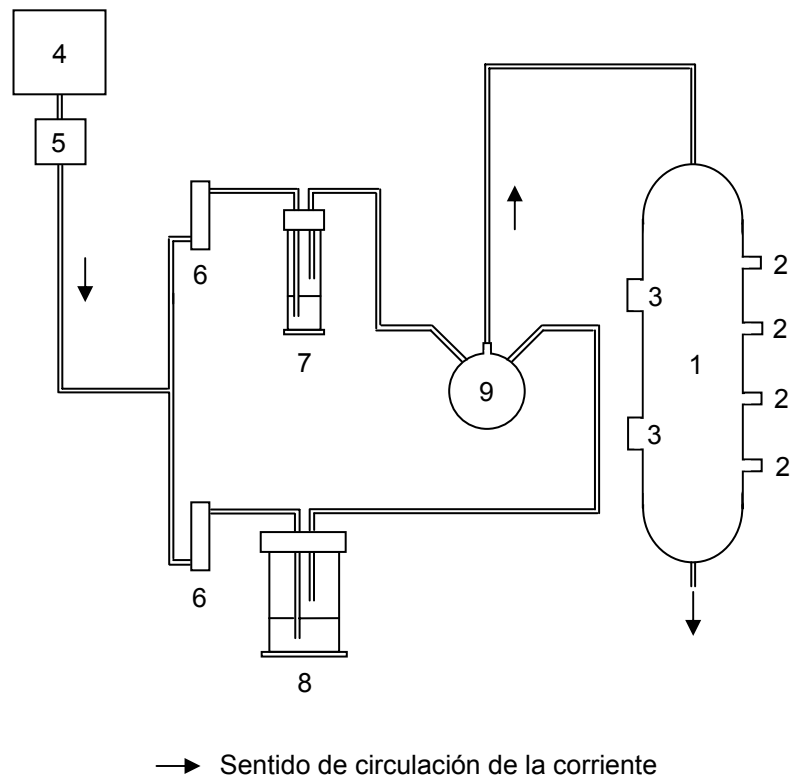


Fig. 3.1. Esquema general de los biofiltros empleados durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Metanol; 8. Agua; 9. Balón de mezcla).

3.2.2. Análisis físico-químicos

Todos los análisis físico-químicos llevados a cabo durante el estudio se realizaron de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.3. Para la determinación de metanol en fase gas se empleó el método cromatográfico A, descrito en la Tabla 2.6.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Efecto de la concentración de biomasa y del grado de adaptación del inóculo sobre la puesta en marcha del biorreactor

Diversos estudios publicados en los últimos años han puesto de manifiesto que, inmediatamente tras la inoculación del biorreactor, es habitual la aparición de una fase de adaptación de los microorganismos a las nuevas condiciones del medio, durante la cual su actividad y, por tanto, la degradación del tóxico es baja (Pàca y Koutsky, 1994; Jorio y col., 1998; Fortin y Deshusses, 1999; Bibeau y col., 2000). La duración de esta fase depende de los parámetros de operación del sistema y de la carga y naturaleza de los contaminantes aportados, así como de las propiedades del inóculo (Prado y col., 2002). A pesar de la importancia de acortarla en la medida de lo posible, hasta la fecha apenas se han publicado trabajos acerca de la optimización del funcionamiento del reactor durante esta etapa.

En el presente estudio se inoculó en cuatro ocasiones un biofiltro convencional relleno con 2.0 L de tierra volcánica, empleando en cada caso un cultivo mixto de microorganismos con diferentes valores de concentración de biomasa y distintos grados de adaptación al metanol. El objetivo de este experimento fue la determinación de la influencia de dichos parámetros sobre el funcionamiento del sistema durante la etapa de puesta en marcha. Para ello, en los tres primeros experimentos el lodo de partida descrito en el apartado 2.1.2 se diluyó en agua destilada hasta alcanzar valores de concentración de biomasa, respectivamente, de 3.5, 0.35 y 0.035 g_{SSV}/L. En el cuarto experimento, en cambio, el reactor se inoculó con lodo extraído de un biofiltro empleado para el tratamiento de metanol, con una concentración de biomasa de 0.35 g_{SSV}/L. De acuerdo con Veiga y Kennes (2001), el empleo de un inóculo previamente adaptado al contaminante, como en este último caso, puede acortar en buena

medida la duración de la fase de puesta en marcha. La conveniencia de una fase de preadaptación fue probada por Zilli y col. (1993), quienes, trabajando con cultivos de *Pseudomonas putida* empleados para la eliminación de fenol, pusieron de manifiesto que en aquellos casos en los que los microorganismos habían sido previamente expuestos al tóxico, el tiempo necesario para degradar completamente una cantidad determinada del mismo era significativamente menor. En el mismo estudio, además, se prueba que sucesivas exposiciones permiten aumentar la capacidad de biodegradación del cultivo aún en mayor medida.

En nuestro estudio, tanto las inoculaciones como la operación del reactor se llevaron a cabo bajo idénticas condiciones en los cuatro experimentos, permitiendo así la comparación de los resultados obtenidos. Las inoculaciones se realizaron mediante el aporte de 1.6 L de lodo con pH ajustado a 7.5, durante un tiempo total de 1 h. Inmediatamente tras la retirada del inóculo se aportaba al reactor una carga de metanol constante de 60 g/m³h. A lo largo del estudio, el biofiltro se operó con un EBRT de 48 s y un valor de humedad relativa de la corriente de aire entrante del orden del 90 %.

La Fig. 3.2 muestra el funcionamiento del reactor en cada uno de los experimentos. 14 horas tras la inoculación con el primero de los lodos (3.5 g_{SSV}/L), la eficiencia de eliminación había alcanzado valores superiores al 99 %. Dichos valores se mantuvieron durante más de una semana, con una gran estabilidad. Tras ocho días de operación el funcionamiento del reactor se detuvo para dar inicio al segundo experimento, reemplazando el relleno usado con el mismo volumen de tierra volcánica limpia. Un estudio previo, llevado a cabo en un reactor no inoculado, mostró que la adsorción de metanol al relleno no era significativa, lo que prueba que la eliminación observada en el presente experimento fue debida a la acción de los microorganismos. Estos resultados demuestran que el lodo empleado para la inoculación puede llevar a cabo la eliminación de metanol en fase gas con gran eficiencia.

En el segundo caso (0.35 g_{SSV}/L), la puesta en marcha fue significativamente más lenta. Como se muestra en la Fig. 3.2, la eficiencia de eliminación alcanzó un valor máximo próximo al 50 % tras una semana de operación, decreciendo durante los días siguientes hasta valores inferiores al 25 %. La adición, el día 9, de 1.6 L de solución nutritiva no tuvo efectos positivos sobre el funcionamiento del sistema. De hecho, es de destacar que este aporte de medio supuso la retirada de una cierta cantidad de biomasa del reactor, lo que

puede explicar la caída en la eficiencia que se observó en los días siguientes. Aunque la concentración de biomasa adherida al relleno no fue cuantificada en el presente estudio, se observó en trabajos anteriores que el aporte de nutrientes realizado bajo condiciones similares a éstas puede suponer la retirada de $0.1 \text{ kg}_{\text{SSV}}/\text{m}^3$ de relleno (Kennes y Veiga, 2002; Mendoza y col., 2004). Aunque se trata de un valor relativamente bajo, en el presente caso sí puede dar lugar a un efecto considerable sobre el funcionamiento del reactor, dado el reducido valor de concentración de biomasa que se inoculó inicialmente.

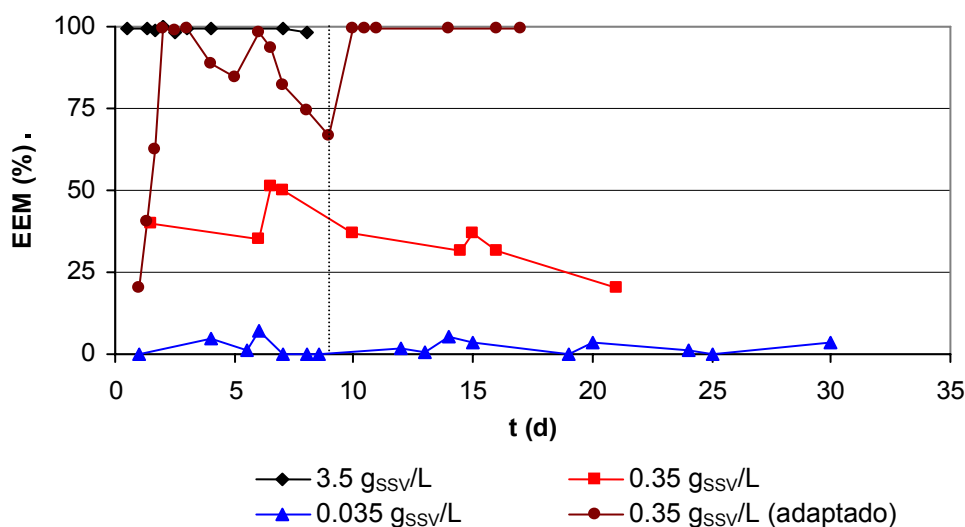


Fig. 3.2. Influencia de la concentración de biomasa y de su grado de adaptación al tóxico sobre la puesta en marcha de un reactor alimentado con una carga constante de metanol de $60 \text{ g}/\text{m}^3 \text{ h}$. La línea de puntos indica el día en el que se llevó a cabo el aporte de solución nutritiva.

En el tercer experimento ($0.035 \text{ g}_{\text{SSV}}/\text{L}$) apenas llegó a alcanzarse una eficiencia de eliminación del 7 %, tras un mes de operación, tal y como se muestra en la Fig. 3.2. Al igual que en el caso anterior, el día 9 de operación se aportaron 1.6 L de medio nutritivo, sin consecuencias positivas sobre el tratamiento.

En el cuarto experimento ($0.35 \text{ g}_{\text{SSV}}/\text{L}$, inóculo preadaptado) se observó que, durante los dos primeros días de operación, el funcionamiento del reactor era similar al mostrado en el segundo experimento, en el cual la inoculación se había llevado a cabo con un lodo no adaptado con la misma concentración de biomasa. Sin embargo, en este caso la eficiencia de eliminación aumentó en los días

siguientes, alcanzando valores próximos al 100 % tras tres días de operación. Esta eficiencia descendió al cuarto día, probablemente como consecuencia de una carencia de nutrientes. Al igual que en los casos anteriores, el noveno día de operación se aportaron 1.6 L de solución nutritiva, lo que dio como resultado una recuperación en la eficiencia de eliminación del biofiltro.

Los resultados obtenidos en este estudio ponen de manifiesto que tanto la concentración de biomasa del inóculo como su grado de adaptación al tóxico pueden influir en gran medida sobre el funcionamiento de un biofiltro relleno de un material inerte durante las primeras etapas de operación. Un inóculo con una concentración de biomasa elevada y sometido a una etapa previa de adaptación al tóxico o tóxicos será más eficiente en el tratamiento, lo que reducirá la duración de la fase de puesta en marcha, incrementando además la eficiencia del reactor durante la misma. Para ello es importante asegurar un aporte adecuado de agua y nutrientes, lo que puede conseguirse mediante la adición periódica de una solución nutritiva. La inoculación con un lodo diluido y/o no adaptado puede dar como resultado una puesta en marcha larga y con una eficiencia de eliminación baja.

3.3.2. Estudio del funcionamiento del biorreactor durante periodos largos de operación

En el presente experimento se estudió el funcionamiento de un biofiltro convencional relleno con 3.4 L de tierra volcánica y empleado durante un periodo superior a siete meses para la eliminación de metanol en fase gas. Durante este tiempo se modificaron varios de los parámetros de operación más importantes del sistema, lo que permitió el estudio de su comportamiento bajo diferentes condiciones. La inoculación se llevó a cabo mediante el aporte de 2 L de lodo no adaptado, con una concentración de biomasa de 3.5 g_{SSV}/L. La carga de metanol aportada fue altamente variable, superando los 200 g/m³h en diferentes ocasiones. El EBRT inicial fue de 91 s, mientras que la humedad relativa de la corriente de aire entrante se mantuvo en torno al 90 %. En la Fig. 3.3 se muestra el funcionamiento del sistema durante los 221 días de operación.

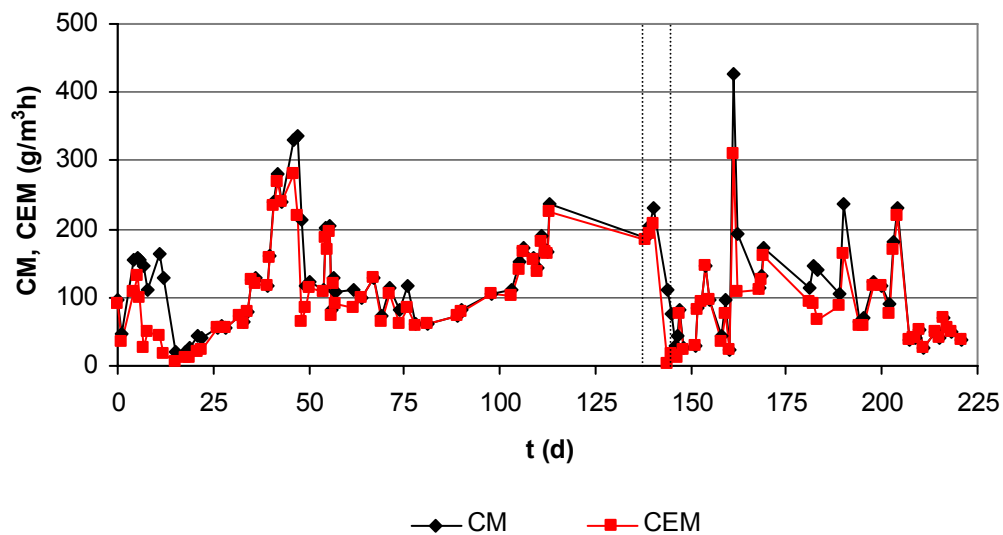


Fig. 3.3. Cargas y capacidades de eliminación de metanol del reactor durante el estudio. El área entre las líneas de puntos indica el período durante el cual el sistema de humidificación dejó de funcionar correctamente.

Durante la primera semana de operación, con una carga de metanol de entre 40 y 160 $\text{g/m}^3\text{h}$, se alcanzaron valores de eficiencia de eliminación en todo momento superiores al 70 % (Fig. 3.3). Sin embargo, al igual que se observó en el experimento descrito en el apartado anterior, ésta comenzó a descender al cabo de unos días, como consecuencia de una carencia de nutrientes. Con el fin de incrementar la eficiencia del sistema, a lo largo de los días siguientes se redujo la carga de entrada a valores del orden de 20 $\text{g/m}^3\text{h}$. Además, el día 18 de operación se procedió a reinocular el biofiltro con lodo obtenido de un biorreactor empleado para la eliminación de formaldehído y metanol, alimentándolo posteriormente con 2 L de solución nutritiva. Este tratamiento dio como resultado un incremento en la eficiencia de eliminación, que alcanzó un valor estable del orden del 98 % hacia el día 26 de operación, con una carga de metanol de 55 $\text{g/m}^3\text{h}$. A partir de este día se comenzó a alimentar semanalmente el biofiltro con 2 L de solución nutritiva, lo que permite además compensar la humedad perdida en el reactor por evaporación.

A partir del día 26 de operación la carga de metanol se fue incrementando gradualmente, hasta alcanzar un valor máximo de unos 330 $\text{g/m}^3\text{h}$ hacia el día 47. Se observó que a valores de carga de metanol inferiores a 280 $\text{g/m}^3\text{h}$ la eficiencia de eliminación no difería significativamente del 100 % (Fig. 3.4). Habitualmente,

los biorreactores con una elevada capacidad de eliminación suelen presentar problemas de crecimiento excesivo de la biomasa que, eventualmente, pueden llevar al taponamiento del sistema. A lo largo del presente estudio la caída de presión observada fue mínima en todo momento, alcanzando valores máximos de apenas $4 \text{ mm}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}_{\text{relleno}}$. Esto fue, en parte, consecuencia del elevado volumen de biomasa que era retirado con cada alimentación semanal. Por su parte, el pH del biofiltro se mantuvo habitualmente entre 3 y 4 durante todo el estudio.

El elevado valor de carga crítica obtenido entre la cuarta y la séptima semana de operación (del orden de $280 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$) pone de manifiesto la gran eficiencia del sistema para el tratamiento de la corriente, especialmente si se comparan nuestros resultados con los obtenidos por otros investigadores. Shareefdeen y col. (1993) alcanzaron una capacidad máxima de eliminación de metanol de $112.8 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$ en un biofiltro relleno con una mezcla 2:3 (v:v) de turba y perlita. Por su parte, Krailas y col. (2000), trabajando con dos biofiltros rellenos con una mezcla 4:1 (v:v) de compost y anillos de plástico, obtuvieron un valor máximo de $101 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$. Cornabé y col. (2002) llegaron a alcanzar capacidades de eliminación de metanol de $175 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$ en un biofiltro relleno con anillos de cerámica Rashig e inoculado con una cepa de *Pichia pastoris*. Resultados similares a los nuestros fueron obtenidos por Mohseni y Allen (2000), que alcanzaron una capacidad de eliminación máxima de metanol de $250 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$ en dos biofiltros rellenos de una mezcla de compost y astillas de madera y empleados para el tratamiento de mezclas de metanol y α -pineno.

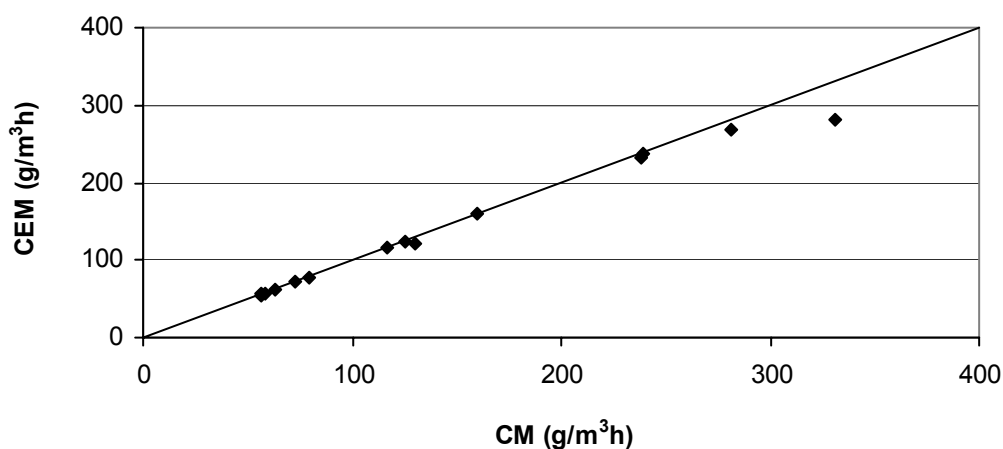


Fig. 3.4. Relación entre la carga de metanol y su capacidad de eliminación durante la etapa de incremento de carga. La línea representa el 100 % de eliminación.

Posteriormente, el aporte de cargas de metanol próximas a $330 \text{ g/m}^3\text{h}$ durante un periodo de 48 h (días 46 y 47 de operación) dio lugar a una disminución en la eficiencia de eliminación del reactor, hasta valores del orden de $60 \text{ g/m}^3\text{h}$. Aunque la disminución de la carga de metanol a valores próximos a $100 \text{ g/m}^3\text{h}$ llevada a cabo el día 48 (Fig. 3.3) supuso una recuperación de la eficiencia, la carga crítica disminuyó hasta valores comprendidos entre 120 y $180 \text{ g/m}^3\text{h}$ en los experimentos siguientes.

El contenido en humedad es otro de los parámetros más importantes en la operación de los biofiltros convencionales. Diferentes estudios publicados en los últimos años han puesto de manifiesto que la humedad relativa de la corriente de aire aportada al reactor debe estar comprendida entre el 90 y el 100 % para asegurar un funcionamiento óptimo del mismo (van Lith y col., 1997; Jorio y col., 1998; Krailas y col., 2000; Kennes y Veiga, 2001). Valores inferiores darán lugar a desecación y formación de canales en el relleno, con la consiguiente disminución en la eficiencia. Esta carencia de humedad puede ser compensada mediante el aporte periódico de medio líquido. En nuestro estudio, la humedad relativa de la corriente entrante se mantuvo alrededor del 90 % durante todo el periodo de operación. Sin embargo, como consecuencia de un fallo en el sistema de humidificación, durante el periodo comprendido entre los días 138 y 144 el biorreactor se alimentó con aire con una humedad relativa inferior al 1 %. Tal y como muestra la Fig. 3.3, esto supuso una rápida disminución en la eficiencia de eliminación del sistema, llegando a valores mínimos hacia el día 142 de operación. El día 144 el sistema de humidificación fue reparado, incrementándose la humedad relativa del aire entrante a su valor original. Esto dio lugar a una rápida recuperación de la eficiencia de eliminación del reactor, que en menos de una semana alcanzó valores similares a los obtenidos antes del fallo en el sistema de humidificación. Este mismo fenómeno fue observado anteriormente por Lackey y col. (1998). En su estudio, la humedad relativa del aire aportado a un biofiltro empleado para la eliminación de estireno disminuyó del 99 % a menos del 50 % en un periodo de una semana, como consecuencia de una carencia de agua en el vial humidificador. Esto supuso una caída de la eficiencia de eliminación desde un valor inicial del orden del 99 % hasta el 66 %, durante ese periodo. La reposición del aporte habitual de humedad al reactor dio lugar a un incremento casi inmediato de su eficiencia de eliminación, hasta valores similares a los iniciales. A pesar de que tanto estos resultados como los obtenidos en nuestro estudio prueban que los biofiltros presentan una cierta estabilidad ante descensos bruscos en la cantidad de humedad aportada, Lackey y col. (1998) postulan que una desecación

prolongada, o bien varias desecaciones en serie, pueden afectar al sistema de una manera más acusada.

3.3.3. Estudio del perfil de degradación del tóxico

A lo largo de los cinco primeros meses de operación del reactor empleado en el estudio anterior se realizaron análisis periódicos de la concentración de metanol a diferentes alturas del mismo ($h = 0$, $h = 6$, $h = 25$ y $h = 44$ cm, medidos desde el borde superior del relleno). Ello permitió dividir el reactor en tres zonas, que designamos como zona A (desde la entrada de aire hasta $h = 6$ cm), zona B ($6 < h < 25$ cm) y zona C ($25 < h < 44$ cm), y estudiar la degradación del tóxico en cada una de ellas por separado. El volumen de cada zona era, respectivamente, 0.46, 1.47 y 1.47 L. Aunque, como se mostró en la Fig. 3.3, la concentración de metanol aportada no se mantuvo constante a lo largo de todo el periodo de operación, todos los resultados presentados en este experimento se obtuvieron cuando el reactor se encontraba en un estado pseudoestacionario con una concentración de entrada de metanol del orden de 3 g/m^3 .

Como muestra la Fig. 3.5, en las primeras etapas del experimento la mayor parte de la degradación se llevó a cabo en la zona A, incluso a pesar de que su volumen suponía únicamente el 13.5 % del volumen total del reactor. Mientras tanto, la eficiencia de eliminación de la zona C fue prácticamente nula. Este mismo patrón de degradación ha sido observado en diferentes estudios previos (Hodge y col., 1991; Arulneyam y Swaminathan, 2000; Cox y col., 2001; Lu y col., 2001), y puede deberse a la mayor cantidad de agua y nutrientes disponible para los microorganismos en la zona del biofiltro más próxima a la entrada de aire (Lu y col., 2001). A pesar de ello, tras unas diez semanas de operación la zona A había perdido importancia en el tratamiento global, incrementándose paralelamente el porcentaje de eliminación en la zona B. Si bien no se llevaron a cabo mediciones periódicas del contenido de agua en cada una de las zonas del biofiltro, la observación del mismo mostró que la caída en la eficiencia de la zona superior del reactor pudo deberse a un desecamiento parcial de ésta. Asimismo, a lo largo del experimento se observó un incremento importante en la concentración de biomasa en la zona B, mientras que la zona C en ningún momento mostró una biopelícula bien desarrollada.

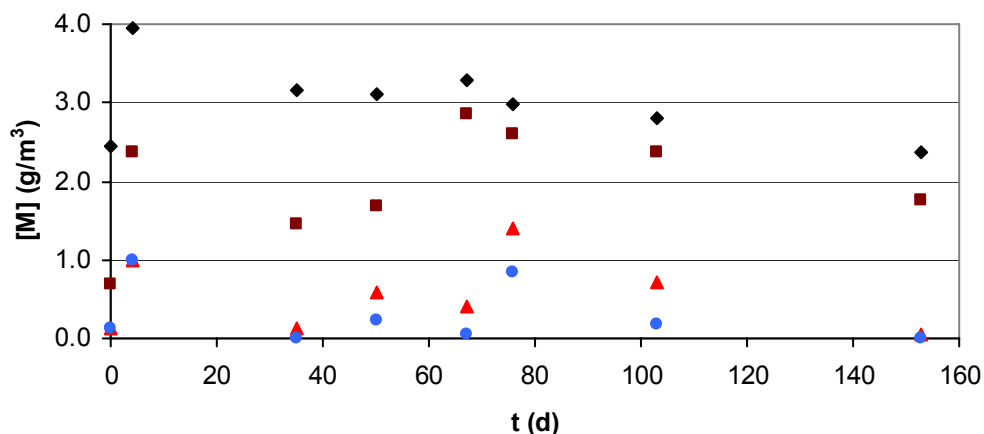


Fig. 3.5. Concentración de metanol a diferentes alturas del reactor durante los cinco primeros meses de operación.

3.3.4. Adaptación del biofiltro a variaciones en el EBRT

En el presente experimento se estudió la estabilidad del sistema empleado en los apartados anteriores bajo condiciones de EBRT altamente variable. La primera fase del estudio se realizó el día 104 de operación, cuando, como muestra la Fig. 3.5, aproximadamente el 75 % de la eliminación de metanol se llevaba a cabo en la zona central del biofiltro. Previamente al inicio del experimento el reactor se mantuvo durante seis semanas con un EBRT de 91.1 s y una carga de metanol del orden de $100 \text{ g/m}^3\text{h}$, obteniéndose durante esta etapa una eficiencia de eliminación media del 99 %. A continuación, el EBRT se disminuyó cuatro veces a intervalos de 150 minutos, por medio de incrementos en el caudal de aire aportado. Los valores de EBRT empleados en cada una de las etapas fueron, respectivamente, 91.1, 68.2, 62.0, 53.8 y 48.0 s. La concentración de metanol aportada durante el experimento fue de $2.6 \pm 0.2 \text{ g/m}^3$. En cada una de las etapas se llevaron a cabo mediciones de la concentración de metanol a diferentes alturas ($h = 0$, $h = 6$, $h = 25$ y $h = 44$ cm, medidos desde el borde superior del relleno).

Los resultados, presentados en la Tabla 3.1 y en las Fig. 3.6 y 3.7, muestran que las disminuciones en el EBRT apenas supusieron un leve decremento en la eficiencia de eliminación del biofiltro, que se mantuvo por encima del 95 % incluso a valores de carga de metanol superiores a $180 \text{ g/m}^3\text{h}$, con un EBRT de 48.0 s. Aunque no se aplicaron caudales de aire mayores, es de esperar que al reducir el valor del EBRT la eficiencia global del reactor disminuya proporcionalmente. Asimismo, se analizó el efecto que las modificaciones del

EBRT tuvieron sobre el perfil de degradación de metanol. La Fig. 3.8 muestra que éste se mantuvo relativamente invariable durante las cinco etapas del experimento, remarcando la elevada estabilidad del sistema.

Tabla 3.1. Parámetros de operación y resultados obtenidos en cada etapa.

Etapa	1	2	3	4	5
Q (L/h)	134.3	179.5	197.4	227.6	255.1
EBRT (s)	91.1	68.2	62.0	53.8	48.0
[M] _{ent} (g/m ³)	2.78±0.04	2.56±0.09	2.46±0.39	2.85±0.03	2.43±0.05
[M] ₆ (g/m ³)	2.54±0.22	2.44±0.13	2.34±0.32	2.58±0.08	2.33±0.08
[M] ₂₅ (g/m ³)	0.46±0.16	0.57±0.04	0.57±0.03	0.60±0.05	0.70±0.05
[M] ₄₄ (g/m ³)	0.03±0.04	0.06±0.01	0.06±0.01	0.08±0.00	0.12±0.04
CM (g/m ³ h)	109.8±1.6	134.9±4.6	142.8±22.8	190.7±1.9	182.1±3.6
CEM (g/m ³ h)	108.4±0.2	132.0±4.7	139.4±23.2	185.3±1.9	173.1±3.6
EEM (%)	98.8±1.6	97.8±0.3	97.6±0.6	97.2±0.1	95.1±1.5

(Promedio ± Desviación Estándar)

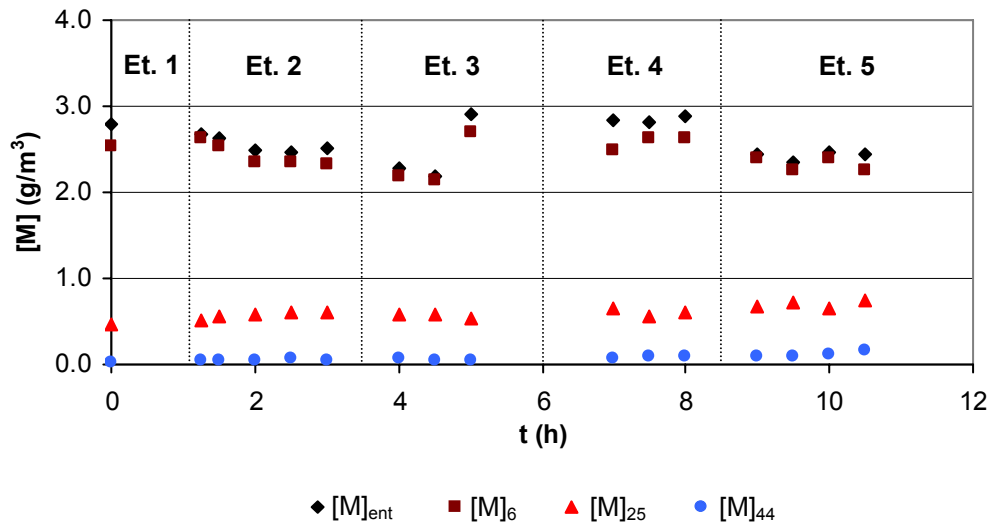


Fig. 3.6. Concentración de metanol a diferentes alturas del reactor a lo largo del experimento.

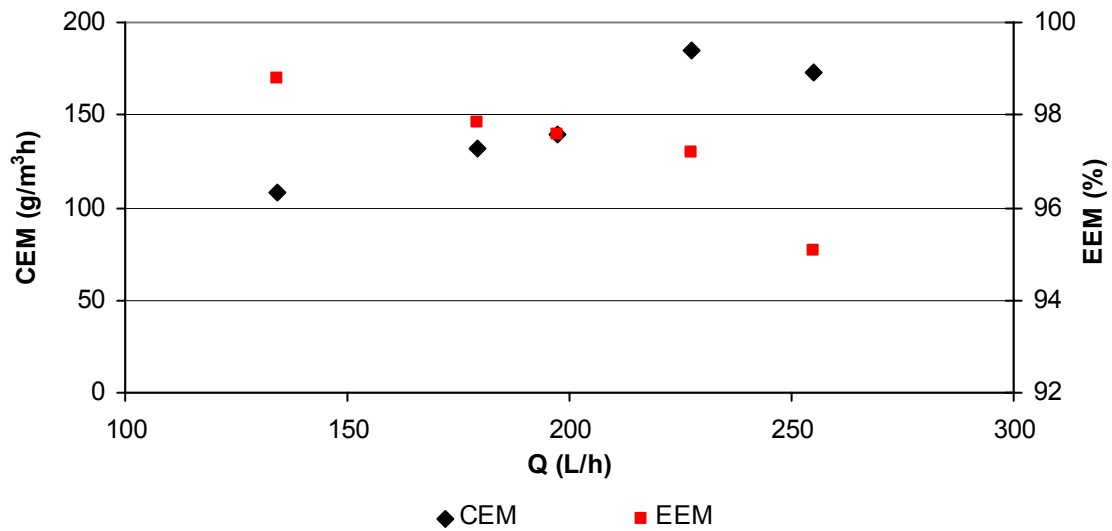


Fig. 3.7. Efecto del caudal de aire aportado sobre la capacidad y la eficiencia de eliminación de metanol.

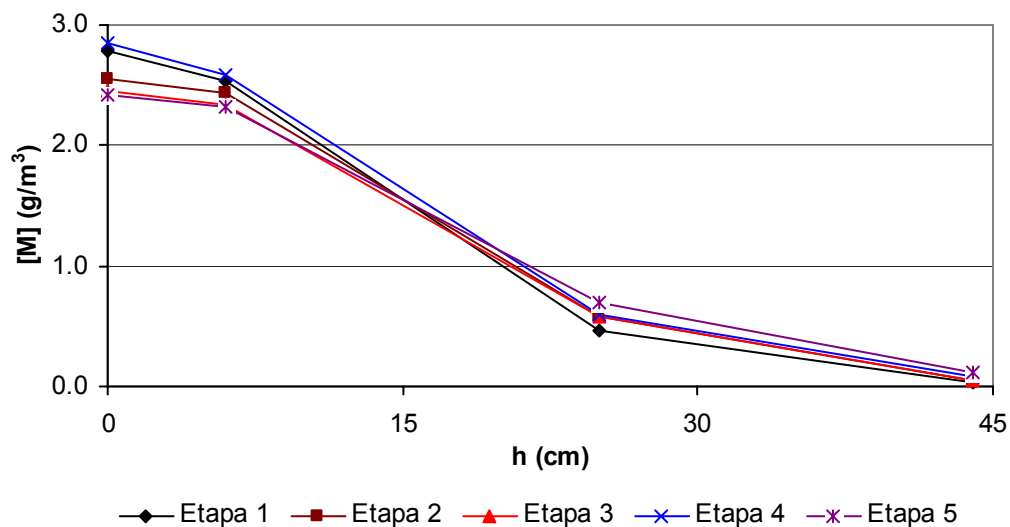


Fig. 3.8. Efecto de las variaciones en el EBRT sobre el perfil de degradación de metanol.

Tras este estudio, el biofiltro se mantuvo durante cinco semanas operando con el menor de los EBRT ensayados (48.0 s), con el fin de determinar la eficacia y la estabilidad del sistema bajo condiciones de bajo EBRT durante un periodo de operación relativamente largo. A lo largo de esta etapa, en la que se aportó una

carga de metanol de $177.9 \pm 27.8 \text{ g/m}^3\text{h}$, se obtuvo una eficiencia de eliminación del $96.6 \pm 2.2 \%$, lo que prueba la elevada estabilidad del biofiltro bajo estas condiciones. Estos resultados son semejantes a los observados en la etapa anterior con el mismo EBRT (Tabla 3.1).

3.3.5. Efecto del sentido de circulación de la corriente gaseosa

A pesar de que en los últimos tiempos se han propuesto diferentes modelos de biorreactores con sentido de flujo variable (Cox y Deshusses, 2000; Song y Kinney, 2000; Yang y col., 2002; Wright, 2004), la práctica totalidad de los sistemas que operan actualmente a escala industrial lo hacen en un único sentido, bien ascendente o descendente. De acuerdo con Devinny y col. (1999), la operación en sentido descendente es generalmente más adecuada, dado que facilita el aporte de agua a las zonas del reactor con mayor riesgo de desecación (generalmente la entrada de la corriente de aire), además de permitir un mejor drenaje. En cualquier caso, en ciertas ocasiones la operación en sentido ascendente puede ser ventajosa, como en los reactores empleados para el tratamiento de contaminantes clorados o de compuestos reducidos de azufre, en los que se suelen acumular metabolitos de carácter ácido en la zona de entrada de la corriente. En estos casos el arrastre mediante lavado de dichos compuestos afectará únicamente a la zona inferior del reactor, evitando los efectos perjudiciales sobre la parte superior del mismo.

En el presente experimento se estudió el funcionamiento del biofiltro bajo ambos tipos de operación, durante un mínimo de cinco semanas en cada caso (Fig. 3.9 y 3.10). Todos los demás parámetros de operación se mantuvieron constantes en las dos etapas, lo que permite la comparación de los resultados obtenidos. En una primera fase, el reactor se operó con un sentido de flujo descendente y una carga de metanol de $102.4 \pm 18.6 \text{ g/m}^3\text{h}$, obteniéndose una eficiencia de eliminación del $92.3 \pm 19.4 \%$. Una vez finalizada esta primera etapa se invirtió el sentido de flujo, con lo cual el biofiltro pasó a operarse con un sentido de flujo ascendente. En esta segunda fase, la carga de metanol aportada fue de $105.1 \pm 27.4 \text{ g/m}^3\text{h}$, obteniéndose una eficiencia de eliminación del $80.8 \pm 16.6 \%$. Estos resultados muestran que el biofiltro presentó una eficiencia ligeramente superior al ser operado en sentido descendente, lo que concuerda con lo expuesto por Devinny y col. (1999).

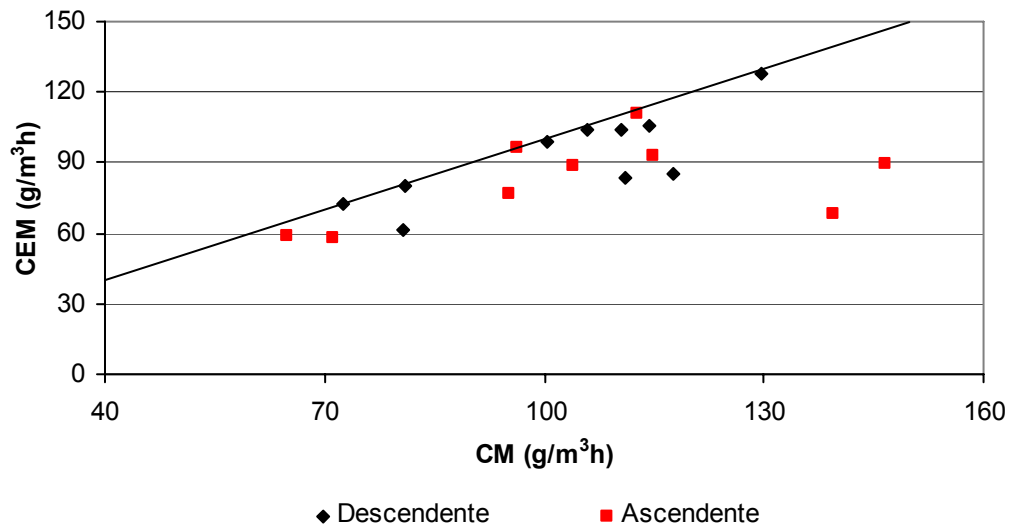


Fig. 3.9. Relación entre la carga de metanol y su capacidad de eliminación en un biofiltro operado bajo dos sentidos opuestos de circulación de la corriente. La línea representa el 100 % de eliminación.

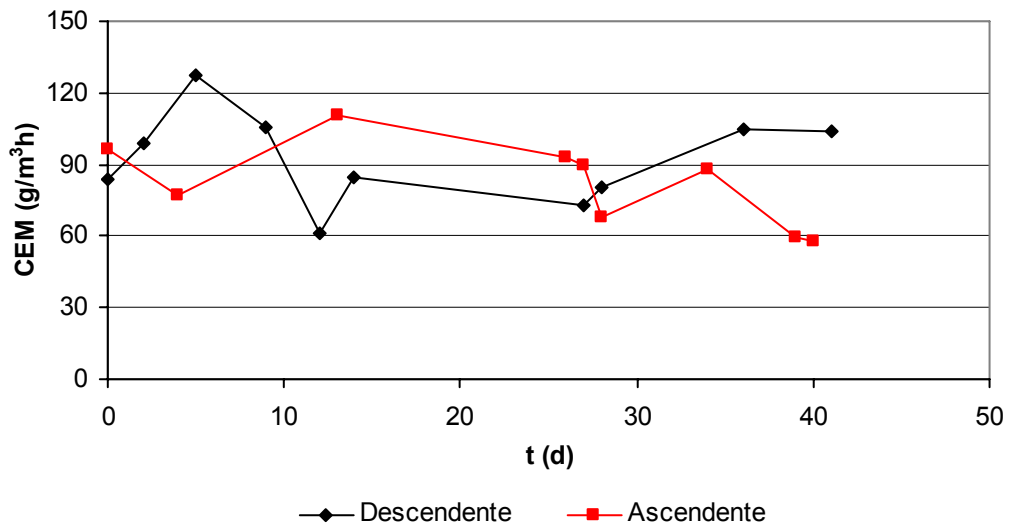


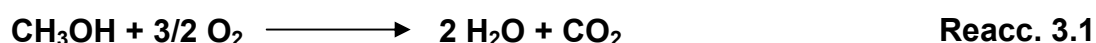
Fig. 3.10. Capacidad de eliminación del biorreactor a lo largo del estudio bajo flujos ascendente y descendente, con una carga de metanol del orden de $100 \text{ g/m}^3\text{h}$.

Finalmente, tras seis semanas operando con un sentido de flujo ascendente, se restableció el aporte de aire en sentido descendente al reactor. Esto dio lugar a un incremento inmediato de la eficiencia de eliminación, que

alcanzó valores superiores al 97 % para una carga de metanol media de unos 120 g/m³h. Estos valores de eliminación se mantuvieron durante más de un mes sin variaciones significativas. Esta mejora puede ser resultado de una distribución de la biomasa más homogénea, favorecida al alternar ambos modos de operación (Song y Kinney, 2001; Kennes y Veiga, 2002). Un experimento semejante a éste fue realizado por Krailas y col. (2000) en dos biofiltros empleados para el tratamiento de metanol y operados con sentidos de flujo opuestos. En dicho estudio se obtuvieron valores de eficiencia muy similares en ambos sistemas, aunque se observó que en el biofiltro alimentado en sentido ascendente el control de la humedad era más complicado.

3.3.6. Mineralización del metanol a dióxido de carbono

Si se asume que la totalidad del metanol aportado al biorreactor es oxidado a dióxido de carbono, la eliminación de 1 g de metanol dará lugar a la generación de 1.375 g de CO₂, de acuerdo con la Reacc. 3.1:



Sin embargo, en los biorreactores se dan una serie de procesos que hacen que, en la práctica, esta relación no se cumpla en todos los casos. Estos procesos incluyen la oxidación incompleta de la fuente de carbono, su disolución en la fase acuosa o su acumulación en el interior del reactor como biomasa. Morales y col. (1998) observaron que sólo el 44.5 % del carbono aportado a un biofiltro convencional empleado para la eliminación de tolueno era convertido a CO₂. El 32.0 % de dicho carbono aparecía como polímeros e intermedios de degradación, mientras que el 14.3 % era transformado en carbonatos. Se asumió que el 9.2 % restante se acumulaba como biomasa en el interior del reactor. Parte del carbono puede también salir del sistema mediante lixiviado, aunque su importancia relativa es generalmente despreciable. Song y Kinney (2000) estimaron que menos del 1 % del carbono aportado a dos biofiltros percoladores en forma de tolueno era retirado mediante este proceso. De acuerdo con esto, es habitual encontrar valores de recuperación de carbono significativamente inferiores al 100 % si únicamente se considera como posible destino del mismo la conversión en CO₂. Por otra parte, otros estudios han demostrado que la producción de CO₂ puede exceder el 100 % (Diks y col., 1994; Mendoza, 2002), lo que puede deberse a

fenómenos de respiración endógena y a la oxidación de material biogénico por parte de poblaciones microbianas incapaces de degradar el contaminante.

En nuestro biofiltro se realizaron análisis de las concentraciones de dióxido de carbono a la entrada y a la salida del reactor entre los días 203 y 222 de operación, con cargas de metanol comprendidas entre 25.8 y 230.2 g/m³h. Como se muestra en la Fig. 3.11, el 57.6 ± 11.4 % del metanol aportado se recuperó como CO₂. Este resultado es del mismo orden que otros obtenidos por diferentes autores, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 3.2.

