



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Operación de un biorreactor para la eliminación de contaminantes

Operación dun reactor biolóxico para a
eliminación de contaminantes

Operation of a biological reactor for the
removal of pollutants

Ignacio Rodrigo Santos Díaz

Director: Christian Kennes

Junio de 2015

CHRISTIAN KENNES, Profesor Titular do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña:

CERTIFICA

que o presente traballo de fin de grado titulado "*Operación dun reactor biolóxico para a eliminación de contaminantes*", foi realizado por IGNACIO SANTOS DÍAZ no Departamento de Química Física e Enxeñería Química I, e, como directores do mesmo, autorizan a súa presentación como Traballo de Fin de Grado a fin de que poida ser xulgada polo tribunal correspondente.

E para que así conste, expídese a presente na Coruña, 19 de xuño do 2015.

Fdo: Christian Kennes

Agradecimientos

Quisiera agradecer todo el desempeño de este trabajo así como los cuatro años pasado de grado en primer lugar a mi familia, tanto a mi padre como mi hermano y mi abuela, que siempre estuvieron ahí para apoyarme y darme ánimos.

En segundo lugar, querría agradecer a mis compañeros y amigos por alegrarme y animarme en los momentos más difíciles.

Por otro lado agradecer a mi director el doctor Christian Kennes y los compañeros del laboratorio, que, gracias a su paciencia y esmero, permitieron que el trabajo en el laboratorio fuera coser y cantar

Como final pero con las mayores de las importancias, agradecer a Marina. Sin ella esto no sería más que un trabajo más y tú lo has hecho especial. Gracias por la paciencia, la tolerancia y el amor que me das en el día a día de nuestra vida y durante todos estos años del grado que hacen que el día a día me despierte una sonrisa.

Finalmente, querría dedicar este trabajo a la memoria de mi madre y de mi abuelo, ya que sin la fuerza que me hacen sentir haya donde estén no podría ni haber escrito la primera palabra de esta memoria. Os quiero y os echo de menos.

Tabla de contenidos

Resumen.....	1
INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS TEÓRICOS.....	5
1. Aproximación temática	6
2. Tipos de contaminantes.....	6
2.1. <i>Materia particulada en suspensión</i>	7
2.2. <i>Compuestos inorgánicos volátiles (VICs)</i>	8
2.3. <i>Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)</i>	10
2.4. <i>Hedores</i>	12
3. Métodos de eliminación.....	12
3.1. <i>Tratamiento de partículas en suspensión</i>	13
3.2. <i>Métodos físico-químicos de tratamiento de contaminantes</i>	13
3.3. <i>Métodos biológicos de tratamiento de contaminantes</i>	14
4. Tipos de reactores biológicos.....	16
4.1. <i>Biofiltros</i>	16
4.2. <i>Biolavadores</i>	17
4.3. <i>Filtros percloradores</i>	18
4.4. <i>Reactores con biomasa en suspensión</i>	19
5. Elementos a tener en cuenta	20
5.1. <i>Material de soporte</i>	20
5.2. <i>Composición de la alimentación</i>	21
5.3. <i>Comunidad microbiana</i>	23
5.4. <i>Temperatura</i>	23
5.5. <i>pH</i>	24
5.6. <i>Cantidad de oxígeno y nutrientes</i>	24
5.7. <i>Otros factores</i>	25
6. Parámetros operacionales	25
6.1. <i>Tiempo de residencia hidráulico (ERBT)</i>	25
6.2. <i>Flujo de alimentación volumétrico (VLR)</i>	25
6.3. <i>Flujo de alimentación másico (MLR)</i>	26
6.4. <i>Capacidad de eliminación (EC)</i>	26

6.5. Eficiencia de eliminación (RE)	26
6.6. Velocidad de producción de CO₂	26
7. Estudio cinético.....	27
OBJETIVOS Y ANTECEDENTES	29
1. Objetivos	30
2. Antecedentes	30
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	31
1. Materiales, equipos y reactivos	32
2. Métodos de cuantificación.....	33
3. Inoculación de la biomasa.....	33
4. Calibrado de tolueno.....	35
5. Optimización del medio más adecuado para el crecimiento de biomasa	36
6. Estudio cinético del crecimiento microbiano.....	37
7. Estudio de las fases de crecimiento y decaimiento bacteriano	38
8. Desempeño de un reactor de biomasa suspendida.....	38
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	41
1. Calibrado de tolueno y dióxido de carbono	42
2. Optimización del medio más adecuado.....	44
3. Estudio cinético del crecimiento microbiano.....	45
4. Estudio del crecimiento y decaimiento bacteriano	51
5. Desempeño de un reactor de biomasa suspendida.....	52
Conclusiones	57
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	59

Resumen

Día a día la sociedad requiere a los científicos ciertos métodos eficientes, económicos y rápidos para eliminar del aire sustancias de distinta índole causantes de problemas tanto de carácter humano como medioambiental. Uno de los grupos de compuestos químicos más interesantes y que más necesidad de eliminar se tiene, son los compuestos orgánicos volátiles, como puede ser el tolueno. Día a día, el aire que respiramos tiene concentraciones variables de estos compuestos, ya que sus usos son diversos en distintas ramas de nuestra vida.

En este estudio se intentará optimizar diferentes factores para la correcta eliminación de tolueno mediante un tratamiento biológico. Se hará especial hincapié en la composición del medio a utilizar, así como de la cinética del proceso. Finalmente, se realizará un estudio durante 12 días de un reactor de biomasa suspendida y se analizará su potencial eficacia para dicha eliminación.

Las determinaciones se harán realizando métodos analíticos elementales, como puede ser la cromatografía de gases con detector de llama, también la cromatografía de gases con detector termal de electrones, y la absorción molecular.

Los resultados obtenidos dan una gran idea sobre dicho proceso y sus consecuencias, abriendo una amplia gama de posibilidades para continuar con dicho estudio.

Resumo

Día a día a sociedade require ós científicos certos métodos eficientes, económicos e rápidos para eliminar do ar sustancias de dispar índole causantes de problemas tanto de carácter humano como medioambiental. Un dos grandes grupos de compostos orgánicos volátiles, como pode ser o tolueno. Día a día, o aire que respiramos ten concentracións variábeis de estes compostos, xa que os seus usos son diversos en diferentes polas da nosa vida.

Neste estudio intentárase optimizar diferentes factores para a correcta eliminación de tolueno mediante un tratamento biolóxico. Farase especial énfase na composición do medio a empregar, así como da cinética do proceso, Finalmente, realizarase un estudio durante 12 días dun reactor de biomasa suspendida e se analizará a súa potencial eficacia para dita eliminación.

As determinacións faranse realizando métodos analíticos elementais, como pode ser a cromatografía de gases con detector de ionización de chama, tamén a cromatografía de gases con detector termal de electróns, e a absorción molecular.

Os resultados obtidos dan unha gran idea sobre dito proceso e as súas consecuencias, abrindo unha ampla gama de posibilidades para continuar con dito estudio.

Summary

Nowadays, the society requires to develop some efficient, economic and quick methods for the elimination of several substances which cause problems either for human being or for the environment. One of the most important group of chemical compounds and which has an extreme need of elimination includes the volatile organic compounds, like toluene. Every day the air that we breathe has variable concentrations of these compounds, because they appear in different areas of our lives.

In this study different factors for the correct removal of toluene through a biological method will be optimized. Special emphasis will be given to the composition of the medium which will be used, and also to the kinetics of the process. Finally, a study will be carried out during 12 days with a suspended growth biomass reactor to estimate its potential efficiency for the removal of the selected pollutants.

Determinations will be made using elemental analytical methods, like gas chromatography with a flame ionization detector, gas chromatography with a thermal conductivity detector, as well as molecular absorption.

The results give a big idea about the efficiency of the process and its consequences, opening a wide range of possibilities to continue the study.

INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS TEÓRICOS

1. Aproximación temática

Día a día se descubren en el aire diferentes compuestos químicos que se conoce que tienen un efecto nocivo tanto para los seres vivos como para el ambiente. Los avances de las tecnologías analíticas permiten cuantificar cantidades de productos casi indescifrables. Un reto creciente dentro del mundo científico es la innovación de diferentes métodos o sistemas de coste mínimo y aplicable a todo tipo de situación, que permitan la degradación o eliminación de estos compuestos de cara a hacer la salud humana y medioambiental un poco mejor.

2. Tipos de contaminantes

Con el objetivo de afinar la metodología para eliminar las diferentes sustancias nocivas presentes en el aire es preciso hacer un análisis exhaustivo de los diferentes compuestos que puedan resultar perjudiciales. La enorme diversidad de las actividades humanas trae consigo la emisión de compuestos de distinta índole en concentraciones muy variables. Estas emisiones ocurren con supremacía en países desarrollados, como Estados Unidos o los miembros de la Unión Europea. (tabla 1). Conocer la naturaleza de estos productos permite crear y optimizar métodos para su eliminación o conversión.