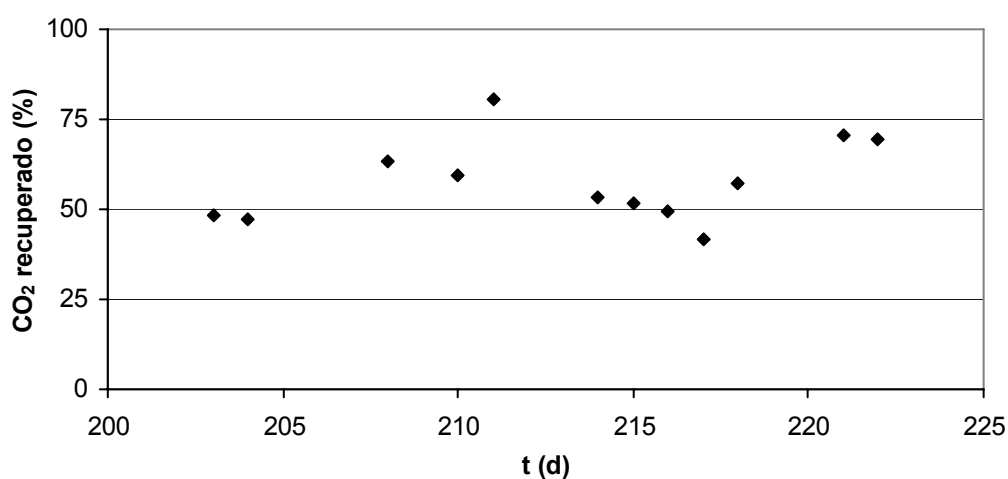


Fig. 3.11. Porcentaje de metanol recuperado como dióxido de carbono a lo largo del estudio.

De acuerdo con Song y Kinney (2000), es de esperar que en biorreactores operando bajo condiciones de estado pseudoestacionario exista una relación lineal entre la tasa de producción de dióxido de carbono y la tasa de degradación del sustrato. Dicha relación fue también observada en nuestro estudio, tal y como se muestra en la Fig. 3.12.

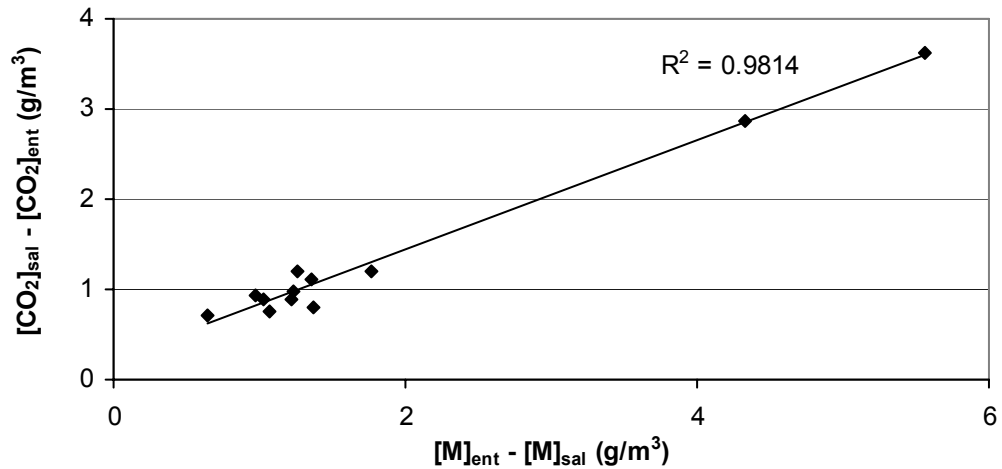


Fig. 3.12. Relación entre la producción de CO_2 y la degradación de metanol en el presente experimento.

Tabla 3.2. Porcentajes de recuperación de metanol como CO_2 observados en diferentes estudios previos.

Sistema	Sustrato	CO_2 recuperado (%)	Referencia
BF	Tolueno + etilbenceno + o-xileno	80 - 95	Kennes y col. (1996)
BF	Metiletilcetona	82 ± 10	Deshusses (1997)
BFP	Dietiléter	58.7 - 82.3	Rihn y col. (1997)
BFP	Tolueno	69	Cox y col. (1998)
BF	Tolueno	44.5	Morales y col. (1998)
BFP	Estireno	Aprox. 100	Sorial y col. (1998)
BFP	Etanol	46 - 60	Cox y col. (2001)
BF	Tolueno	43 - 50	García-Peña y col. (2001)
BFP	Pentano + estireno	96 - 99	Lu y col. (2001)
BF	Tolueno + xileno	Aprox. 100	Métris y col. (2001)
BFP	Tolueno	> 83	Woertz y Kinney (2002)

3.4. CONCLUSIONES

Los resultados mostrados en el presente capítulo prueban la elevada eficiencia que los biofiltros convencionales rellenos con tierra volcánica pueden llegar a tener para el tratamiento de aire contaminado con elevadas cargas de metanol. El empleo como inóculo de lodo obtenido del sistema de tratamiento de aguas residuales de una empresa de producción de resinas sintéticas de formaldehído, en el cual suelen aparecer pequeñas concentraciones de metanol, puede reducir significativamente la duración del periodo de puesta en marcha. Una elevada concentración de biomasa del lodo, así como una fase previa de adaptación del mismo al contaminante, favorecerán el tratamiento durante las primeras etapas de operación. En el presente estudio se alcanzaron capacidades de eliminación de metanol superiores a las obtenidas en los trabajos previos consultados. Sin embargo, el aporte de cargas de metanol por encima de 300 g/m³h durante periodos superiores a dos días supuso un descenso en la eficiencia de eliminación. A lo largo del estudio se alcanzaron cargas críticas de metanol comprendidas entre 120 y 280 g/m³h.

Uno de los parámetros que afectó en mayor medida al funcionamiento del reactor durante el estudio fue el contenido en humedad de la corriente de aire entrante. El aporte de aire seco al biofiltro durante un periodo de una semana dio lugar a un acusado descenso en su eficiencia. Sin embargo, al restablecerse el contenido normal de humedad del aire ésta se incrementó rápidamente, alcanzando en menos de una semana valores semejantes a los obtenidos previamente a la disminución del contenido de agua. El sistema mostró asimismo una elevada estabilidad frente a cambios en el EBRT. El descenso de este parámetro de los 91.1 s iniciales a un valor de 48.0 s apenas supuso diferencia en el funcionamiento del biofiltro. La comparación de la eficiencia del sistema cuando era operado con sentidos de flujo ascendente y descendente muestra que éste último es ligeramente más adecuado para el tratamiento del tóxico. Esto se debe, probablemente, a una mejor distribución de la biomasa y de la humedad en el interior del reactor. Análisis de los contenidos en metanol y CO₂ de la corriente de aire tanto a la entrada como a la salida del biorreactor muestran que, aproximadamente, el 60 % del metanol aportado al mismo es emitido como dióxido de carbono.

3.5. NOMENCLATURA

BF : Biofiltro.

BFP : Biofiltro percolador.

CEM : Capacidad de eliminación de metanol. $[M/L^3t]$

CM : Carga de metanol. $[M/L^3t]$

[CO₂]_{ent} : Concentración de CO₂ a la entrada del reactor. $[M/L^3]$

[CO₂]_{sal} : Concentración de CO₂ a la salida del reactor. $[M/L^3]$

EBRT : Tiempo de residencia en lecho vacío. $[t]$

EEM : Eficiencia de eliminación de metanol. $[-]$

h : Distancia a la entrada del reactor. $[L]$

[M] : Concentración de metanol. $[M/L^3]$

[M]_{ent} : Concentración de metanol a la entrada del reactor. $[M/L^3]$

[M]₆ : Concentración de metanol a $h = 6$ cm. $[M/L^3]$

[M]₂₅ : Concentración de metanol a $h = 25$ cm. $[M/L^3]$

[M]₄₄ = [M]_{sal} : Concentración de metanol a $h = 44$ cm (salida). $[M/L^3]$

Q : Caudal de aire. $[L^3/t]$

SSV : Sólidos en suspensión volátiles. $[M/L^3]$

t : Tiempo. $[t]$

3.6. REFERENCIAS

Arulneyam D, Swaminathan T. 2000. Biodegradation of ethanol vapour in a biofilter. *Bioprocess Eng.* 22:63-67

Bibeau L, Kiared K, Brzezinski R, Viel G, Heitz M. 2000. Treatment of air polluted with xylenes using a biofilter reactor. *Wat. Air Soil Pollut.* 118:377-393

Chitwood DE, Devinny JS. 2001. Treatment of mixed hydrogen sulfide and organic vapors in a rock medium biofilter. *Wat. Environ. Res.* 73:426-435

Cho KS, Ryu HW, Lee NY. 2000. Biological deodorization of hydrogen sulfide using porous lava as carrier of *Thiobacillus thiooxidans*. *J. Biosci. Bioeng.* 90:25-31

Cornabé T, Auria R, Christen P, Ferrer H, Revah S, Moukha S. 2002. Biofiltration of methanol by a recombinant *Pichia pastoris* strain. En "Proceedings of the

2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Eds. Deviny JS, Reynolds FE. pp. 11-16. Newport Beach, California, EEUU

Cox HHJ, Nguyen TT, Deshusses MA. 1998. Elimination of toluene vapors in biotrickling filters: performance and carbon balances. En "Proceedings of the 91st annual meeting and exhibition of the air and waste management association". San Diego, California, EEUU

Cox HHJ, Deshusses MA. 2000. Innovative experimental setup for the parallel operation of multiple bench scale biotrickling filters for waste air treatment. Environ. Technol. 427-435

Cox HHJ, Sexton T, Shareefdeen ZM, Deshusses MA. 2001. Thermophilic biotrickling filtration of ethanol vapors. Environ. Sci. Technol. 35:2612-2619

Deshusses MA. 1997. Transient behavior of biofilters: start-up, carbon balances, and interaction between pollutants. J. Environ. Eng. 123:563-568

Deviny JS, Deshusses MA, Webster TS. 1999. Biofiltration for air pollution control. CRC Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, EEUU

Diks RMM, Ottengraf SPP, Vrijland S. 1994. The existence of a biological equilibrium in a trickling filter for waste gas purification. Biotechnol. Bioeng. 44:1279-1287

Fortin NY, Deshusses MA. 1999. Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 1. Reactor startup, steady-state performance, and culture characteristics. Environ. Sci. Technol. 33:2980-2986

García-Peña EI, Hernández S, Favela-Torres E, Auria R, Revah S. 2001. Toluene biofiltration by the fungus *Scedosporium apiospermum* TB1. Biotechnol. Bioeng. 76:61-69

Hodge DS, Medina VF, Islander RL, Deviny JS. 1991. Treatment of hydrocarbon fuel vapors in biofilters. Environ. Technol. 12:655-662

Jorio H, Kiared K, Brzezinski R, Leroux A, Viel G, Heitz M. 1998. Treatment of air polluted with high concentrations of toluene and xylene in a pilot-scale biofilter. J. Chem. Technol. Biotechnol. 73:183-196

- Kennes C, Cox HHJ, Doddema HJ, Harder W. 1996. Design and performance of biofilters for the removal of alkylbenzene vapors. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 66:300-304
- Kennes C, Veiga MC. 2001. Conventional biofilters. En "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 47-98. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda
- Kennes C, Veiga MC. 2002. Inert filter media for the biofiltration of waste gases – characteristics and biomass control. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 1:201-214
- Krailas S, Tuan Pham Q, Amal R, Jiang JK, Heitz M. 2000. Effect of inlet mass loading, water and total bacteria count on methanol elimination using upward flow and downward flow biofilters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75:299-305
- Lackey LW, Gamble JR, Holt MT. 1998. Feasibility testing of biofiltration technology for remediating air contaminated by a boat manufacturing facility. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 48:527-536
- Li H, Mihelcic JR, Crittenden JC, Anderson KA. 2003. Field measurements and modeling of two-stage biofilter that treats odorous sulfur air emissions. *J. Environ. Eng.* 129:684-692
- Lu C, Lin MR, Wey I. 2001. Removal of pentane and styrene mixtures from waste gases by a trickle-bed air biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76:820-826
- Mendoza J. 2002. Biological removal of alkylbenzenes from aqueous and gas phases. Tesis doctoral. Universidad de A Coruña, España
- Mendoza JA, Prado ÓJ, Veiga MC, Kennes C. 2004. Hydrodynamic behaviour and comparison of technologies for the removal of excess biomass in gas-phase biofilters. *Wat. Res.* 38:404-413
- Métris A, Gerrard AM, Cumming RH, Weigner P, Pàca J. 2001. Modelling shock loadings and starvation in the biofiltration of toluene and xylene. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76:565-572

- Mohseni M, Allen DG. 2000. Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds. *Chem. Eng. Sci.* 55:1545-1558
- Morales W, Revah S, Auria R. 1998. Start-up and the effect of gaseous ammonia additions on a biofilter for the elimination of toluene vapors. *Biotechnol. Bioeng.* 60:483-491
- Ozis F, Bina A, Deviny J. 2004. Application of a percolation-biofilm growth model to biofilters with known packing particle size distribution. En "Proceedings of the 2004 Conference on Biofiltration for Air Pollution Control". Ed. Deviny JS. pp. 209-216. Redondo Beach, California, EEUU
- Pàca J, Koutsky B. 1994. Performance characteristics of a biofilter during xylene and toluene degradation. *Med. Fac. Landbouww. Univ. Gent* 59:2175-2184
- Pol A, van Haren FJJ, op den Camp HJM, van der Drift C. 1998. Styrene removal from waste gas with a bacterial biotrickling filter. *Biotechnol. Lett.* 20:407-410
- Prado ÓJ, Mendoza JA, Veiga MC, Kennes C. 2002. Optimization of nutrient supply in a downflow gas-phase biofilter packed with an inert carrier. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59:567-573
- Rihn MJ, Zhu X, Suidan MT, Kim BJ, Kim BR. 1997. The effect of nitrate on VOC removal in trickle-bed biofilters. *Wat. Res.* 31:2997-3008
- Shareefdeen Z, Baltzis BC, Oh YS, Bartha R. 1993. Biofiltration of methanol vapor. *Biotechnol. Bioeng.* 41:512-524
- Song JH, Kinney KA. 2000. Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity: linking biofilm properties to bioreactor performance. *Biotechnol. Bioeng.* 68:508-516
- Song JH, Kinney KA. 2001. Effect of directional switching frequency on toluene degradation in a vapor-phase bioreactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56:108-113

- Sorial GA, Smith FL, Suidan MT, Pandit A, Biswas P, Brenner RC. 1998. Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for styrene removal. *Wat. Res.* 32:1593-1603
- van Lith C, Leson G, Michelsen R. 1997. Evaluating design options for biofilters. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47:37-48
- Veiga MC, Kennes C. 2001. Parameters affecting performance and modeling of biofilters treating alkylbenzene-polluted air. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55:254-258
- Woertz JR, Kinney KA. 2002. Nitrogen effects on fungal culture growth and bioreactor performance. En "Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Eds. Devinny JS, Reynolds FE. pp. 181-188. Newport Beach, California, EEUU
- Wright, WF. 2004. Transient response of flow-direction-switching biofilters. En "Proceedings of the 2004 Conference on Biofiltration for Air Pollution Control". Ed. Devinny JS. pp. 115-124. Redondo Beach, California, EEUU
- Yang C, Suidan MT, Zhu X, Kim BJ. 2002. Comparison of structures and performances of two types of rotating drum biofilters for VOC removal. En "Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Eds. Devinny JS, Reynolds FE. pp. 231-240. Newport Beach, California, EEUU
- Zilli M, Converti A, Lodi A, del Borghi M, Ferraiolo G. 1993. Phenol removal from waste gases with a biological filter by *Pseudomonas putida*. *Biotechnol. Bioeng.* 41:693-699

Capítulo 4
***Biofiltración de mezclas de metanol y
formaldehído en fase gas***

4. BIOFILTRACIÓN DE MEZCLAS DE METANOL Y FORMALDEHÍDO EN FASE GAS

4.1. RESUMEN

A pesar del reducido número de trabajos publicados hasta la fecha acerca del tratamiento de mezclas gaseosas de metanol y formaldehído en biorreactores, es un hecho probado que éste puede llevarse a cabo con elevada eficacia, tanto a escala laboratorio como industrial (Tautz y Rutenfranz, 1992; Doronina y col., 1996). Estos dos contaminantes, además de aparecer de manera habitual en los vertidos de las industrias productoras de formaldehído y resinas sintéticas, son también emitidos en gran medida en otras industrias, como, por ejemplo, en las plantas de producción de papel laminado. En éstas llegan a representar cerca del 90 % de los COV presentes en el efluente (Bronnenmeier y Menner, 1992). A lo largo del presente capítulo se describen una serie de estudios en los que se emplearon diferentes biofiltros convencionales y percoladores para el tratamiento de aire contaminado con mezclas de ambos compuestos.

En un primer experimento se comparó la eficiencia de una serie de biorreactores rellenos con tres materiales de soporte diferentes: tierra volcánica, perlita y carbón activo. Los resultados obtenidos muestran que la eliminación fue similar en los tres casos. De entre una serie de sistemas alimentados mediante diferentes técnicas, el que presentó una mayor eficiencia fue un biofiltro percolador al que se le aportaba una solución nutritiva a razón de 3.0 L/h, renovada semanalmente. Esto pone de manifiesto la importancia del aporte continuo de medio líquido al biorreactor. Uno de los parámetros que mostró una mayor influencia sobre el funcionamiento de los reactores fue el pH. Estudios llevados a cabo tanto en ensayos en discontinuo como en un biofiltro percolador probaron que a valores de pH moderadamente ácidos la acción de los microorganismos se ve afectada negativamente. Se estudiaron asimismo varias combinaciones de carga de tóxico y EBRT (71.9, 46.5, 30.0 y 20.7 s), observándose una caída en la eficiencia de eliminación únicamente en el último de estos casos.

La sustitución del amonio por nitrato como fuente de nitrógeno en la solución nutritiva supuso un ligero descenso en la eficacia del tratamiento. Un decremento posterior en la concentración de $N-NO_3^-$ a un 40 % del valor original dio lugar a una nueva caída de la eficiencia media de eliminación. En cualquier caso, en ninguno de los dos experimentos se puede concluir que el descenso sea

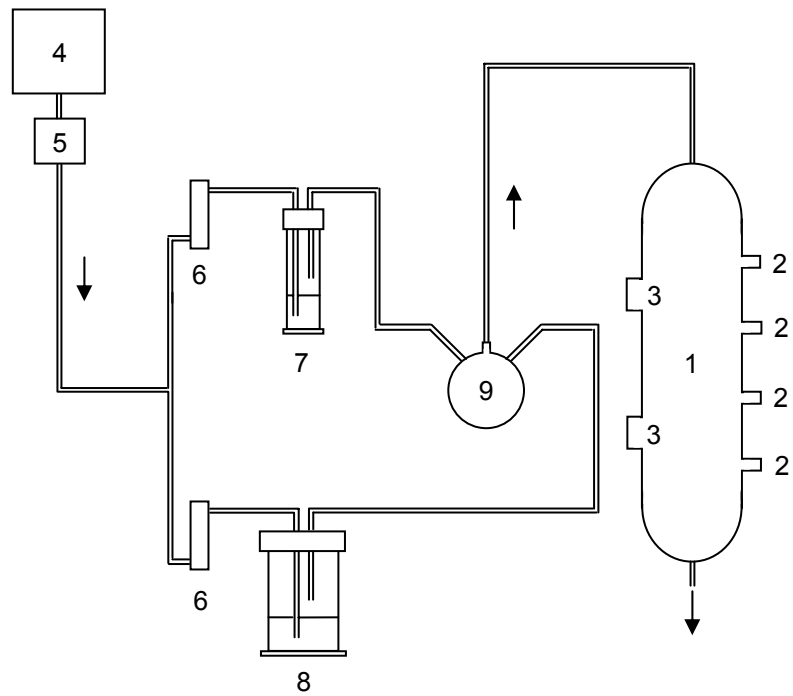
significativo. A continuación se estudió el efecto de las cargas de formaldehído y metanol sobre la degradación de la mezcla en un biofiltro percolador. Dentro de los rangos de cargas de tóxico ensayados (40-660 g/m³h de metanol y 30-90 g/m³h de formaldehído) no se observó una influencia clara de ninguno de los contaminantes sobre la eliminación de la mezcla. En un experimento posterior se estudió la respuesta del biorreactor ante un incremento en la carga de tóxico. A lo largo de 24 h se aportó al sistema una concentración de formaldehído tres veces superior a la habitual, restableciendo las condiciones habituales de operación tras ese periodo. Los resultados muestran que la eficiencia del sistema no se vio afectada negativamente, lo que pone de manifiesto su elevada estabilidad ante cambios bruscos en la carga de contaminante.

Posteriormente se estudió la adaptación de un biofiltro convencional empleado para el tratamiento de metanol a la eliminación de mezclas de éste con formaldehído. Si bien la biodegradación de formaldehído se inició casi inmediatamente tras el aporte del mismo, la capacidad de eliminación media alcanzada fue significativamente inferior a la obtenida en biofiltros percoladores. Por último, se evaluó la capacidad de un sistema de biofiltración multietapa híbrido para tratar elevadas cargas de los dos tóxicos. Los resultados obtenidos con este sistema fueron óptimos, alcanzando elevadas capacidades de eliminación, tanto para el formaldehído como para el metanol, con eficiencias de eliminación del orden del 100 %.

4.2. MATERIAL Y MÉTODOS

4.2.1. Biorreactores

En las Fig. 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran los esquemas generales de los biorreactores empleados durante el presente estudio. Las inoculaciones y las alimentaciones de los mismos se llevaron a cabo de acuerdo con las técnicas descritas en los apartados 2.1.2 y 2.1.3, respectivamente. Para las alimentaciones se empleó la solución nutritiva que se muestra en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5, excepto en aquellos casos en los que se especifica lo contrario.



→ Sentido de circulación de la corriente gaseosa

Fig. 4.1. Esquema general de los biofiltros convencionales operados en sentido descendente durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Metanol; 8. Disolución acuosa de formaldehído; 9. Balón de mezcla).

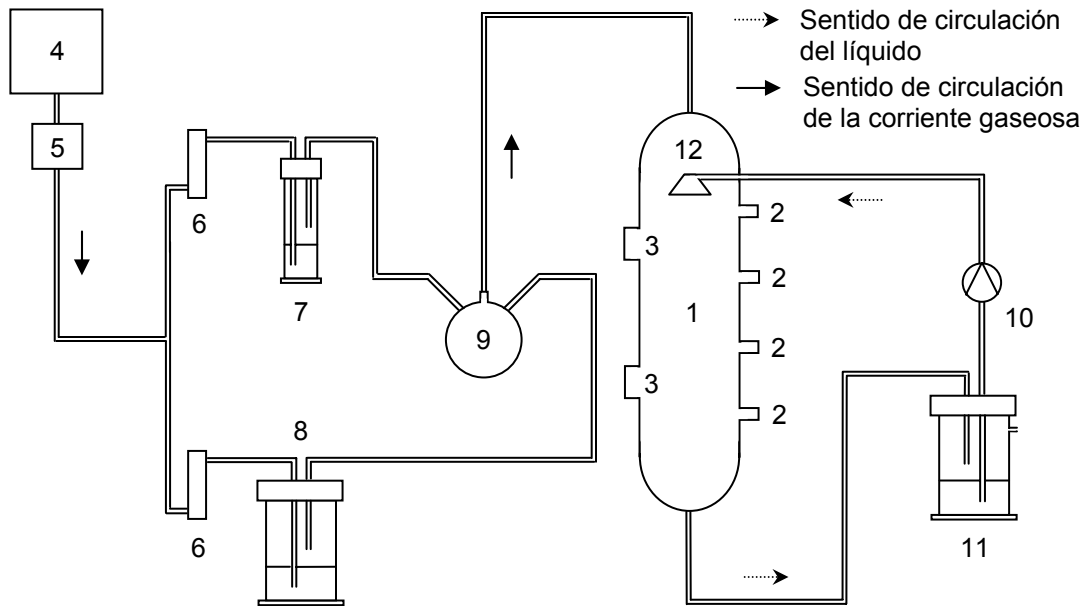


Fig. 4.2. Esquema general de los biofiltros percoladores empleados durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Metanol; 8. Disolución acuosa de formaldehído; 9. Balón de mezcla; 10. Bomba peristáltica; 11. Nutrientes; 12. Difusor).

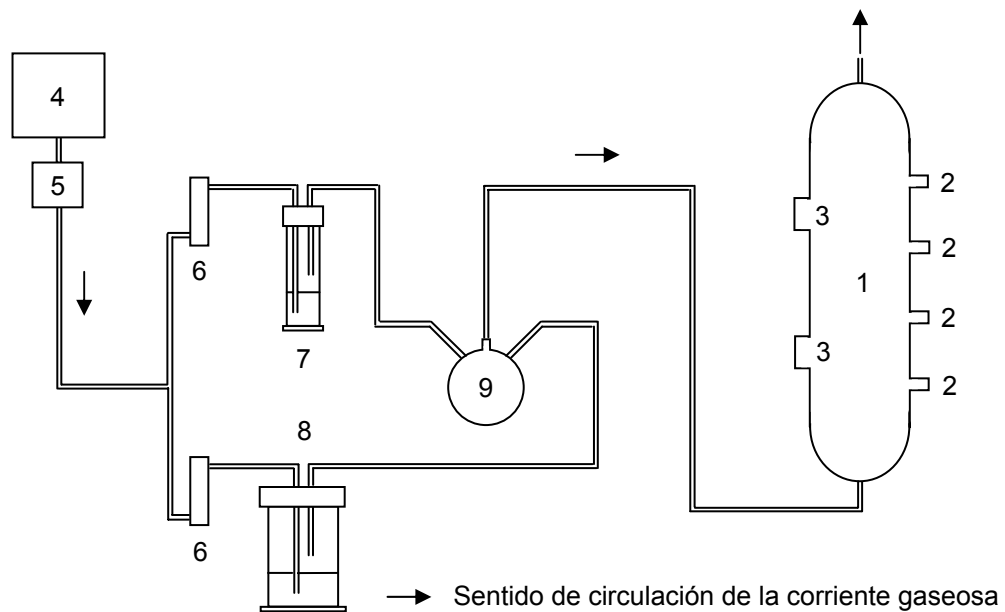


Fig. 4.3. Esquema general de los biofiltros convencionales operados en sentido ascendente durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Metanol; 8. Disolución acuosa de formaldehído; 9. Balón de mezcla).

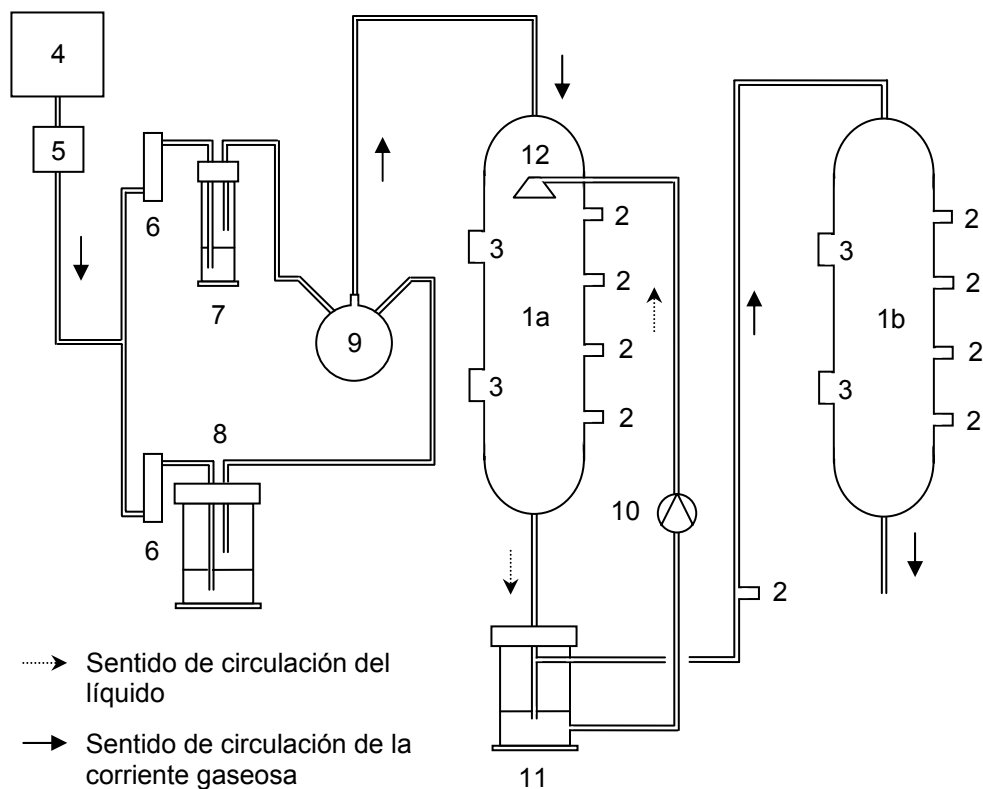


Fig. 4.4. Esquema general del biorreactor de doble etapa empleado durante el estudio. (1a. Cuerpo del reactor 1 (BFP); 1b. Cuerpo del reactor 2 (BF); 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Metanol; 8. Disolución acuosa de formaldehído; 9. Balón de mezcla; 10. Bomba peristáltica; 11. Nutrientes; 12. Difusor).

4.2.2. Análisis físico-químicos

Todos los análisis físico-químicos llevados a cabo durante el estudio se realizaron de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.3. Para la determinación de formaldehído y metanol en fase gas se empleó el método cromatográfico A, descrito en la Tabla 2.6.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Selección de la configuración y del material de relleno más adecuados

Uno de los parámetros más importantes a considerar en la optimización del tratamiento de tóxicos mediante biorreactores es el material de relleno (Oosting y col., 1992). Hasta la fecha se ha experimentado con una gran variedad de ellos, tanto de tipo inerte como orgánico, con buenos resultados en muchos de los casos (Kennes y Veiga, 2002). Los primeros presentan las ventajas de ser más estables, presentar una composición definida y permitir una distribución de la corriente gaseosa más homogénea (Veiga y col., 1996; Kennes y Thalasso, 1998), aunque son generalmente más caros que los rellenos orgánicos y requieren tanto de una inoculación inicial con microorganismos como del aporte periódico de nutrientes (Veiga y col., 2001). El objetivo de este primer experimento fue comparar el funcionamiento de una serie de biorreactores (tres biofiltros convencionales y un biofiltro percolador) rellenos con diferentes materiales inertes, con el fin de seleccionar el más adecuado para el tratamiento de mezclas de formaldehído y metanol. Los sistemas 1, 2 y 3 (Fig. 4.1) se operaron como biofiltros convencionales, rellenos respectivamente de tierra volcánica, perlita y carbón activo, mientras que el sistema 4 (Fig. 4.2) se trataba de un biofiltro percolador relleno de tierra volcánica. Las características de cada uno de estos materiales se describieron en la Tabla 2.1. Los parámetros básicos de operación se mantuvieron dentro de valores similares en los cuatro sistemas, con el fin de permitir la comparación de los resultados. En todos los biorreactores se estableció un EBRT próximo a 80 s. En el caso de los biofiltros convencionales se llevó a cabo un único aporte de medio nutritivo en la tercera semana de operación, mientras que el biofiltro percolador se alimentó continuamente mediante la recirculación de 750 mL de lodo con un caudal de 3.0 L/h, sin ajuste de pH ni adición de nutrientes. A lo largo de la primera semana de operación se aportó, a todos los sistemas, una carga de formaldehído constante del orden de 15 g/m³h y una carga de metanol que variaba entre 2 y 4 g/m³h. Desde el primer día todos los reactores mostraron una cierta capacidad de eliminación de ambos tóxicos. Las eficiencias de eliminación de formaldehído fueron, durante la primera semana de operación, del orden del 60 % en todos los reactores, mientras que las eficiencias de eliminación de metanol fueron en todos los casos superiores al 99 % (Tabla 4.1) en ese mismo periodo. La Fig. 4.5 muestra la relación existente entre la carga de formaldehído y

su capacidad de eliminación en los cuatro sistemas durante la primera semana de operación.

Tabla 4.1. Parámetros de operación y resultados obtenidos durante la primera semana de funcionamiento.

	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4
EBRT (s)	81.6	81.6	82.7	80.0
V (L)	3.4	3.4	3.4	2.0
Q (L/h)	150	150	148	90
T (°C)	20.5 ± 1.1	20.5 ± 1.8	21.0 ± 1.8	<i>n. d.</i>
Cp _{máx} (mm/m)	17.8	15.5	22.2	<i>n. d.</i>
CF (g/m ³ h)	14.7 ± 3.4	16.5 ± 7.5	14.9 ± 5.8	15.7 ± 1.9
CEF (g/m ³ h)	9.5 ± 3.5	8.9 ± 3.1	9.0 ± 5.3	10.7 ± 1.7
CEF _{máx} (g/m ³ h)	14.1	11.7	15.3	12.0
EEF (%)	63.2 ± 10.9	55.8 ± 15.3	57.0 ± 13.9	68.1 ± 2.3
CM (g/m ³ h)	3.9 ± 5.1	3.8 ± 5.2	2.3 ± 2.2	4.0 ± 4.3
CEM (g/m ³ h)	3.9 ± 5.1	3.8 ± 5.2	2.3 ± 2.2	4.0 ± 4.3
CEM _{máx} (g/m ³ h)	9.8	9.7	4.9	7.1
EEM (%)	99.9 ± 0.2	100.0 ± 0.0	100.0 ± 0.0	99.8 ± 0.3

(Promedio ± Desviación Estándar). *n. d.*: no determinado.

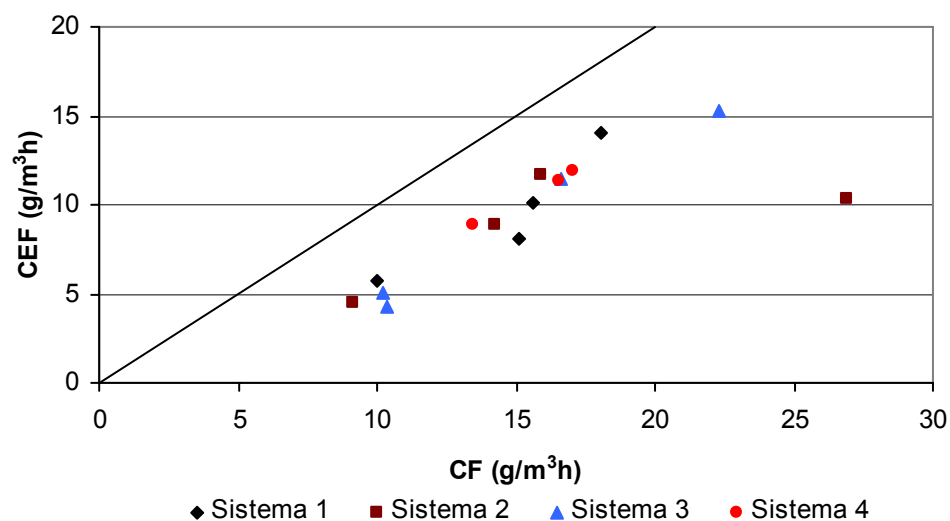


Fig. 4.5. Relación entre la carga de formaldehído aportada y su capacidad de eliminación en cada uno de los sistemas, durante la primera semana de operación. La línea representa el 100 % de eliminación.

Como se desprende de los resultados mostrados en la Tabla 4.1 y en la Fig. 4.5, los cuatro biorreactores mostraron una eficiencia similar durante los primeros días de operación. Una vez transcurrida la primera semana se incrementó la carga de metanol en todos los reactores, hasta valores medios de 644.1, 374.3, 578.8 y 601.2 g/m³h en los sistemas 1, 2, 3 y 4, respectivamente. Este rápido aumento conllevó en todos los casos una caída en la eficiencia de eliminación de formaldehído, que llegó a inhibirse completamente tras 48 h de operación. Por su parte, la eficiencia de eliminación de metanol se mantuvo por encima del 90 % en todos los biorreactores. El aporte, en la tercera semana de operación, de 1 L de solución nutritiva a cada uno de los sistemas no mejoró la eliminación de ninguno de los tóxicos.

A lo largo de las siguientes cuatro semanas la carga de metanol se modificó diariamente, con el fin de simular las condiciones de emisión propias de una industria real. Las cargas de metanol durante esta etapa fueron de 243.9 ± 262.7 , 104.5 ± 133.7 , 184.1 ± 235.9 y 159.6 ± 233.7 g/m³h, para los sistemas 1, 2, 3 y 4, respectivamente. Todos ellos mantuvieron una elevada eficiencia de eliminación de metanol, con valores medios superiores al 89 %, a pesar de la elevada variabilidad de la concentración de entrada. Durante esta etapa las capacidades de eliminación de metanol máximas alcanzadas fueron de 619.4, 368.2, 518.0 y 596.5 g/m³h para los sistemas 1, 2, 3 y 4 respectivamente. Valores de este orden se mantuvieron durante más de una semana en todos los biorreactores, probando la elevada eficiencia de los mismos para el tratamiento de altas cargas de metanol. Sin embargo, la capacidad de eliminación de formaldehído se mantuvo inhibida durante todo el estudio. Los resultados sugieren que un incremento rápido y acusado en la carga de metanol aportada durante las primeras semanas de operación puede influir negativamente sobre la eliminación de formaldehído en los biorreactores. A pesar de que ninguno de los tres materiales de relleno empleados probó ser más adecuado que el resto como soporte de la biomasa, a lo largo de los siguientes experimentos se decidió emplear únicamente tierra volcánica para esta labor, dado que es más económica que el carbón activo y presenta una mayor resistencia mecánica que la perlita. Análisis llevados a cabo en el líquido de recirculación del sistema 4 no mostraron cantidades significativas de formaldehído o metanol en disolución. Estos análisis se repitieron en diferentes ocasiones a lo largo de todo el estudio, en distintos biofiltros percoladores, siempre con resultados similares.

4.3.2. Optimización del tratamiento de los tóxicos

En el presente experimento se comparó la eficiencia de cuatro biorreactores con diferentes configuraciones de canalización de la corriente gaseosa y recirculación de medio líquido, con el fin de determinar las condiciones más adecuadas para el tratamiento de mezclas de metanol y formaldehído. El primero de ellos (sistema 5) se representa en la Fig. 4.3, mientras que los sistemas 6-8 corresponden a la Fig. 4.2. Las principales características de cada uno de los biorreactores se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Características básicas de los biorreactores empleados en el estudio.

Sistema	Tipo	Flujo	Recirculación	Ajuste pH	Reposición medio
5	BF	Ascendente	(-)	(-)	(-)
6	BFP	Descendente	3.0 L/h agua dest.	(-)	(-)
7	BFP	Descendente	9.0 L/h nutrientes	(-)	(-)
8	BFP	Descendente	3.0 L/h nutrientes	Semanal	Semanal

Todos los reactores se inocularon en la manera descrita en el apartado 2.1.2, y se operaron bajo condiciones similares durante un periodo superior a un mes cada uno, de manera no simultánea. Los parámetros de operación y los resultados obtenidos en cada sistema se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros de operación y resultados obtenidos en cada biorreactor.

Sistema	5	6	7	8
EBRT (s)	81.6	80.0	91.1	71.9
V (L)	3.4	2.0	3.4	2.0
Q (L/h)	150	90	134	100
pH	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	4.2 ± 1.6	6.0 ± 0.9
T (°C)	25.5 ± 2.2	24.2 ± 1.6	23.8 ± 1.1	21.2 ± 0.8
Cp_{máx} (mm/m)	17.8	30.3	2.2	9.1
CF (g/m³h)	78.2 ± 2.9	42.4 ± 6.3	49.3 ± 26.3	46.2 ± 14.1
CEF (g/m³h)	36.8 ± 10.3	33.3 ± 7.2	29.5 ± 14.1	41.2 ± 15.8
EEF (%)	49.7 ± 16.2	78.8 ± 12.8	60.4 ± 9.2	87.2 ± 8.8
CM (g/m³h)	4.8 ± 4.6	7.8 ± 5.7	4.2 ± 1.9	4.0 ± 2.3
CEM (g/m³h)	4.7 ± 4.7	7.5 ± 5.3	0.2 ± 0.8	2.3 ± 2.3
EEM (%)	96.2 ± 3.4	95.7 ± 2.4	6.5 ± 11.8	62.7 ± 50.2

(Promedio ± Desviación Estándar). *n.d.*: no determinado.

Como muestra la Tabla 4.3, la carga de formaldehído aportada al sistema 5 fue, en promedio, superior a la alimentada a los sistemas 6-8, como consecuencia del empleo durante la operación de este reactor de una disolución de formaldehído altamente concentrada. Para permitir comparaciones entre los resultados, la carga de formaldehído aportada al sistema 5 se redujo durante 4-5 días a valores similares a los de los demás sistemas mediante dilución de la solución de formaldehído en agua. Durante ese periodo la carga media de formaldehído alimentada al sistema 5 fue de 47.3 g/m³h, observándose una capacidad de eliminación media de 31.0 g/m³h. Ello supone una eficiencia de eliminación del 65.6 %. Paralelamente se alcanzó una eficiencia de eliminación de metanol superior al 96 %, con gran estabilidad. A pesar de los buenos resultados obtenidos se consideró que la eficiencia del biorreactor podría estar viéndose limitada por la cantidad y distribución de agua en su interior, tal y como ya se expuso en el capítulo 3. Dicho problema se solventó posteriormente con el diseño y puesta en marcha del sistema 6, en el cual se recirculaba agua destilada a un caudal constante de 3.0 L/h, sin ajustar su pH ni aportar nutrientes en ningún momento. Se invirtió además el sentido de circulación de la corriente gaseosa. Estas modificaciones supusieron una ligera mejora en la eficiencia con respecto al sistema 5 (Tabla 4.3).

A continuación se estudió el efecto de la disponibilidad de nutrientes sobre el funcionamiento de los biorreactores. Para ello se puso en funcionamiento un nuevo biorreactor (sistema 7), con características similares al sistema 6, aunque en este caso se aportó una solución nutritiva en lugar de agua destilada. Además, el caudal de recirculación se incrementó con respecto al sistema anterior, de 3.0 a 9.0 L/h. Durante la operación del sistema 7 se emplearon únicamente 2 L de solución nutritiva, que no fue renovada. Asimismo, el pH de la misma no se ajustó durante la operación del reactor. Los resultados (Tabla 4.3) muestran que las capacidades de eliminación, tanto de formaldehído como de metanol, alcanzadas en este sistema fueron claramente inferiores que en el caso anterior. Una posible explicación a este hecho puede hallarse en el bajo pH al que operó habitualmente, generalmente en torno a 4.2, lo que es consecuencia del aporte de una solución no tamponada rica en NH_4^+ . Por otra parte, de acuerdo con Jinsiriwanit y col. (2002), una tasa de aporte de líquido excesivamente elevada, como la utilizada en nuestro caso, puede dar lugar a problemas en la transferencia del tóxico a la biopelícula. Es posible además que el elevado caudal de líquido aportado haya contribuido a retirar biomasa activa del reactor, lo que explica que durante esta etapa la caída de presión fuera mínima (Tabla 4.3).

Con el fin de minimizar estos problemas se puso en funcionamiento un nuevo biorreactor (sistema 8), en el que se empleó la misma solución nutritiva que en el caso anterior, aportándola a un caudal menor (3.0 L/h) y renovándola semanalmente. Previamente al aporte de la nueva solución, su pH era ajustado a 7.5. Dicho valor, considerado óptimo para la actuación de los microorganismos contenidos en el lodo, tendía a disminuir tras su aporte al reactor hasta un valor próximo a 6, como consecuencia de la disolución de productos de degradación de carácter ácido. Tal y como se muestra en la Tabla 4.3, este sistema demostró ser el más eficiente de los ensayados en el presente experimento, además de presentar una caída de presión relativamente baja. La relación existente entre la carga de formaldehído aportada a cada uno de los sistemas y su capacidad de eliminación puede observarse en la Fig. 4.6.