Las fuentes mayoritarias de emisiones se pueden dividir en dos: las fuentes móviles y las fuentes estacionarias. En las fuentes móviles destacan los medios de transporte, desde motocicletas o ciclomotores, a aviones o transatlánticos. En estas fuentes, los principales gases emitidos son óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de azufre, hidrocarburos, diversos sólidos particulados y plomo. Por su parte las emisiones por fuentes estacionarias son más diversas, pudiéndose generar en procesos de combustión, donde los gases mayoritarios son óxidos de azufre o de nitrógeno, hidrocarburos y diversas partículas; en emisiones industriales procedentes de reactores, destiladores o condensadores, entre otros, emitiendo gases que dependen de la actividad de dicha industria; en procesos de depuración de aguas residuales, donde la mayoría de los compuestos volátiles presentes pasan al aire en un equilibrio líquido-gas (sobre el 50%); mediante fugas en tanques, sobre todo de petróleo o gasolina; o de la fermentación de compuestos biológicos que emiten, mayormente, sulfuros, mercaptanos, aminas o cetonas, que, además, generan problemas de hedor.

Tabla 1: Diferentes emisiones de compuestos por parte de la Unión Europea y Estados Unidos en 2006¹

Categoría	CO	NH ₃	VOC ^{*1}	NO _x	PM _{2,5} ^{*2}	SO ₂
UNIÓN EUROPEA						
Combustión	44%	1%	12%	43%	51%	90%
No combustión	10%	3%	53%	4%	21%	6%
Fuentes móviles	43%	1%	30%	52%	19%	3%
Basuras	3%	2%	1%	0%	4%	0%
Otros	0%	94%	4%	1%	7%	0%
TOTAL (Gg/año)	52.604	6.292	15.101	16.771	3.202	15.371
ESTADOS UNIDOS						
Combustión	7%	1%	5%	33%	31%	79%
No combustión	4%	5%	48%	9%	21%	18%
Fuentes móviles	85%	7%	42%	57%	26%	3%
Basuras	2%	1%	2%	1%	7%	0%
Otros	2%	86%	3%	0%	15%	0%
TOTAL (Gg/año)	81.728	4.263	16.586	18.932	3.672	15.280

*1: Compuestos orgánicos volátiles

*2: Partículas en suspensión de menos de 2,5 µm.

Otra clasificación válida de estos compuestos es la división en dos grandes familias según su estado de agregación: por un lado se encuentran las partículas en suspensión, y, por otro, aparecen los compuestos gaseosos, que a su vez se subdividen en compuestos volátiles orgánicos (VOCs) y compuestos volátiles inorgánicos (VICs).

2.1. Materia particulada en suspensión

La materia particulada se define como una masa de tamaño pequeño que puede ser tanto sólida o líquida que aparece en suspensión en la atmósfera. Su origen puede provenir directamente de las fuentes descritas anteriormente o por la agrupación o reacción de otras moléculas presentes en el aire. Una forma de clasificar este tipo de partículas es mediante su diámetro. La mayoría de éstos varían desde 0,01 µm hasta los 100 µm. Partículas con diámetros mayores acaban sedimentando por gravedad con gran facilidad. Las partículas de menos de 25 µm de diámetro son de especial importancia, ya que poseen una gran área superficial donde pueden absorber materiales de extrema toxicidad como hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) o metales pesados. Una vez absorbidos, al ser partículas tan pequeñas, los seres vivos pueden inhalarlas y, éstas, llegar a los pulmones, donde es probable que causen ciertas dolencias respiratorias tanto a corto como largo plazo. Debido a esto, un parámetro ampliamente utilizado es el PM_{2,5}, que mide la concentración de estas partículas en µg/m³. Por ejemplo en China, la presencia de estas partículas es de vital importancia, ya que más del 99% de las ciudades chinas superan el límite PM_{2,5} recomendado por la WHO (World Health Organization) como sucede en la ciudad de Shenyang, donde se ha determinado un valor de 162,7 µg/m³², superior al recomendado de 75 µg/m³³.

2.2. Compuestos inorgánicos volátiles (VICs)

2.2.1. Monóxido de carbono

Según se refleja en la tabla 1, el mayor contaminante que se emite a la atmósfera es el monóxido de carbono, representando un 48,1% y un 58,2% de las emisiones totales a estudio, para Europa y Estados Unidos respectivamente. Dentro de estas emisiones, un 43% y un 85%, respectivamente, proceden de fuentes móviles, donde destacan los medios de transporte más usados como coches o camiones. Otro gran porcentaje de las emisiones procede de fuentes estacionarias de combustión (un 44% y un 7%, para UE y EEUU). La causa de esta infame cantidad de proyecciones a la atmósfera surge de la combustión incompleta de combustibles fósiles. Este proceso se describe a continuación para el ejemplo concreto del metano como combustible. La combustión completa genera dióxido de carbono y agua de la siguiente manera:



En cambio es posible que la reacción (Ec.1) no se complete por diferentes razones, como puede ser la falta de oxígeno debido a que se proporciona poco aire, un corto tiempo de reacción o una temperatura inadecuada en el reactor. En estos casos se obtiene el siguiente proceso:



El monóxido de carbono no tiene grandes repercusiones en el punto de vista ambiental pero resulta tóxico al ser inhalado por seres vivos, ya que se combina con la hemoglobina de la sangre ocupando el sitio del oxígeno (existe más afinidad por parte de la hemoglobina al monóxido de carbono que al oxígeno), y por tanto éste no llega a órganos y tejidos, causando la muerte por asfixia. Es un gas incoloro e inodoro por lo que a simple vista su presencia es difícil de detectar.

2.2.2. Dióxido de carbono

Con el dióxido de carbono sucede algo similar. La principal fuente de emisiones es la combustión (Ec.1). Es un gas de los denominados “gases de efecto invernadero” ya que juegan un papel fundamental en la regulación de la temperatura de la Tierra. Uno de los problemas fundamentales del CO₂ es su estabilidad, ya que una vez emitido a la atmósfera su tiempo de residencia en ella es de aproximadamente 15 años, lo que se considera muy alto si se compara con él del monóxido de carbono de 10 semanas.

2.2.3. Óxidos de azufre

Dentro de este bloque se localizan tanto el dióxido de azufre (SO₂) como el trióxido de azufre (SO₃). Estos compuestos representan el 14,1% y 10,9% de las emisiones totales en Estados Unidos y Europa, respectivamente. Lo reflejado en la tabla 1, muestra que el origen fundamental de estos productos es de la combustión, tanto de azufre como del dióxido de azufre, como se refleja a continuación:



Este tipo de combustiones ocurre especialmente en plantas eléctricas, donde el 41% de la electricidad generada procede del quemado de carbón⁴. Un estudio de 12 tipos diferentes de carbón ha estimado que un 1% (porcentaje en peso) de éste corresponde a compuestos de azufre⁵. El petróleo también es una gran fuente de azufre, ya que el porcentaje fluctúa dependiendo del tipo y procedencia entre el 1% y el 3% (porcentajes en peso)⁶. Por su parte no se suele localizar un porcentaje significativo de azufre en el gas natural.

Sobre el impacto medioambiental de los óxidos de azufre es necesario recalcar que ambos compuestos pueden reaccionar con el vapor de agua atmosférico para obtener ácido sulfúrico que conduce a la famosa "lluvia ácida". Además, se conoce que el dióxido de azufre causa enfermedades respiratorias. Por su parte, el trióxido de azufre se considera del orden de 10 veces más tóxico que el anterior⁷, por lo que su reducción es clave.

2.2.4. Óxidos de nitrógeno

A pesar de existir diferentes tipos de compuestos nitrogenados como el monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂), nitrato (NO₃), óxido nitroso (N₂O), trióxido de dinitrógeno (N₂O₃), tetróxido de dinitrógeno (N₂O₄) o el pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅), solo se considera como NO_x a los dos primeros de éstos.

Este tipo de óxidos proceden también de la combustión de carbón o petróleo, llegando a haber porcentajes de entre 1% y 1,6% (p/p) para carbón⁵ y entre 0,1% y 2% (p/p)⁸ para el petróleo. Al igual que en los óxidos de azufre, la cantidad presente en el gas natural es despreciable. Además también se pueden generar en procesos de combustión si se encuentra presentes en el comburente, como en el caso de que se utilice aire, que es lo más normal. Este tipo de óxidos generados se conocen como NO_x térmicos.

Estos óxidos reaccionan con hidrocarburos y oxígeno en un proceso de tipo fotoquímico que se activa en presencia de radiación ultravioleta, generando una niebla o "smog" ampliamente presente en grandes núcleos urbanos que causa irritación en la piel o los ojos, y que además se puede adherir a los pulmones o plantas teniendo consecuencias de diversa índole. Por su parte, el NO se oxida en la atmósfera para dar NO₂, que a su vez se hidroliza en una reacción radicalaria dando lugar a ácido nítrico ⁷ (Ec.5). Este ácido nítrico cae a la corteza terrestre en forma de lluvia, formando otra vez la "lluvia ácida".



2.2.5. Amoníaco

El amoníaco que pasa a la atmosfera proviene prácticamente en su totalidad de las actividades de tipo agrícola y ganadera. Es un gas reactivo que puede, después de pasar por la atmósfera, depositarse en ecosistemas terrestres o marinos, donde puede crear problemas como la eutrofización. Además es un precursor de partículas PM_{2,5}. También es un medio para generar óxido nitroso (N₂O).