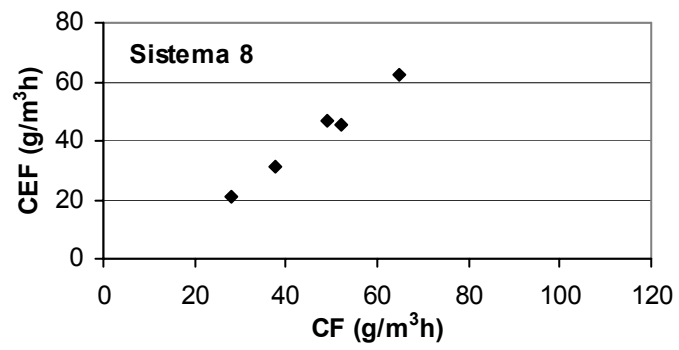
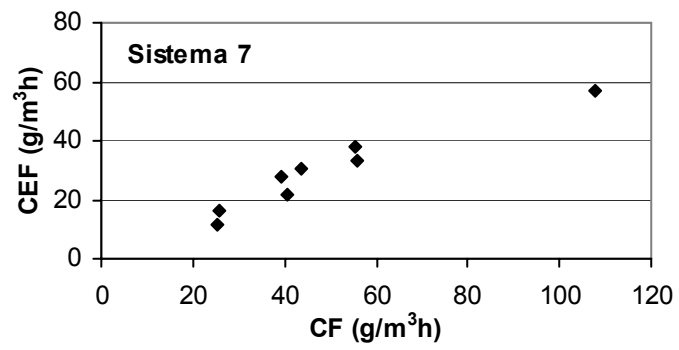
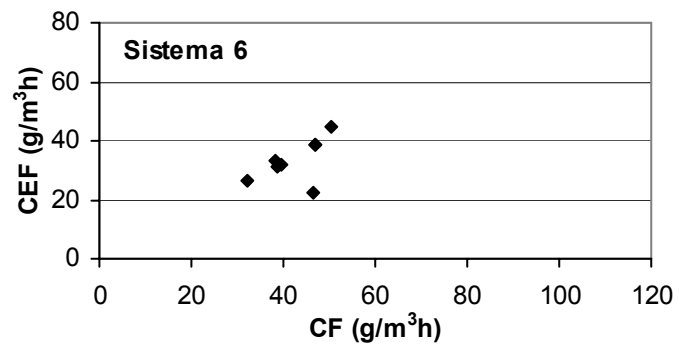
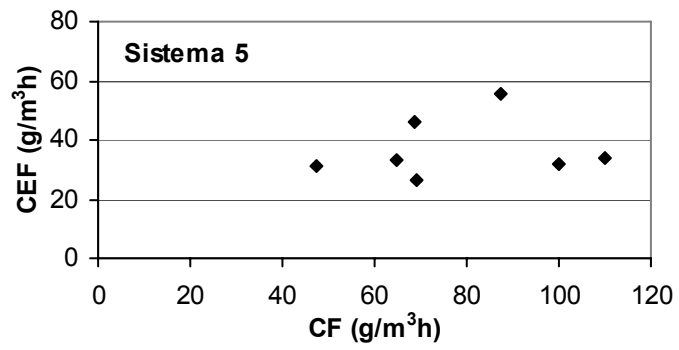


Fig. 4.6. Relación entre las cargas y las capacidades de eliminación de formaldehído en los sistemas 5-8.

En la Fig. 4.7 se muestran los perfiles de eliminación de formaldehído de cada uno de los sistemas de biorreactores estudiados. Como se puede observar, existe una diferencia clara en el perfil en función del tipo de sistema empleado. En el caso del sistema 5, un biofiltro convencional, el formaldehído es eliminado linealmente a lo largo del biorreactor, mientras que en los sistemas 6-8, todos ellos biofiltros percoladores, la eliminación tuvo lugar principalmente en la zona más próxima a la entrada del gas. Diferentes autores (Zhu y col., 1996; Rihn y col., 1997; Lu y col., 2001) han observado este mismo patrón de degradación en biofiltros percoladores. Por ejemplo, Rihn y col. (1997), en dos sistemas empleados para el tratamiento de dietiléter obtuvieron eficiencias de eliminación de entre el 50 y el 60 %, en el 20 % superior del volumen de los reactores. A pesar de que el formaldehído presenta una elevada solubilidad en agua, el análisis del líquido de recirculación probó que no había salida neta de formaldehído en disolución del sistema en nuestro estudio.

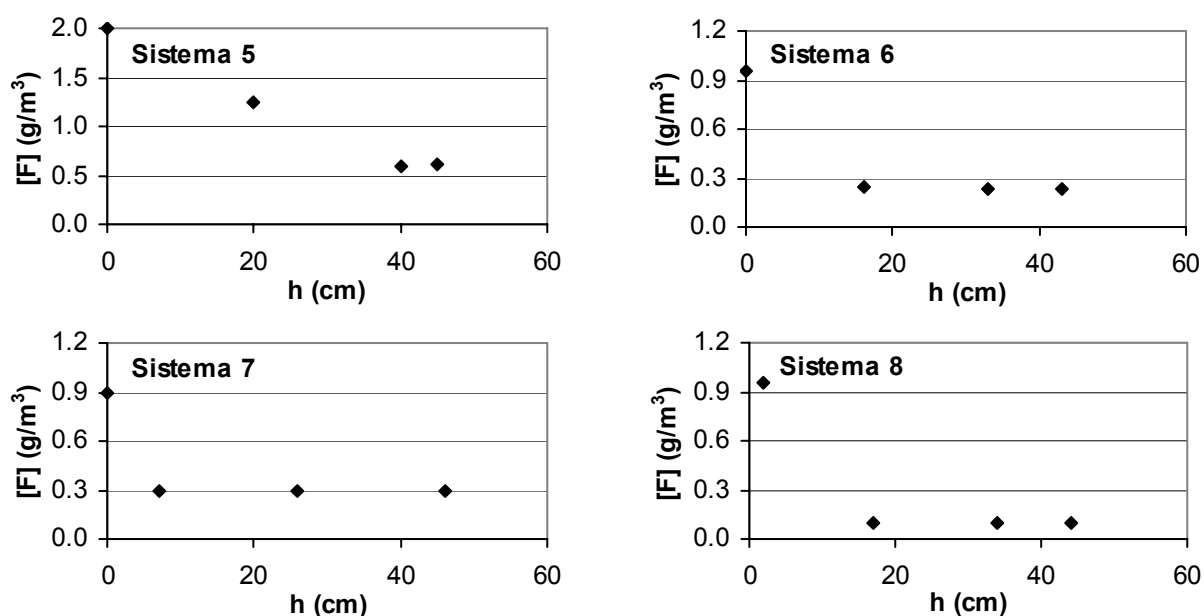


Fig. 4.7. Perfiles de eliminación de formaldehído en los sistemas 5-8.

Estos resultados ponen nuevamente de manifiesto que tanto el pH como las condiciones de aporte de una solución nutritiva pueden afectar en gran medida al funcionamiento de un biorreactor relleno de un material inerte. Los reactores con una alimentación inadecuada, o con un pH inferior al óptimo, presentarán una eficiencia significativamente menor que otros operados dentro de un rango adecuado de estos parámetros.

4.3.3. Efecto del pH sobre el tratamiento

Los resultados obtenidos en el experimento anterior sugieren que la eficiencia del tratamiento de la mezcla de tóxicos puede verse parcialmente inhibida por debajo de valores de pH del orden de 4. En diferentes trabajos (Wu y col., 1998; Deviny y col., 1999; Zilli y Converti, 1999; Kennes y Veiga, 2001) se ha puesto de manifiesto que valores excesivamente altos o bajos de pH pueden tener un efecto negativo muy acusado sobre el tratamiento de tóxicos en biorreactores, aunque otros estudios demuestran que ciertas bacterias acidófilas, así como muchos hongos, pueden degradar COV en condiciones de elevada acidez (Veiga y col., 1999; Kennes y Veiga, 2004). Para determinar con mayor precisión el efecto del pH del medio sobre la biodegradación bajo nuestras condiciones de trabajo se llevaron a cabo una serie de estudios, tanto en discontinuo como en un biofiltro percolador, que se describen a continuación.

4.3.3.1. Estudios en discontinuo

Los estudios en discontinuo se llevaron a cabo de acuerdo con la metodología general descrita en el apartado 2.2. Previamente a la adición del lodo a los viales, éste era diluido en agua destilada hasta alcanzar un valor de concentración de sólidos en suspensión volátiles de 3.5 g_{SSV}/L. En un primer experimento se estudió el efecto del pH del medio sobre la biodegradación de metanol, para lo cual se realizaron una serie de ensayos en viales con pH ajustado a 4.0, 5.5 o 7.5, respectivamente. El ajuste de pH se llevó a cabo mediante la adición de disoluciones de NaOH y HCl. Se aportó a cada uno de los viales una concentración de 350 g_M/m³_{líquido}, determinándose su concentración a lo largo del experimento mediante análisis del gas, una vez alcanzado un equilibrio entre ambas fases. La concentración de metanol en la fase líquida se determinó a partir de la concentración en fase gas mediante la aplicación de la Ley de Henry ($H_M = 1.86 \cdot 10^{-4}$).

Los resultados obtenidos (Fig. 4.8) muestran que la tasa de degradación del tóxico presenta una dependencia clara con el pH del medio. En los viales con pH 7.5, la degradación del metanol se completó a las 6 horas de iniciarse el experimento, mientras que en los viales con pH 5.5 y 4.0 se necesitaron 9 y 31 horas respectivamente. No se observó degradación significativa de metanol en los viales blanco y control.

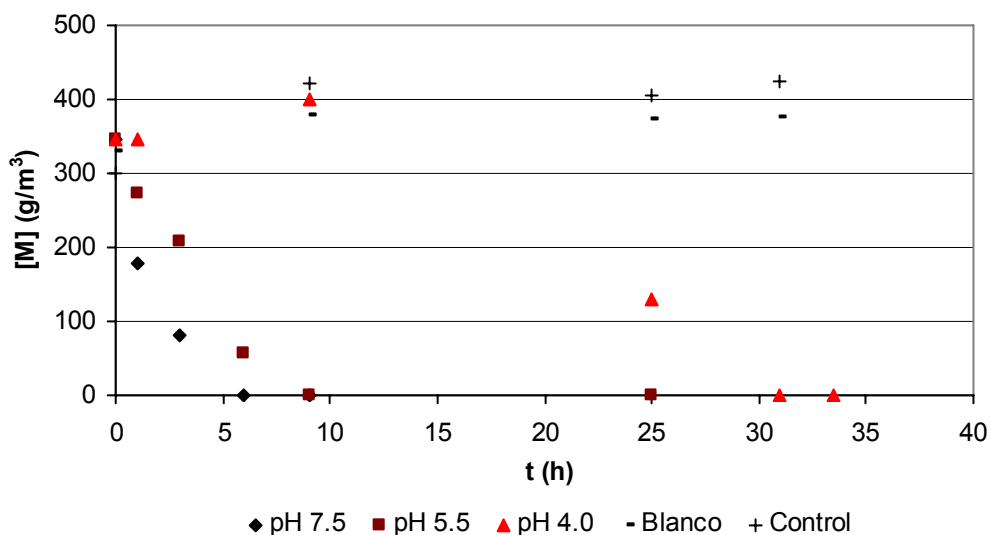


Fig. 4.8. Efecto del pH sobre la eliminación de metanol en ensayos en discontinuo.

A continuación se llevó a cabo un experimento análogo, en el que se estudió la degradación de formaldehído bajo diferentes condiciones de pH en ensayos en discontinuo. Nuevamente, los valores de pH estudiados fueron 7.5, 5.5 y 4.0. La concentración de formaldehído aportada a cada vial fue de $200 \text{ g}_F/\text{m}^3_{\text{liquido}}$. En este caso, la concentración de tóxico se determinó por medio de análisis de la fase líquida, de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.3.1.2. Los resultados (Fig. 4.9) muestran que, al igual que en el caso del metanol, la eliminación del formaldehído se lleva a cabo más rápidamente en los viales con un pH de 7.5. En este caso el tiempo necesario para completar la biodegradación fue de 3 horas. Bajo valores de pH de 5.5 y 4.0, los tiempos necesarios para completar la biodegradación del formaldehído fueron de 34 y 55 horas, respectivamente. Estos últimos valores son claramente superiores a los observados en el caso del metanol, probando que a valores relativamente bajos de pH la degradación de metanol se lleva a cabo a mayor velocidad que la de formaldehído. Al igual que en el experimento anterior, no se observó eliminación significativa de tóxico en los viales blanco y control.

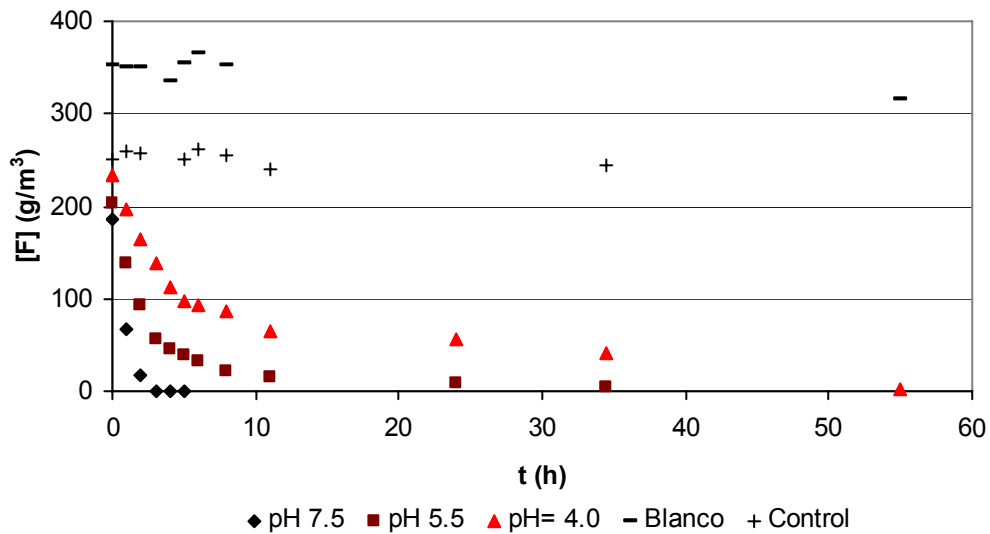


Fig. 4.9. Efecto del pH sobre la eliminación de formaldehído en ensayos en discontinuo.

4.3.3.2. Estudio en un biofiltro percolador

En un experimento posterior se estudió el efecto del pH del medio sobre el funcionamiento de un biofiltro percolador empleado para el tratamiento de formaldehído, con el fin de contrastar los resultados obtenidos en los ensayos en discontinuo. Para ello se operó durante un periodo superior a dos meses un biorreactor con las mismas características y modo de operación que el sistema 8, descrito en el apartado 4.3.2 (Fig. 4.2). Se estableció una carga de formaldehído de $42.6 \pm 6.8 \text{ g/m}^3\text{h}$, estudiándose la eficiencia de eliminación del reactor bajo valores de pH comprendidos entre 3.9 y 6.5. Las mediciones de pH se realizaron en la fase acuosa alimentada continuamente al sistema. Los resultados observados (Fig. 4.10) muestran que el biorreactor operó con una eficiencia similar dentro del rango de pH comprendido entre 4.5 y 6.5, disminuyendo ésta a valores de pH inferiores a 4.5. Estos resultados confirman lo observado tanto en los ensayos en discontinuo como durante la operación del sistema 7 (apartado 4.3.2).

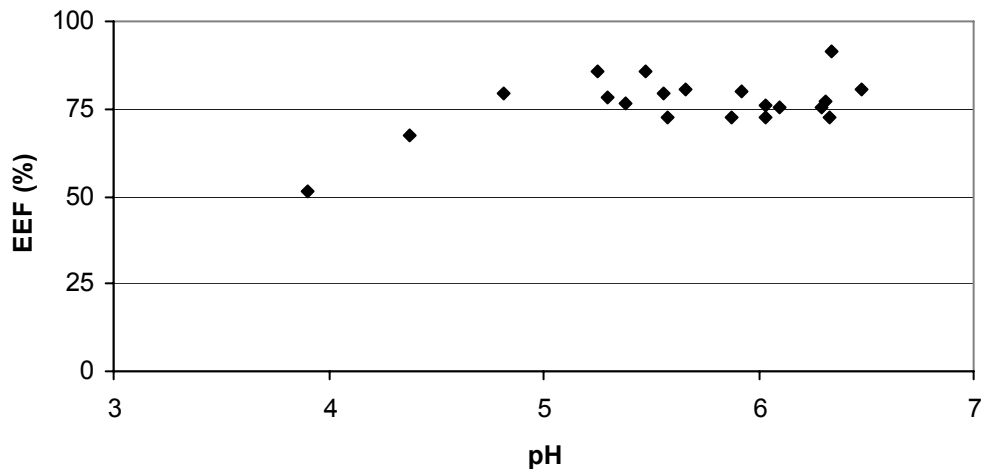


Fig. 4.10. Efecto del pH sobre la eficiencia de eliminación de formaldehído de un biofiltro percolador alimentado con una carga de formaldehído del orden de $43 \text{ g/m}^3\text{h}$.

4.3.4. Efecto combinado del EBRT y de la carga de tóxico

Otro de los parámetros de operación más importantes en biorreactores es el EBRT, dado que a valores excesivamente bajos de éste la tasa de transferencia del contaminante a la biopelícula se ve disminuida, afectando así negativamente a la eliminación (Arulneyam y Swaminathan, 2000). En el presente experimento se estudió el funcionamiento de un biofiltro percolador empleado para el tratamiento de formaldehído en fase gas, operado bajo cuatro valores diferentes de EBRT (71.9, 46.5, 30.0 y 20.7 s). El biorreactor utilizado presentaba las mismas características que el sistema 8 descrito en el apartado 4.3.2 (Fig 4.2). Al igual que en aquél, se recirculó de manera continua una solución nutritiva que era renovada semanalmente, a un caudal de 3.0 L/h. Previamente a la sustitución del medio se ajustaba su pH a un valor aproximado de 7.5.

A lo largo de todo el experimento se aportó una concentración constante de formaldehído de $0.9 \pm 0.1 \text{ g/m}^3$. Los cambios en el EBRT se llevaron a cabo mediante la modificación del caudal de gas aportado. Dado que tanto el volumen de relleno del biorreactor como la concentración de entrada del tóxico se mantuvieron constantes durante todo el estudio, cada variación en el caudal de gas supuso una modificación de la carga de formaldehído aportada. Todos los demás parámetros de operación del reactor se mantuvieron constantes durante las cuatro etapas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Efecto del EBRT sobre la eliminación de formaldehído.

EBRT (s)	71.9	46.5	30.0	20.7
V (L)	2.0	2.0	2.0	2.0
Q (L/h)	100	155	240	348
T (°C)	21.2 ± 0.8	21.7 ± 0.9	20.7 ± 1.4	20.9 ± 1.2
Cp_{máx} (mm/m)	6.1	9.1	9.1	121.2
CeF (g/m³)	0.92 ± 0.28	0.94 ± 0.11	0.97 ± 0.25	0.82 ± 0.06
CsF (g/m³)	0.10 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.11 ± 0.04	0.18 ± 0.08
CF (g/m³h)	46.2 ± 15.8	72.6 ± 9.1	116.3 ± 29.6	142.3 ± 9.9
CEF (g/m³h)	41.2 ± 15.8	68.0 ± 9.4	103.4 ± 12.9	111.8 ± 15.2
EEF (%)	87.2 ± 8.8	93.5 ± 1.5	88.5 ± 4.6	78.6 ± 9.1

(Promedio ± Desviación Estándar)

Como muestran los resultados presentados en la Tabla 4.4, la eficiencia de eliminación del biorreactor fue elevada en todos los casos, descendiendo ligeramente únicamente cuando el EBRT presentaba el más bajo de los cuatro valores ensayados (Fig. 4.11). Este mismo patrón ha sido observado en numerosos experimentos llevados a cabo por diferentes grupos (Hartmans y col., 1992; Deshusses y Hamer, 1993; Arulneyam y Swaminathan, 2000; du Plessis y col., 2003). La capacidad de eliminación aumentó a lo largo de las diferentes etapas del experimento, desde un valor medio de 41.2 g/m³h con un EBRT de 71.9 s, hasta 111.8 g/m³h con el menor EBRT. En esta última etapa se alcanzaron ocasionalmente capacidades de eliminación de formaldehído del orden de 180 g/m³h, que pudieron ser mantenidas durante varias horas. El gran aumento observado en la caída de presión es consecuencia del incremento en el caudal de aire aportado y del mayor desarrollo de la biopelícula (Ottengraf, 1986; Alonso y col., 1998), debido al aporte de cargas de formaldehído más elevadas durante esta etapa. Nuevamente, el estudio de los perfiles del biofiltro percolador muestra que la mayor parte de la eliminación del tóxico se llevó a cabo en la zona superior del biorreactor (Fig. 4.12). No se observa que la variación del EBRT supusiera una modificación significativa en los perfiles de degradación.

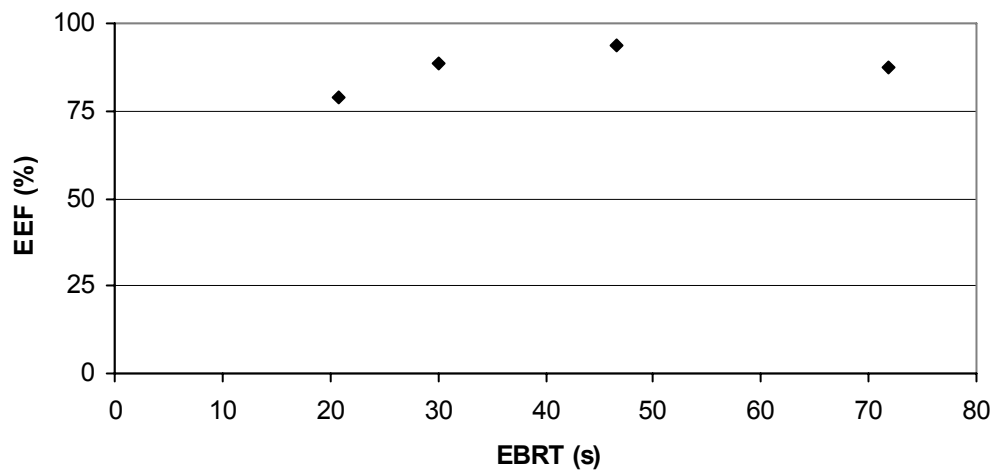


Fig. 4.11. Efecto del EBRT sobre la eficiencia de eliminación de formaldehído, al aportar una concentración de entrada constante de $0.9 \pm 0.1 \text{ g/m}^3$.

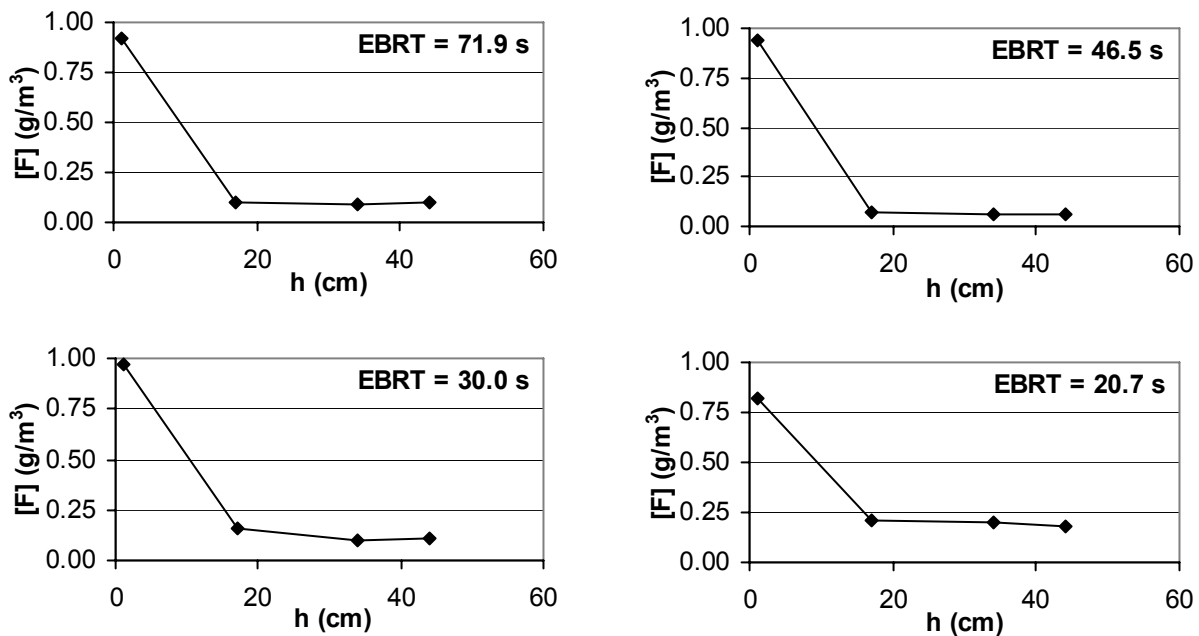


Fig. 4.12. Efecto del EBRT sobre el perfil de degradación de formaldehído.

Una vez finalizado este experimento se extrajeron muestras del material de relleno de diferentes alturas del biorreactor, con la finalidad de observar al microscopio electrónico las poblaciones microbianas presentes. Las fotografías tomadas a dichas muestras (Fig. 4.13) ponen de manifiesto que la comunidad microbiana estaba dominada por bacterias en toda la extensión del reactor, si bien una cierta cantidad de hongos estaba presente, especialmente en la zona superior. Aunque no se llevaron a cabo análisis del crecimiento de biomasa, a simple vista podía apreciarse que la densidad microbiana era apreciablemente mayor en la zona superior del reactor, disminuyendo hacia la zona de la salida. Esto confirma los resultados obtenidos en los estudios de los perfiles de degradación (Fig. 4.7 y 4.12), según los cuales la mayor parte de la eliminación del tóxico se llevaba a cabo en la parte superior del reactor.

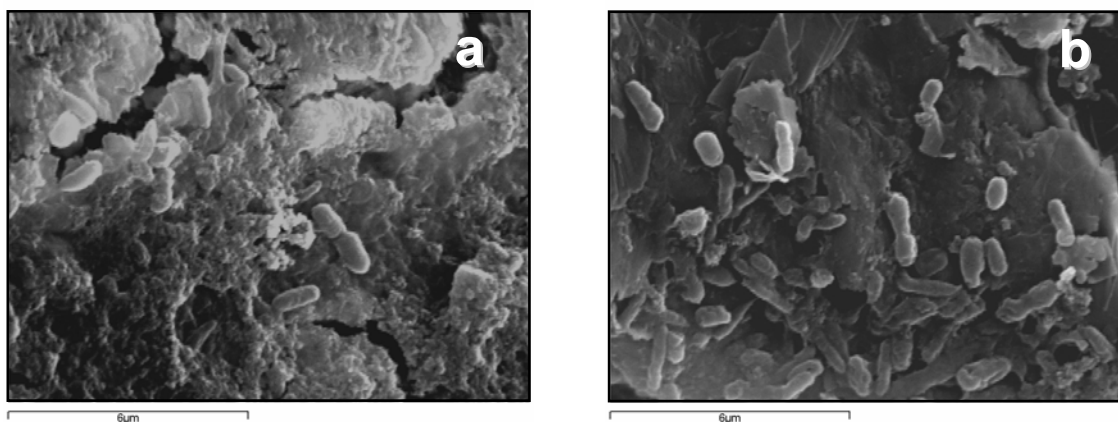


Fig. 4.13. Fotografías SEM de (a) zona superior (b) zona inferior del reactor.

4.3.5. Influencia del aporte de nitrógeno

Uno de los problemas habituales en la operación de reactores para eliminación de compuestos orgánicos volátiles es el descenso del pH del medio, consecuencia de la generación de productos metabólicos de carácter ácido. Esta acidificación se ve agravada si, como en los experimentos descritos anteriormente, se emplea amonio como fuente de nitrógeno en la solución nutritiva (van Groenestijn y col., 2001). Laurenzis y col. (1998) observaron que el descenso de pH en un biofiltro percolador empleado para la eliminación de tolueno presentaba una elevada correlación con la captación de amonio para la formación de biomasa. Ante el problema que supone el descenso en la eficiencia asociado a la caída de

pH se han propuesto diferentes soluciones, como son el empleo de microorganismos tolerantes a las condiciones ácidas (Veiga y col., 1999; van Groenestijn y col., 2001; Kennes y Veiga, 2004) o la utilización de otras fuentes de nitrógeno. La alternativa más común al empleo de amonio es el nitrato, aunque se trata en muchos casos de una fuente de nitrógeno de más difícil captación por parte de los microorganismos (Stanier y col., 1989). Otras fuentes de nitrógeno que han sido empleadas para la alimentación de biorreactores son la urea, ensayada con buenos resultados por Delhoménie y col. (2001) o el nitrógeno orgánico, considerado no óptimo por Moe e Irvine (2001).

El presente estudio, de una duración total de 245 días, se dividió en tres etapas, en cada una de las cuales se empleó una solución de macronutrientes diferente para la alimentación del reactor. De ellas, una (solución A) contenía amonio como fuente de nitrógeno, mientras que las otras dos (soluciones B y C) contenían nitrato en diferentes concentraciones. El amonio se aportó como NH_4Cl y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mientras que el nitrato se aportó como KNO_3 . La composición de dichas soluciones se muestra en la Tabla 4.5, donde se aprecia que las soluciones A y B presentaban la misma concentración de nitrógeno. Por su parte, en la solución C la concentración de nitrógeno se disminuyó en un 40 % con respecto a aquéllas. En todos los casos, previamente al aporte al biorreactor, se añadían 2 mL/L de cada una de las soluciones descritas en las Tablas 2.4 y 2.5. Asimismo, en cada etapa del estudio se ensayaron dos valores diferentes de EBRT: 47 y 70 s. Todos los demás parámetros de operación se mantuvieron constantes a lo largo del experimento. El reactor empleado presentaba las mismas características que el sistema 8 descrito en el apartado 4.3.2.

Tabla 4.5. Composición de las soluciones de macronutrientes empleadas en el experimento (concentraciones en g/L).

	Solución A	Solución B	Solución C
MgSO₄·7H₂O	0.12	0.12	0.12
KH₂PO₄	0.25	0.25	0.25
(NH₄)₂SO₄	1.18	(-)	(-)
NaCl	1.00	1.00	1.00
NH₄Cl	0.96	(-)	(-)
KNO₃	(-)	3.62	2.20
N	0.50	0.50	0.30

El biorreactor se operó durante un mínimo de 60 días con cada una de las soluciones descritas, bajo una recirculación continua a un caudal de 3.0 L/h y con reposición y ajuste de pH semanal a un valor de 7.5. Las concentraciones de entrada de formaldehído fueron de 0.8 ± 0.3 , 0.9 ± 0.2 y 0.8 ± 0.2 g/m³, al usar las soluciones A, B y C, respectivamente. En la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos empleando cada una de estas soluciones. La Fig. 4.14 muestra la relación existente entre la carga de formaldehído aportada y su capacidad de eliminación en cada caso.

Tabla 4.6. Influencia de la fuente de nitrógeno sobre el funcionamiento del reactor.

Solución	EBRT (s)	CF (g/m³h)	CEF (g/m³h)	EEF (%)
A	71.9	46.2 ± 14.1	41.2 ± 15.8	87.2 ± 8.8
	46.5	72.6 ± 9.1	68.0 ± 9.4	93.5 ± 1.5
B	72.0	46.4 ± 7.3	37.1 ± 5.8	80.1 ± 4.5
	48.3	71.8 ± 10.6	58.2 ± 8.1	81.0 ± 1.8
C	69.2	46.4 ± 4.7	35.9 ± 2.4	77.6 ± 3.5
	47.7	74.6 ± 25.8	57.4 ± 22.9	75.9 ± 7.3

(Promedio \pm Desviación Estándar)

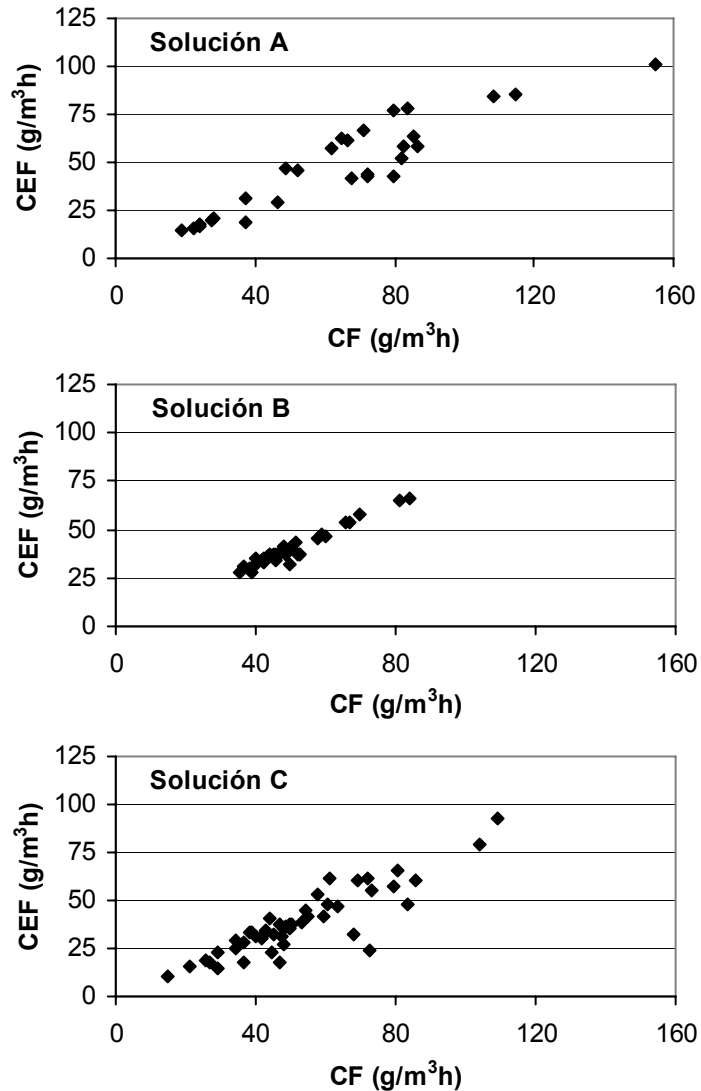


Fig. 4.14. Relación entre la carga de formaldehído y su capacidad de eliminación, empleando las tres soluciones nutritivas descritas.

Como se puede observar, en ninguno de los tres casos se apreció una diferencia significativa en el funcionamiento del reactor por causa del EBRT, confirmando lo expuesto en el apartado 4.3.4. La Tabla 4.6 muestra además que la sustitución de la solución nutritiva A por la solución B supuso una ligera caída en la eficiencia de eliminación del reactor, aunque no se puede concluir que dicha diferencia sea significativa. Este descenso se dio incluso a pesar de que el pH del reactor durante la segunda etapa (6.0 ± 0.4) fue más estable y con valores más próximos al óptimo que en el caso de la primera (5.5 ± 1.1), en la que se alcanzaron en ocasiones valores tan bajos como 3.3. Diferentes estudios

realizados previamente sugieren que el amonio es una fuente de nitrógeno más accesible para muchos microorganismos. Así, Woertz y Kinney (2002) observaron, en estudios en discontinuo, que la tasa específica de crecimiento del hongo *Exophiala lecanii-corni* era considerablemente mayor cuando se empleaba amonio como fuente de nitrógeno que cuando se empleaba nitrato (0.053 1/h frente a 0.029 1/h). Esto se debe a que los hongos han de reducir el nitrato a amonio como paso previo a su utilización, con el consiguiente gasto de energía. Por su parte, Jorio y col. (2000) emplearon dos biofiltros convencionales para la eliminación de estireno en fase gas. Para la alimentación de cada uno de ellos se empleó una fuente de nitrógeno diferente (nitrato o amonio). Los resultados obtenidos muestran que el empleo de amonio como fuente de nitrógeno permite un tratamiento más eficiente de la corriente gaseosa. Las capacidades de eliminación máximas obtenidas fueron de 141 g/m³h para el biofiltro alimentado con amonio y de 50 g/m³h para el biofiltro alimentado con nitrato. Sin embargo, también se observó un excesivo crecimiento de biomasa en el primero, lo que se deriva de los altos valores de capacidad de eliminación alcanzados.

Existen, por otra parte, estudios en los que se sugiere que el nitrato podría servir como una fuente de nitrógeno más adecuada que el amonio para la operación de biorreactores durante largos periodos. Smith y col. (1996) compararon la eficiencia de dos biofiltros percoladores empleados para la eliminación de altas cargas de tolueno. En uno de ellos se utilizó amonio como fuente de nitrógeno, mientras que en el segundo el compuesto escogido fue el nitrato. El resto de parámetros de operación no presentaba variaciones significativas. Los resultados indican que el biorreactor alimentado con nitrato pudo eliminar hasta un 70 % más de DQO para una masa dada de nitrógeno, generando además menos de un 40 % de SSV para una masa dada de DQO que el sistema alimentado con amonio. Además, en el biorreactor alimentado con nitrato se minimizaban tanto la caída de eficiencia observada tras un retrolavado como el tiempo necesario para recuperar su funcionamiento habitual. La hipótesis expuesta por los autores para explicar estos resultados, aparentemente discordantes con los que se presentaron anteriormente, es que la mayor cantidad de energía disponible en el biorreactor alimentado con amonio para el crecimiento y la producción de componentes celulares permitió el desarrollo de una amplia población de organismos incapaces de degradar tolueno. De acuerdo con Kennes y Veiga (2002), la presencia de cantidades significativas de microorganismos inactivos es habitual en biorreactores.

En la tercera etapa de nuestro experimento se alimentó el biorreactor con la solución C, en la cual la concentración de nitrógeno era un 40 % menor que en la solución B empleada anteriormente. Esta modificación supuso una caída media en la eficiencia de eliminación del reactor de apenas el 4 % con respecto a la etapa anterior (Tabla 4.6). En cualquier caso no era de esperar una gran disminución en la eficiencia, habida cuenta de que incluso en este caso el aporte de nitrógeno, en relación con la carga de contaminante aportada, era relativamente elevado. El pH, por su parte, fue el mismo en ambas fases (6.0 ± 0.4). Efectos similares a éste han sido observados en diferentes experimentos: Zhu y col. (2001) ensayaron cuatro concentraciones diferentes de nitrato (33, 67, 133 y 267 $\text{mg}_{\text{N-NO}_3}/\text{L}$) en dos biofiltros percoladores utilizados para el tratamiento de dietiléter. Las cargas de tóxico se establecieron, respectivamente, en 1.8 y 3.6 $\text{kg}/\text{m}^3\text{día}$. Los resultados muestran que en ambos biorreactores el incremento en la concentración de nitrato dio lugar a un aumento en la eficiencia de eliminación del contaminante. Resultados semejantes fueron obtenidos por Song y col. (2002) en un biorreactor híbrido empleado para el tratamiento de una mezcla compuesta por p-xileno, metilpropilcetona, butilacetato y etil 3-etoxipropionato. En este caso se utilizaron cuatro concentraciones diferentes de nitrógeno (aportado como una mezcla de amonio y nitrato): 12, 90, 340 y 750 $\text{mg}_{\text{N}}/\text{kg}_{\text{relleno}}$, observándose, al igual que en el estudio anterior, un incremento de la eficiencia de eliminación que se correlaciona con el aumento en la concentración de nitrógeno aportada. Por su parte, Delhoménie y col. (2001) estudiaron los requerimientos de nitrógeno de un biofiltro convencional empleado para el tratamiento de clorobenceno. Para ello aportaron diferentes concentraciones de nitrógeno, en forma de urea, al mismo. Observaron que, cuando la concentración de nitrógeno era inferior a 3 g/L, ésta presentaba una elevada correlación con la capacidad de eliminación de clorobenceno, expresada mediante la relación $\text{CE}_{(\text{g}/\text{m}^3\text{h})} = 20.4 \cdot [\text{N}]_{(\text{g}/\text{L})} + 1.0$. A concentraciones superiores, la capacidad de eliminación apenas variaba en función de la cantidad de nitrógeno aportada. Resultados similares fueron obtenidos por Yang y col. (2002), trabajando con tres biofiltros convencionales empleados para el tratamiento de metanol. En su estudio demostraron que, a bajas concentraciones de nitrógeno, la eficiencia de eliminación aumentaba con la carga de nitrógeno aportada, tanto si se empleaba nitrato como amonio. Sin embargo, a elevadas concentraciones de amonio, éste presentaba un efecto inhibitorio sobre los microorganismos, lo que no fue observado cuando se utilizaba nitrato como fuente de nitrógeno. Moe e Irvine (2001) estudiaron la biodegradación de tolueno en dos biofiltros convencionales que eran alimentados semanalmente con diferentes concentraciones de nitrato (29.3 y 5.85 $\text{g}_{\text{N-NO}_3}/\text{L}$, respectivamente). Observaron que la eliminación del tóxico fue prácticamente total en ambos biofiltros durante las

primeras 10 semanas de operación, disminuyendo a partir de entonces en el biorreactor alimentado con la menor concentración de nitrógeno.

4.3.6. Efecto de la carga de metanol sobre el tratamiento

En el presente experimento se estudió la influencia de la carga de metanol aportada a un biorreactor sobre la eficiencia de eliminación de una mezcla de metanol y formaldehído, para lo cual se aportaron simultáneamente una carga constante de formaldehído y distintas cargas de metanol a un biofiltro percolador con características similares al sistema 8, descrito en el apartado 4.3.2. Las únicas diferencias entre los mismos estaban en el volumen de relleno (1 L en el presente caso, frente a los 2 L del reactor empleado en el experimento anterior) y el EBRT (36 s, frente a los 72 s del caso anterior).

La duración total del experimento fue de unos dos meses, a lo largo de los cuales se aportaron de manera simultánea una carga de metanol variable, con un valor comprendido entre 40 y 660 g/m³h, y una carga constante de formaldehído del orden de 50 g/m³h. El sistema se había empleado durante 8 meses, ininterrumpidamente, para el tratamiento de mezclas de formaldehído y metanol, por lo que no hizo falta una inoculación inicial. Los resultados presentados en la Fig. 4.15 muestran que no existió un efecto significativo de la carga de metanol sobre la eliminación de ninguno de los tóxicos, dentro del rango ensayado. Contrariamente, en el apartado 4.3.1. se expuso que, de aportar cargas de metanol tan elevadas durante la puesta en marcha, en la que el sistema es más sensible a variaciones bruscas en las condiciones de operación, puede darse una inhibición en la eliminación de formaldehído. La carga de metanol aportada durante el experimento fue de 463.0 ± 142.8 g/m³h, obteniéndose una eficiencia de eliminación del 74.5 ± 7.2 %. La capacidad de eliminación de metanol alcanzó un valor máximo de 553 g/m³h, mientras que su valor medio fue de 345 g/m³h. Por su parte, la carga de formaldehído fue de 50.7 ± 7.3 g/m³h, que se eliminó con una eficiencia del 90.6 ± 5.5 %. Estos valores corresponden a una capacidad de eliminación media de 46 g/m³h. En el caso del formaldehído, la capacidad máxima de eliminación fue de 58 g/m³h.

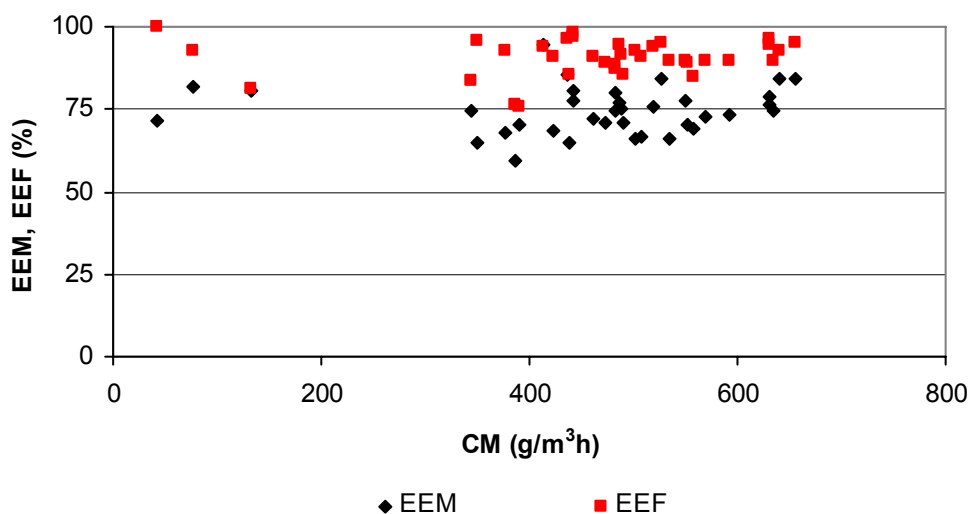


Fig. 4.15. Efecto de la carga de metanol sobre las eficiencias de eliminación de metanol y formaldehído, para una carga de formaldehído constante de 50 g/m³h.

4.3.7. Efecto de la carga de formaldehído sobre el tratamiento

En este experimento, análogo al anterior, se estudió el efecto de la carga de formaldehído sobre el funcionamiento de un biofiltro percolador empleado para el tratamiento de mezclas de formaldehído y metanol en fase gas. El biorreactor empleado presentaba las mismas características que el utilizado en el experimento anterior. A lo largo del estudio, de unas seis semanas de duración, se aportaron simultáneamente una carga de metanol constante, con un valor del orden de 700 g/m³h, y una carga de formaldehído comprendida entre 30 y 90 g/m³h. Los resultados (Fig. 4.16) muestran que la eficiencia global del reactor no se vio afectada significativamente por la carga de formaldehído aportada, dentro del rango de concentración estudiado. La carga de metanol aportada fue de 708.8 ± 86.1 g/m³h, obteniéndose una eficiencia de eliminación del 72.4 ± 7.3 %. La capacidad máxima de eliminación de metanol durante este experimento fue de 660 g/m³h, mientras que su valor medio fue de 513 g/m³h. Por su parte, la carga de formaldehído fue de 49.5 ± 15.0 g/m³h, con una eficiencia de eliminación del 81.4 ± 11.9 %. Estos valores corresponden a una capacidad de eliminación media de 40 g/m³h. La capacidad de eliminación máxima de formaldehído observada durante el estudio fue de 85 g/m³h.

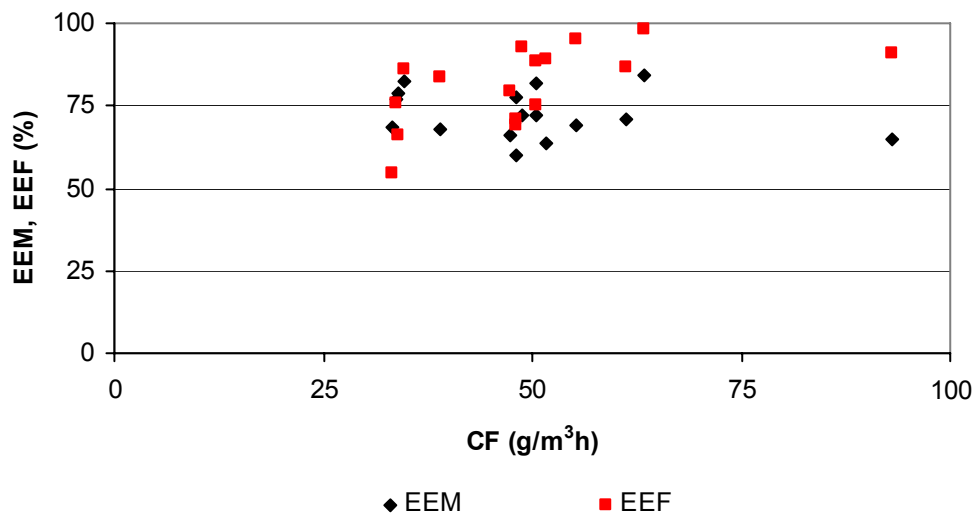


Fig. 4.16. Efecto de la carga de formaldehído sobre las eficiencias de eliminación de metanol y formaldehído, para una carga de metanol constante de 700 g/m³h.

4.3.8. Efecto de una sobrecarga de corta duración

Habitualmente, las emisiones de contaminantes por parte de las industrias no presentan una composición constante, sino que las concentraciones de los diferentes tóxicos suelen variar en buena medida con el tiempo (Deshusses, 1997). Esto no implica necesariamente un grave perjuicio sobre el tratamiento de la corriente si éste se lleva a cabo mediante una tecnología tradicional, aunque sí puede suponerlo en el caso de que se esté aplicando un tratamiento biológico. Dentro de las diferentes situaciones que pueden darse en una industria real, una de las más problemáticas es la emisión durante periodos cortos de cargas elevadas de tóxico (Weber y Hartmans, 1995). Para determinar en qué medida este hecho puede afectar al tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con formaldehído y metanol en un biofiltro percolador, se realizó un experimento en el que se incrementó de manera puntual la carga de tóxico aportada al sistema, restableciendo su valor habitual 24 horas después. El biorreactor empleado en el estudio presentaba las mismas características y modo de operación que el sistema 8, descrito en el apartado 4.3.2. Previamente al inicio del experimento, el biorreactor se mantuvo durante unas seis semanas bajo condiciones de operación estables, con el fin de asegurar que su funcionamiento era el propio de un reactor en estado pseudoestacionario. Durante este periodo se aportó una carga de formaldehído constante de unos 35 g/m³h, obteniendo una eficiencia de eliminación del orden del 80 %. Paralelamente se aportó una carga de metanol de

unos 4.5 g/m³h, que fue eliminada con una eficiencia superior al 98 %. A continuación, la carga de formaldehído aportada al sistema se aumentó de 35 a 95 g/m³h durante un periodo de 24 horas. Mientras tanto la carga de metanol se mantuvo constante durante ese periodo, con un valor medio de 4.5 g/m³h. Una vez transcurridas 24 horas bajo esas condiciones se restableció la carga habitual de formaldehído, determinándose inmediatamente los parámetros de funcionamiento del biorreactor. Los resultados (Tabla 4.7) muestran que el incremento en la carga de formaldehído no tuvo efectos negativos sobre la capacidad de eliminación de ninguno de los dos tóxicos. De la comparación de los perfiles de degradación de formaldehído antes y después del aumento de carga (Fig. 4.17) tampoco se extrae que éste fuera afectado por el incremento. Estos resultados prueban la elevada capacidad de adaptación del sistema ante cambios bruscos en la carga de tóxico aportada, concordando con otros obtenidos en experimentos previos semejantes a éste (Deshusses y col., 1995; Deshusses y col., 1996; Wani y col., 2000).

Tabla 4.7. Funcionamiento del reactor antes y después del incremento en la carga de formaldehído.

	Antes del incremento	Después del incremento
EBRT (s)	80.0	80.0
Q (L/h)	90	90
V (L)	2.0	2.0
CF (g/m³h)	35.4 ± 4.7	43.6 ± 4.5
CEF (g/m³h)	28.7 ± 3.2	32.8 ± 6.5
EEF (%)	81.2 ± 1.8	75.9 ± 15.7
CM (g/m³h)	4.5	5.5
CEM (g/m³h)	4.4	5.1
EEM (%)	98.9	94.4

(Promedio ± Desviación Estándar). n.d.: no determinado.

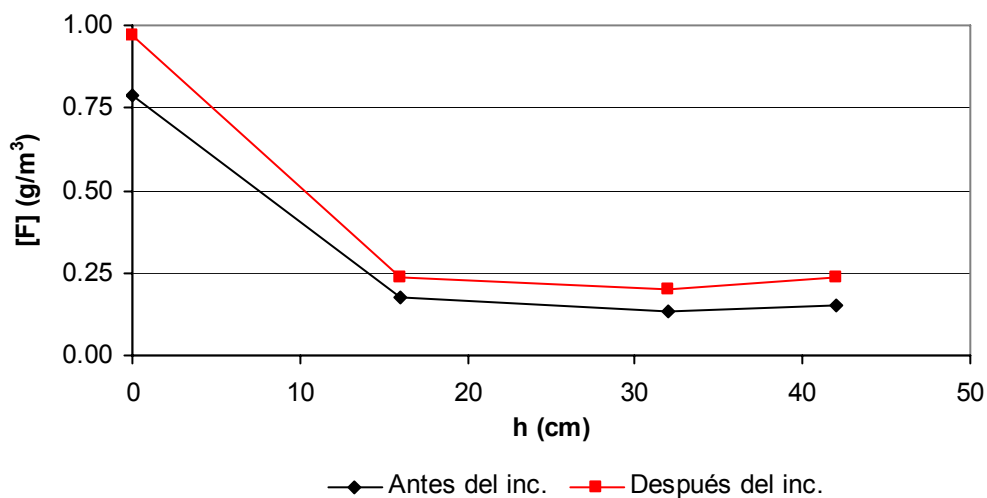


Fig. 4.17. Perfiles de degradación de formaldehído antes y después del incremento de carga.

4.3.9. Adaptación de un biofiltro convencional empleado para la eliminación de metanol al tratamiento de la mezcla de tóxicos

En el capítulo 3 se describieron una serie de experimentos llevados a cabo en biofiltros convencionales empleados para el tratamiento de metanol en fase gas. Una vez finalizados dichos estudios se comenzó a aportar una mezcla de metanol y formaldehído a uno de aquellos reactores, con el fin de estudiar la adaptación de los microorganismos a la presencia del nuevo tóxico y la consiguiente biodegradación del mismo. Dicho sistema, cuyas características básicas y modo de operación se describieron en los apartados 3.2.1 y 3.3.2, se había empleado para el tratamiento de metanol en fase gas durante un periodo superior a ocho meses. Aproximadamente una semana antes de la adición de formaldehído se estableció una carga de metanol constante, con un valor aproximado de $100 \text{ g/m}^3\text{h}$ (Tabla 4.8). Durante esta etapa se obtuvo una degradación casi completa de metanol. A continuación se comenzó a aportar una mezcla de metanol y formaldehído al reactor. Inicialmente la carga de formaldehído aportada fue de entre 15 y $20 \text{ g/m}^3\text{h}$, mientras que la de metanol varió a lo largo del estudio entre 38 y $107 \text{ g/m}^3\text{h}$ (Fig. 4.18). Semanalmente se llevaba a cabo una alimentación del biofiltro con 2 L de la solución A, descrita en la Tabla 4.6, suplementada con 2 mL/L de las soluciones de vitaminas y minerales traza que se presentaron en las Tablas 2.4 y 2.5, respectivamente. A las 12 horas de haberse iniciado el aporte de formaldehído se observó ya una eficiencia de eliminación del mismo próxima al 50% , lo que prueba la elevada capacidad de

adaptación de los microorganismos a la presencia del nuevo tóxico. Esta eficiencia se fue incrementando ligeramente a lo largo de los días siguientes, alcanzando valores entre el 60 y el 70 %. Al inicio de la segunda semana de estudio se aumentó la carga de entrada de formaldehído hasta un valor de unos 30 g/m³h. Paralelamente a este aumento en la carga se observó un incremento en la eficiencia de eliminación, lo que se corresponde con lo observado en experimentos anteriores. A la finalización del presente experimento, 24 días tras el aporte de formaldehído al sistema, la capacidad de eliminación de formaldehído había llegado a 27.5 g/m³h, aún lejos de los valores alcanzados en experimentos anteriores. Por su parte, la eficiencia de eliminación de metanol se mantuvo en valores próximos al 100 % (Tabla 4.8), sin verse afectada de manera apreciable por la presencia de formaldehído en la mezcla.

Tabla 4.8. *Funcionamiento del reactor antes y después del aporte de formaldehído.*

Tóxicos aportados	M	M + F
EBRT (s)	91.3	91.3
Q (L/h)	134	134
V (L)	3.4	3.4
CF (g/m³h)	(-)	25.5 ± 6.9
CEF (g/m³h)	(-)	16.3 ± 6.4
EEF (%)	(-)	62.2 ± 2.1
CM (g/m³h)	98.2 ± 9.9	74.3 ± 22.2
CEM (g/m³h)	97.7 ± 10.2	72.3 ± 21.7
EEM (%)	99.4 ± 0.4	97.3 ± 2.1

(Promedio ± Desviación Estándar)

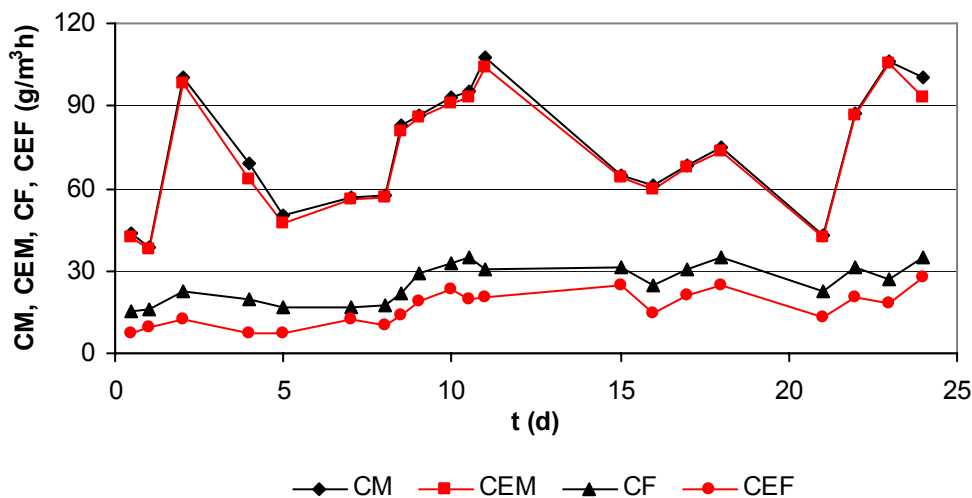


Fig. 4.18. Cargas y capacidades de eliminación de ambos tóxicos frente al tiempo a lo largo del presente experimento.

4.3.10. Eliminación de la mezcla de tóxicos por medio de un biorreactor de doble etapa híbrido

Los resultados de los estudios descritos en los apartados anteriores ponen de manifiesto que los biofiltros percoladores pueden alcanzar capacidades máximas de eliminación más elevadas que los biofiltros convencionales en el tratamiento de mezclas de formaldehído y metanol. Ello es consecuencia de la mayor disponibilidad de nutrientes y agua y, eventualmente, de la retirada más eficiente de productos metabólicos tóxicos. Sin embargo, en el presente estudio raramente se alcanzaron eficiencias de eliminación del 100 % en estos sistemas. Ello es posiblemente debido a una limitación de la transferencia de los contaminantes de la corriente gaseosa a los microorganismos, causada por la presencia continua de una capa líquida entre la fase gaseosa y la biopelícula. Efectos similares a éste se han observado en diferentes trabajos publicados con anterioridad (Pedersen y col., 1997; Okkerse y col., 1999; Webster y col., 1999; Ferranti, 2001; Boswell y col., 2002; Wolfrum y col., 2002; Gabriel y Deshusses, 2003).

El problema de la limitación por transferencia de materia se ve minimizado al utilizar biofiltros convencionales. En estos, la ausencia del aporte continuo de una fase líquida sobre la biopelícula favorece la transferencia del tóxico a los microorganismos. Así, en los biofiltros convencionales es habitual alcanzar

eficiencias de eliminación del orden del 100 %, aunque, como se ha comprobado, con capacidades máximas de eliminación generalmente menores que en el caso de los biofiltros percoladores.

Una alternativa interesante para optimizar el tratamiento de los contaminantes puede ser el empleo de sistemas multietapa, compuestos por dos o más biorreactores conectados en serie (Ottengraf, 1986; Kennes y Thalasso, 1998). En nuestro caso, de acuerdo con los resultados obtenidos hasta ahora, sería de esperar una eficiencia óptima empleando únicamente dos reactores. En el primero de ellos, un biofiltro percolador, se eliminaría la mayor parte de los contaminantes, mientras que en el segundo, un biofiltro convencional, se degradaría el pequeño porcentaje restante de los tóxicos, completándose así la eliminación. De esta manera podrían conseguirse eficiencias de eliminación óptimas asociadas a capacidades de eliminación muy altas. Los sistemas de dos etapas se han venido utilizando de manera habitual para la eliminación de mezclas complejas de contaminantes, entre los que a menudo se observan efectos de inhibición (Boyette y col., 1999; Chitwood y col., 1999; Ruokojarvi y col., 2001; Li y col., 2003; Gilani y col., 2004; Hsu y col., 2004; Sercu y col., 2004), así como en casos en los que se pretende eliminar, en una segunda etapa, los metabolitos generados en una etapa anterior (Philip y Deshusses, 2002), o para la optimización del tratamiento de un único contaminante (Lee, 2003; Spigno y col., 2003; Choi y col., 2004), entre otros casos.

Para el presente experimento se diseñó y se puso en funcionamiento un sistema multietapa híbrido, cuyo esquema de montaje puede verse en la Fig. 4.4. La primera etapa del sistema es un biofiltro percolador relleno con 1 L de tierra volcánica, mientras que la segunda se trata de un biofiltro convencional con el mismo volumen y material de relleno. Ambos reactores se operaron a temperatura ambiente y con sentido de flujo descendente, durante un periodo ininterrumpido de 11 meses. El caudal de aire aportado al sistema fue de 100 L/h durante los primeros 160 días de operación (lo que supone que, en cada uno de los reactores, el EBRT era de 36 s, siendo el total del sistema de 72 s), y de 67 L/h a partir de ese día (por lo que el EBRT en cada etapa era de 54 s, y el total del sistema de 108 s).

Tanto el biofiltro percolador como el biofiltro convencional se habían empleado hasta el inicio del presente estudio para el tratamiento de mezclas de metanol y formaldehído, durante más de cuatro meses cada uno, con elevadas eficiencias. Por ello, era de esperar que la eliminación de los tóxicos en ambos

sistemas se iniciara rápidamente tras su puesta en marcha. El biofiltro percolador se alimentó mediante la recirculación de 2 L de solución nutritiva con un caudal de 3.0 L/h. Esta solución nutritiva se renovaba mensualmente, ajustando previamente su pH a un valor de 7.5. El biofiltro convencional se alimentó semanalmente con 2 L de esa misma solución nutritiva, con pH igualmente ajustado a 7.5.

Los resultados obtenidos durante el estudio se presentan en las Fig. 4.19, 4.20 y 4.21 y en la Tabla 4.9. La Fig. 4.19 muestra la eficiencia de eliminación global del sistema para ambos tóxicos, así como las eficiencias parciales de cada una de las etapas que lo componen. En ella puede observarse que la degradación de los dos compuestos dio inicio apenas unos días tras la puesta en marcha del sistema, alcanzando rápidamente una eficiencia de eliminación global del orden del 100 %, tanto para el formaldehído como para el metanol. Dicho valor se mantuvo relativamente constante durante todo el estudio, con apenas unas mínimas variaciones consecuencia, en casi todos los casos, de la escasez de humedad o de una distribución inhomogénea de la misma en alguno de los biorreactores. A partir de la segunda semana de operación se comenzaron a observar diferencias en la composición de la biopelícula en los dos sistemas. Mientras que el biofiltro percolador mantenía una composición en la que predominaban las bacterias, en el biofiltro convencional se desarrolló una comunidad dominada por hongos (Fig. 4.22). Aparentemente, el incremento del EBRT de 72 a 108 s llevado a cabo el día 160 de operación no supuso ninguna variación clara en el funcionamiento del sistema. Los valores medios de pH a lo largo de los 11 meses de operación fueron de 4.2 y 4.6, para el biofiltro percolador y el biofiltro convencional, respectivamente.

En la Fig. 4.20 se presentan las concentraciones de ambos tóxicos a la entrada del sistema y a la salida de cada una de las dos etapas. Como se puede observar, tanto la eliminación de formaldehído como la de metanol se llevaron a cabo mayoritariamente en el biofiltro percolador. Ello se corresponde con lo esperado, de acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios previos. La degradación se completaba posteriormente en el biofiltro convencional. Por último, la Fig. 4.21 muestra la relación entre la carga de cada tóxico y su capacidad de eliminación, tanto para las etapas individuales como para el sistema global. Si consideramos el sistema de biorreactores en conjunto, se aprecia que no se alcanzó la carga crítica de ninguno de los tóxicos. Los valores numéricos de las cargas de cada compuesto y de sus capacidades y eficiencias de eliminación se presentan en la Tabla 4.9.

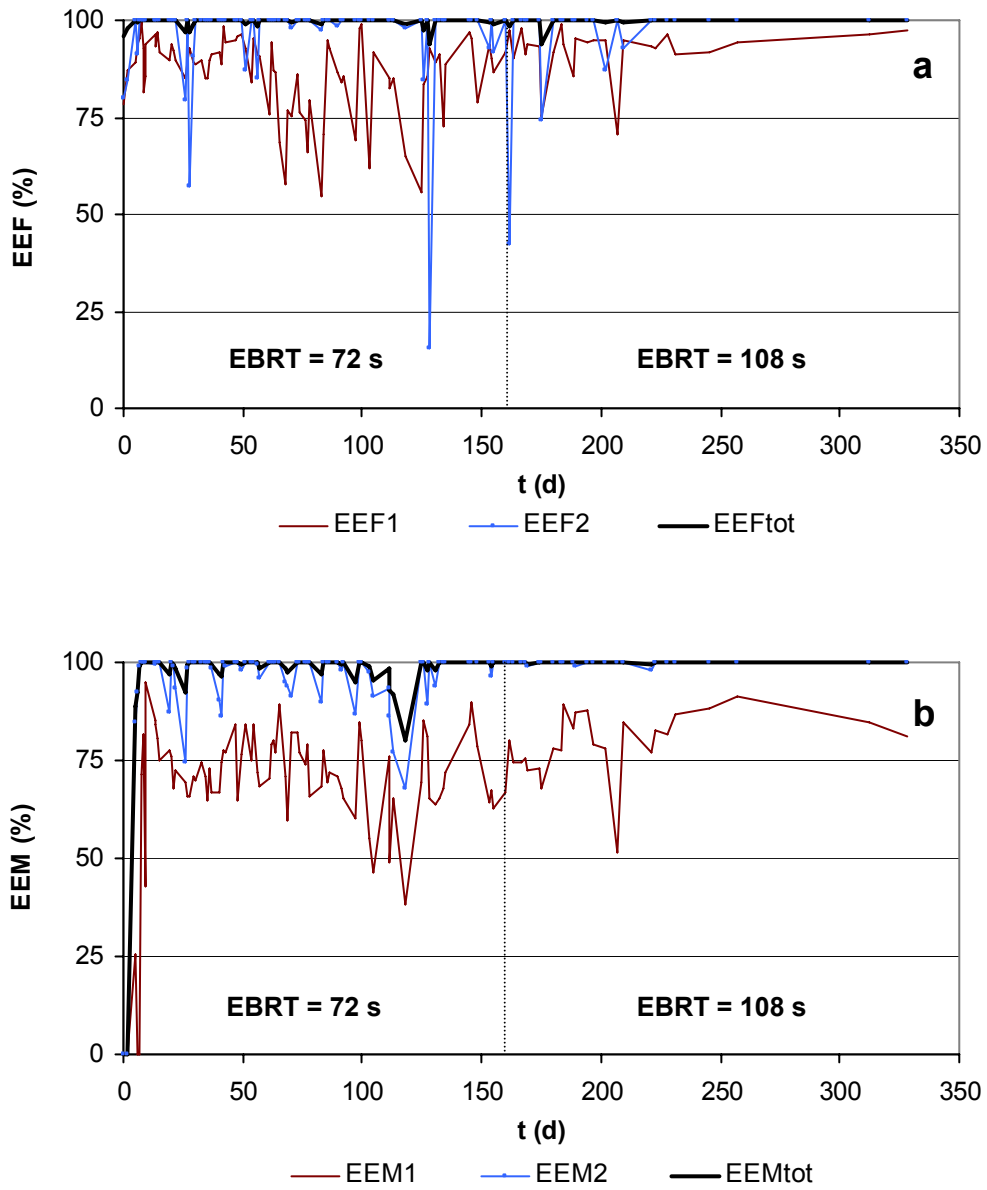


Fig. 4.19. Eficiencias de eliminación total y de cada una de las etapas durante el estudio. (a): Formaldehído; (b): Metanol. EEF1: Eficiencia de eliminación del compuesto x en el BFP. EEF2: Eficiencia de eliminación del compuesto x en el BF. EEFtot: Eficiencia de eliminación global del compuesto x. Las líneas verticales indican el día en el que se modificó el EBRT.

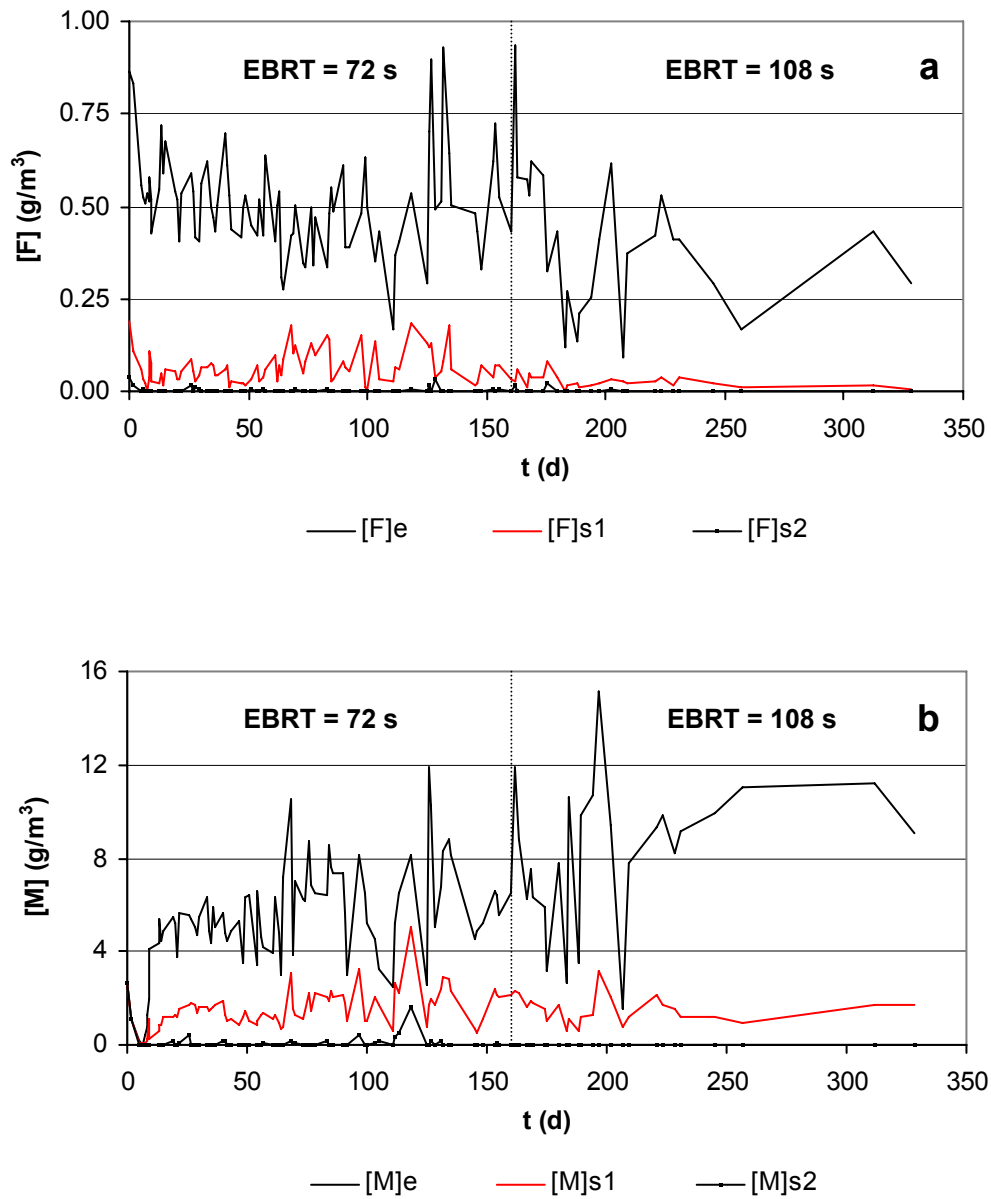


Fig. 4.20. Concentración de (a) formaldehído y (b) metanol en diferentes puntos del sistema de biorreactores de dos etapas. $[x]_e$: Concentración del compuesto x a la entrada del sistema. $[x]_{s1}$: Concentración del compuesto x a la salida de la primera etapa. $[x]_{s2}$: Concentración del compuesto x a la salida del sistema. Las líneas verticales indican el día en el que se modificó el EBRT.

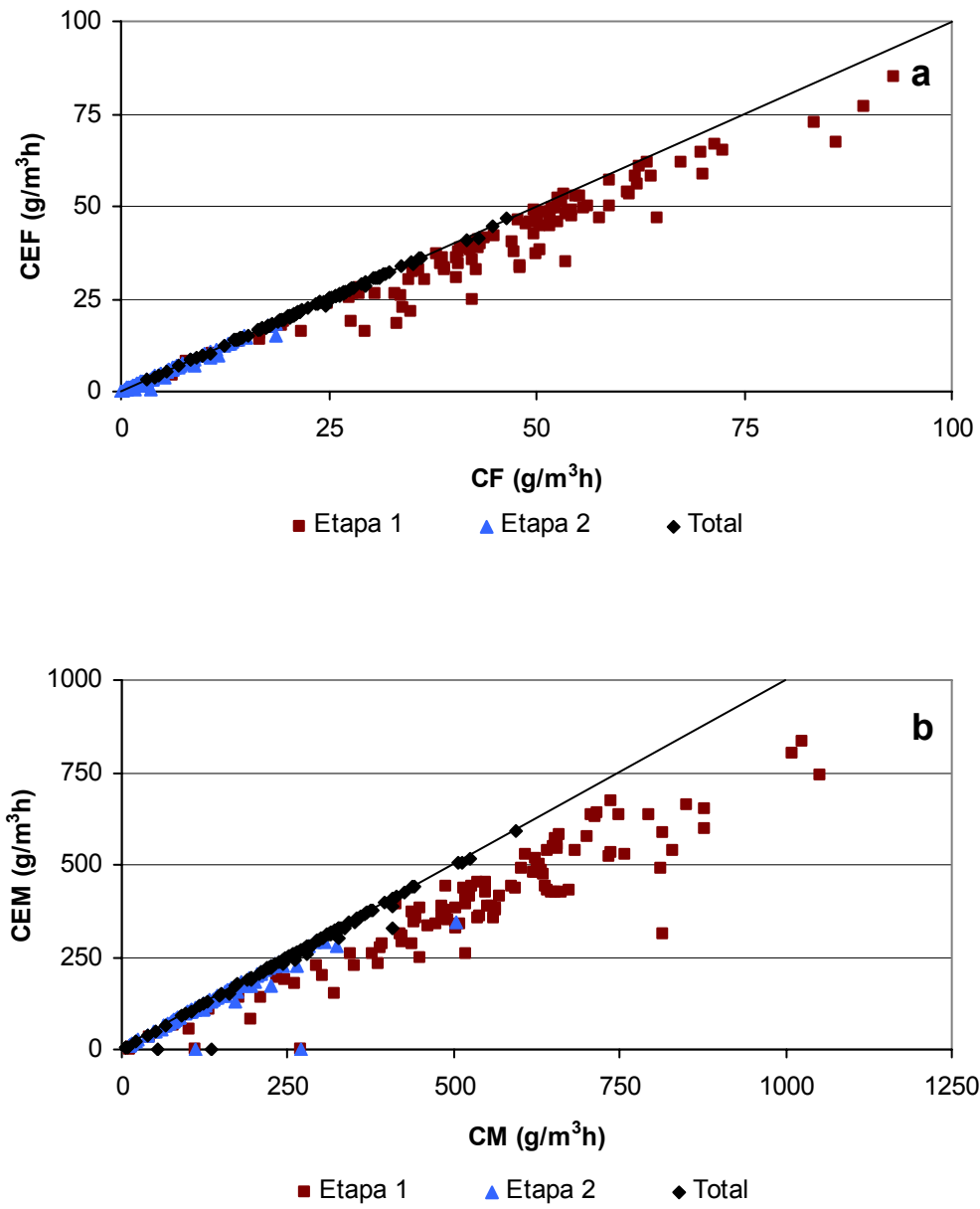


Fig. 4.21. Relación entre las cargas de tóxico y sus capacidades de eliminación. (a): Formaldehído; (b): Metanol. Las líneas representan el 100 % de eliminación.

Tabla 4.9. Cargas de tóxico y capacidades y eficiencias de eliminación durante el estudio.

		Formaldehído	Metanol
Etapa 1 (BFP)	CT (g/m ³ h)	44.9 ± 16.8	537.9 ± 219.5
	CE (g/m ³ h)	39.5 ± 15.6	402.0 ± 180.1
	EE (%)	87.7 ± 9.7	72.3 ± 15.0
Etapa 2 (BF)	CT (g/m ³ h)	5.4 ± 4.4	135.8 ± 75.9
	CE (g/m ³ h)	5.2 ± 14.0	130.7 ± 66.6
	EE (%)	95.8 ± 14.0	97.6 ± 5.6
Total	CT (g/m ³ h)	22.5 ± 8.4	268.9 ± 109.8
	CE (g/m ³ h)	22.4 ± 8.3	266.4 ± 108.4
	EE (%)	99.6 ± 1.2	99.0 ± 2.7

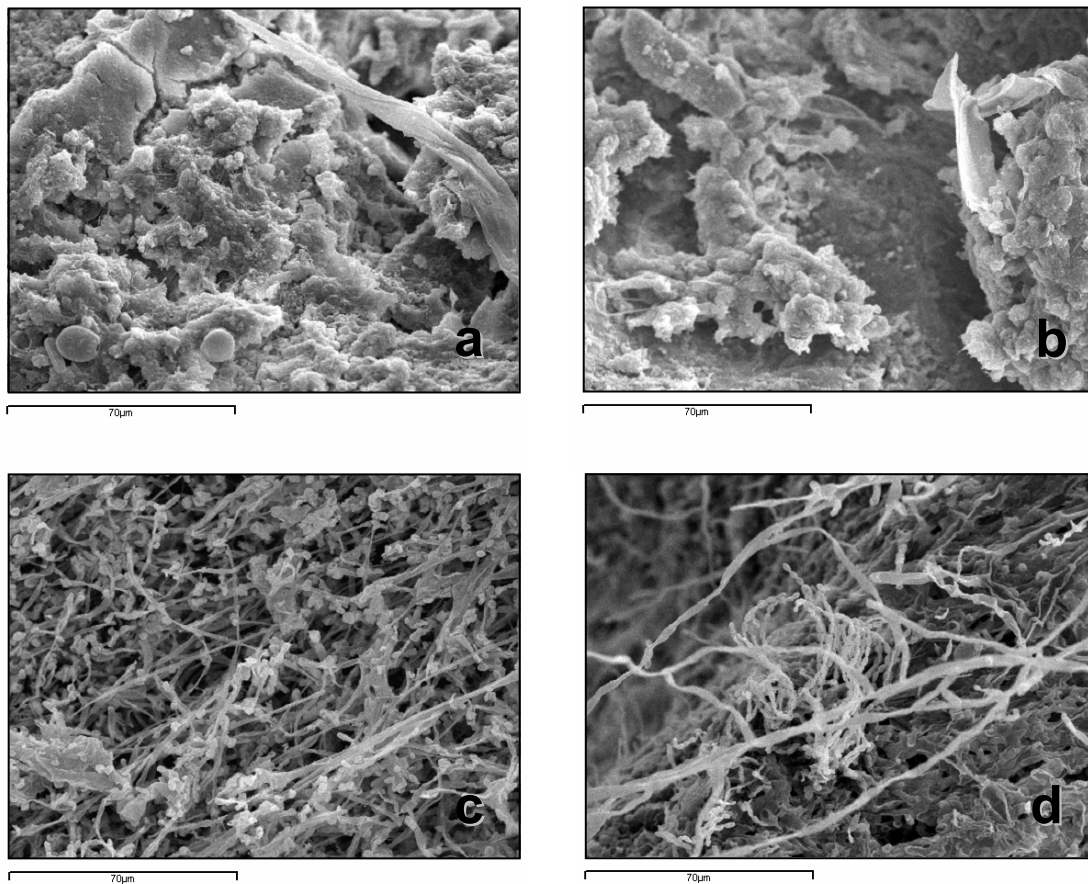


Fig. 4.22. Fotografías SEM de cada una de las etapas del biorreactor, tomadas tras tres meses de operación. (a, b): Biofiltro percolador. (c, d): Biofiltro convencional.

4.4. CONCLUSIONES

A lo largo del estudio se alcanzaron unas capacidades máximas de eliminación de formaldehído y metanol de 180 y 800 g/m³h, respectivamente, lo que prueba la elevada eficacia de los sistemas de biofiltración para el tratamiento de estos tóxicos. En general se obtuvieron mejores resultados al emplear biofiltros percoladores que biofiltros convencionales, lo que pone de manifiesto la conveniencia del aporte continuo de una solución nutritiva al reactor. Se comprobó que la eficiencia de los biofiltros percoladores podía incrementarse mediante la reposición periódica y el control de pH del medio líquido. No se observaron diferencias significativas en el funcionamiento de una serie de biorreactores rellenos con tres materiales de soporte diferentes (tierra volcánica, perlita y carbón activo) y operando bajo condiciones similares.

Dentro de los parámetros de operación más importantes en biorreactores, uno de los que mostró un efecto más acusado sobre la eficacia del tratamiento de los tóxicos fue el pH, tal y como se comprobó en ensayos en discontinuo. Se observó además que, en un biofiltro percolador empleado para la eliminación de formaldehído, el tratamiento se veía afectado significativamente por debajo de valores de pH del orden de 4.5. Dado que el metabolismo microbiano genera metabolitos de carácter ácido, si el medio nutritivo es recirculado se producirá un descenso gradual del pH del mismo, lo que afectará al tratamiento. Para garantizar un funcionamiento estable del sistema durante largos periodos de operación, se necesitará mantener el pH dentro de un rango adecuado. Ello puede conseguirse mediante el aporte periódico de una solución líquida con pH ajustado al valor deseado.

Otro factor que influye en gran medida sobre el tratamiento de tóxicos en biorreactores es el EBRT. Cuando éste disminuye por debajo de un valor límite, la transferencia de tóxico de la fase gaseosa a la biopelícula decrece, afectando negativamente a la degradación. En nuestro estudio se operó un biofiltro percolador bajo diferentes valores de EBRT, comprendidos entre 20.7 y 71.9 s, aportando una concentración de formaldehído constante. Los resultados prueban que el tratamiento sólo se vio afectado al trabajar con el menor de ellos, obteniéndose, en todo caso, eficiencias de eliminación siempre superiores al 70 %. Esto demuestra la alta eficiencia del sistema bajo condiciones de bajo EBRT, así como su capacidad para tratar elevadas cargas de formaldehído.

A lo largo de la mayor parte del estudio se empleó como medio nutritivo una solución que contenía amonio como fuente de nitrógeno, con una concentración de N-NH_4^+ de 0.5 g/L. Sin embargo, existe aún controversia sobre la conveniencia de emplear éste o nitrato como fuente de nitrógeno en biorreactores. En nuestro estudio, la sustitución del N-NH_4^+ por una cantidad equivalente de N-NO_3^- en un biofiltro percolador dio lugar a un ligero descenso en la eficiencia de eliminación. Una reducción posterior de la concentración de N-NO_3^- a un 60 % del valor anterior supuso también una pequeña disminución en la eficacia del tratamiento. En cualquier caso, no se puede concluir que ninguna de estas variaciones sea significativa.

Se realizaron asimismo una serie de estudios encaminados a determinar el efecto que la carga de cada uno de los tóxicos tiene sobre la eficiencia global de un biofiltro percolador empleado para el tratamiento de la mezcla. No se observaron, dentro del rango de cargas de tóxico empleado (40-660 $\text{g/m}^3\text{h}$ en el caso del metanol y 30-90 $\text{g/m}^3\text{h}$ en el del formaldehído), interacciones entre los contaminantes. Un incremento en la carga de formaldehído aportada al sistema, de 35 a 95 $\text{g/m}^3\text{h}$, durante 24 horas, no afectó significativamente a la eficiencia del tratamiento, lo que pone de manifiesto la elevada capacidad de adaptación del sistema a variaciones bruscas en la carga de tóxico, habituales en situaciones industriales. Por otra parte, se comprobó que un biofiltro empleado para la eliminación de metanol durante varios meses puede utilizarse para la eliminación de mezclas de formaldehído y metanol sin requerir de un periodo prolongado de adaptación al nuevo contaminante.

En un último experimento se operó durante 11 meses un sistema de biorreactores compuesto por un biofiltro percolador y un biofiltro convencional conectados en serie. Dicho sistema se alimentó con cargas medias de metanol y formaldehído de 270 y 20 $\text{g/m}^3\text{h}$, respectivamente, obteniendo eficiencias de eliminación próximas al 100 % para ambos compuestos durante la mayor parte de este periodo. Se puede concluir que el empleo de sistemas híbridos de dos etapas no presenta los inconvenientes propios de la operación de biofiltros percoladores (limitación de la transferencia del contaminante a la biopelícula) o de biofiltros convencionales (capacidades máximas de eliminación menores que las de los biofiltros percoladores).