La industria ganadera es una importante fuente de este gas ya que, por ejemplo, una vaca de 680 kg se estima que genera al día entre 0,45 y 0,80 kg N/día⁹. Teniendo en cuenta que en las grandes explotaciones ganaderas existen entre 700 y 1200 vacas, se realiza un vasto número de emisiones de amoníaco al aire. La mayoría de este nitrógeno aparece a través de la orina y de las heces, que son los componentes mayoritarios del estiércol. Al descomponerse el estiércol por efecto de microbios, se emite a la atmósfera amoníaco.

Por otro lado, la mayoría de los fertilizantes utilizados en la agricultura son ricos en nitrógeno, como es el caso de la urea. Solo el 50% de este nitrógeno es absorbido por los cultivos, parte del restante se emite a la atmósfera en forma de NH₃⁷, aunque también puede lixiviarse o irse en el agua de lluvia.

2.2.6. Otros compuestos

Otros compuestos que pueden ser considerados de interés puede ser por ejemplo el óxido nitroso. Este gas es considerado como “gas de efecto invernadero” pero posee un potencial de calentamiento global (parámetro que indica la capacidad de un gas de atrapar el calor o la radiación infrarroja reflejada por la superficie de la Tierra) 300 veces mayor que el del CO₂. La principal fuente de emisión de este compuesto es la agricultura, donde se genera por un proceso de descomposición de nitratos.

Otro gas volátil interesante es el ozono (O₃). Es un compuesto englobado dentro de los llamados “contaminantes secundarios”, ya que no se emite directamente, sino que se genera en la atmósfera tras un proceso químico (Ec.7 y Ec.8). Los efectos que tiene este compuesto en la región más baja de la atmósfera son muy variados, desde causar el asma u otros problemas respiratorios, a dañar plantas y cultivos.



2.3. Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

Los compuestos orgánicos volátiles comprenden a un grupo de especies que son de vital importancia debido a su potencial impacto perjudicial en la salud humana y el medioambiente. Suelen confundirse con hidrocarburos, pero no son lo mismo ya que no todos los hidrocarburos son VOCs, y muchos VOCs no son hidrocarburos (compuestos formados por carbono e hidrogeno) como puede ser el dicloroetano o la acetona. Una manera utilizada para distinguir si un compuesto es un VOCs es la presión de vapor. Los VOCs son compuestos volátiles, por lo que su presión de vapor debe ser alta. Según la directiva europea European EC-Directive 1999/13/EC, para que un compuesto sea considerado VOC debe tener una presión de vapor superior a 10⁻² kPa a 293,15K.

Bajo determinadas condiciones medioambientales óptimas para su conducción, pueden ser importantes precursores en la formación de ozono. Además, varios VOCs como estireno o benceno han sido identificados como altamente tóxicos o mutagénicos, mientras que pruebas epidemiológicas han indicado que la repetitiva exposición tanto diaria como intermitente está

asociada con numerosos efectos adversos para la salud, principalmente de tipo respiratorio o cardíacos (Tabla 2). Desde un punto de vista medioambiental, se observa un importante impacto de los VOCs en el cambio climático a pesar de estar en bajas concentraciones.

Tabla 2: Análisis de los efectos de diferentes VOCs en la salud humana.¹⁰

VOC	TLV ^{*1}	Fórmula	Efectos para la salud
Acetona	10	CH ₃ COCH	Carcinógeno
Benceno		C ₆ H ₆	Carcinógeno
Butil acetato		CH ₃ COOC ₄ H ₉	Carcinógeno
Tetracloruro de carbono	10	CCl ₄	Posible carcinógeno
Dicloroetano		CH ₂ ClCH ₂ Cl	Parálisis de centros nerviosos
EGM	5	(CH ₂ OH) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ (C	Defectos genéticos
Etilbenceno		C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	Posible carcinógeno
Formaldehído		HCHO	Dolor de garganta, mareos, dolor de cabeza
Cloruro de metilo		CH ₃ Cl	Carcinógeno
Metil etil cetona		CH ₃ COC ₂ H ₅	Carcinógeno
Percloroetileno		C ₂ H ₅ Cl	Posible carcinógeno
Fenol		C ₆ H ₅ OH	Mareos, dolor de cabeza
Estireno		C ₆ H ₅ CH=CH ₂	Posible carcinógeno
Tetracloroetileno		CCl ₂ =CCl ₂	Posibles enfermedades de corazón y riñón
Tolueno		C ₆ H ₅ CH ₃	Mareos, dolor de cabeza
Tricloroetano	200	CH ₂ ClCHCl ₂	Posibles defectos genéticos y problemas de corazón
Tricloroetileno	50	CHCl=CCl ₂	Parálisis de centros nerviosos, enfermedades de riñón
Cloruro de vinilo	10	CH ₂ =CHCl	Carcinógeno
Xileno		C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Mareos, dolor de cabeza

*1: Límite de exposición profesional. Se considera el límite superior en el cual la concentración en aire de una sustancia es aceptable. Se mide en ppm.