4.5. NOMENCLATURA

BF : Biofiltro.
BFP : Biofiltro percolador.
CE : Capacidad de eliminación. $[M/L^3t]$
CeF : Concentración de entrada de formaldehído. $[M/L^3]$
CEF : Capacidad de eliminación de formaldehído. $[M/L^3t]$
CEF_{máx} : Capacidad máxima de eliminación de formaldehído. $[M/L^3t]$
CEM : Capacidad de eliminación de metanol. $[M/L^3t]$
CEM_{máx} : Capacidad máxima de eliminación de metanol. $[M/L^3t]$
CF : Carga de formaldehído. $[M/L^3t]$
CM : Carga de metanol. $[M/L^3t]$
COV : Compuesto orgánico volátil.
Cp_{máx} : Caída de presión máxima. [-]
CsF : Concentración de salida de formaldehído. $[M/L^3]$
CT : Carga de tóxico. $[M/L^3t]$
DQO : Demanda química de oxígeno. $[M/L^3]$
EBRT : Tiempo de residencia en lecho vacío. [t]
EE : Eficiencia de eliminación. [-]
EEF : Eficiencia de eliminación de formaldehído. [-]
EEM : Eficiencia de eliminación de metanol. [-]
F : Formaldehído.
h : Distancia a la entrada del reactor. [L]
H : Constante de Henry. [-]
M : Metanol.
Q : Caudal de aire. $[L^3/t]$
SSV : Sólidos en suspensión volátiles. $[M/L^3]$
t : Tiempo. [t]
T : Temperatura. [T]
V : Volumen de relleno. $[L^3]$

4.6. REFERENCIAS

Alonso C, Suidan MT, Kim BR, Kim BJ. 1998. Dynamic mathematical model for the degradation of VOCs in a biofilter: biomass accumulation study. Environ. Sci. Technol. 32:3118-3123

- Arulneyam D, Swaminathan T. 2000. Biodegradation of ethanol vapour in a biofilter. *Bioprocess Eng.* 22:63-67
- Boswell JT, John P, Adams B. 2002. Biofiltration of particleboard press vent emissions. En "Proceedings of the 96th Air & Waste Management Association's Annual Conference & Exhibition". Baltimore, Maryland, EEUU
- Boyette RA, McLaughlin K, Bergstedt L. 1999. Two stage biofilter system treats kraft paper mill based odorous emissions. En "Proceedings of the WEF/AWWA Joint Residuals and Biosolids Management Conference". pp. 838-848. Charlotte, North Carolina, EEUU
- Bronnenmeier R, Menner M. 1992. Reinigung formaldehydhaltiger Abluft in einer Pilotanlage unter Einsatz einer "Start-Kultur". En "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 265-272. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda
- Chitwood DE, Devinny JS, Reynolds FE. 1999. Evaluation of a two-stage biofilter for treatment of POTW waste air. *Environ. Prog.* 18:212-221
- Choi DS, Devinny JS, Deshusses MA. 2004. Behavior of field-scale biotrickling filter under nonsteady state conditions. *J. Environ. Eng.* 130:322-328
- Delhoménie MC, Bibeau L, Roy S, Brzezinski R, Heitz M. 2001. Influence of nitrogen on the degradation of toluene in a compost-based biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76:997-1006
- Deshusses MA, Hamer G. 1993. The removal of volatile ketone mixtures from air in biofilters. *Bioprocess Eng.* 9:141-146
- Deshusses MA, Hamer G, Dunn IJ. 1995. Transient-state behavior of a biofilter removing mixtures of vapors of MEK and MIBK from air. *Biotechnol. Bioeng.* 49:587-598
- Deshusses MA, Hamer G, Dunn IJ. 1996. Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 2. Experimental evaluation of a dynamic model. *Environ. Sci. Technol.* 29:1059-1068

- Deshusses MA. 1997. Transient behavior of biofilters: start-up, carbon balances, and interactions between pollutants. *J. Environ. Eng.* 123:563-568
- Devinny JS, Deshusses MA, Webster TS. 1999. *Biofiltration for air pollution control*. CRC Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, EEUU
- Doronina NV, Ezhov VA, Trotsenko YA. 1996. Aerobic biodegradation of formaldehyde, methanol and methylamine by immobilized *Methylobacterium extorquens* cells. *Appl. Biochem. Microbiol.* 33:138-141
- du Plessis CA, Strauss JM, Seapalo EMT, Riedel KHJ. 2003. Empirical model for methane oxidation using a composted pine bark biofilter. *Fuel* 82:1359-1365
- Ferranti MM. 2001. Formaldehyde biological removal from exhaust air in the composite panel board industry from pilot tests to industrial plant. En "Proceedings of the 35th International Particleboard Composite Materials Symposium". pp. 165-176. Pullmann, Washington, EEUU
- Gabriel D, Deshusses MA. 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 100:6308-6312
- Gilani CA, Haug RT, Wojslaw JA, van Durme GP. 2004. Los Angeles selects biotrickling/activated carbon for collection system odor control. En "Proceedings of the 2004 Conference on Biofiltration for Air Pollution Control". Ed. Devinny JS. pp. 13-24. Redondo Beach, California, EEUU
- Hartmans S, Leenen EJTM, Voskuilen GTH. 1992. Membrane bioreactor with porous hydrophobic membranes for waste-gas treatment. En "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 103-106. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda
- Hsu SK, Lai TJ, Hsu TH. 2004. Performance study of a two-stage biofilter on volatile organic compounds from a polyurethane resin manufacturing factory. En "Proceedings of the 2004 Conference on Biofiltration for Air Pollution Control". Ed. Devinny JS. pp. 67-72. Redondo Beach, California, EEUU

- Jinsiriwanit S, Philip L, Deshusses MA. 2002. Evaluation of a new biotreatment process for combustion gases. En "Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Eds. Devigny JS, Reynolds FE. pp. 277-284. Newport Beach, California, EEUU
- Jorio H, Bibeau L, Heitz M. 2000. Biofiltration of air contaminated by styrene: effect of nitrogen supply, gas flow rate, and inlet concentration. Environ. Sci. Technol. 34:1764-1771
- Kennes C, Thalasso F. 1998. Waste gas biotreatment technology. J. Chem. Technol. Biotechnol. 72:303-319
- Kennes C, Veiga MC. 2001. Conventional biofilters. En "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 47-98. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda
- Kennes C, Veiga MC. 2002. Inert filter media for the biofiltration of waste gases – characteristics and biomass control. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 1:201-214
- Kennes C, Veiga MC. 2004. Fungal biocatalysts in the biofiltration of VOC-polluted air. J. Biotechnol. 113:305-319
- Laurenzis A, Heits H, Wübker SM, Heinze U, Friedrich C, Werner U. 1998. Continuous biological waste gas treatment in stirred trickle-bed reactor with discontinuous removal of biomass. Biotechnol. Bioeng. 57:497-503
- Lee EY. 2003. Continuous treatment of gas-phase trichloroethylene by *Burkholderia cepacia* G4 in a two-stage continuous stirred tank reactor/trickling biofilter system. J. Biosci. Bioeng. 96:572-574
- Li H, Mihelcic JR, Crittenden JC, Anderson KA. 2003. Field measurements and modeling of two-stage biofilter that treats odorous sulfur air emissions. J. Environ. Eng. 129:684-692
- Lu C, Lin MR, Wey I. 2001. Removal of pentane and styrene mixtures from waste gases by a trickle-bed air biofilter. J. Chem. Technol. Biotechnol. 76:820-826

- Moe WM, Irvine RL. 2001. Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters. *Wat. Res.* 35:1407-1414
- Okkerse WJH, Ottengraf SPP, Diks RMM, Osinga-Kuipers B, Jacobs P. 1999. Long term performance of biotrickling filters removing a mixture of volatile organic compounds from an artificial waste gas: dichloromethane and methylmethacrylate. *Bioprocess Eng.* 20:49-57
- Oosting R, Urlings LGCM, van Riel PH, van Driel C. 1992. Biopur[®]: alternative packaging for biological systems. En "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Eds. Dragt AJ, van Ham J. pp. 63-70. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Holanda
- Ottengraf SPP. 1986. Exhaust gas purification. En "Biotechnology, Vol. 8". Eds. Rehm HJ, Reed G. pp. 425-452. VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim, Alemania
- Pedersen AR, Møller S, Molin S, Arvin E. 1997. Activity of toluene-degrading *Pseudomonas putida* in the early growth phase of a biofilm for waste gas treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 54:131-141
- Philip L, Deshusses MA. 2002. Biological treatment of NO_x and SO₂. En "Proceedings of the 95th Air & Waste Management Association's Annual Conference & Exhibition". Baltimore, Maryland, EEUU
- Rihn MJ, Zhu X, Suidan MT, Kim BJ, Kim BR. 1997. The effect of nitrate on VOC removal in trickle-bed biofilters. *Wat. Res.* 31:2997-3008
- Ruokojarvi A, Ruuskanen J, Martikainen PJ, Olkkonen M. 2001. Oxidation of gas mixtures containing dimethyl sulfide, hydrogen sulfide, and methanethiol using a two-stage biotrickling filter. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 51 :11-16
- Sercu B, Núñez-Bernal D, Aroca-Arcaya G, Verstraete W, van Langenhove H. 2004. Microbial community dynamics in a two-stage biotrickling filter removing reduced sulphur compounds. En "Proceedings of the 2004 Conference on Biofiltration for Air Pollution Control". Ed. Devinny JS. pp. 259-266. Redondo Beach, California, EEUU

- Smith FL, Sorial GA, Suidan MT, Breen AW, Biswas P, Brenner RC. 1996. Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings. *Environ. Sci. Technol.* 30:1744-1751
- Song JH, Kinney KA, Cooke J. 2002. Effect of nitrogen availability on paint VOC mixture removal. En "Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Eds. Devanny JS, Reynolds FE. pp. 179-180. Newport Beach, California, EEUU
- Spigno G, Pagella C, Fumi D, Molteni R, de Faveri DM. 2003. VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*. *Chem. Eng. Sci.* 58:739-746
- Stanier RY, Ingraham JL, Wheelis ML, Painter PR. 1989. *Microbiología*, 2ª ed. Reverté S. A. Barcelona, España
- Tautz H, Rutenfranz C. 1992. Biologischer Abbau toxischer Substanzen-Verfahrensauswahl und Betriebserfahrungen mit einer Biowäscher-Pilotanlage. *Chem. Ing. Tech.* 64:192-194
- van Groenestijn JW, van Heiningen WNM, Kraakman NJR. 2001. Biofilters based on the action of fungi. *Wat. Sci. Tech.* 44:227-232
- Veiga MC, Fraga M, Amor L, Kennes C. 1996. Tecnologías actuales para el tratamiento de aire contaminado con compuestos orgánicos volátiles: la biofiltración. *Retema* 9:65-70
- Veiga MC, Fraga M, Amor L, Kennes C. 1999. Biofilter performance and characterization of a biocatalyst degrading alkylbenzene gases. *Biodegradation* 10:169-176
- Veiga MC, Prado ÓJ, Kennes C. 2001. Start-up and long-term performance of a gas phase biofilter packed with an inert carrier. *Med. Fac. Landbouww. Univ. Gent* 66:49-55
- Wani AH, Lau AK, Branion RMR. 2000. Performance of compost and hog-fuel biofilters: impact of periods of non-use and varying methyl mercaptan loading. *Environ. Technol.* 21:271-283

- Weber FJ, Hartmans S. 1995. Use of activated carbon as a buffer in biofiltration of waste gases with fluctuating concentrations of toluene. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43:365-369
- Webster TS, Devinny JS. 1999. Biofiltration. En "The Wiley Encyclopedia of Environmental Pollution and Cleanup, Volume 1". Ed. Meyers RA. pp. 201-204. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, EEUU
- Woertz JR, Kinney KA. 2002. Nitrogen effects on fungal culture growth and bioreactor performance. En "Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Eds. Devinny JS, Reynolds FE. pp. 181-188. Newport Beach, California, EEUU
- Wolfrum EJ, Watt AS, Huang J. 2002. Bioreactor development for biological hydrogen production. En "Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program". Golden, Colorado, EEUU
- Wu G, Chabot JC, Caron JJ, Heitz M. 1998. Biological elimination of volatile organic compounds from waste gases in a biofilter. *Wat. Air Soil Pollut.* 101:69-78
- Yang H, Minuth B, Allen DG. 2002. Effects of nitrogen and oxygen on biofilter performance. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 52:279-286
- Zhu X, Rihn MJ, Suidan MT, Kim BJ, Kim BR. 1996. The effect of nitrate on VOC removal in trickle bed biofilters. *Wat. Sci. Tech.* 34:573-581
- Zhu X, Suidan MT, Alonso C, Yu T, Kim BJ, Kim BR. 2001. Biofilm structure and mass transfer in a gas phase trickle-bed biofilter. *Wat. Sci. Tech.* 43:285-293
- Zilli M, Converti A. 1999. Biofilters. En "Encyclopedia of bioprocess technology. Fermentation, biocatalysis and bioseparation". Eds. Flickinger MC, Drew SW. pp. 305-381. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, EEUU

Capítulo 5
Biodepuración de dimetiléter y de mezclas de éste con otros compuestos orgánicos volátiles

5. BIODEPURACIÓN DE DIMETILÉTER Y DE MEZCLAS DE ÉSTE CON OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

5.1. RESUMEN

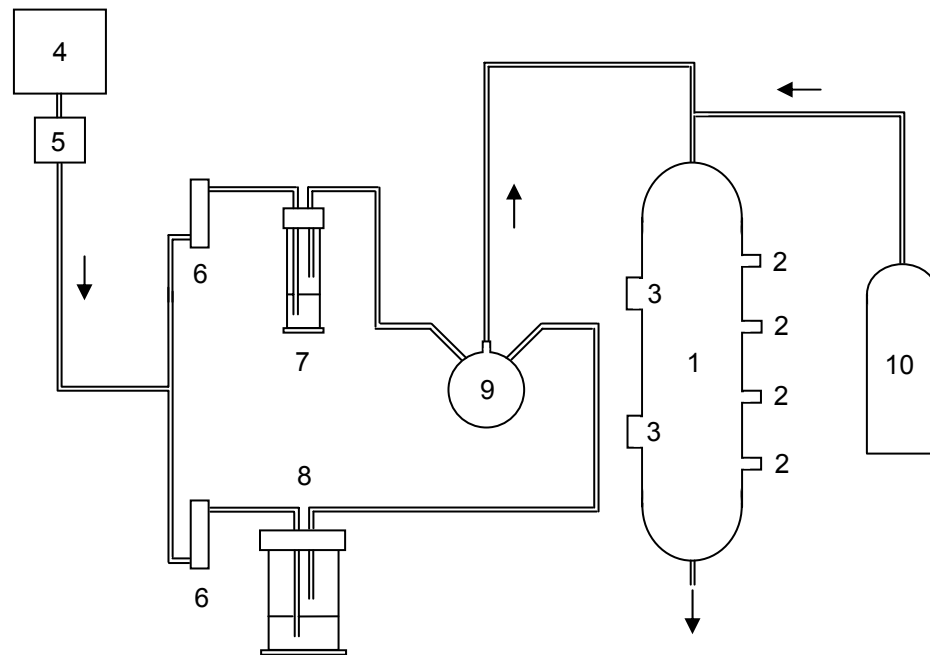
Diferentes estudios llevados a cabo en las últimas décadas prueban que el dimetiléter puede ser eliminado eficazmente por acción de microorganismos (Patel y col., 1976; Hyman y col., 1994), si bien su tratamiento en corrientes gaseosas por medio de biorreactores no ha sido estudiado hasta la fecha. En el presente capítulo se describen una serie de experimentos llevados a cabo tanto en ensayos en discontinuo como en diferentes sistemas de biorreactores, encaminados a estudiar y optimizar el tratamiento de corrientes gaseosas compuestas por mezclas de dimetiléter y otros compuestos orgánicos que aparecen habitualmente en las emisiones de las industrias productoras de resinas sintéticas de formaldehído. De acuerdo con Deviny y col. (1999), aunque el tratamiento de mezclas de varios contaminantes es posible en reactores biológicos, su estudio presenta una complejidad mucho mayor, habida cuenta de las interacciones que pueden darse entre los mismos. Buena parte de los experimentos recogidos en el presente capítulo tuvieron como objeto determinar la importancia de dichas interacciones.

Los experimentos preliminares llevados a cabo en ensayos en discontinuo probaron que la eliminación de dimetiléter, tanto en solitario como en mezcla con formaldehído o con metanol, es factible empleando como biocatalizador el lodo utilizado en los estudios anteriores. Sin embargo, su velocidad de eliminación es significativamente menor que las de los demás compuestos. No se observó que la presencia de pequeñas concentraciones de dimetiléter afectara a las eliminaciones de formaldehído ni de metanol, aunque concentraciones moderadas de estos sí causaron una inhibición clara en la degradación de dimetiléter. A pesar de estas interacciones, se demostró que el tratamiento de los tres tóxicos se puede llevar a cabo adecuadamente en reactores biológicos durante un periodo mínimo de ocho meses, siempre que se asegure el aporte regular de medio líquido nutritivo. Los valores de eliminación de metanol y formaldehído fueron similares a los obtenidos en los experimentos descritos en el capítulo anterior, mientras que el dimetiléter se degradó en mucha menor medida. Aún así los resultados obtenidos se consideraron satisfactorios, dada la baja peligrosidad de este compuesto.

5.2. MATERIAL Y MÉTODOS

5.2.1. Biorreactores

En las Fig. 5.1 y 5.2 se muestran los esquemas generales de los biorreactores empleados durante el presente estudio. Las inoculaciones y las alimentaciones de los mismos se llevaron a cabo de acuerdo con las técnicas descritas en los apartados 2.1.2 y 2.1.3, respectivamente. Para las alimentaciones se empleó la solución nutritiva que se muestra en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5.



→ Sentido de circulación de las corrientes gaseosas

Fig. 5.1. Esquema general del biofiltro convencional empleado durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Metanol; 8. Agua; 9. Balón de mezcla; 10. Dimetiléter).

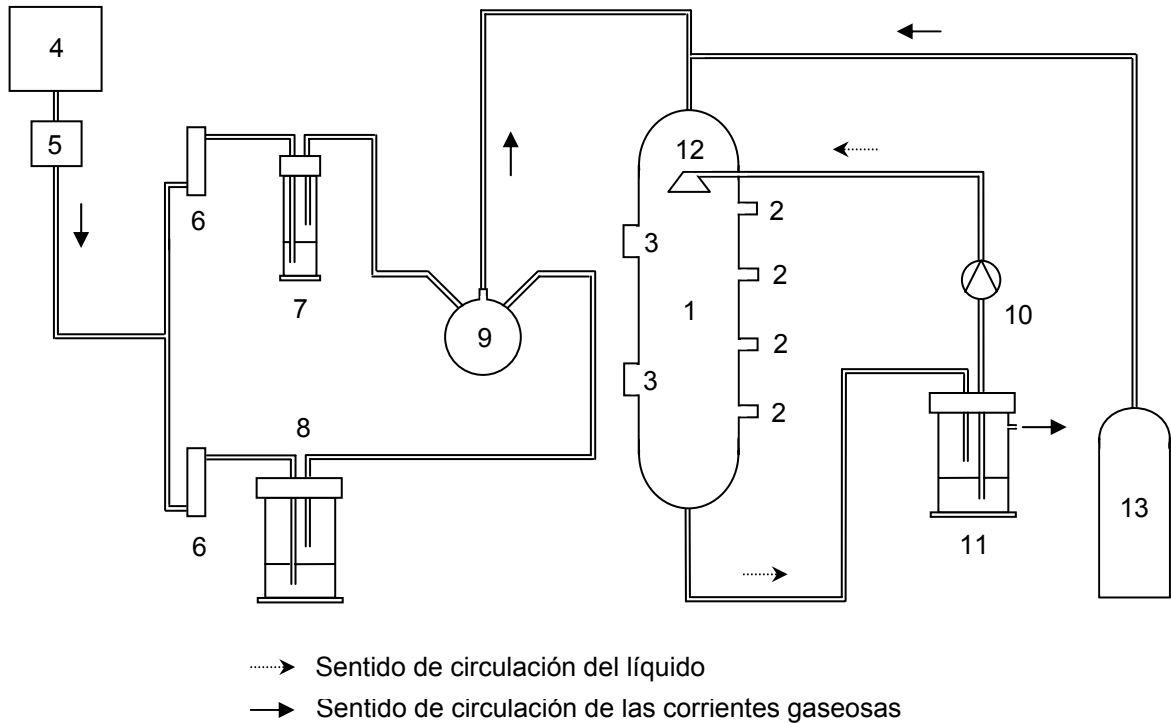


Fig. 5.2. Esquema general de los biofiltros percoladores empleados durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Metanol; 8. Disolución acuosa de formaldehído; 9. Balón de mezcla; 10. Bomba peristáltica; 11. Nutrientes; 12. Difusor; 13. Dimetiléter).

5.2.2. Análisis físico-químicos

Todos los análisis físico-químicos llevados a cabo durante el estudio se realizaron de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.3. Para la determinación de formaldehído, metanol y dimetiléter en fase gas se empleó el método cromatográfico B, descrito en la Tabla 2.6.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Eliminación de dimetiléter en ensayos en discontinuo

5.3.1.1. Eliminación de dimetiléter como única fuente de carbono

Si bien el lodo empleado como inóculo en los experimentos anteriores había probado previamente a la realización del presente estudio su eficiencia para el tratamiento de metanol y formaldehído (Eiroa y col., 2004), su utilidad como biocatalizador para la eliminación de dimetiléter no se había determinado. En el presente experimento se estudió la eliminación de dimetiléter en ensayos en discontinuo, empleando como biocatalizador ese mismo lodo, cuyas características se describieron en la Tabla 2.2. Para ello se realizaron una serie de cultivos en viales de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.2, a los que se aportaron diferentes concentraciones iniciales de dimetiléter en estado gaseoso (170, 230 y 340 $\text{mg}_{\text{DME}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$, respectivamente). Previamente al inicio del estudio, el lodo se diluyó en agua destilada hasta alcanzar una concentración de sólidos en suspensión volátiles de 3.5 $\text{g}_{\text{SSV}}/\text{L}$. La concentración de dimetiléter se determinó por medio del análisis de muestras gaseosas tomadas de los viales, calculando posteriormente la concentración correspondiente a la fase líquida por medio de la ley de Henry ($H_{\text{DME}} = 0.31$). La evolución de la eliminación del tóxico en cada uno de los diferentes grupos de viales se presenta en la Fig. 5.3.

La Fig. 5.3 muestra que la degradación de dimetiléter se completó incluso en los viales con una concentración de tóxico superior (340 $\text{mg}_{\text{DME}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$), mientras que en los viales blanco y control no se observó una eliminación significativa. Esto prueba que el lodo es apto para llevar a cabo la biodegradación de dimetiléter. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en un estudio anterior, en el que se estudiaron las biodegradaciones de metanol y de formaldehído en ensayos en discontinuo bajo condiciones similares (apartado 4.3.3.1), se observa que, a pesar de que la concentración de tóxico aportada en el presente experimento fue del orden de mil veces menor que en los casos anteriores, la biodegradación del contaminante precisó de un tiempo aproximadamente diez veces mayor para completarse. Esto pone de manifiesto que los lodos presentan una eficiencia claramente mayor para la eliminación de los compuestos estudiados anteriormente que para el tratamiento de dimetiléter. De acuerdo con ello, es de esperar que en el tratamiento de mezclas de

dimetiléter bien con metanol o con formaldehído, estos últimos sean eliminados preferentemente.

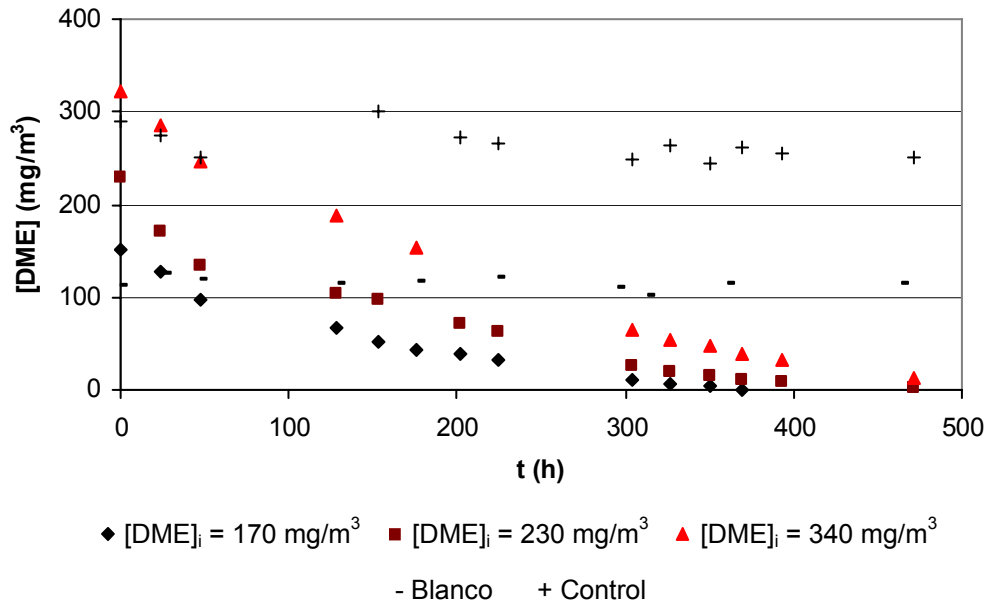


Fig. 5.3. Eliminación de dimetiléter en ensayos en discontinuo.

5.3.1.2. Eliminación de mezclas de dimetiléter y metanol

Una vez probada la capacidad del lodo para llevar a cabo la eliminación de dimetiléter como única fuente de carbono se dio inicio al estudio de la biodegradación de este compuesto en mezcla con los contaminantes estudiados anteriormente. En el presente experimento se describe el tratamiento de mezclas de dimetiléter y metanol en ensayos en discontinuo. La metodología seguida fue la misma que en el apartado anterior. En este caso se emplearon tres concentraciones iniciales de dimetiléter (70, 130 y 170 mg_{DME}/m³_{líquido}), aportado en fase gas, y otras tres de metanol (250, 500 y 1000 g_M/m³_{líquido}), aportado en fase líquida. Se realizaron experimentos con todas las combinaciones posibles de estas concentraciones, lo que hace un total de 9 grupos de viales. Para los viales blanco y control se emplearon concentraciones de dimetiléter y metanol de 170 mg_{DME}/m³_{líquido} y 500 g_M/m³_{líquido}, respectivamente. Tanto las concentraciones de dimetiléter como las de metanol se determinaron por medio del análisis de muestras gaseosas tomadas de los viales, calculando posteriormente la concentración correspondiente a la fase líquida aplicando la ley de Henry ($H_{DME} = 0.31$, $H_M = 1.86 \cdot 10^{-4}$). La evolución de la eliminación de la mezcla de tóxicos se muestra en las Fig. 5.4, 5.5 y 5.6.

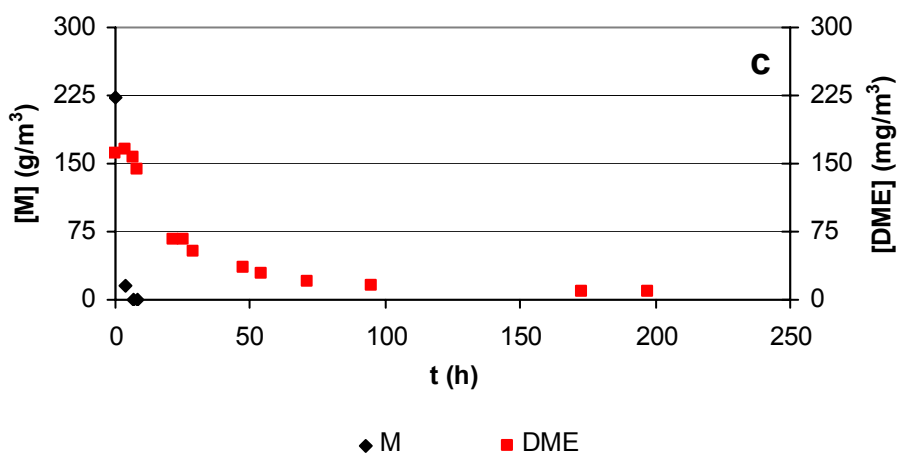
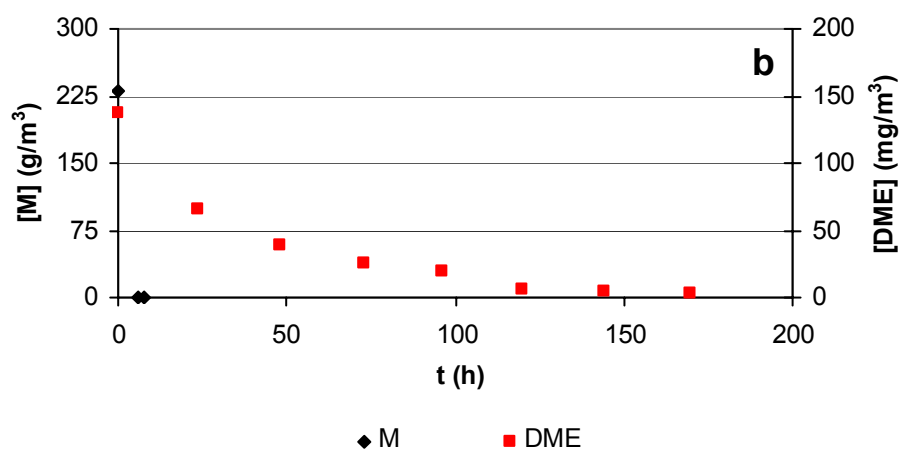
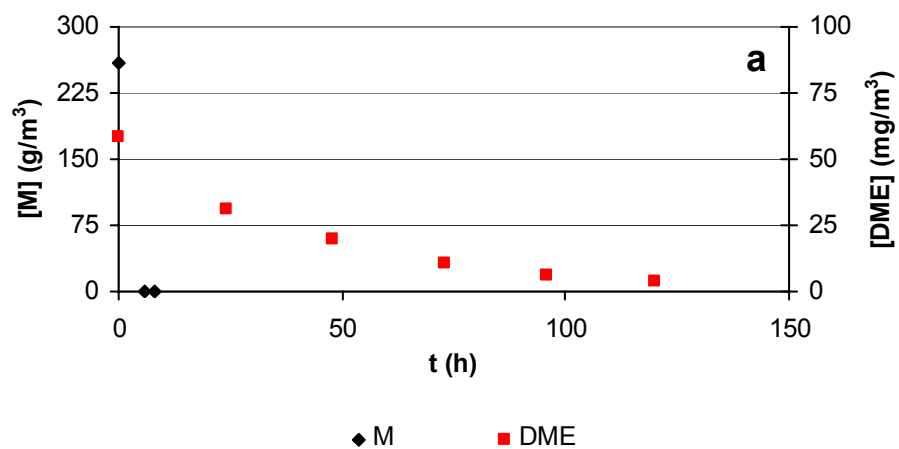


Fig. 5.4. Eliminación de dimetiléter y metanol en los viales con $[M]_i = 250 \text{ g/m}^3$. (a): $[DME]_i = 70 \text{ mg/m}^3$; (b): $[DME]_i = 130 \text{ mg/m}^3$; (c): $[DME]_i = 170 \text{ mg/m}^3$.

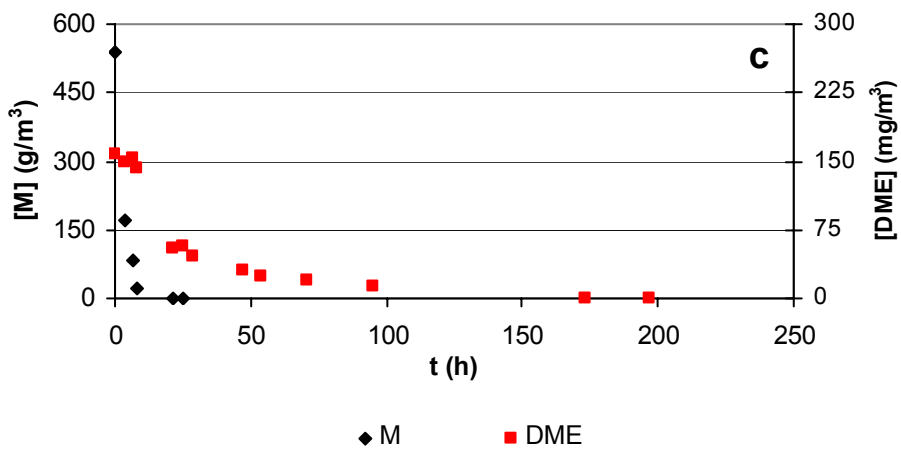
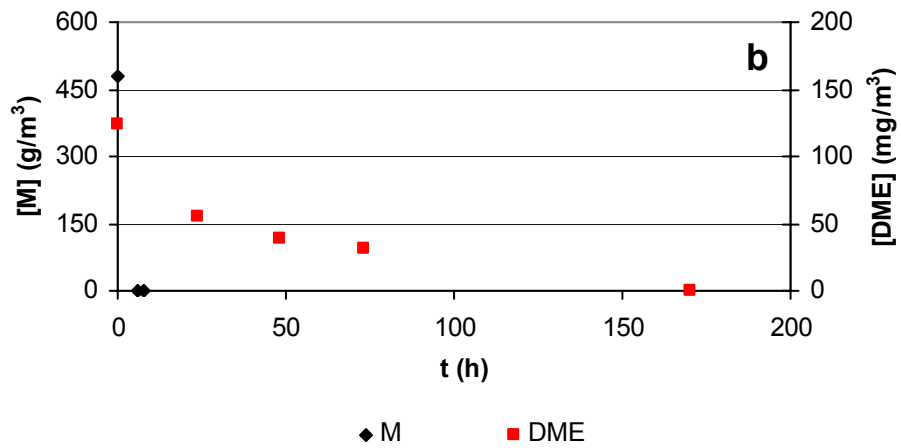
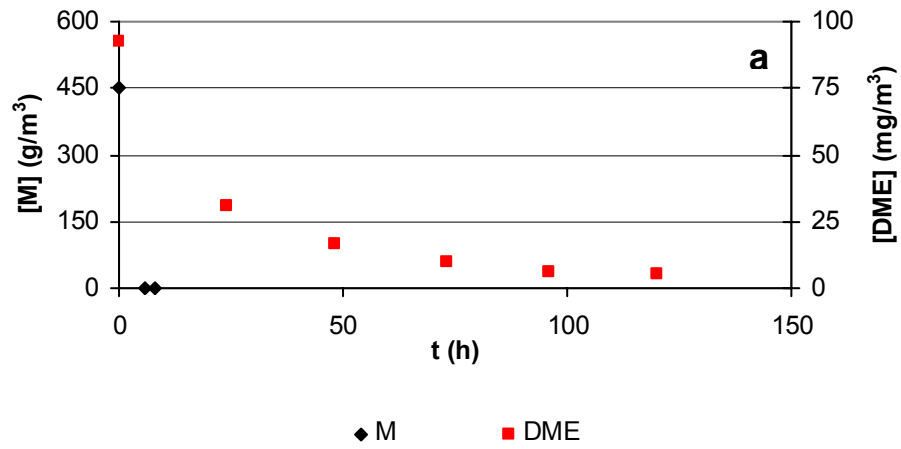


Fig. 5.5. Eliminación de dimetiléter y metanol en los viales con $[M]_i = 500 \text{ g/m}^3$. (a): $[DME]_i = 70 \text{ mg/m}^3$; (b): $[DME]_i = 130 \text{ mg/m}^3$; (c): $[DME]_i = 170 \text{ mg/m}^3$.

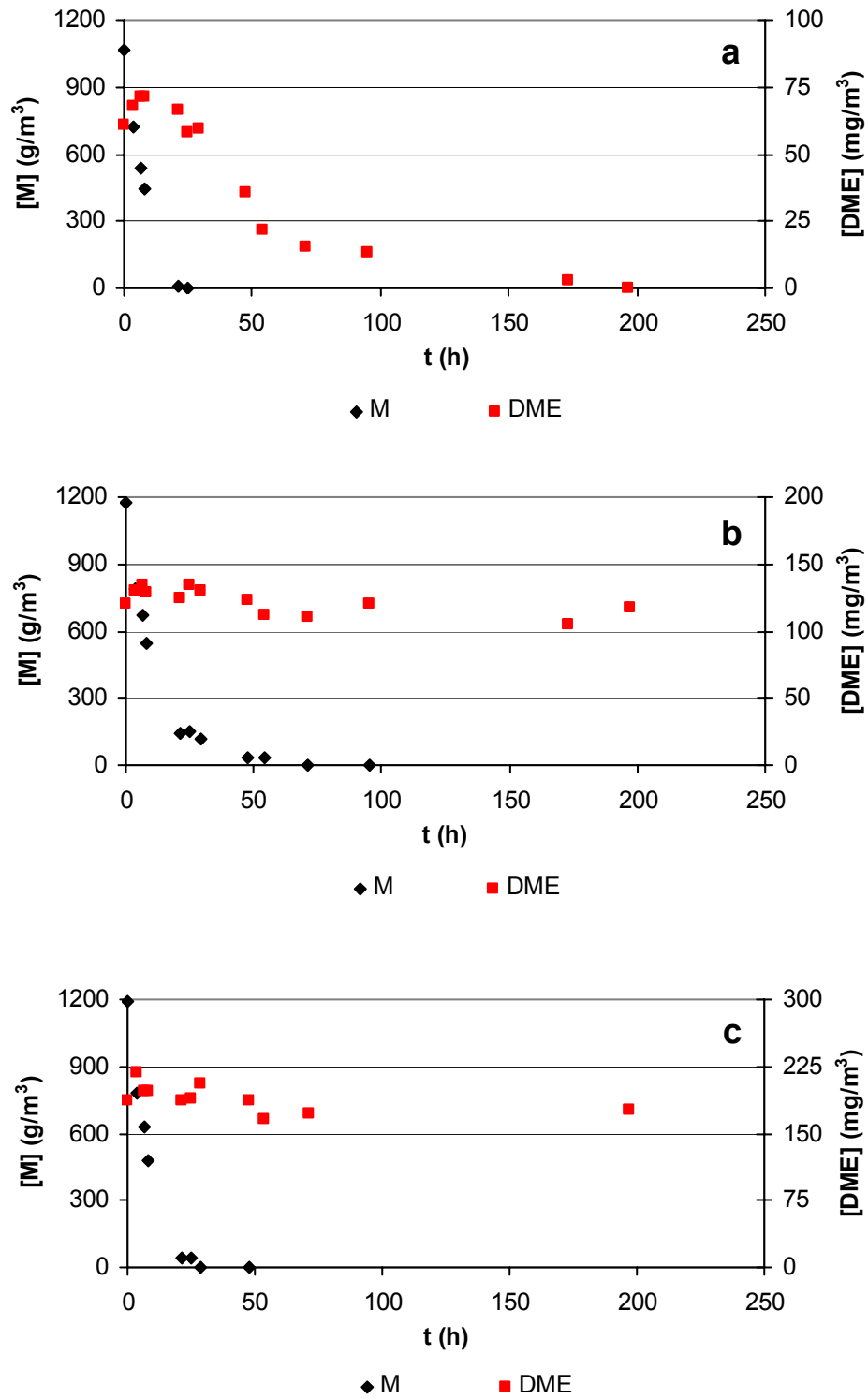


Fig. 5.6. Eliminación de dimetiléter y metanol en los viales con $[M]_i = 1000 \text{ g/m}^3$. (a): $[DME]_i = 70 \text{ mg/m}^3$; (b): $[DME]_i = 130 \text{ mg/m}^3$; (c): $[DME]_i = 170 \text{ mg/m}^3$.

Tal y como se muestra en las Fig. 5.4, 5.5 y 5.6, la eliminación de metanol se completó muy rápidamente en todos los viales, independientemente de la concentración de dimetiléter presente en la mezcla. Si se comparan los resultados presentados en la Fig. 5.4.c con los obtenidos en un experimento anterior realizado bajo condiciones semejantes aunque en ausencia de dimetiléter (Fig. 4.8), se observa que el tiempo necesario para completar la eliminación de metanol fue similar en ambos casos. Ello prueba que la presencia de bajas concentraciones de dimetiléter no afecta de manera apreciable a la biodegradación de metanol, bajo las condiciones del estudio.

El dimetiléter, por su parte, se degradó más lentamente que el metanol en todos los ensayos. Ello no supuso ninguna sorpresa, dado que su tasa de eliminación en solitario ya había probado ser mucho menor que la del metanol en experimentos anteriores (ver apartados 4.3.3.1 y 5.3.1.1). De acuerdo con esto, parece claro que el metanol es una fuente de carbono más accesible que el dimetiléter para los microorganismos presentes en el lodo. Aún así, la degradación de dimetiléter se completó en todos los ensayos, con la excepción de dos de ellos (aquéllos que presentaban la mayor de las concentraciones de metanol, y concentraciones de dimetiléter de 130 y 170 $\text{mg}_{\text{DME}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$, respectivamente). En todos los demás, el tiempo requerido para completar la degradación de dimetiléter fue muy similar, lo que permite deducir que la presencia de concentraciones de metanol de 500 $\text{g}_M/\text{m}^3_{\text{líquido}}$ o inferiores no tiene un efecto negativo apreciable sobre la degradación del mismo. Sin embargo, en presencia de concentraciones de metanol de 1000 $\text{g}_M/\text{m}^3_{\text{líquido}}$ o superiores, la degradación de dimetiléter puede llegar a inhibirse. A lo largo del presente estudio no se observó eliminación de ninguno de los tóxicos en los viales blanco y control.

5.3.1.3. Eliminación de mezclas de dimetiléter y formaldehído

En un experimento posterior se estudió la biodegradación de diferentes mezclas de formaldehído y dimetiléter en ensayos en discontinuo, para lo cual se aplicó la misma metodología que en los apartados anteriores. Se llevaron a cabo cinco ensayos, empleando concentraciones iniciales de formaldehído de 150, 400, 650, 1500 y 3000 $\text{g}_F/\text{m}^3_{\text{líquido}}$, respectivamente. A todos ellos se les aportó además una concentración inicial de 90 $\text{mg}_{\text{DME}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$. Para los viales blanco y control se emplearon concentraciones de formaldehído y dimetiléter de 3000 $\text{g}_F/\text{m}^3_{\text{líquido}}$ y 90 $\text{mg}_{\text{DME}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$ respectivamente. La concentración de formaldehído se determinó por medio de análisis de la fase líquida, de acuerdo con la metodología descrita en

el apartado 2.3.1.2. Por su parte, la concentración de dimetiléter se determinó por medio del análisis de muestras gaseosas tomadas de los viales, calculando posteriormente la concentración correspondiente a la fase líquida aplicando la ley de Henry ($H_{DME} = 0.31$). La eliminación de los tóxicos a lo largo del estudio se muestra en la Fig. 5.7.

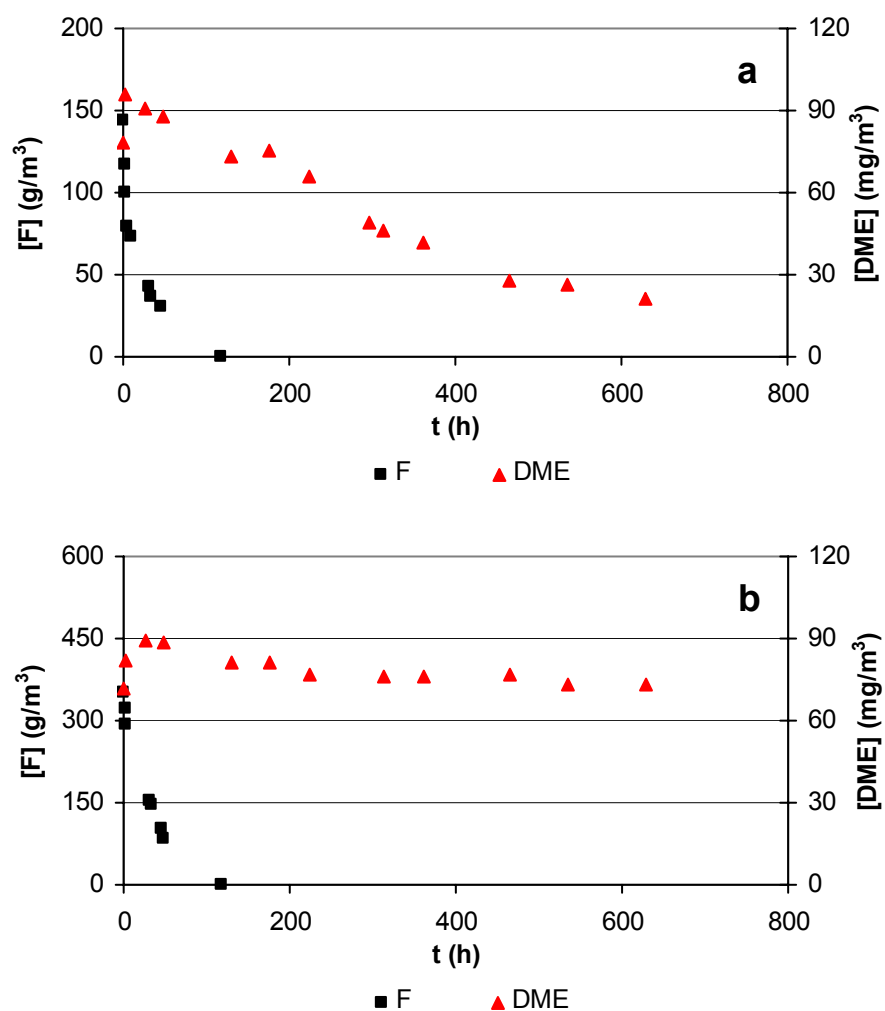


Fig. 5.7. Eliminación de dimetiléter y formaldehído en los ensayos en discontinuo (continúa en la página siguiente).