Gran parte de estas especies provienen de industrias de diferente tipo o la otra principal fuente de emisión son las de tipo móvil, donde mayoritariamente se ha destacado los medios de transporte (Tabla 1). Debido a esto, la presencia de estos compuestos aumenta drásticamente en ciudades donde existan gran cantidad de vehículos de motor o en grandes núcleos industriales. A su vez, suelen estar ampliamente presentes en el aire interior de casas y edificios, ya que se pueden localizar en pinturas, muebles, ceras, colas, cosméticos...(Tabla 3).

Entre ellos es conveniente destacar el tolueno, que será el compuesto a estudio en el procedimiento. Se utiliza como disolvente de pinturas, de selladores de silicona, etc. Al estar expuesto a él, genera cansancio, confusión, pérdidas de memoria, náuseas, pérdidas de apetito y pérdida de oído y vista. Es una sustancia que no solo se puede inhalar, sino que puede ser absorbida por la piel causando los efectos antes descritos. Si un ser vivo es sometido a altas exposiciones de tolueno puede desmayarse e incluso morir. Según la ACGIH (American

Conference of Governmental Industrial Hygienists) la concentración máxima a soportar para no tener efectos neurálgicos es de 50 ppm durante un máximo de 8 horas¹¹.

Tabla 3: Estudio de las diferentes fuentes de VOCs realizado en 61 hogares americanos.

Fuentes posibles de VOCs	Porcentaje de detección	
	Casa	Sótano
Disolventes	13%	75%
Productos de limpieza	15%	70%
Ambientadores	92%	67%
Cigarrillos	61%	66%
Pegamento/adhesivos	25%	20%
Artículos de arte	46%	16%
Botes de pintura	5%	15%
Aceite de motor	2%	10%
Gasolina	0%	8%
Acabados de madera	0%	8%
Esmalte de uñas	18%	7%
Colonia	11%	7%
Bolas de naftalina	7%	5%
Lámparas de petróleo	5%	5%
Diluyente de pintura	0%	5%
Esmalte de zapatos	5%	3%
Líquido de encendido	0%	3%
Pesticidas	2%	2%
Cera de muebles	0%	0%

2.4. Hedores

Se define como hedor a la capacidad de un contaminante o mezcla de ellos de activar el sentido del olfato. Suelen ser responsables de desagradables olores a determinadas concentraciones. Pueden proceder de compuestos de carácter tanto orgánico como inorgánico, como el ácido butírico (olor rancio) o el sulfuro de hidrógeno (olor a huevo podrido).

La intensidad de olor se mide en términos de unidad de hedor por metro cúbico, que, en el sistema europeo, consiste en la cantidad de contaminante diluido en 1 m³ de gas inerte en condiciones estándar de presión y temperatura genera una respuesta fisiológica igual a la que realiza un patrón conocido como EROM (equivale a 123 µg/m³ de n-butanol).

3. Métodos de eliminación

La mejor solución a llevar a cabo sería la prevención o al menos la reducción de las emisiones a la atmósfera, aunque esto no es siempre posible o fácil. Por esto, conocer los distintos métodos existentes de eliminación de los compuestos nocivos presentes en el aire permite realizar una elección favorable a la hora de eliminar un tipo de contaminante concreto. Las

posibilidades de reducción se pueden dividir en dos grandes grupos: por un lado los procesos que tienen lugar por métodos físico-químicos, y, por otro lado, aquellos que ocurren de manera biológica. Una mención aparte requieren las partículas en suspensión, que conllevan un tratamiento especial.

3.1. Tratamiento de partículas en suspensión

Si no se eliminan antes de ser introducidas en un reactor biológico o en un tratamiento físico-químico, las partículas en suspensión pueden causar graves problemas como el atascamiento o la saturación de biofiltros o diversos materiales. Debido a esto su completa eliminación es un proceso vital. Existen cinco grandes grupos de procesos a llevar a cabo, entre los que se incluyen la sedimentación por gravedad, filtración, precipitación electrostática o absorción.

3.2. Métodos físico-químicos de tratamiento de contaminantes

Los métodos de tratamiento físico-químico se pueden subdividir en dos procesos: aquellos que involucren procesos de transferencia de masa, y aquellos que se basen en procesos destructivos.