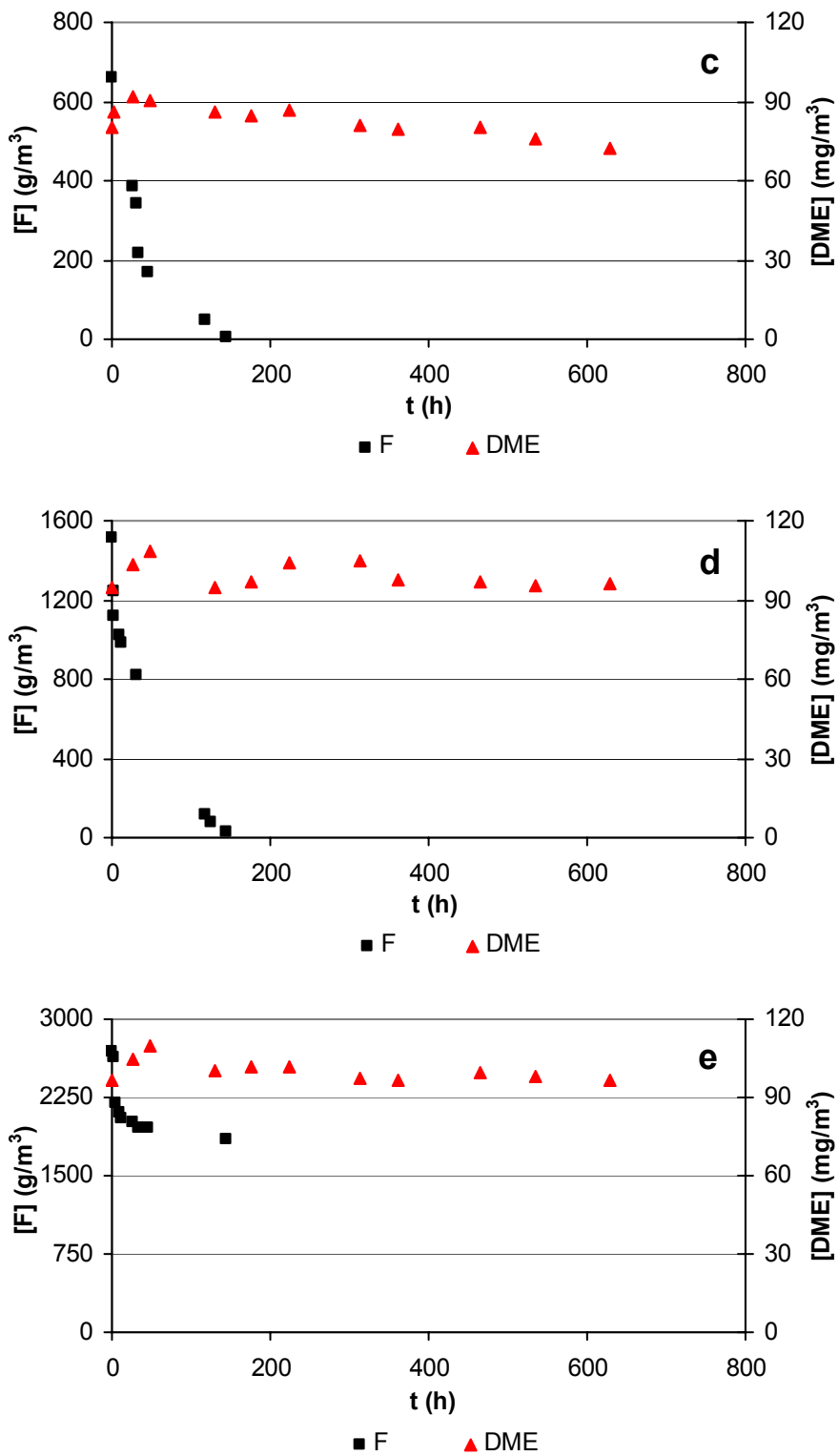


Fig. 5.7. (continuación). Eliminación de dimetiléter y formaldehído en los ensayos en discontinuo.

Como muestra la Fig. 5.7, la biodegradación de formaldehído se completó en todos los viales, con la excepción de aquél con una concentración inicial mayor del mismo ($3000 \text{ g}_F/\text{m}^3_{\text{liquido}}$), requiriéndose para ello de un tiempo siempre inferior a las 150 h. En un experimento anterior semejante a éste, aunque realizado en ausencia de dimetiléter (Bellón, 2003), se obtuvieron resultados muy similares, lo que pone de manifiesto que la presencia de concentraciones bajas de dimetiléter no afecta significativamente a la degradación de formaldehído bajo estas condiciones. La causa de que la degradación de formaldehído no se completara en el vial que contenía una mayor concentración inicial del mismo puede deberse a la acumulación de productos ácidos resultantes del metabolismo microbiano. En un estudio llevado a cabo bajo las mismas condiciones que éste, aunque en un medio con pH tamponado (Eiroa, 2004), sí se llegaron a biodegradar totalmente concentraciones de formaldehído del orden de $3000 \text{ g}_F/\text{m}^3_{\text{liquido}}$ y superiores.

Por su parte, el dimetiléter únicamente se degradó de manera significativa en el vial que contenía una menor concentración inicial de formaldehído ($150 \text{ g}_F/\text{m}^3_{\text{liquido}}$). Dado que las condiciones de operación fueron las mismas que en el experimento descrito en el apartado 5.3.1.1, en el que se degradaron concentraciones de dimetiléter superiores a $300 \text{ mg}_{\text{DME}}/\text{m}^3_{\text{liquido}}$ en ausencia de formaldehído, parece claro que la inhibición en la eliminación de aquél ha de deberse a la presencia de formaldehído en la mezcla. En el presente experimento no se observó eliminación de ninguno de los tóxicos en los viales blanco y control.

5.3.2. Tratamiento de mezclas de metanol y dimetiléter en un biofiltro convencional

Una vez comprobado que la biodegradación de mezclas de dimetiléter con otros compuestos orgánicos por acción de los microorganismos contenidos en el lodo es factible, se dio paso al estudio de su tratamiento en biorreactores. Dado que tanto la toxicidad del dimetiléter como su concentración en las emisiones gaseosas de empresas productoras de resinas sintéticas son significativamente menores que las del metanol y el formaldehído, se consideró que tenía más interés el estudio del efecto de su presencia sobre la eliminación del resto de los compuestos que la optimización de su tratamiento en biorreactores, por lo que no se estudió la eliminación de dimetiléter en solitario.

En un primer experimento, de unos dos meses de duración, se estudió la degradación conjunta de metanol y dimetiléter en un biofiltro convencional, para lo cual se empleó el sistema descrito en la Fig. 5.1, relleno con 3.4 L de tierra volcánica. El sistema se operó en todo momento a temperatura ambiente, con un EBRT de 91 s y sentido de flujo descendente. Las alimentaciones con medio líquido nutritivo se llevaron a cabo con una periodicidad semanal. Hasta el inicio del experimento, este biorreactor había sido empleado para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con metanol, por lo que los microorganismos contenidos en el mismo ya estaban adaptados a este contaminante. No se observó, por tanto, una etapa inicial de baja eficiencia de eliminación de metanol. El dimetiléter, por su parte, no se había aportado con anterioridad al biorreactor. Así, antes de iniciarse su biodegradación se observó un periodo de adaptación de unas dos semanas.

A lo largo del estudio se aportaron al biorreactor cargas crecientes de metanol, comprendidas entre los 10 y los 140 g/m³h (correspondiendo a concentraciones de entrada de 0.25 - 3.50 g/m³). Paralelamente se aportó una carga constante de dimetiléter de unos 23 g/m³h (C_e = 0.35 g/m³) durante todo el experimento, con la excepción de una etapa inicial de puesta en marcha en la que se aportaron cargas de dimetiléter inferiores a 10 g/m³h (C_e = 0.15 g/m³), con el fin de preadaptar a los microorganismos para la degradación del mismo. No se modificó ningún otro parámetro de operación. El efecto de la carga de metanol sobre la eliminación de ambos compuestos puede verse en la Tabla 5.1 y en la Fig. 5.8. La Fig. 5.9 muestra las cargas y capacidades de eliminación de metanol y dimetiléter a lo largo del estudio.

Tabla 5.1. Efecto de la carga de metanol sobre las capacidades y eficiencias de eliminación de metanol y dimetiléter (datos de la puesta en marcha no incluidos).

Días	CM (g/m ³ h)	CEM (g/m ³ h)	EEM (%)	CD (g/m ³ h)	CED (g/m ³ h)	EED (%)
0-15	10.0 ± 2.2	10.0 ± 2.2	99.8 ± 0.4	23.6 ± 1.7	1.6 ± 0.4	6.9 ± 1.7
15-26	26.2 ± 3.7	26.0 ± 3.6	99.3 ± 0.8	23.9 ± 3.4	1.3 ± 1.0	5.3 ± 3.8
26-41	52.0 ± 12.9	51.3 ± 12.5	98.8 ± 1.5	23.3 ± 4.2	0.8 ± 0.8	3.2 ± 3.0
41-55	100.4 ± 22.1	99.5 ± 21.9	99.1 ± 1.0	23.8 ± 9.1	0.6 ± 0.9	2.2 ± 3.1

(Promedio ± Desviación Estándar)

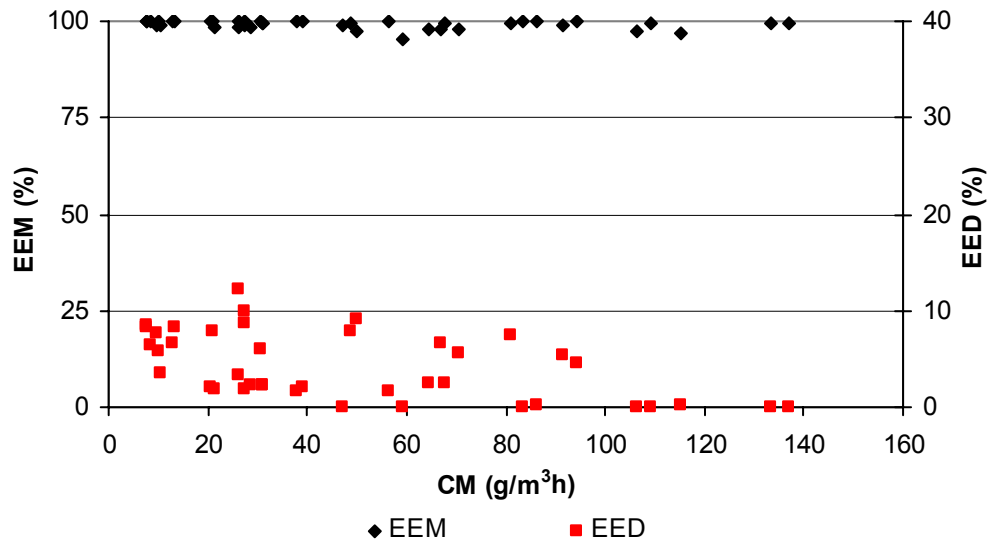


Fig. 5.8. Efecto de la carga de metanol sobre las eficiencias de eliminación de metanol y dimetiléter, para una carga de dimetiléter constante de 23 g/m³h (datos de la puesta en marcha no incluidos).

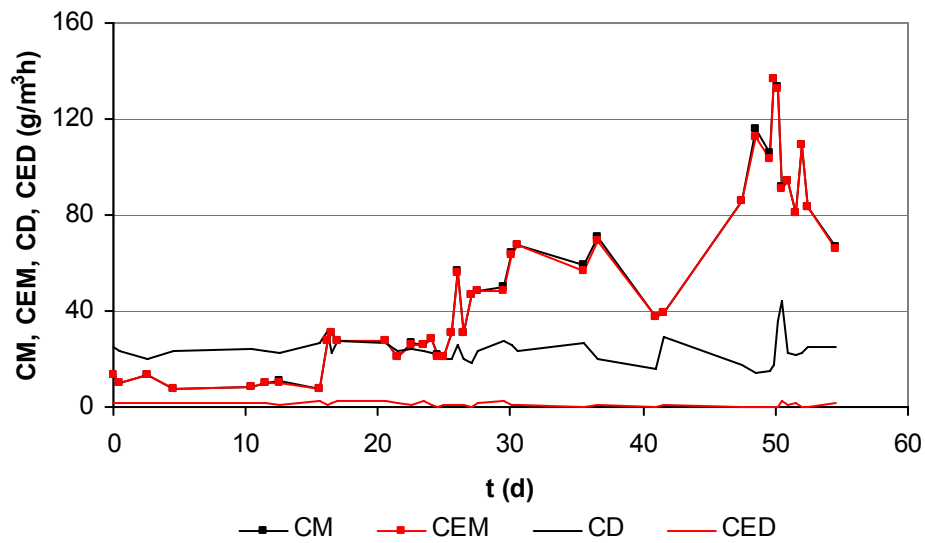


Fig. 5.9. Cargas y capacidades de eliminación de metanol y dimetiléter a lo largo del estudio (datos de la puesta en marcha no incluidos).

Los datos presentados en la Tabla 5.1 y en las Fig. 5.8 y 5.9 muestran que la eliminación de metanol se mantuvo durante todo el experimento en valores óptimos, con eficiencias próximas al 100 %, independientemente de la carga de metanol aportada. Esto se corresponde con lo esperado, dado que se trabajó con valores de carga de metanol inferiores a la carga crítica alcanzada en experimentos anteriores realizados bajo condiciones similares. No se observa una diferencia significativa entre las eficiencias de eliminación de metanol del presente experimento y las obtenidas en ausencia de dimetiléter (capítulo 3), de lo que se deduce que la presencia de dimetiléter no influye en la eliminación de metanol, bajo las condiciones de nuestro estudio, confirmando lo observado en los ensayos en discontinuo (apartado 5.3.1.2).

Por su parte, la eliminación de dimetiléter dio inicio tras una etapa de adaptación de unas dos semanas, durante la cual la eficiencia de eliminación fue próxima a cero (datos no presentados). Tras esta fase, los valores de eficiencia de eliminación de dimetiléter alcanzados oscilaron generalmente entre el 2 y el 10 %, a cargas de metanol por debajo de $100 \text{ g/m}^3\text{h}$, e inferiores al 2 % a cargas de metanol mayores de $100 \text{ g/m}^3\text{h}$. Estos resultados sugieren que el aporte de cargas altas de metanol tiene un efecto negativo sobre la eficiencia de eliminación de dimetiléter, confirmando nuevamente lo observado en los ensayos en discontinuo.

5.3.3. Tratamiento de mezclas de formaldehído y dimetiléter en un biofiltro percolador

Simultáneamente al estudio descrito en el apartado anterior se llevó a cabo un experimento análogo, encaminado a determinar el efecto que el aporte de diferentes cargas de formaldehído tiene sobre la biodegradación de mezclas de éste con dimetiléter en un biofiltro percolador. Para ello se operó durante un periodo próximo a dos meses el sistema representado en la Fig. 5.2, relleno con 2 L de tierra volcánica, con un EBRT de 72 s y sentido de flujo descendente. La alimentación se llevó a cabo mediante la recirculación continua de medio nutritivo a razón de 3 L/h, con reposición semanal y ajuste previo de pH a un valor de 7.5. El reactor había sido empleado para la eliminación de formaldehído en fase gas hasta el inicio del presente estudio, por lo que no se requirió de una etapa de adaptación al mismo. Sin embargo, con el fin de adaptar a los microorganismos a la presencia del dimetiléter, antes del comienzo del experimento se aportaron durante dos semanas cargas de este compuesto no superiores a $6 \text{ g/m}^3\text{h}$ ($C_e <$

0.12 g/m³). Durante este periodo, la capacidad de eliminación de dimetiléter fue en todo momento inferior a 1 g/m³h.

Una vez adaptado el sistema a la eliminación de dimetiléter, se comenzaron a aportar de manera simultánea una carga de formaldehído comprendida entre 5 y 55 g/m³h (correspondiendo a concentraciones de entrada de 0.10 - 1.10 g/m³) y una carga constante de dimetiléter de unos 20 g/m³h (C_e = 0.40 g/m³), tal y como se hizo en el experimento descrito en el apartado anterior. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2 y en la Fig. 5.10.

Tabla 5.2. Efecto de la carga de formaldehído sobre la eliminación de formaldehído y dimetiléter (datos de la puesta en marcha no incluidos).

	CF (g/m ³ h)	CEF (g/m ³ h)	EEF (%)	CD (g/m ³ h)	CED (g/m ³ h)	EED (%)
Etapa 1	7.8 ± 3.2	2.4 ± 2.2	28.3 ± 13.8	22.5 ± 6.8	3.4 ± 2.2	14.8 ± 8.4
Etapa 2	20.3 ± 2.7	13.4 ± 2.8	65.6 ± 7.9	22.1 ± 1.1	5.5 ± 1.7	25.1 ± 8.0
Etapa 3	29.2 ± 5.6	19.4 ± 4.5	66.4 ± 7.7	21.1 ± 4.6	3.9 ± 1.7	19.1 ± 8.4
Etapa 4	48.3 ± 4.0	38.2 ± 6.5	78.7 ± 7.8	18.4 ± 1.1	3.6 ± 0.7	19.6 ± 3.3

(Promedio ± Desviación Estándar)

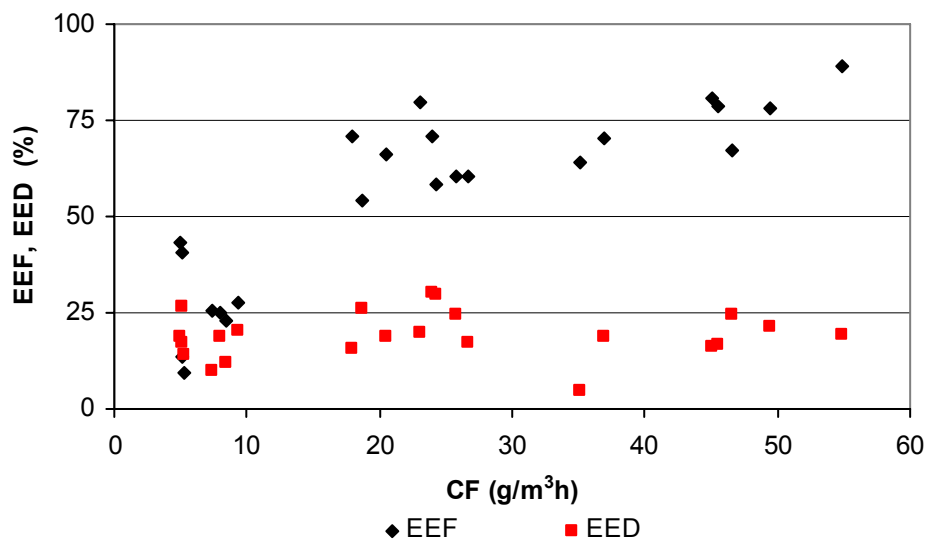


Fig. 5.10. Efecto de la carga de formaldehído sobre las eficiencias de eliminación de formaldehído y dimetiléter, para una carga de dimetiléter constante de 20 g/m³h (datos de la puesta en marcha no incluidos).

Los resultados obtenidos muestran que la eficiencia de eliminación de formaldehído aumentó al incrementar la carga de formaldehído aportada. Este mismo efecto se ha podido observar en numerosos estudios previos, realizados en biorreactores empleados para el tratamiento de diferentes contaminantes (Pedersen y col., 1997; Okkerse y col., 1999; Webster y col., 1999; Ferranti, 2001; Boswell y col., 2002; Wolfrum y col., 2002; Gabriel y Deshusses, 2003; Choi y col., 2004) y es debido, probablemente, a una limitación de la transferencia del contaminante entre las fases gaseosa y líquida.

Por su parte, las eficiencias de eliminación de dimetiléter alcanzadas fueron mayores que en el experimento anterior, posiblemente debido a que el tratamiento se ve favorecido en biofiltros percoladores con respecto a biofiltros convencionales. Bajo las condiciones del presente experimento, no se aprecia que el aumento en la carga de formaldehído afecte de manera clara a la eliminación de dimetiléter. De acuerdo con lo observado en los estudios en discontinuo (apartado 5.3.1.3), es de esperar que la presencia de cargas mayores de formaldehído inhiba total o parcialmente la degradación de dimetiléter. Si este efecto no se observó en el biorreactor y sí en los ensayos en discontinuo es, probablemente, por causa de la diferencia en las concentraciones relativas de los dos contaminantes en los experimentos: mientras que en los estudios en discontinuo la concentración inicial de formaldehído era entre 1670 y 33300 veces mayor que la de dimetiléter, en los estudios en biorreactor éstas eran del mismo orden de magnitud. En este último caso, es de esperar el desarrollo de una comunidad microbiana más adaptada a la degradación de dimetiléter y, por tanto, con una actividad hasta cierto punto independiente de la presencia de otros contaminantes.

Una vez finalizado el estudio descrito, se incrementó la carga de dimetiléter hasta un valor de $36.3 \pm 5.7 \text{ g/m}^3\text{h}$ durante un total de dos semanas. Simultáneamente se aportó una carga de formaldehído de $17.4 \pm 6.9 \text{ g/m}^3\text{h}$, lo que permitió comparar los resultados de este experimento con los obtenidos en la etapa 2 del anterior (Tabla 5.2). El objetivo de este estudio, cuyos resultados se presentan en la Fig. 5.11, fue determinar el efecto de la carga de dimetiléter sobre la degradación de una mezcla de formaldehído y dimetiléter. En esta etapa, la eficiencia de eliminación de formaldehído fue del $60.1 \pm 15.2 \%$. No se observa, pues, una diferencia significativa en la eliminación de formaldehído por causa de la carga de dimetiléter aportada, entre 22.1 y $36.3 \text{ g/m}^3\text{h}$. Por su parte, la eficiencia de eliminación de dimetiléter fue del $18.0 \pm 4.0 \%$, del mismo orden que en el caso anterior.

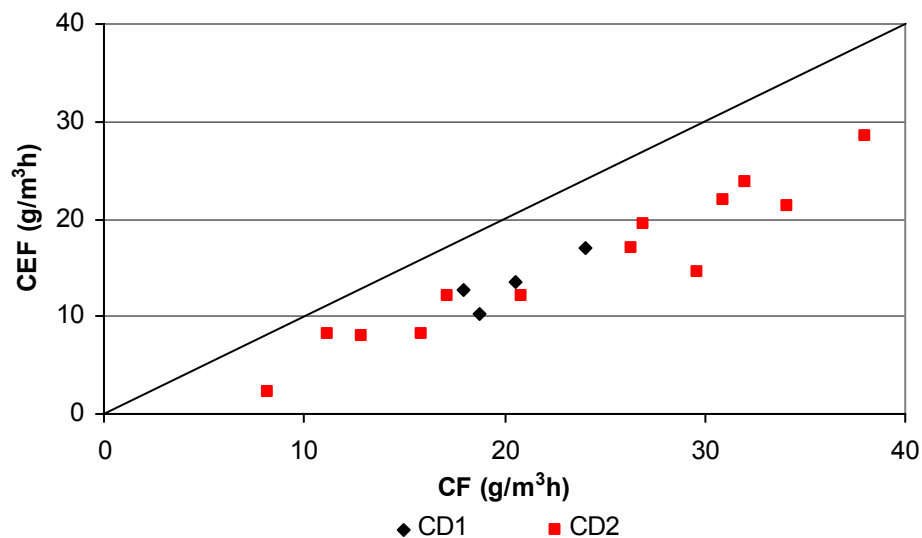


Fig. 5.11. Efecto de la carga de dimetiléter sobre la capacidad de eliminación de formaldehído. CD1: Datos obtenidos con $CD = 22.1 \pm 1.1 \text{ g/m}^3\text{h}$. CD2: Datos obtenidos con $CD = 36.3 \pm 5.7 \text{ g/m}^3\text{h}$. La línea representa el 100 % de eliminación.

5.3.4. Eliminación simultánea de formaldehído, metanol y dimetiléter en un biofiltro percolador

En el presente experimento, de una duración total de unos 8 meses, se estudió la eliminación de mezclas de formaldehído, metanol y dimetiléter en un biofiltro percolador bajo diferentes condiciones de operación, con el fin de valorar la viabilidad del tratamiento de los tres tóxicos a la vez. Para ello se empleó un sistema similar al descrito en el apartado 5.3.3 (Fig. 5.2), relleno con 2 L de tierra volcánica y operado inicialmente con un EBRT de 48 s y sentido de flujo descendente. El medio nutritivo, alimentado continuamente a razón de 3 L/h, era renovado semanalmente, tras ajustar el pH de la nueva solución a 7.5. El biorreactor había sido empleado hasta el inicio del estudio para la eliminación de formaldehído y metanol en fase gas, por lo que no se requirió de una etapa de preadaptación a dichos compuestos. En cambio, durante las dos semanas previas al inicio del experimento se aportaron cargas bajas de dimetiléter (del orden de $2 \text{ g/m}^3\text{h}$), con el fin de adaptar el sistema al tratamiento de este contaminante. El estudio se dividió en diferentes etapas, en las que se modificaron las cargas de cada uno de los tóxicos, la estabilidad del aporte de estos y el tiempo de residencia, entre otros parámetros.

La primera etapa se caracterizó por el aporte de bajas cargas de metanol (inferiores a los $10 \text{ g/m}^3\text{h}$), con lo que se pretendía minimizar la inhibición en la degradación de dimetiléter causada por la presencia de este compuesto, observada en los experimentos anteriores. A lo largo de los diez primeros días tras la inoculación se aportaron al biorreactor cargas de formaldehído y dimetiléter de 41.7 ± 10.5 y $0.6 \pm 0.3 \text{ g/m}^3\text{h}$ respectivamente, obteniéndose eficiencias de eliminación del 73.2 ± 7.7 y del $9.1 \pm 10.2 \%$ para cada uno de ellos (Tabla 5.3). Con el fin de incrementar la eficacia global del biorreactor, el décimo día de operación se aumentó el EBRT a 72 s, por medio de un descenso del caudal de aire aportado de 150 a 100 L/h. A partir de entonces, y hasta el día 37, se aumentó gradualmente la carga de dimetiléter, con el objeto de inducir el desarrollo de enzimas específicos para la degradación de este compuesto. La Fig. 5.12 muestra que al cabo de unos pocos días se comenzó a desarrollar una población microbiana capaz de eliminar el dimetiléter, aunque la eficiencia de eliminación del compuesto continuó siendo baja. La capacidad de eliminación de dimetiléter alcanzó valores máximos próximos a los $10 \text{ g/m}^3\text{h}$, manteniéndose durante varias semanas sin cambios significativos. Como muestra la Fig. 5.12, entre los días 30 y 41 la carga de formaldehído se fue reduciendo gradualmente, lo que no supuso ninguna mejora clara en la capacidad de eliminación de dimetiléter. Ello concuerda con lo expuesto en el apartado 5.3.3, en el que se puso de manifiesto que el aporte de bajas cargas de formaldehído no afecta significativamente a la eliminación de dimetiléter, bajo nuestras condiciones de operación. Estas condiciones se mantuvieron relativamente invariables hasta el día 72 de operación, en el que se dio paso a la segunda fase del experimento. La Fig. 5.13 muestra la relación entre las cargas de tóxico aportadas y la capacidad de eliminación de cada compuesto durante esta primera etapa.

Tabla 5.3. Parámetros de operación y resultados obtenidos entre los días 0 y 72 de operación.

	Días 0 - 10	Días 11 - 72
EBRT (s)	48	72
V (L)	2.0	2.0
Q (L/h)	150	100
CF (g/m ³ h)	41.7 ± 10.5	26.0 ± 14.2
CEF (g/m ³ h)	30.8 ± 9.4	17.5 ± 12.2
CEF _{máx} (g/m ³ h)	44.5	48.9
EEF (%)	73.2 ± 7.7	59.7 ± 20.9
CD (g/m ³ h)	0.6 ± 0.3	22.5 ± 10.8
CED (g/m ³ h)	0.1 ± 0.1	3.9 ± 2.6
CED _{máx} (g/m ³ h)	0.2	10.0
EED (%)	9.1 ± 10.2	16.3 ± 8.7

(Promedio ± Desviación Estándar)

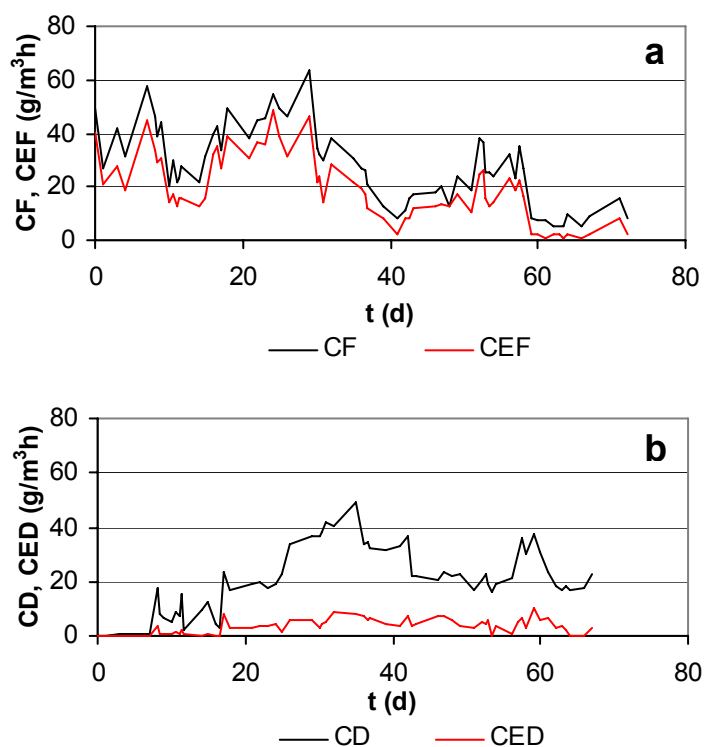


Fig. 5.12. Valores de carga y capacidad de eliminación para cada uno de los tóxicos entre los días 0 y 72 de operación.

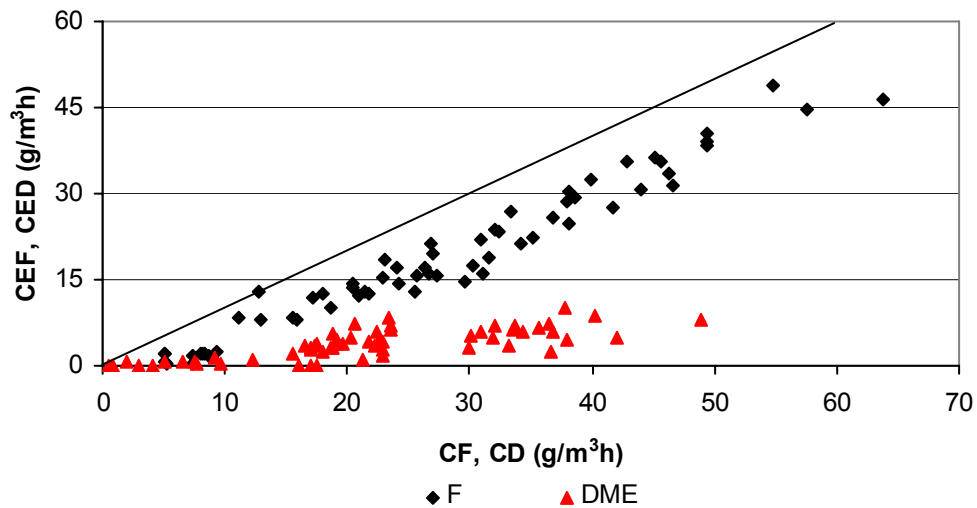


Fig. 5.13. Efecto de las cargas de tóxico aportadas sobre las capacidades de eliminación de formaldehído y dimetiléter. La línea representa el 100 % de eliminación.

En una segunda etapa, mantenida entre los días 73 y 119 de operación, se retiró el aporte de dimetiléter al sistema, con el fin de estudiar la persistencia de las cepas microbianas capaces de biodegradar el dimetiléter en ausencia del mismo. Paralelamente se incrementaron de manera gradual las cargas de formaldehído y metanol, que en el momento de iniciarse el experimento eran, respectivamente, de 8.4 y 0.3 g/m³h. No se modificó ningún otro parámetro de operación con respecto a la etapa anterior. Las cargas de formaldehído y metanol aportadas al sistema durante esta etapa fueron de 48.8 ± 12.0 y 43.0 ± 54.8 g/m³h, respectivamente, obteniéndose capacidades de eliminación de 36.8 ± 12.0 y 32.8 ± 42.0 g/m³h para cada uno de ellos. Esto supone valores de eficiencia de eliminación del orden del 75 % en ambos casos. La Fig. 5.14 muestra la relación entre las cargas de tóxico aportadas y la capacidad de eliminación de cada compuesto durante esta etapa.

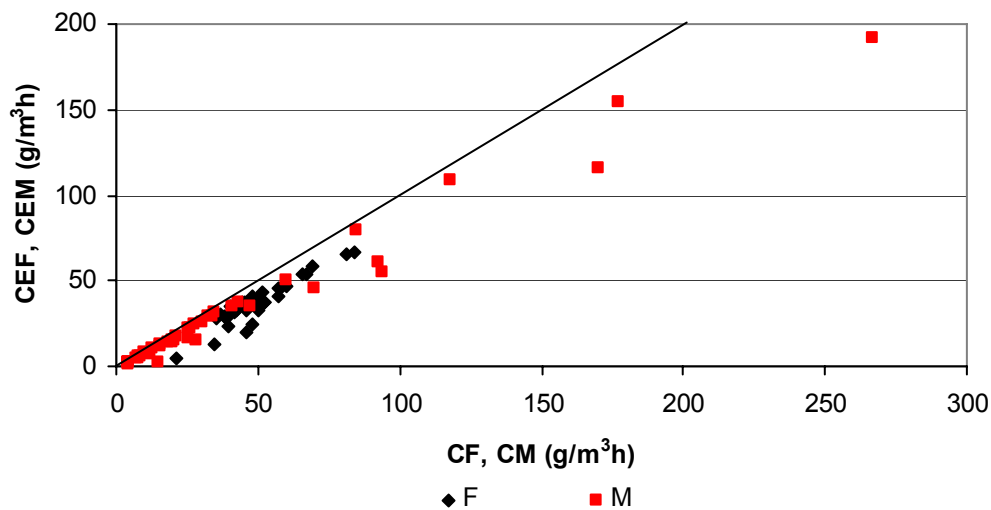


Fig. 5.14. Efecto de las cargas de tóxico aportadas sobre las capacidades de eliminación de formaldehído y metanol durante la segunda etapa del estudio. La línea representa el 100 % de eliminación.

El día 120 de operación se dio inicio a la última etapa del estudio, en la que se restituyó el aporte de dimetiléter al sistema, con una carga inicial de unos 13 g/m³h. Como muestra la Fig. 5.15, y a diferencia de lo observado anteriormente, en este caso no se dio ningún período de adaptación de los microorganismos a la presencia del dimetiléter, iniciándose la eliminación del mismo inmediatamente tras su aporte. Esto pone de manifiesto que las cepas capaces de biodegradar el dimetiléter pueden permanecer presentes en el biorreactor durante más de seis semanas en ausencia del mismo y bajo el aporte de cargas moderadas de formaldehído y metanol. Las eficiencias de eliminación de estos dos compuestos no sufrieron ninguna variación con el restablecimiento del aporte de dimetiléter, manteniéndose estables en valores en torno al 75 % en ambos casos.

Entre los días 157 y 178 se detuvo el flujo de agua al percolador, pasándose así a operar éste como un biofiltro convencional. El objetivo de este parón en el aporte de medio líquido fue evaluar el comportamiento del sistema sin aporte externo de nutrientes. Como muestra la Fig. 5.15, el efecto de esta variación en las condiciones de operación no fue grande, probando que el sistema puede soportar periodos de unas tres semanas sin aporte externo de nutrientes, sin ver gravemente afectado su funcionamiento. En cualquier caso, como se expuso en los estudios anteriores, éste sí es importante para garantizar una elevada eficiencia durante periodos prolongados (Prado y col., 2002).

Por otra parte, el día 183 de operación se inoculó el sistema con 2 L de lodo fresco de depuradora, con una concentración de biomasa de 3.5 g_{SSV}/L (Fig. 5.15). Con ello se pretendía determinar el efecto de la adición de nuevas cepas microbianas, potencialmente hábiles para llevar a cabo el tratamiento aunque no adaptadas en biorreactores a la presencia de los tóxicos. Esta reinoculación supuso una disminución en la capacidad de eliminación de dimetiléter, que se mantuvo en valores mínimos durante unos diez días, tras los cuales fue aumentando progresivamente hasta llegar a valores próximos a los alcanzados antes de la inoculación. No se observó que ésta influyera sobre las capacidades de eliminación de ninguno de los demás compuestos.

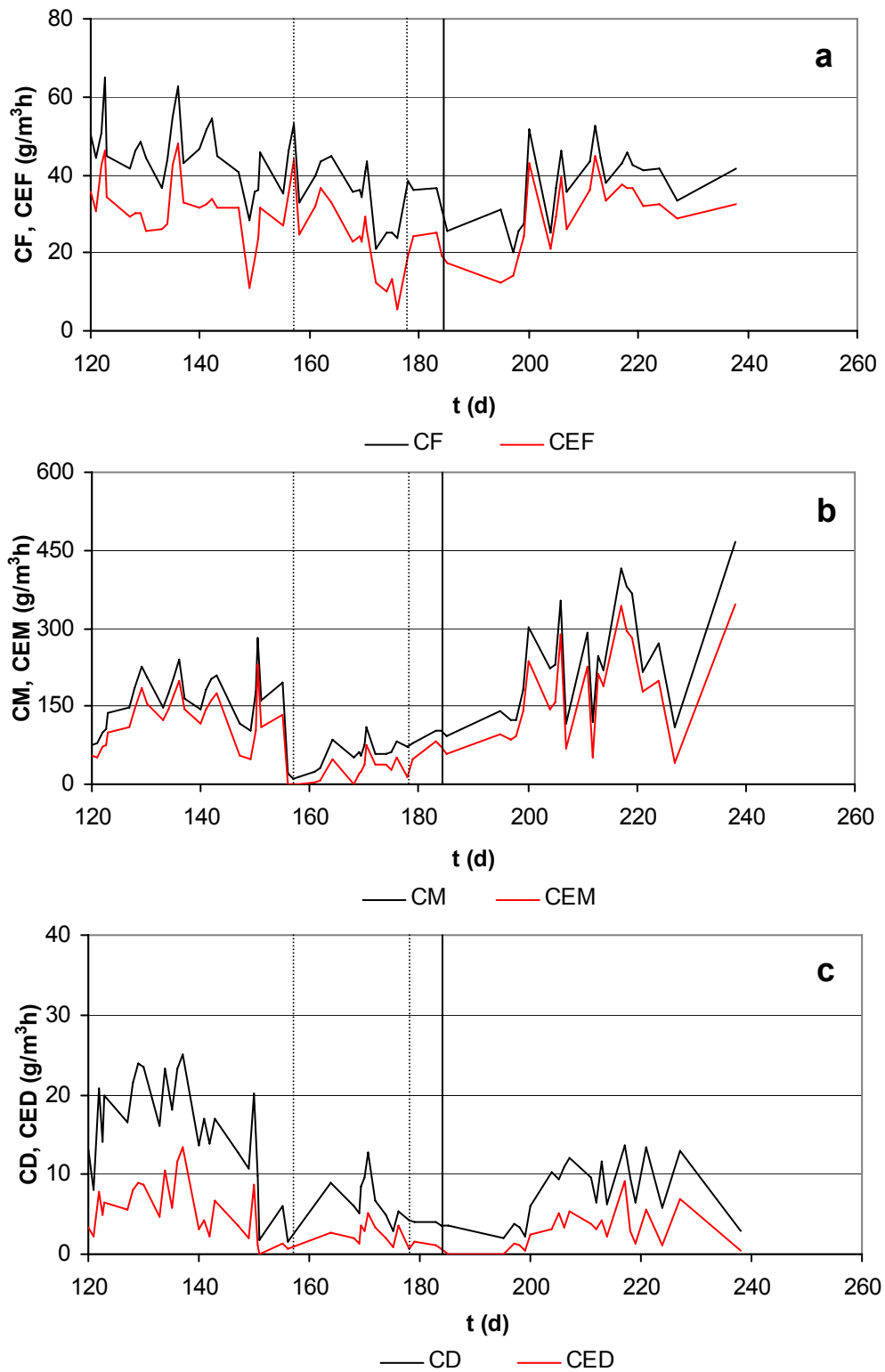


Fig. 5.15. Cargas y capacidades de eliminación de cada uno de los compuestos entre los días 120 y 238 de operación. El área entre las líneas de puntos indica el período durante el cual se interrumpió el aporte de medio líquido al sistema. La línea sólida indica el día en el que se llevó a cabo la reinoculación con lodo fresco.

5.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los estudios en discontinuo ponen de manifiesto que, aunque el tratamiento de dimetiléter es factible empleando como biocatalizador el lodo descrito en el apartado 2.1.2, éste se lleva a cabo con mucha mayor lentitud que en los casos del metanol y el formaldehído. Los ensayos realizados con mezclas de dimetiléter con los compuestos estudiados en los capítulos anteriores sugieren que la degradación de dimetiléter se ve afectada negativamente tanto por la concentración de metanol presente en la mezcla como por la de formaldehído.

De los estudios en biorreactores se extrae que el tratamiento de mezclas gaseosas de formaldehído, metanol y dimetiléter es posible en reactores biológicos, pudiendo mantenerse operativo el sistema durante un mínimo de ocho meses siempre y cuando se asegure el aporte regular de medio líquido y nutrientes. La eliminación de formaldehído y metanol se llevó a cabo con eficiencias similares a las alcanzadas en los estudios descritos en el capítulo anterior. Por su parte, la eficiencia de eliminación de dimetiléter fue relativamente baja durante todo el estudio, lo que puede deberse a su baja solubilidad en medio acuoso o, tal y como se mostró en los ensayos en discontinuo, a que se trata de un compuesto mucho más recalcitrante que los otros contaminantes estudiados. La máxima capacidad de eliminación de dimetiléter alcanzada fue de unos 13.5 g/m³h, si bien, durante buena parte del estudio, su valor medio fue del orden de 4 g/m³h. En cualquier caso, la baja peligrosidad del compuesto hace que estos resultados se puedan considerar satisfactorios. Posibles opciones para optimizar el tratamiento del dimetiléter pueden ser el empleo de sistemas multietapa (Ottengraf, 1986; Kennes y Thalasso, 1998) o la adición de sustancias que favorezcan su disolución, como puede ser el aceite de silicona (Hekmat y Vortmeyer, 2000). Los resultados presentados en el apartado 5.3.4 muestran que, si bien las cepas capaces de biodegradar dimetiléter son poco activas, en términos de capacidad de eliminación, sí presentan una elevada persistencia. Además, el funcionamiento del biorreactor no se vio afectado significativamente tras detener durante tres semanas el aporte de medio líquido nutritivo al sistema. Por otra parte, la reinoculación con lodo de depuradora no adaptado en laboratorio a los tóxicos sí dio lugar a una caída en la eficiencia de eliminación de dimetiléter, sin afectar claramente al tratamiento de los demás contaminantes. Esto es debido a que, por causa de su baja solubilidad en agua, el dimetiléter no está presente en altas concentraciones en el lodo, por lo que éste carece de una población microbiana capaz de biodegradar activamente el compuesto sin preadaptación.

5.5. NOMENCLATURA

CD : Carga de dimetiléter. [M/L³t]
Ce : Concentración de entrada. [M/L³]
CED : Capacidad de eliminación de dimetiléter. [M/L³t]
CED_{máx} : Capacidad máxima de eliminación de dimetiléter. [M/L³t]
CEF : Capacidad de eliminación de formaldehído. [M/L³t]
CEF_{máx} : Capacidad máxima de eliminación de formaldehído. [M/L³t]
CEM : Capacidad de eliminación de metanol. [M/L³t]
CF : Carga de formaldehído. [M/L³t]
CM : Carga de metanol. [M/L³t]
COV : Compuesto orgánico volátil.
DME : Dimetiléter.
EBRT : Tiempo de residencia en lecho vacío. [t]
EED : Eficiencia de eliminación de dimetiléter. [-]
EEF : Eficiencia de eliminación de formaldehído. [-]
EEM : Eficiencia de eliminación de metanol. [-]
F : Formaldehído.
H : Constante de Henry. [-]
M : Metanol.
Q : Caudal de aire. [L³/t]
SSV : Sólidos en suspensión volátiles. [M/L³]
t : Tiempo. [t]
V : Volumen de relleno. [L³]

5.6. REFERENCIAS

- Bellón, I. 2003. Biodegradación de formaldehído en presencia de otros compuestos volátiles. Nitrificación en presencia de formaldehído. Memoria para optar al Diploma de Estudios Avanzados. Universidad de A Coruña, España
- Boswell JT, John P, Adams B. 2002. Biofiltration of particleboard press vent emissions. En "Proceedings of the 96th Air & Waste Management Association's Annual Conference & Exhibition". Baltimore, Maryland, EEUU
- Choi DS, Devinny JS, Deshusses MA. 2004. Behavior of field-scale biotrickling filter under nonsteady state conditions. J. Environ. Eng. 130:322-328

- Devinny JS, Deshusses MA, Webster TS. 1999. Biofiltration for air pollution control. CRC Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, EEUU
- Eiroa M. 2004. Eliminación biológica de compuestos orgánicos y nitrogenados presentes en los efluentes de una industria productora de resinas. Tesis doctoral. Universidad de A Coruña, España
- Eiroa M, Kennes C, Veiga MC. 2004. Formaldehyde biodegradation and its inhibitory effect on nitrification. J. Chem. Technol. Biotechnol. 79:499-504
- Ferranti MM. 2001. Formaldehyde biological removal from exhaust air in the composite panel board industry from pilot tests to industrial plant. En "Proceedings of the 35th International Particleboard Composite Materials Symposium". pp. 165-176. Pullmann, Washington, EEUU
- Gabriel D, Deshusses MA. 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. Proc. Natl. Acad. Sci. 100:6308-6312
- Hekmat D, Vortmeyer D. 2000. Biodegradation of poorly water-soluble volatile aromatic compounds from waste air. Chem. Eng. Technol. 23:315-318
- Hyman MR, Page CL, Arp DJ. 1994. Oxidation of methyl fluoride and dimethyl ether by ammonia monooxygenase in *Nitrosomonas europaea*. Appl. Environ. Microbiol. 60:3033-3035
- Kennes C, Thalasso F. 1998. Waste gas biotreatment technology. J. Chem. Technol. Biotechnol. 72:303-319
- Okkerse WJH, Ottengraf SPP, Diks RMM, Osinga-Kuipers B, Jacobs P. 1999. Long term performance of biotrickling filters removing a mixture of volatile organic compounds from an artificial waste gas: dichloromethane and methylmethacrylate. Bioprocess Eng. 20:49-57
- Ottengraf SPP. 1986. Exhaust gas purification. En "Biotechnology, Vol. 8". Eds. Rehm HJ, Reed G. pp. 425-452. VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim, Alemania

- Patel R, Hou CT, Felix A. 1976. Inhibition of dimethyl ether and methane oxidation in *Methylococcus capsulatus* and *Methylosinus trichosporium*. J. Bacteriol. 126:1017-1019
- Pedersen AR, Møller S, Molin S, Arvin E. 1997. Activity of toluene-degrading *Pseudomonas putida* in the early growth phase of a biofilm for waste gas treatment. Biotechnol. Bioeng. 54:131-141
- Prado ÓJ, Mendoza JA, Veiga MC, Kennes C. 2002. Optimization of nutrient supply in a downflow gas-phase biofilter packed with an inert carrier. Appl. Microbiol. Biotechnol. 59:567-573
- Webster TS, Cox HHJ, Deshusses MA. 1999. Resolving operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-scale biotrickling filter reactor. Environ. Prog. 18:162-172
- Wolfrum EJ, Watt AS, Huang J. 2002. Bioreactor development for biological hydrogen production. En "Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review". Golden, Colorado, EEUU

Capítulo 6
***Biodepuración de monóxido de carbono y de
mezclas de éste con compuestos orgánicos volátiles***

6. BIODEPURACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO Y DE MEZCLAS DE ÉSTE CON COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

6.1. RESUMEN

Si bien la capacidad de ciertos microorganismos de emplear monóxido de carbono como fuente de carbono y energía ha sido probada en numerosos trabajos previos (Ferenci y col., 1975; Daniels y col., 1977; Zavarzin y Nozhevnikova, 1977; Diekert y Thauer, 1978; Bartholomew y Alexander, 1979; Meyer y Schlegel, 1979; Mörsdorf y col., 1992), su utilidad como biocatalizador en reactores biológicos apenas ha sido estudiada hasta la fecha. Muchos de los trabajos realizados en este sentido ponen de manifiesto la dificultad de conseguir elevados valores de eliminación del compuesto (Wolfrum y col., 2002; Wolfrum y Watt, 2002; Ganeshan, 2005), lo que se debe, en buena medida, a su baja solubilidad ($26 \text{ mg}_{\text{CO}}/\text{L}_{\text{agua}}$, a temperatura ambiente). En el presente capítulo se describen una serie de experimentos encaminados a optimizar la biodegradación de monóxido de carbono, tanto en solitario como en mezcla con los contaminantes orgánicos empleados como sustrato en los estudios anteriores. Asimismo, se realizaron estudios en biorreactores y en ensayos en discontinuo con el objetivo de determinar y comparar la eficiencia de dos tipos de biocatalizador diferente (lodo del sistema de depuración de aguas residuales de una empresa productora de resinas sintéticas de formaldehído y un cultivo puro de *Oligotropha carboxidovorans* OM5) para llevar a cabo la eliminación de monóxido de carbono.

Los experimentos realizados en ensayos en discontinuo pusieron de manifiesto que ambos inóculos son válidos para llevar a cabo la eliminación del compuesto, aunque la biodegradación es significativamente más lenta que en los casos del formaldehído y el metanol. De entre ellos, se obtuvieron mejores resultados al emplear *O. carboxidovorans* OM5 como biocatalizador, incluso aunque la concentración de partida de este cultivo en los viales experimentales era del orden de 10 veces menor que la del lodo de depuradora. Por otra parte, al emplear éste como biocatalizador no se advirtieron efectos de inhibición en la eliminación de monóxido de carbono por la presencia de concentraciones elevadas de metanol.

De los estudios en biorreactores se extrae que tanto el tratamiento de monóxido de carbono en solitario como el de la mezcla de éste con formaldehído, metanol y dimetiléter en elevadas concentraciones es factible y eficaz. Este

tratamiento se ve favorecido al emplear sistemas multietapa. Al reproducir las condiciones de descarga de una empresa de producción de resinas sintéticas de formaldehído en un biofiltro convencional, se alcanzaron eficiencias de eliminación globales del orden del 100 % para el formaldehído y el metanol, y próximas al 80 % para el monóxido de carbono. El dimetiléter, por su parte, se degradó en mucha menor medida.

6.2. MATERIAL Y MÉTODOS

6.2.1. Biorreactores

En las Fig. 6.1 y 6.2 se muestran los esquemas generales de los biorreactores empleados durante el presente estudio. Las inoculaciones y las alimentaciones de los sistemas se llevaron a cabo de acuerdo con las técnicas descritas en los apartados 2.1.2 y 2.1.3, respectivamente. Para las alimentaciones se empleó la solución nutritiva que se muestra en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5, excepto en aquellos casos en los que se especifica lo contrario.

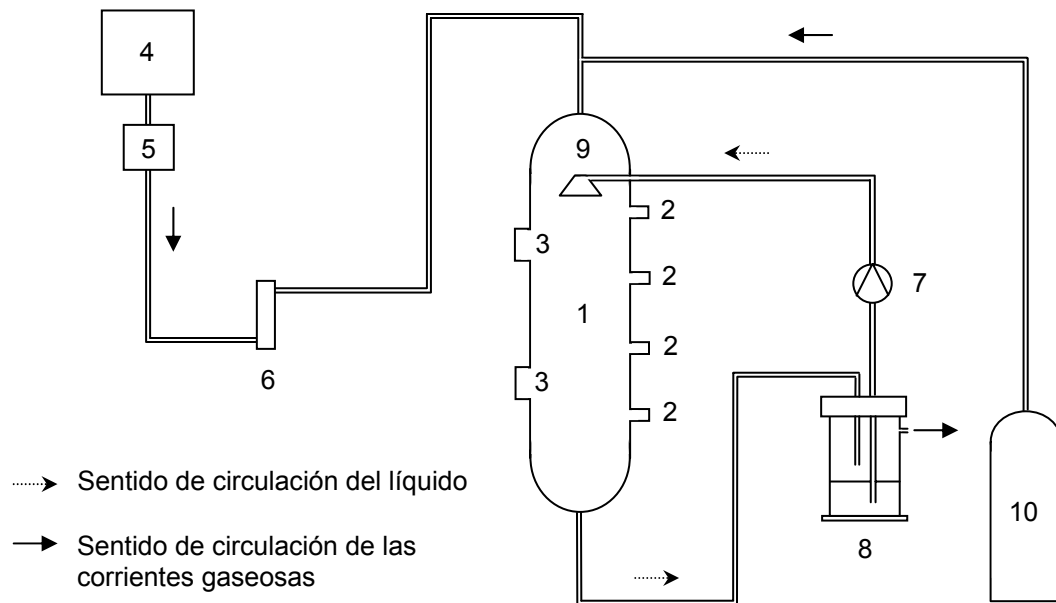


Fig. 6.1. Esquema general del biofiltro percolador empleado durante el estudio. (1. Cuerpo del reactor; 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetro; 7. Bomba peristáltica; 8. Nutrientes; 9. Difusor; 10. Monóxido de carbono).

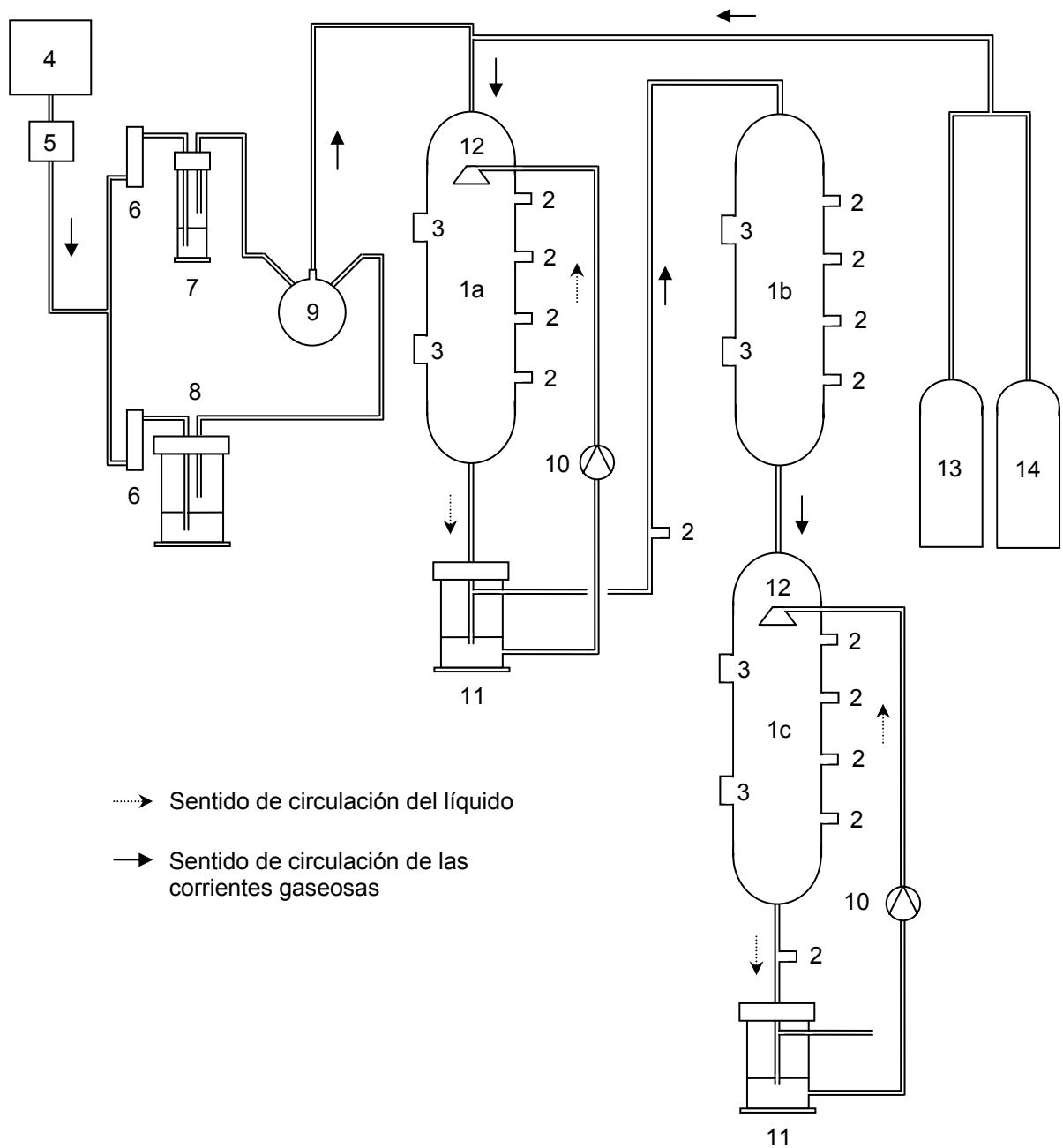


Fig. 6.2. Esquema general del biorreactor de tres etapas empleado durante el estudio. (1a. Cuerpo del reactor 1 (BFP); 1b. Cuerpo del reactor 2 (BF); 1c. Cuerpo del reactor 3 (BFP); 2. Puertos de toma de muestra gaseosa; 3. Puertos de toma de muestra sólida; 4. Compresor; 5. Deshumidificador; 6. Rotámetros; 7. Metanol; 8. Disolución acuosa de formaldehído; 9. Balón de mezcla; 10. Bombas peristálticas; 11. Nutrientes; 12. Difusores; 13. Dimetiléter; 14. Monóxido de carbono).

6.2.2. Análisis físico-químicos

Todos los análisis físico-químicos llevados a cabo durante el estudio se realizaron de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.3. Para la determinación de formaldehído, metanol, dimetiléter y monóxido de carbono en fase gas se emplearon los métodos cromatográficos B y C, descritos en la Tabla 2.6.

6.2.3. Microbiología

Para algunos de los estudios que se describen en el presente capítulo se empleó como biocatalizador un cultivo puro de *Oligotropha carboxidovorans* OM5 (anteriormente *Pseudomonas carboxydovorans* OM5) (Meyer y col., 1993). Las características generales de esta bacteria se muestran en la Tabla 6.1 (Meyer y Schlegel, 1983).

Tabla 6.1. Propiedades de la bacteria carboxidotrofa *O. carboxidovorans* OM5 (Meyer y Schlegel, 1983).

Morfología	Bacilar, ligeramente curvada
Reacción a tinción gram	Negativa
Longitud	1.0 - 3.0 μm
Anchura	0.4 - 0.7 μm
Flagelación	Monotrica subpolar
Coloración de las colonias	Blanco-crema
T óptima de crecimiento	30 °C
Contenido en G + C del ADN	60.7 - 62.2 mol %

El mantenimiento y crecimiento del cultivo puro se llevó a cabo tanto sobre medio sólido, en placas Petri, como en fase líquida. En ambos casos se empleó como fuente de nutrientes la solución que se describe en la Tabla 6.2, suplementada con 1 mL/L de la solución de micronutrientes que se muestra en la Tabla 6.3 y con pH ajustado a 7.0. En el caso de las placas Petri, preparadas con una periodicidad mensual, se empleó agar bacteriológico (15 g/L) como agente solidificante, y acetato sódico (3.0 g/L) como fuente de carbono. Estas placas se mantenían a temperatura ambiente. Por su parte, en los cultivos en fase líquida, preparados semanalmente a partir de los cultivos en medio sólido, se empleó

ácido pirúvico (2 mL/L) como fuente de carbono. Una vez transcurrida la primera semana se procedía a la preadaptación de los microorganismos, mediante el aporte de cantidades crecientes de monóxido de carbono (entre el 0.5 y el 20 %, aproximadamente) durante un mínimo de 3 días. Estos viales se mantenían en una cámara termostatzada, a una temperatura de 30 °C y bajo una agitación constante de 200 rpm.

Tabla 6.2. Composición de la solución de macronutrientes empleada para el cultivo de *O. carboxidovorans* OM5.

Compuesto	Concentración (g/L)
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	4.500
NH ₄ Cl	1.500
KH ₂ PO ₄	0.750
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.200
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.030
Citrato férrico-amónico	0.018

Tabla 6.3. Composición de la solución de micronutrientes empleada para el cultivo de *O. carboxidovorans* OM5.

Compuesto	Concentración (g/L)
H ₃ BO ₃	0.300
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.200
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.100
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.030
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.030
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.020
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.010

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Eliminación de monóxido de carbono en ensayos en discontinuo

6.3.1.1. Eliminación de monóxido de carbono empleando lodo de depuradora como biocatalizador

En un primer experimento se estudió la biodegradación de monóxido de carbono en ensayos en discontinuo por acción de los microorganismos contenidos en el lodo descrito en el apartado 2.1.2. Para ello se pusieron en marcha una serie de ensayos en viales, siguiendo la metodología expuesta en el apartado 2.2, a los que se aportaron concentraciones de monóxido de carbono comprendidas entre 2 y 40 $\text{mg}_{\text{CO}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$. Antes de iniciar el estudio, el lodo, que no había sido adaptado en el laboratorio a la presencia del compuesto, se diluía en agua destilada hasta alcanzar una concentración de sólidos en suspensión volátiles de 3.5 $\text{g}_{\text{SSV}}/\text{L}$. Los viales blanco y control tenían una concentración inicial de monóxido de carbono de 40 $\text{mg}_{\text{CO}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$. La concentración de monóxido de carbono se determinó por medio del análisis de muestras gaseosas tomadas de los viales, calculando posteriormente la concentración correspondiente a la fase líquida por medio de la ley de Henry ($H_{\text{CO}} = 42.8$). Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 6.3.

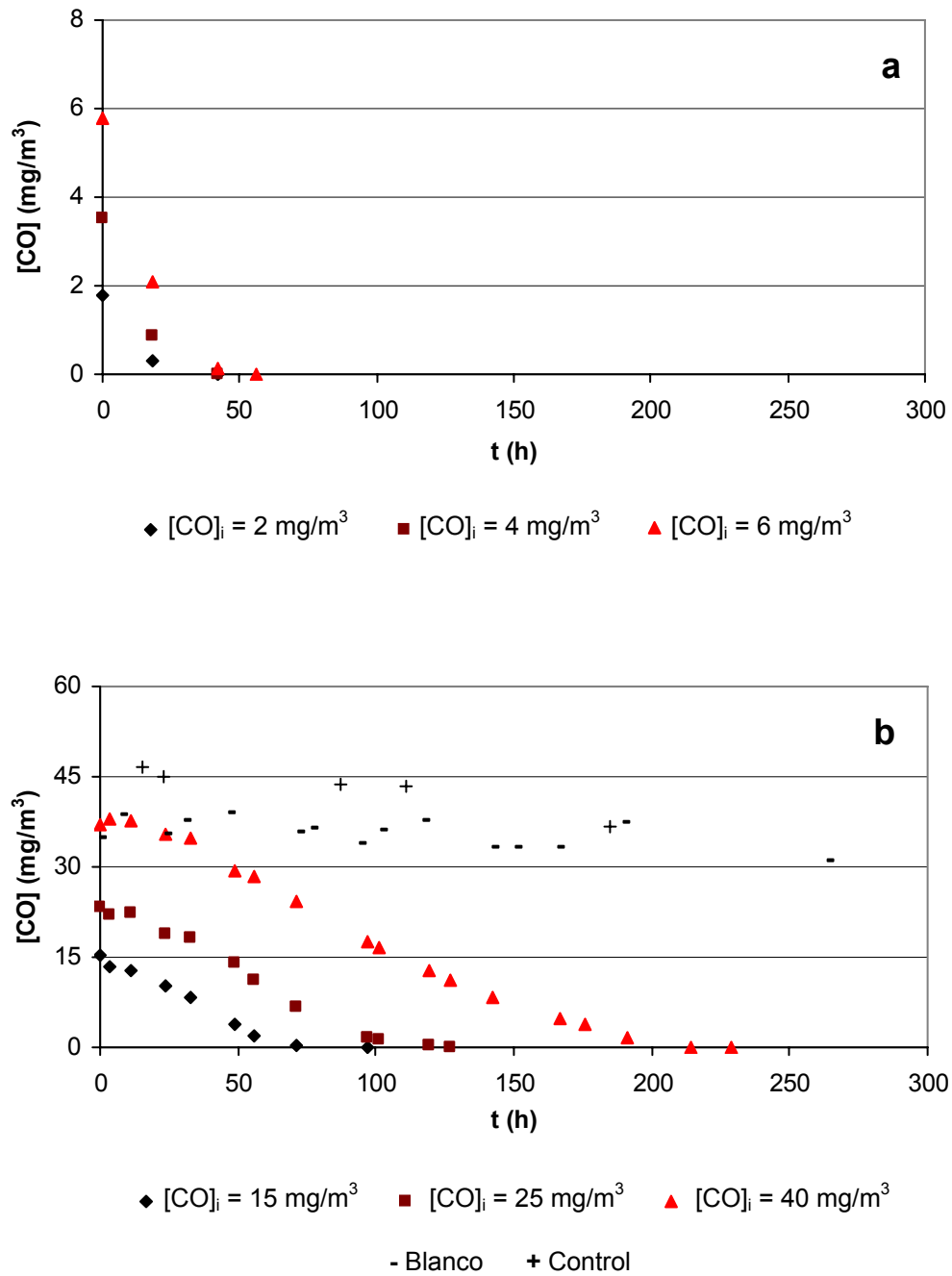


Fig. 6.3. Eliminación de monóxido de carbono en ensayos en discontinuo empleando como biocatalizador lodo de depuradora. (a): bajas concentraciones; (b): altas concentraciones.

Tal y como se muestra en la Fig. 6.3, la eliminación del monóxido de carbono se completó en todos los viales experimentales, sin apreciarse una degradación significativa en los viales blanco y control. El tiempo necesario para eliminar la totalidad del tóxico en los viales con una mayor concentración inicial del mismo ($40 \text{ mg}_{\text{CO}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$) fue del orden de diez días. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en los estudios de eliminación de metanol y formaldehído (Fig. 4.8 y 4.9, respectivamente), realizados bajo condiciones similares, se observa que la degradación es significativamente más lenta en el presente caso. En cualquier caso, los resultados obtenidos en este experimento ponen de manifiesto que la biodegradación de monóxido de carbono bajo la acción de los microorganismos contenidos en el lodo aerobio es factible.

6.3.1.2. Eliminación de mezclas de monóxido de carbono y metanol empleando lodo de depuradora como biocatalizador

Tras comprobar que el lodo empleado como inóculo para el tratamiento de formaldehído, metanol y dimetiléter era asimismo apto para la biodegradación de monóxido de carbono, se pasó a estudiar la eliminación de este último en mezcla con uno de los tóxicos mayoritarios en ensayos en discontinuo. Para ello se pusieron en marcha tres grupos de viales de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.2, cada uno de los cuales contenía monóxido de carbono ($5 \text{ mg}_{\text{CO}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$) y metanol (2000, 4000 y 7000 $\text{g}_{\text{M}}/\text{m}^3_{\text{líquido}}$, respectivamente). Previamente al inicio del estudio, el lodo, que no había sido adaptado en el laboratorio a la presencia de ninguno de los compuestos, se diluyó en agua destilada hasta alcanzar una concentración de sólidos en suspensión volátiles de $3.5 \text{ g}_{\text{SSV}}/\text{L}$. Tanto las concentraciones de monóxido de carbono como las de metanol se determinaron por medio del análisis de muestras gaseosas tomadas de los viales, calculando posteriormente las concentraciones correspondientes a la fase líquida aplicando la ley de Henry ($H_{\text{CO}} = 42.8$, $H_{\text{M}} = 1.86 \cdot 10^{-4}$). La evolución de la eliminación de la mezcla de tóxicos se muestra en la Fig. 6.4.

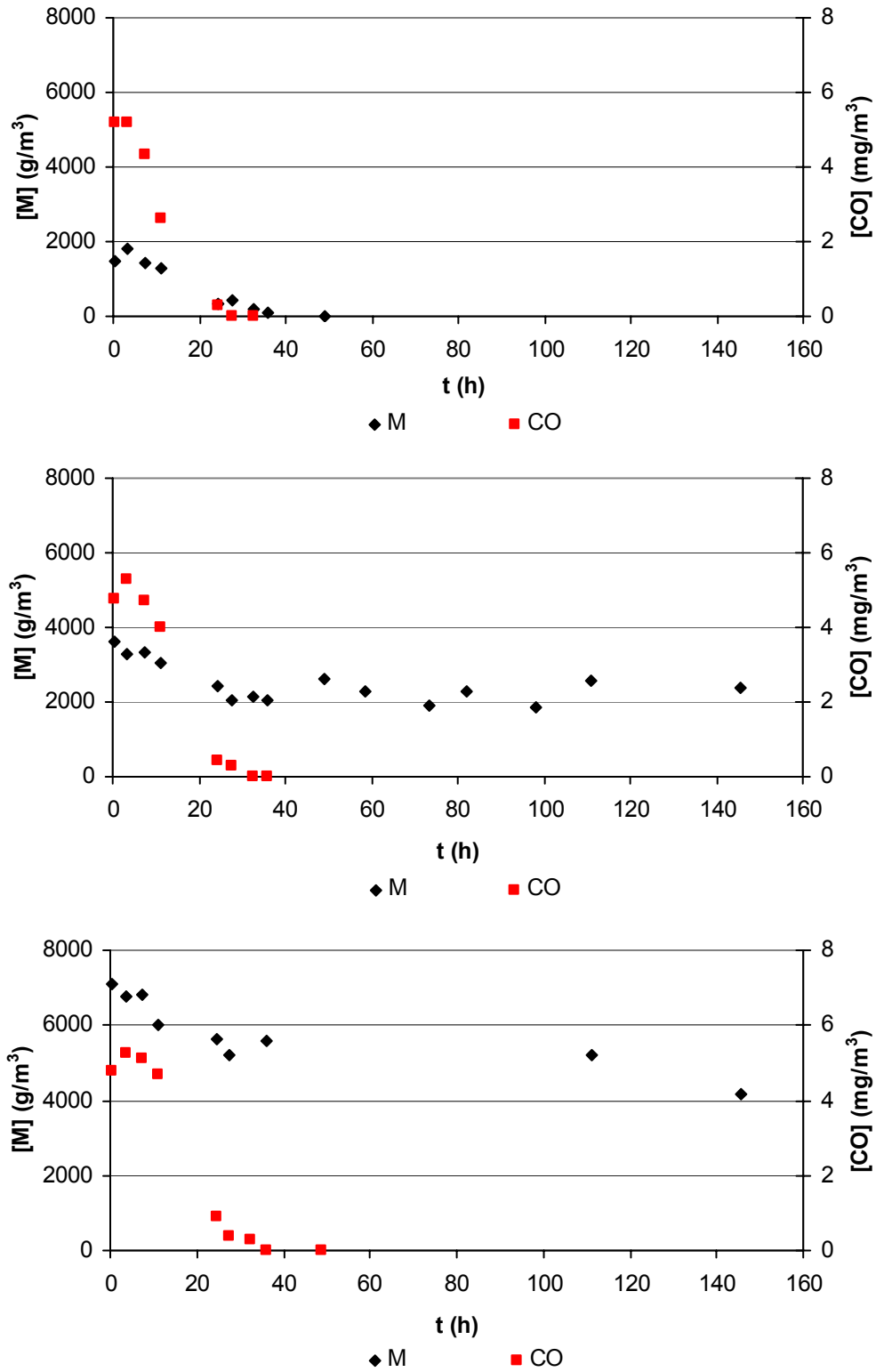


Fig. 6.4. Eliminación de mezclas de monóxido de carbono y metanol en ensayos en discontinuo empleando como biocatalizador lodo de depuradora.

Como se observa en la Fig. 6.4, la eliminación del monóxido de carbono se completó en todos los viales, independientemente de la concentración inicial de metanol presente en la mezcla. No se observó una influencia significativa de ésta sobre el tiempo necesario para eliminar por completo el monóxido de carbono, que fue, en todos los casos, del orden de 30 horas. Por su parte, el metanol se eliminó completamente tan sólo en los viales con una concentración inicial menor del mismo, observándose en los casos restantes una inhibición del tratamiento. A lo largo del presente estudio no se observó eliminación de ninguno de los tóxicos en los viales blanco y control.

6.3.1.3. Eliminación de monóxido de carbono empleando como biocatalizador un cultivo puro de *O. carboxidovorans* OM5

En el presente experimento, análogo al descrito en el apartado 6.3.1.1, se estudió la capacidad de un cultivo puro de *O. carboxidovorans* OM5 para llevar a cabo la degradación de diferentes cantidades de monóxido de carbono en ensayos en discontinuo. Para ello se pusieron en marcha una serie de ensayos en viales, siguiendo la metodología expuesta en el apartado 2.2, a los que se aportaron concentraciones de monóxido de carbono comprendidas entre 5 y 50 $\text{mg}_{\text{CO}}/\text{m}^3_{\text{liquido}}$. Previamente al inicio del estudio, el cultivo, que no había sido adaptado en el laboratorio a la presencia del compuesto, se diluyó en agua destilada hasta alcanzar una concentración de sólidos en suspensión volátiles de 0.375 $\text{g}_{\text{SSV}}/\text{L}$. La concentración de monóxido de carbono se determinó por medio del análisis de muestras gaseosas tomadas de los viales, calculando posteriormente la concentración correspondiente a la fase líquida por medio de la ley de Henry ($H_{\text{CO}} = 42.8$). Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 6.5.

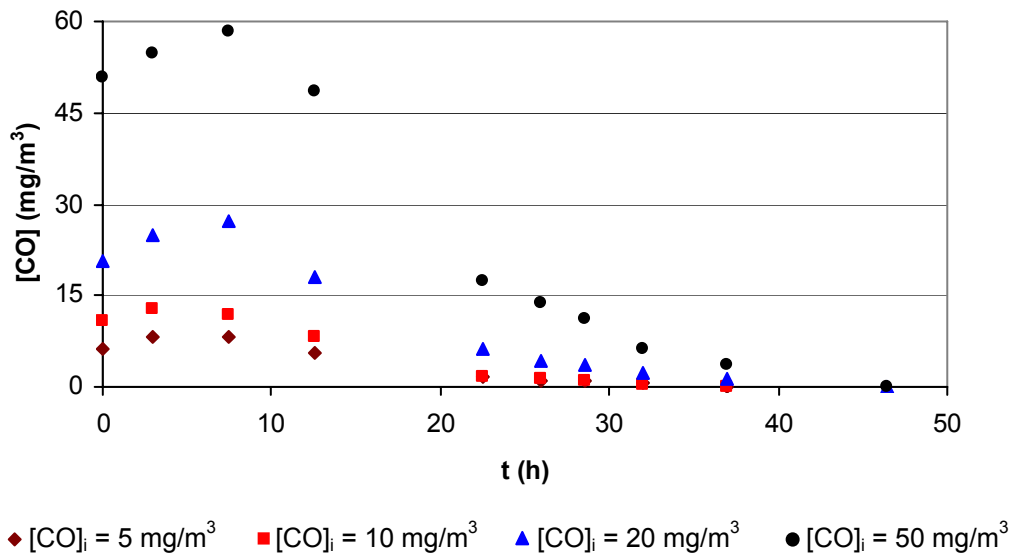


Fig. 6.5. Eliminación de monóxido de carbono en ensayos en discontinuo empleando como biocatalizador un cultivo puro de *O. carboxidovorans* OM5.

La Fig. 6.5 muestra que la eliminación del compuesto no se inició inmediatamente tras su aporte, observándose una fase de adaptación al mismo de unas 10 horas de duración. La aparición de esta etapa de puesta en marcha es consecuencia del empleo de un inóculo no preadaptado al contaminante. Posteriormente, la biodegradación se completó en todos los viales, requiriendo, en el caso de los ensayos con una mayor concentración inicial del mismo ($50 \text{ mg}_{\text{CO}}/\text{m}^3_{\text{liquido}}$), de un tiempo total del orden de 48 h. Comparando estos resultados con los obtenidos en el experimento descrito en el apartado 6.3.1.1, en el que se trabajó bajo condiciones similares, aunque empleando lodo de depuradora como biocatalizador, se concluye que la eficiencia de este cultivo puro es significativamente mayor que la del lodo para la eliminación de monóxido de carbono en ensayos en discontinuo, incluso a pesar de que su concentración inicial de sólidos en suspensión volátiles era del orden de diez veces menor.

Estudios similares llevados a cabo empleando formaldehído, metanol y dimetiléter, por separado, como sustratos para el crecimiento de *O. carboxidovorans* OM5 no dieron resultados concluyentes acerca de su capacidad para biodegradar estos compuestos. Tras tres semanas, no se observó una eliminación significativa de ninguno de ellos bajo condiciones similares a las utilizadas para este experimento.

6.3.2. Eliminación de monóxido de carbono en un biofiltro percolador

Para los primeros estudios de biodegradación de monóxido de carbono en reactores biológicos se empleó un biofiltro percolador (representado en la Fig. 6.1), relleno inicialmente con 1 L de perlita e inoculado con un cultivo puro de *O. carboxidovorans* OM5. Dicho cultivo se obtuvo aplicando la metodología descrita en el apartado 6.2.3. Por su parte, la inoculación se llevó a cabo mediante la recirculación continua de 1 L de cultivo, con una concentración inicial de 0.375 g_{SSV}/L, a razón de 7.3 L/h. Para la alimentación del biorreactor con medio líquido se empleó el mismo cultivo y caudal de recirculación, reponiéndolo semanalmente. A lo largo de todo el estudio se aportó un caudal de aire constante de 9.0 L/h, en sentido descendente.

Durante las cuatro primeras semanas de operación del biorreactor, en las que se aportó una concentración de monóxido de carbono de 0.2 g/m³, correspondiente a una carga de tóxico de unos 2 g/m³h, no se observó una eliminación significativa de monóxido de carbono. Esto fue, probablemente, consecuencia de la baja densidad de biomasa presente en el interior del sistema durante esta fase. Tras esta etapa de puesta en marcha se comenzó a observar una mínima degradación del compuesto (Fig. 6.6), que en los días siguientes aumentó gradualmente hasta alcanzar una capacidad de eliminación estable, con un valor cercano a 0.2 g/m³h. Paralelamente se dio un incremento visible en la cantidad de biomasa del biorreactor. Dos semanas después se duplicó el volumen de relleno añadiendo 1 L de perlita limpia, sin modificar el caudal de gas aportado. Así, el tiempo de residencia del sistema aumentó de los 400 s iniciales a 800 s. Al mismo tiempo se incrementó la concentración de monóxido de carbono aportada, con el fin de mantener la carga media de tóxico relativamente invariable. Los resultados presentados en la Tabla 6.4 prueban que el tratamiento fue claramente más efectivo al emplear el mayor de los tiempos de residencia: el tratamiento con un EBRT de 400 s tuvo una capacidad de eliminación media de 0.06 g/m³h, con un valor máximo de 0.19 g/m³h, mientras que, tras doblar el tiempo de residencia, se obtuvieron unas capacidades de eliminación media y máxima, respectivamente, de 0.18 g/m³h y 0.39 g/m³h. También la eficiencia de eliminación fue significativamente mayor en el tratamiento con un EBRT de 800 s, con un valor medio superior al 17 %, frente al 5.9 % obtenido al operar el biorreactor con un EBRT de 400 s.

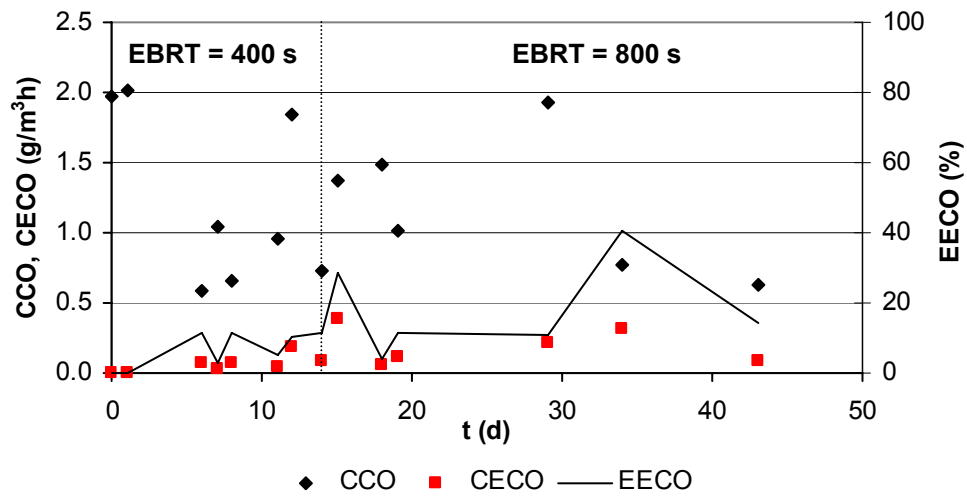


Fig. 6.6. Carga, capacidad y eficiencia de eliminación de monóxido de carbono en el biofiltro percolador (datos de la puesta en marcha no incluidos). La línea vertical indica el día en el que se modificó el EBRT.

Tabla 6.4. Principales parámetros de operación y resultados obtenidos durante la operación del biorreactor (datos de la puesta en marcha no incluidos).

Días	0 - 14	14 - 44
EBRT (s)	400	800
Q (L/h)	9.0	9.0
V (L)	1.0	2.0
CeCO (g/m ³)	0.149 ± 0.070	0.251 ± 0.106
CsCO (g/m ³)	0.137 ± 0.070	0.211 ± 0.104
CCO (g/m ³ h)	1.29 ± 0.63	1.13 ± 0.48
CECO (g/m ³ h)	0.06 ± 0.06	0.18 ± 0.13
CECO _{máx} (g/m ³ h)	0.19	0.39
EECO (%)	5.9 ± 5.2	17.3 ± 12.7

(Promedio ± Desviación Estándar)

6.3.3. Tratamiento de la mezcla de cuatro compuestos en un biorreactor de tres etapas

Una vez demostrada la viabilidad del tratamiento de monóxido de carbono como única fuente de carbono en reactores biológicos, se dio inicio al estudio de la eliminación de la mezcla de los cuatro compuestos. Para ello se empleó el sistema de tres etapas que se muestra en la Fig. 6.2, operado en sentido descendente. Los dos primeros biorreactores fueron los utilizados en el experimento descrito en el apartado 4.3.10, mientras que, como tercera etapa, se empleó el biofiltro percolador utilizado en el experimento anterior. Las características básicas del sistema se presentan en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Principales características de cada uno de los biorreactores del sistema de triple etapa.

	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3
Tipo de sistema	BFP	BF	BFP
Relleno	Tierra volcánica	Tierra volcánica	Perlita
Biocatalizador	Lodo depuradora	Lodo depuradora	<i>O. carboxidovorans</i>
Q (L/h)	62.2	62.2	62.2
V (L)	1.0	1.0	2.0
EBRT (s)	57.9	57.9	115.8

El experimento, de una duración total de seis semanas, se inició inmediatamente después de la finalización de los estudios descritos en los apartados 4.3.10 y 6.3.2. Así, las dos primeras etapas del sistema se encontraban adaptadas a la presencia de altas concentraciones de formaldehído y metanol, mientras que la tercera lo estaba a cargas reducidas de monóxido de carbono. De acuerdo con los resultados obtenidos en aquellos experimentos, eran de esperar una degradación parcial de formaldehído y metanol en el primer biorreactor y de monóxido de carbono en el tercero, así como una degradación total de los dos primeros compuestos en la segunda etapa. El aporte de medio nutritivo a cada uno de los sistemas se llevó a cabo de la misma manera que en los estudios anteriormente mencionados. Inicialmente se aportaron concentraciones de formaldehído, metanol, dimetiléter y monóxido de carbono de 70, 460, 170 y 150 mg/m³, respectivamente, que fueron incrementándose a lo largo de los siguientes días de operación. A continuación se muestran las concentraciones de los cuatro contaminantes a la entrada del sistema y a la salida de cada una de las etapas, a lo largo del experimento (Fig. 6.7), así como las eficiencias de eliminación global y

parciales (en las diferentes etapas) de cada tóxico (Fig. 6.8). En la Tabla 6.6 se presentan los parámetros de funcionamiento parciales y total del sistema.

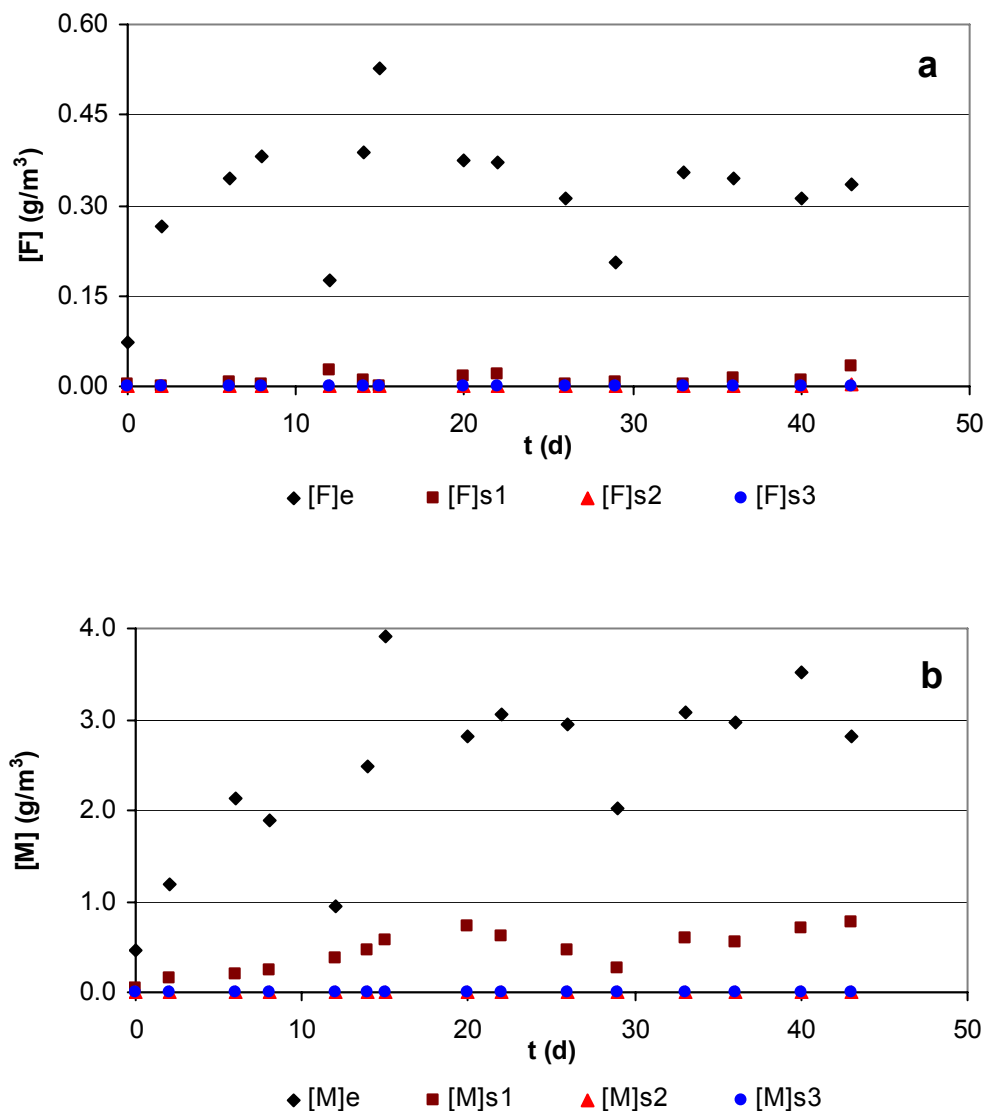


Fig. 6.7. Concentración de (a) formaldehído, (b) metanol, (c) dimetiléter y (d) monóxido de carbono en diferentes puntos del sistema de biorreactores de tres etapas (continúa en la página siguiente). $[x]_e$: Concentración del compuesto x a la entrada del sistema. $[x]_{s1}$: Concentración del compuesto x a la salida de la primera etapa. $[x]_{s2}$: Concentración del compuesto x a la salida de la segunda etapa. $[x]_{s3}$: Concentración del compuesto x a la salida del sistema.