En el primer grupo destacan los tratamientos de absorción o adsorción, donde se transfiere el contaminante presente en el gas a una fase líquida o sólida. La absorción suele llevarse a cabo con columnas en las cuales se reparte el contaminante entre una fase líquida y la fase gas. La entrada de ambos fluidos puede ser en la misma corriente, a contracorriente (más común) o en flujo atravesado. Por su parte la adsorción ocurre en columnas empaquetadas compuestas, en la mayoría de los casos, por gránulos de carbono activo donde el contaminante pasa del gas al sólido. El uso de dos columnas simultáneas permite que se pueda regenerar una mientras la otra está en uso.

En cuanto a los métodos basados en procesos destructivos, se pueden nombrar la incineración térmica o catalítica. La principal diferencia entre estas tecnologías es que en la incineración catalítica la destrucción ocurre a bajas temperaturas (por debajo de 500°C) y en la incineración térmica a altas temperaturas (por encima de 650°C). Cabe remarcar que estos procesos y la necesidad de utilizar un combustible en la incineración, genera dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, cuyo efecto ya se ha nombrado anteriormente.

En la tabla 4 se resume los diversos procesos de tratamiento físico-químico existente:

Tabla 4: Diferentes tipos de tratamientos físico-químicos en la eliminación de contaminantes y sus consecuencias.¹²

Método	Tipo de contaminante aplicado	Eficiencia de eliminación (%)	Observaciones
Dilución física	VOCs y partículas	-	Se añade aire limpio como diluyente
Condensación	VOCs	70-85	Dificultad de recuperación del condensado
Adsorción	VOCs	80-90	Residuos sólidos por gasto de adsorbente
Absorción	VOCs	90-98	El agua (fluido) generado necesita tratamiento
Separación de membrana	Acetona, formaldehído, nicotina y amoníaco	95-99	Membranas caras y difíciles de adquirir
Enmascarado	Hedores	-	Aplicación de moléculas fuertes que atrapen
Combustión química	VOCs	95-99	Producción de gases de efecto invernadero
Oxidación química	SVOCs ^{*1}	90	Oxidantes son caros e inestables
Precipitación química	Compuestos orgánicos clorados	95-98	Problemas con la regeneración del precipitante
Tecnología de plasma	Clorofenol	99,99	Gran gasto energético

*1: Compuestos orgánicos semivolátiles.

3.3. Métodos biológicos de tratamiento de contaminantes

En el tratamiento biológico, los contaminantes son transformados en dióxido de carbono por microorganismos. El tratamiento biológico del aire contaminado es más efectivo para convertir bajas concentraciones de compuestos solubles y biodegradables. Esta serie de técnicas utilizan energía a partir de la capacidad de las bacterias, la cual es usada para realizar el proceso de oxidación hasta obtener no solo dióxido de carbono y agua, sino también subproductos inorgánicos, nueva materia celular, subproductos orgánicos o calor. (Ec.9)



Los métodos de tratamiento biológico poseen varias ventajas sobre los físico-químicos descritos anteriormente, ya que estos procesos pueden perfectamente ser desarrollados en condiciones de temperatura y presión ambiental. Además, son tratamientos que no desarrollan óxidos de nitrógeno ni efluentes como ocurría con los métodos físico-químicos. Una vez que se alcanzan las condiciones prerrequeridas de temperatura, humedad y pH, el tratamiento biológico es bastante tolerante a cambios en la concentración de residuos de entrada y el proceso sigue funcionando correctamente. Un sencillo resumen gráfico de la diferente utilidad de cada tratamiento se ve en la figura 1. Los diferentes tipos de tratamiento biológico serán estudiados en secciones venideras.