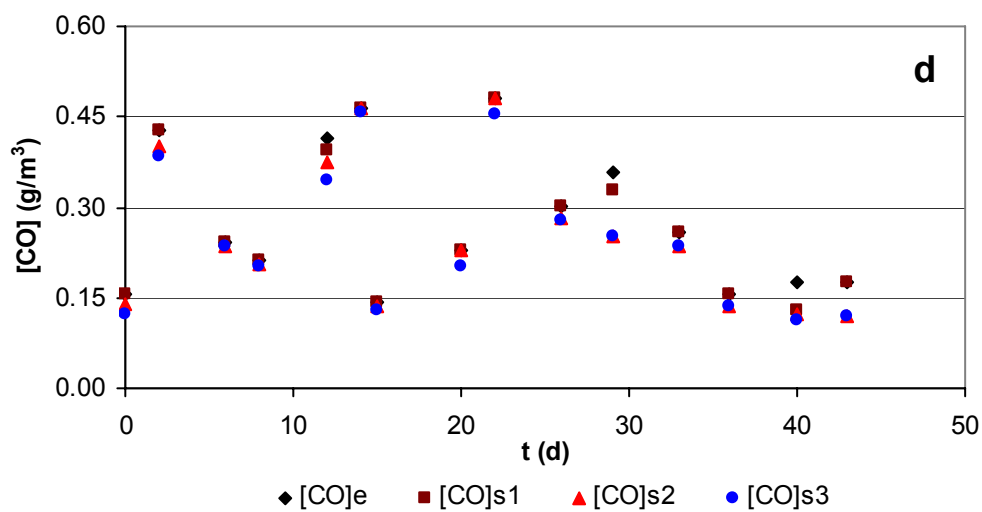
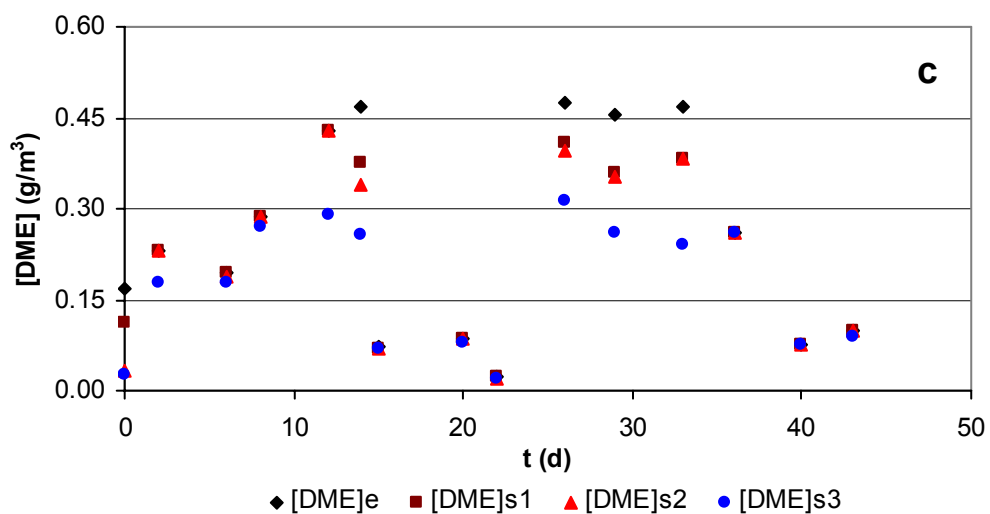


Fig. 6.7. (continuación). Concentración de (a) formaldehído, (b) metanol, (c) dimetiléter y (d) monóxido de carbono en diferentes puntos del sistema de biorreactores de tres etapas. [x]e: Concentración del compuesto x a la entrada del sistema. [x]s1: Concentración del compuesto x a la salida de la primera etapa. [x]s2: Concentración del compuesto x a la salida de la segunda etapa. [x]s3: Concentración del compuesto x a la salida del sistema.

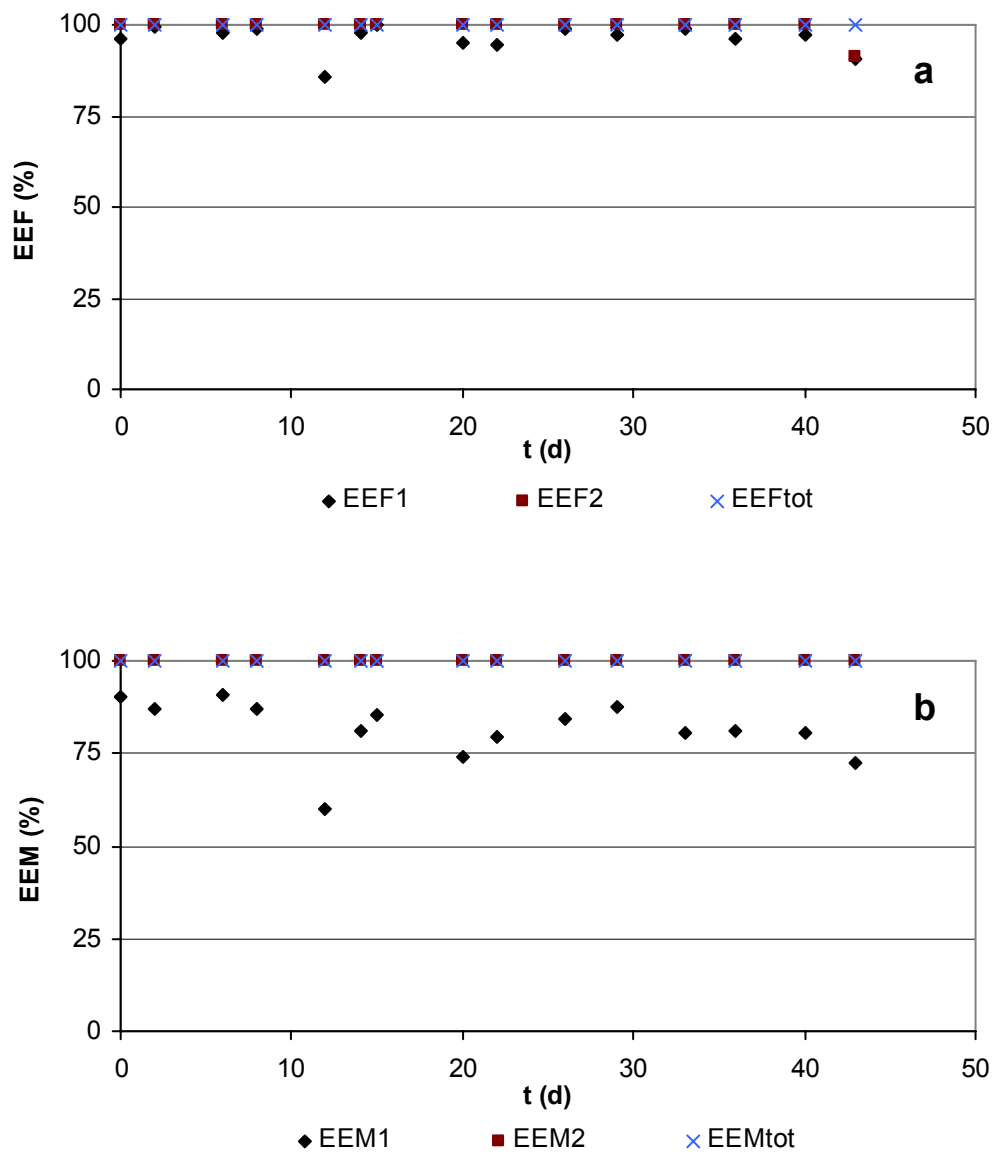


Fig. 6.8. Eficiencias de eliminación total y de cada una de las etapas durante el estudio (continúa en la página siguiente). (a): Formaldehído; (b): Metanol; (c): Dimetiléter; (d): Monóxido de carbono.

EEx1: Eficiencia de eliminación del compuesto *x* en la primera etapa. *EEx2*: Eficiencia de eliminación del compuesto *x* en la segunda etapa. *EExtot*: Eficiencia de eliminación global del compuesto *x*.

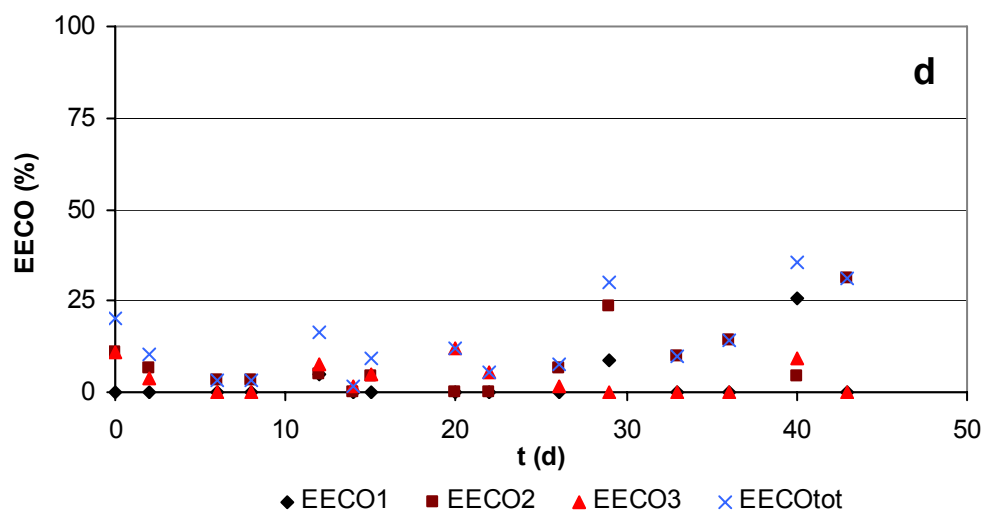
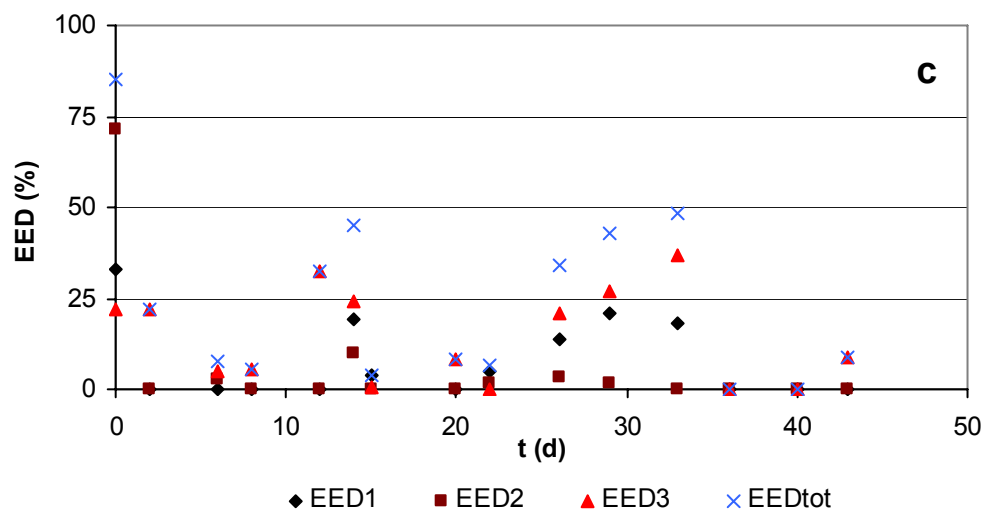


Fig. 6.8. (continuación). Eficiencias de eliminación total y de cada una de las etapas durante el estudio. (a): Formaldehído; (b): Metanol; (c): Dimetiléter; (d): Monóxido de carbono. EEx1: Eficiencia de eliminación del compuesto x en la primera etapa. EEx2: Eficiencia de eliminación del compuesto x en la segunda etapa. EEx3: Eficiencia de eliminación del compuesto x en la tercera etapa. EExtot: Eficiencia de eliminación global del compuesto x.

Tabla 6.6. Cargas y eliminación de los tóxicos en cada etapa del sistema de biorreactores
(continúa en la página siguiente).

Etapa 1	F	CT (g/m³h)	19.7 ± 6.6
		CE (g/m³h)	19.1 ± 6.7
		EE (%)	96.3 ± 3.8
	M	CT (g/m³h)	150.2 ± 60.6
CE (g/m³h)		122.2 ± 49.9	
EE (%)		81.4 ± 8.0	
DME	CT (g/m³h)	15.7 ± 10.4	
	CE (g/m³h)	1.6 ± 2.4	
	EE (%)	7.6 ± 10.7	
CO	CT (g/m³h)	17.4 ± 7.5	
	CE (g/m³h)	0.4 ± 0.9	
	EE (%)	2.6 ± 6.9	
Etapa 2	F	CT (g/m³h)	0.6 ± 0.6
		CE (g/m³h)	0.6 ± 0.6
		EE (%)	99.4 ± 2.2
	M	CT (g/m³h)	28.1 ± 14.2
CE (g/m³h)		28.1 ± 14.2	
EE (%)		100.0 ± 0.0	
DME	CT (g/m³h)	14.1 ± 8.8	
	CE (g/m³h)	0.6 ± 1.4	
	EE (%)	6.1 ± 18.3	
CO	CT (g/m³h)	17.0 ± 7.5	
	CE (g/m³h)	1.2 ± 1.3	
	EE (%)	8.2 ± 8.9	

(Promedio ± Desviación Estándar)

Tabla 6.6. (continuación). Cargas y eliminación de los tóxicos en cada etapa del sistema de biorreactores.

Etapas 3	F	CT (g/m³h)	0.0 ± 0.0
		CE (g/m³h)	0.0 ± 0.0
		EE (%)	(-)
	M	CT (g/m³h)	0.0 ± 0.0
CE (g/m³h)		0.0 ± 0.0	
EE (%)		(-)	
DME	CT (g/m³h)	6.7 ± 4.5	
	CE (g/m³h)	1.3 ± 1.6	
	EE (%)	14.2 ± 12.8	
CO	CT (g/m³h)	7.9 ± 3.8	
	CE (g/m³h)	0.3 ± 0.3	
	EE (%)	3.8 ± 4.3	
Total	F	CT (g/m³h)	4.9 ± 1.7
		CE (g/m³h)	4.9 ± 1.7
		EE (%)	100.0 ± 0.0
	M	CT (g/m³h)	37.6 ± 15.1
CE (g/m³h)		37.6 ± 15.1	
EE (%)		100.0 ± 0.0	
DME	CT (g/m³h)	3.9 ± 2.6	
	CE (g/m³h)	1.2 ± 1.4	
	EE (%)	23.4 ± 24.2	
CO	CT (g/m³h)	4.3 ± 1.9	
	CE (g/m³h)	0.5 ± 0.4	
	EE (%)	14.0 ± 10.8	

(Promedio ± Desviación Estándar)

De los datos presentados en las figuras y tabla anteriores se extrae que tanto el formaldehído como el metanol se degradan con gran eficiencia en las dos primeras etapas del sistema. Al igual que ocurría en el experimento descrito en el apartado 4.3.10, en el que se estudió la eliminación de mezclas de estos dos compuestos en un biorreactor de dos etapas, la eliminación de ambos se lleva a cabo mayoritariamente en la primera de ellas, el biofiltro percolador, completándose en el biofiltro convencional, que constituye la segunda etapa.

Como se muestra en la Tabla 6.6, los valores medios de eficiencia de eliminación de formaldehído y metanol fueron de 96.3 y 81.4 %, respectivamente, en la primera etapa, y del 99.4 y 100.0 %, respectivamente, en la segunda. Por su parte, la degradación de dimetiléter se llevó a cabo con eficiencias relativamente bajas, observándose una cierta inestabilidad en la degradación. Esto es, probablemente, consecuencia de la variación en las concentraciones aportadas de formaldehído y metanol, tal y como se puso de manifiesto en los experimentos descritos en el capítulo anterior. El monóxido de carbono presentó asimismo una baja eficiencia de eliminación global aunque, al igual que el dimetiléter, fue degradado parcialmente en todas las etapas del sistema. Curiosamente, la tercera etapa del sistema, inoculada con el cultivo de *O. carboxidovorans* OM5, resultó ser la menos eficiente en la degradación de este compuesto. Ello fue debido a la baja cantidad de biomasa presente en la misma, incluso a pesar de que el reactor era inoculado de manera continua mediante la recirculación de 1 L de cultivo puro.

6.3.4. Eliminación de bajas concentraciones de los cuatro compuestos en un biofiltro convencional.

En este último experimento se estudió la eliminación de mezclas de los cuatro compuestos bajo condiciones de descarga similares a las que se dan realmente en una industria de producción de resinas sintéticas de formaldehído. En éstas, las concentraciones emitidas de formaldehído y metanol raramente superan los 100 mg/m³, mientras que las de dimetiléter y monóxido de carbono son incluso menores (generalmente inferiores a 50 mg/m³). Para la realización del estudio se empleó el biofiltro convencional que constituía la segunda etapa del sistema de biorreactores utilizado en el experimento descrito en el apartado anterior. Dado que las cargas de formaldehído y metanol aportadas en este estudio son muy inferiores a las empleadas en aquel caso, se consideró innecesario el uso de la primera etapa. La retirada de la tercera etapa vino motivada por la baja eficiencia mostrada en los estudios anteriores.

Las condiciones de operación del biofiltro se mantuvieron con respecto a los experimentos anteriores, con las excepciones del EBRT (reducido a un valor inicial de 58 s como consecuencia de la retirada de las etapas primera y tercera del sistema de biorreactores descrito en el apartado anterior) y de las concentraciones de entrada de los tóxicos (del orden de 100 mg/m³ para el formaldehído y el metanol, y de 50 mg/m³ para el dimetiléter y el monóxido de carbono). A lo largo del experimento, de una duración total de cuatro semanas, se emplearon tres

EBRT diferentes: 57.9 s (días 0-14), 40.6 s (días 14-21) y 30.3 s (días 21-28). Los resultados obtenidos durante el estudio se presentan en las Fig. 6.9, 6.10 y 6.11 y en la Tabla 6.7.

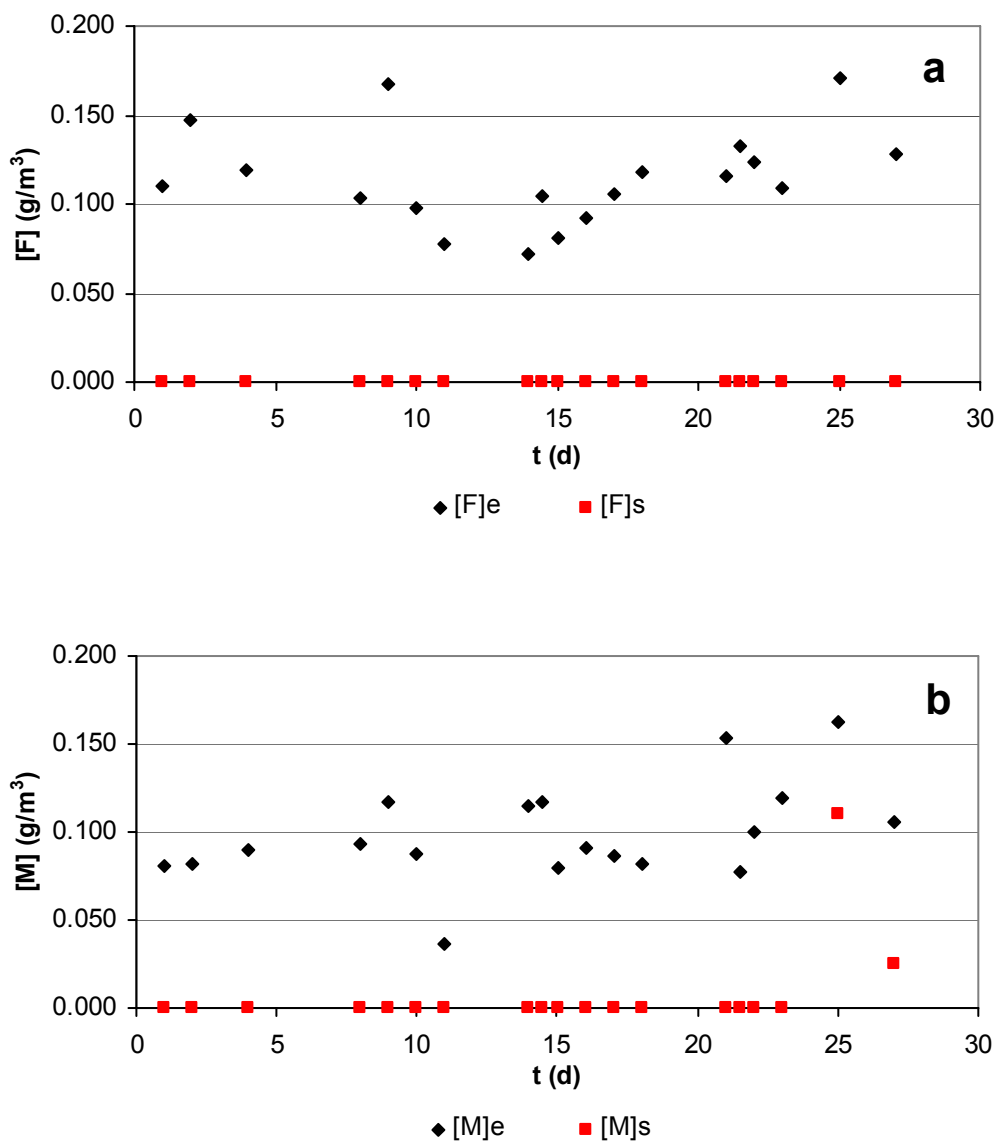


Fig. 6.9. Concentraciones de cada contaminante a la entrada ([x]e) y a la salida ([x]s) del biorreactor (continúa en la página siguiente). (a): Formaldehído; (b): Metanol; (c): Dimetiléter; (d): Monóxido de carbono.

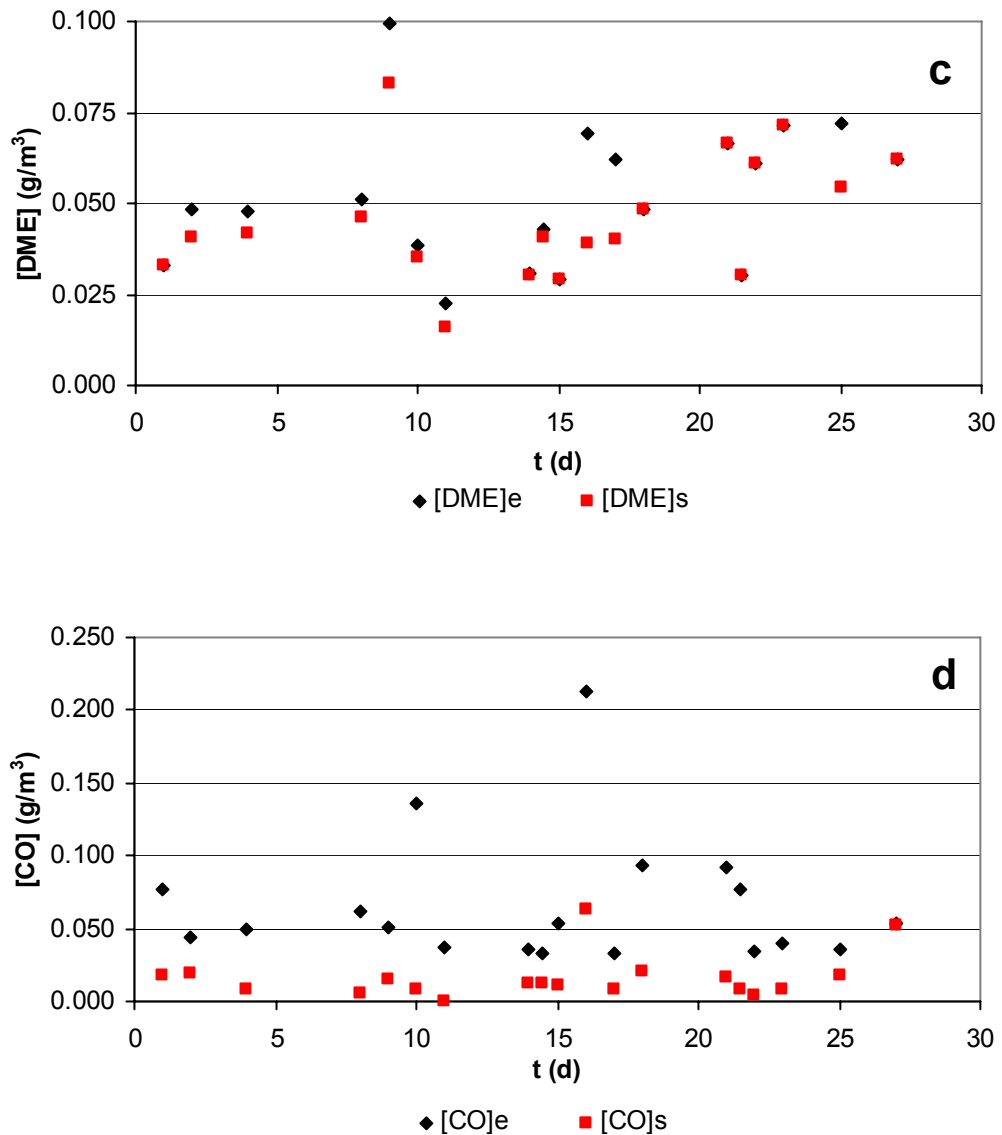


Fig. 6.9. (continuación). Concentraciones de cada contaminante a la entrada ($[x]_e$) y a la salida ($[x]_s$) del biorreactor. (a): Formaldehído; (b): Metanol; (c): Dimetiléter; (d): Monóxido de carbono.

Los resultados presentados en la Fig. 6.9 muestran que tanto el formaldehído como el metanol se eliminaron con altísimas eficiencias, habitualmente del orden del 100 % (Tabla 6.7). Esto se corresponde con los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, en los que se observó que concentraciones similares de estos compuestos podían ser completamente degradadas en biofiltros convencionales. Asimismo, la eliminación de monóxido de carbono se llevó a cabo con una elevada eficiencia durante la práctica totalidad del

estudio, poniendo de manifiesto que, a bajas concentraciones de entrada, su tratamiento es factible en este tipo de reactores, incluso formando parte de mezclas con compuestos orgánicos. La mejora observada en la eliminación de este compuesto en relación con los estudios anteriores es consecuencia del desarrollo de biomasa activa para la degradación del mismo, probablemente favorecida por las reducidas cargas aportadas de los demás contaminantes. Por su parte, el dimetiléter se eliminó en mucha menor medida, al igual que en los estudios anteriores.

Tabla 6.7. Parámetros de operación y resultados obtenidos en cada etapa.

EBRT (s)	57.9	40.6	30.3
Q (L/h)	62.2	88.7	119.0
[F]e (g/m³)	0.112 ± 0.032	0.101 ± 0.029	0.133 ± 0.023
[F]s (g/m³)	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000
CF (g/m³h)	7.0 ± 2.0	9.1 ± 1.2	15.8 ± 2.8
CEF (g/m³h)	7.0 ± 2.0	9.1 ± 1.2	15.8 ± 2.8
EEF (%)	100.0 ± 0.0	100.0 ± 0.0	100.0 ± 100.0
[M]e (g/m³)	0.088 ± 0.025	0.101 ± 0.029	0.113 ± 0.031
[M]s (g/m³)	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.027 ± 0.048
CM (g/m³h)	5.4 ± 5.4	9.0 ± 2.5	13.4 ± 3.7
CEM (g/m³h)	5.4 ± 5.4	9.0 ± 2.5	10.2 ± 3.0
EEM (%)	100.0 ± 0.0	100.0 ± 0.0	81.7 ± 29.6
[DME]e (g/m³)	0.047 ± 0.024	0.053 ± 0.016	0.059 ± 0.017
[DME]s (g/m³)	0.041 ± 0.019	0.044 ± 0.013	0.056 ± 0.016
CD (g/m³h)	2.9 ± 1.7	4.7 ± 1.4	7.1 ± 2.0
CED (g/m³h)	0.4 ± 0.3	0.8 ± 1.2	0.4 ± 0.9
EED (%)	12.1 ± 9.6	14.0 ± 20.1	5.0 ± 11.1
[CO]e (g/m³)	0.061 ± 0.033	0.087 ± 0.067	0.048 ± 0.018
[CO]s (g/m³)	0.011 ± 0.006	0.022 ± 0.021	0.018 ± 0.020
CCO (g/m³h)	3.8 ± 2.0	7.7 ± 6.0	5.7 ± 2.1
CECO (g/m³h)	3.1 ± 2.1	5.7 ± 4.2	3.6 ± 3.0
EECO (%)	79.1 ± 15.1	75.0 ± 6.8	61.9 ± 36.7

(Promedio ± Desviación Estándar)

En la Tabla 6.7 y en la Fig. 6.10 puede apreciarse cómo el descenso en el EBRT, de su valor inicial de 57.9 s a 30.3 s, dio lugar a caídas moderadas en las eficiencias de eliminación de metanol, dimetiléter y monóxido de carbono. La

eliminación de formaldehído, en cambio, no se vio afectada dentro de este rango, confirmando lo observado en un experimento anterior (apartado 4.3.4). Por su parte, la Fig. 6.11 muestra la relación existente entre la carga de cada tóxico y su capacidad de eliminación. En ella se pone de manifiesto que, en los casos del formaldehído y el metanol, no se alcanzó la carga crítica.

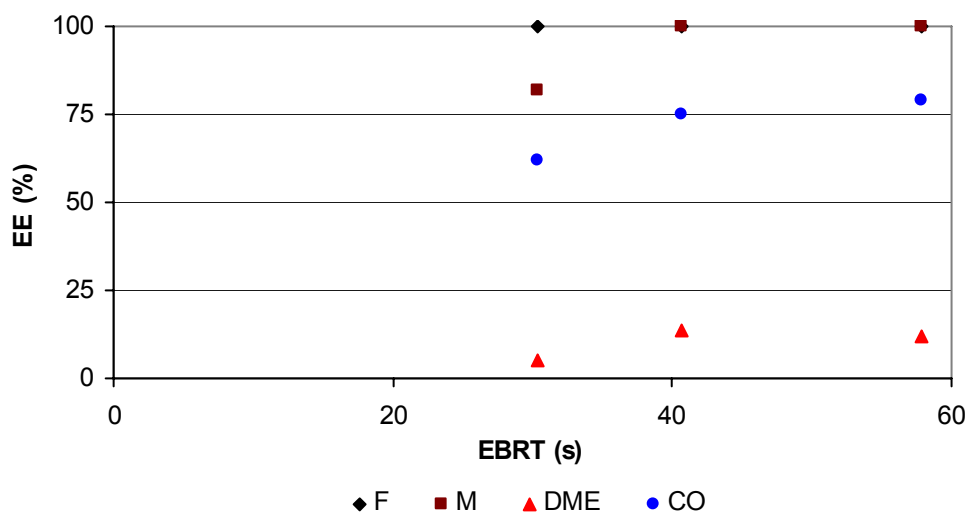


Fig. 6.10. Efecto del EBRT sobre la eficiencia de eliminación de los cuatro compuestos.

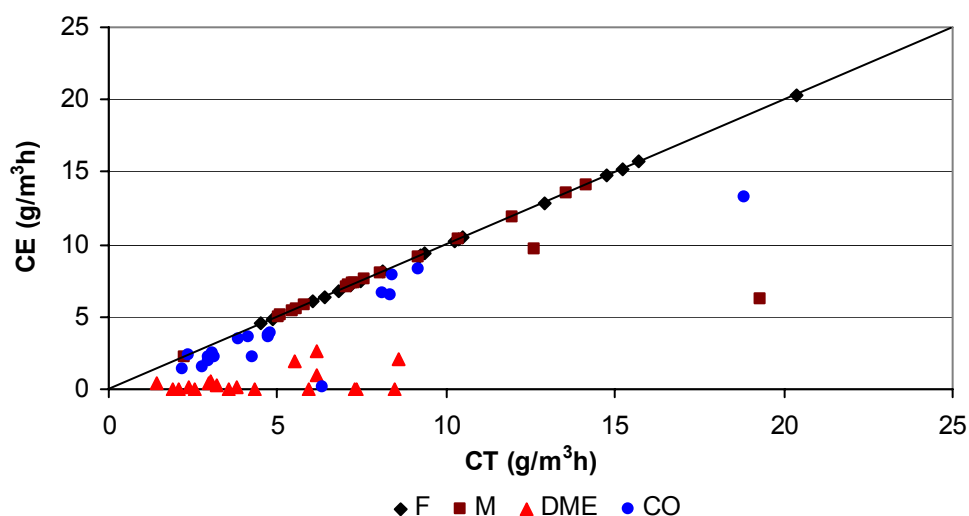


Fig. 6.11. Relación entre la carga y la capacidad de eliminación de los cuatro compuestos durante el estudio. La línea representa el 100 % de eliminación.

6.4. CONCLUSIONES

Los estudios descritos en el presente capítulo ponen de manifiesto que la eliminación de monóxido de carbono, así como de mezclas de éste con otros compuestos emitidos frecuentemente en industrias de producción de resinas sintéticas de formaldehído, puede llevarse a cabo eficientemente por acción microbiana. Mediante ensayos en discontinuo se probó que tanto el lodo de depuradora empleado en los estudios previos como un cultivo puro de *O. carboxidovorans* OM5 son biocatalizadores aptos para la degradación de monóxido de carbono, siendo este último significativamente más activo bajo las condiciones de dichos ensayos.

Los estudios preliminares de eliminación de monóxido de carbono en solitario, en un biofiltro percolador inoculado con un cultivo puro de *O. carboxidovorans* OM5, mostraron que el tratamiento de este compuesto en biorreactores es factible, llegándose a alcanzar una eficiencia de eliminación media del orden del 17 % al operar el sistema con un EBRT de 800 s. En un experimento posterior, en el que se estudió la eliminación de mezclas de monóxido de carbono con formaldehído, metanol y dimetiléter en un biorreactor híbrido de tres etapas (BFP-BF-BFP), se alcanzaron eficiencias de eliminación del primero del mismo orden que en el estudio anterior, con degradaciones simultáneas del 100 % para el formaldehído y el metanol, y próximas al 25 % para el dimetiléter.

En un último experimento se estudió la eliminación de mezclas de los cuatro compuestos en un biofiltro convencional, bajo condiciones de descarga similares a la que se dan en las industrias reales de producción de resinas sintéticas de formaldehído. Las concentraciones medias de entrada de formaldehído, metanol, dimetiléter y monóxido de carbono fueron, respectivamente, del orden de 100, 100, 50 y 50 mg/m³. Bajo estas condiciones, y operando con un EBRT de 60 s, se alcanzaron eficiencias de eliminación totales de formaldehído y metanol, y del orden del 12 y el 80 % para el dimetiléter y el monóxido de carbono, respectivamente. Sucesivos decrementos en el EBRT a 40 y 30 s dieron lugar a caídas en la eficiencia de eliminación de metanol, dimetiléter y monóxido de carbono del orden del 20 % para el primer compuesto y próximas al 10 % para los dos restantes. La eliminación de formaldehído no se vio afectada por estas disminuciones del EBRT. Estos resultados ponen de manifiesto la alta eficiencia de los sistemas biológicos para el tratamiento de mezclas complejas de tóxicos

emitidos habitualmente durante la producción de formaldehído y de resinas sintéticas de formaldehído.

6.5. NOMENCLATURA

BF : Biofiltro.

BFP : Biofiltro percolador.

CCO : Carga de monóxido de carbono. $[M/L^3t]$

CD : Carga de dimetiléter. $[M/L^3t]$

CE : Capacidad de eliminación. $[M/L^3t]$

CeCO : Concentración de entrada de monóxido de carbono. $[M/L^3]$

CECO : Capacidad de eliminación de monóxido de carbono. $[M/L^3t]$

CECO_{máx} : Capacidad máxima de eliminación de monóxido de carbono. $[M/L^3t]$

CED : Capacidad de eliminación de dimetiléter. $[M/L^3t]$

CEF : Capacidad de eliminación de formaldehído. $[M/L^3t]$

CEM : Capacidad de eliminación de metanol. $[M/L^3t]$

CF : Carga de formaldehído. $[M/L^3t]$

CM : Carga de metanol. $[M/L^3t]$

CsCO : Concentración de salida de monóxido de carbono. $[M/L^3]$

CT : Carga de tóxico. $[M/L^3t]$

D, DME : Dimetiléter.

EBRT : Tiempo de residencia en lecho vacío. $[t]$

EE : Eficiencia de eliminación. $[-]$

EECO : Eficiencia de eliminación de monóxido de carbono. $[-]$

EED : Eficiencia de eliminación de dimetiléter. $[-]$

EEF : Eficiencia de eliminación de formaldehído. $[-]$

EEM : Eficiencia de eliminación de metanol. $[-]$

F : Formaldehído.

H : Constante de Henry. $[-]$

M : Metanol.

Q : Caudal de aire. $[L^3/t]$

SSV : Sólidos en suspensión volátiles. $[M/L^3]$

t : Tiempo. $[t]$

T : Temperatura. $[T]$

V : Volumen de relleno. $[L^3]$

6.6. REFERENCIAS

- Bartholomew GW, Alexander M. 1979. Microbial metabolism of carbon monoxide in culture and in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 37:932-937
- Daniels L, Fuchs G, Thauer RK, Zeikus JG. 1977. Carbon monoxide oxidation by methanogenic bacteria. *J. Bacteriol.* 132:118-126
- Diekert GB, Thauer RK. 1978. Carbon monoxide oxidation by *Clostridium thermoaceticum* and *Clostridium formicoaceticum*. *J. Bacteriol.* 136:597-606
- Ferenci T, Strom T, Quayle JR. 1975. Oxidation of carbon monoxide and methane by *Pseudomonas methanica*. *J. Gen. Microbiol.* 91:79-91
- Ganeshan P. 2005. Performance and environmental accounting of air biofiltration for carbon monoxide removal. Tesis de Licenciatura. University of Maryland. College Park, Maryland, EE.UU.
- Meyer O, Schlegel HG. 1979. Oxidation of carbon monoxide in cell extracts of *Pseudomonas carboxydovorans*. *J. Bacteriol.* 137:811-817
- Meyer O, Schlegel HG. 1983. Biology of aerobic carbon monoxide-oxidizing bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.* 37:277-310
- Meyer O, Stackebrandt E, Auling G. 1993. Reclassification of ubiquinone Q-10 containing carboxidotrophic bacteria: transfer of “[*Pseudomonas*] *carboxydovorans*” OM5T to *Oligotropha*, gen. nov., as *Oligotropha carboxydovorans*, comb. nov., transfer of “[*Alcaligenes*] *carboxydus*” DSM 1086T to *Carbophilus*, gen. nov., as *Carbophilus carboxidus*, comb. nov., transfer of “[*Pseudomonas*] *compransoris*” DSM 1231T to *Zavarzinia*, gen. nov., as *Zavarzinia compransoris*, comb. nov., and amended descriptions of the new genera. *Syst. Appl. Microbiol.* 16:390-395
- Mörsdorf G, Frunzke K, Gadkari D, Meyer O. 1992. Microbial growth on carbon monoxide. *Biodegradation* 3:61-82
- Wolfrum EJ, Watt AS, Huang J. 2002. Bioreactor development for biological hydrogen production. En “Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review”. Golden, Colorado, EEUU

Wolfrum EJ, Watt AS. 2002. Bioreactor design studies for a hydrogen-producing bacterium. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 98-100:611-625

Zavarzin GA, Nozhevnikova AN. 1977. Aerobic carboxydobacteria. *Microbiol. Ecol.* 3:305-326

Capítulo 7
Conclusiones

CONCLUSIONES

1. El tratamiento de mezclas de formaldehído, metanol, dimetiléter y monóxido de carbono, en concentraciones semejantes a las que se pueden llegar a alcanzar en los vertidos gaseosos de las industrias de producción de formaldehído y de resinas sintéticas de formaldehído (del orden de 100 mg/m^3 de formaldehído, 100 mg/m^3 de metanol, 50 mg/m^3 de dimetiléter y 50 mg/m^3 de monóxido de carbono), puede llevarse a cabo de manera eficiente por medio de reactores biológicos. Al emplear para la depuración un biofiltro convencional relleno con 1 L de tierra volcánica e inoculado con lodo aerobio obtenido del sistema de tratamiento de aguas residuales de una de estas industrias, se obtuvieron eficiencias medias de eliminación de formaldehído, metanol, dimetiléter y monóxido de carbono del orden del 100, 100, 12 y 80 %, respectivamente. A lo largo de dicho estudio, el biofiltro se operó con valores de EBRT comprendidos entre 30 y 60 s, alimentándose semanalmente mediante el aporte de 2 L de una solución nutritiva con pH ajustado a 7.5.

2. El lodo aerobio mencionado es adecuado y altamente eficaz como inóculo para una rápida puesta en marcha de los biorreactores. Una elevada concentración de biomasa del mismo, así como una fase previa de adaptación a los contaminantes, favorecerán el tratamiento durante las primeras etapas de operación.

3. En general se alcanzaron capacidades máximas de eliminación más elevadas en biofiltros percoladores que en biofiltros convencionales, lo que pone de manifiesto la conveniencia del aporte continuado de una solución nutritiva al reactor. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que es habitual que los biofiltros percoladores presenten eficiencias de eliminación significativamente inferiores al 100 %, debido, probablemente, a problemas derivados de la limitación de la transferencia del contaminante de la fase gaseosa a la fase líquida que circunda la biopelícula. El empleo de sistemas híbridos de dos etapas (BTF-BF) puede solventar este problema, permitiendo alcanzar elevados valores de capacidad de eliminación asociados a eficiencias de eliminación del orden del 100 %. La eficacia de estos biofiltros percoladores puede incrementarse mediante la reposición periódica y el control del pH del medio líquido recirculado.

4. Dentro de los parámetros básicos de operación en biorreactores, los que mostraron un efecto más claro sobre el tratamiento bajo nuestras condiciones de estudio fueron el EBRT, el pH, el contenido en humedad, la carga de tóxico

aportada y la disponibilidad de nutrientes. No se observaron diferencias significativas en el funcionamiento de una serie de biorreactores rellenos con tres materiales de soporte diferentes (tierra volcánica, perlita y carbón activo) y operando bajo condiciones similares. La sustitución de la fuente de nitrógeno (de amonio a nitrato) y la posterior reducción de la concentración de este último al 60 % de su valor original no dieron lugar a modificaciones importantes en el funcionamiento del sistema.

5. Los resultados obtenidos en los estudios en discontinuo ponen de manifiesto que, cuando se emplea lodo de depuradora como biocatalizador, los tratamientos de formaldehído y metanol son significativamente más rápidos que los de dimetiléter y monóxido de carbono. Esto es debido a la mayor biodegradabilidad de estos compuestos y a que el formaldehído y el metanol están presentes en el agua residual y en el lodo. De esta manera se favorece el desarrollo de una comunidad microbiana estable con capacidad para biodegradarlos. En los casos del formaldehído y el metanol, dentro de los rangos de concentración estudiados (30-90 g/m³h de formaldehído y 40-660 g/m³h de metanol), no se observó que las cargas aportadas de ninguno de ellos afectara significativamente a la degradación del otro. Por su parte, la eliminación de dimetiléter se vio afectada negativamente tanto por la concentración de metanol presente en la mezcla como por la de formaldehído. El empleo como biocatalizador de un cultivo puro de *Oligotropha carboxidovorans* OM5 supuso una mejora clara en el tratamiento de monóxido de carbono en ensayos en discontinuo.

6. A lo largo del estudio se alcanzaron capacidades máximas de eliminación de 180, 800, 13.5 y 13.3 g/m³h para el formaldehído, el metanol, el dimetiléter y el monóxido de carbono, respectivamente. Teniendo en cuenta que las concentraciones presentes habitualmente en las emisiones gaseosas de las empresas de producción de formaldehído y resinas sintéticas de formaldehído raramente superan los 100 mg/m³ de formaldehído y metanol y los 50 mg/m³ de dimetiléter y monóxido de carbono, estos resultados se consideran altamente satisfactorios.

7. Este trabajo representa uno de los primeros estudios acerca de la eliminación de monóxido de carbono y de dimetiléter en biorreactores aerobios en fase gas. Previamente a una eventual aplicación de estos sistemas para el tratamiento a escala industrial, convendría evaluar la estabilidad y la eficacia del sistema a largo plazo para la eliminación del primero, dada su especial

peligrosidad. Además, con el fin de alcanzar una eliminación integral de la mezcla de compuestos sería interesante llevar a cabo estudios específicos encaminados a conseguir una mayor eficiencia de eliminación para el dimetiléter, aunque su impacto ambiental es mínimo en comparación con los de los demás componentes de la mezcla.

Tratamiento en biorreactores de efluentes gaseosos de industrias productoras de formaldehído y resinas sintéticas





UNIVERSIDADE DA CORUÑA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA
E ENXENERÍA QUÍMICA I