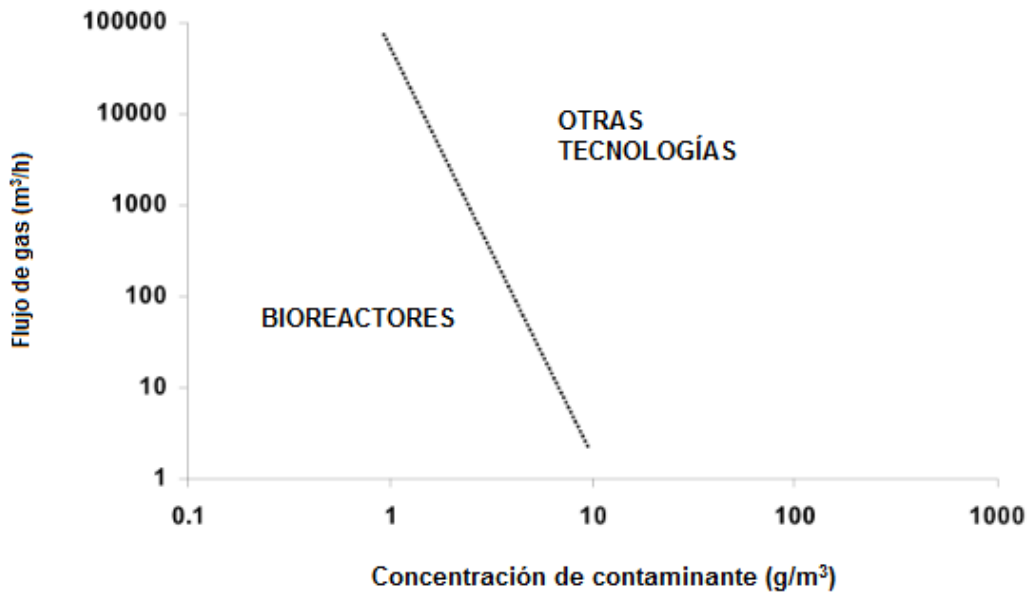


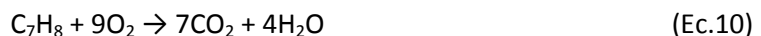
Figura 1: Utilidad de bioreactores frente a otro tipo de tratamientos en función de la concentración de contaminante.

A continuación se explica el proceso de degradación biológica de ciertos contaminantes de tipo orgánico tomados a modo de ejemplo.

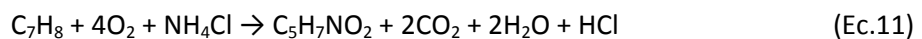
3.3.1. Hidrocarburos (C_xH_y)

Se tomará como ejemplo de este grupo de compuestos el tolueno, ya que será la sustancia a eliminar en el análisis posterior.

El tolueno es oxidado biológicamente en un proceso de la naturaleza del desarrollado en la ecuación (Ec.9).

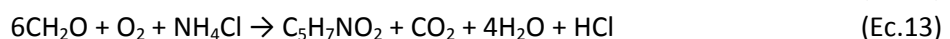
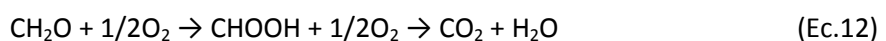


A su vez, si el proceso ocurre en presencia de una fuente de nitrógeno como puede ser el cloruro de amonio, se genera biomasa, cuya fórmula estequiométrica habitualmente reconocida es de $C_5H_7NO_2$ ¹³, aparte de cloruro de hidrógeno, lo que dará una acidificación del medio que convendrá controlar (Ec.11).¹⁴



3.3.2 Compuestos orgánicos oxigenados ($C_xH_yO_z$)

En el caso de los compuestos orgánicos oxigenados (aldehídos, alcoholes, cetonas, éteres...) sucede un procedimiento análogo al obtenido en la degradación de hidrocarburos¹⁵. El proceso se ve resumido tanto en presencia de cloruro de amonio para dar biomasa, como en una oxidación convencional para obtener dióxido de carbono, en las siguientes ecuaciones:



3.3.3. *Compuestos orgánicos halogenados ($C_xH_yX_z$ ($X=F, Cl, Br, I$))*

Ya que la mayoría de estos compuestos son organoclorados, se ceñirá a revisar la degradación de dichos productos. A diferencia de los casos anteriores, los compuestos organoclorados ven favorecida su degradación mediante procesos anaerobios. Por lo tanto, las bacterias que llevarán a cabo este procedimiento serán radicalmente distintas a las de los casos anteriores.

El proceso consiste en sucesivas reacciones en las que se van sustituyendo cloros de la molécula por átomos de hidrógeno, hasta obtener un hidrocarburo, alcohol, cetona...¹⁶

4. Tipos de reactores biológicos

4.1. Biofiltros

Los biofiltros son reactores en los que un flujo de aire humidificado pasa por una cama porosa empaquetada en la cual existe un diverso cultivo de microorganismos capaces de degradar distintos contaminantes¹⁷. Inicialmente se utilizaban ampliamente como reductores de olores aunque su uso se ha visto desarrollado debido a ser una alternativa efectiva y económica para el tratamiento de compuestos, sobre todo de carácter orgánico (VOCs).¹⁸

Un biofiltro convencional funciona, de manera sencilla, como se representa en la figura 2. El gas contaminado, una vez pretratado para la eliminación de posibles partículas, pasa por una cámara donde es humidificado para conseguir una máxima biodegradación. Posteriormente, este aire húmedo pasa al bioreactor, que se encuentra lleno del material de soporte escogido para el proceso. La entrada del aire puede ser desde abajo del reactor, o desde arriba de éste, aunque se suele preferir por encima para evitar problemas de sequedad en la entrada del reactor producido por que la reacción biológica, de carácter exotérmico, genera más calor en dicha entrada al estar presente más concentración de contaminante. Finalmente, es posible la instalación de un sistema de adsorción para conseguir eliminar concentraciones de compuestos residuales que pudieran permanecer.¹⁹

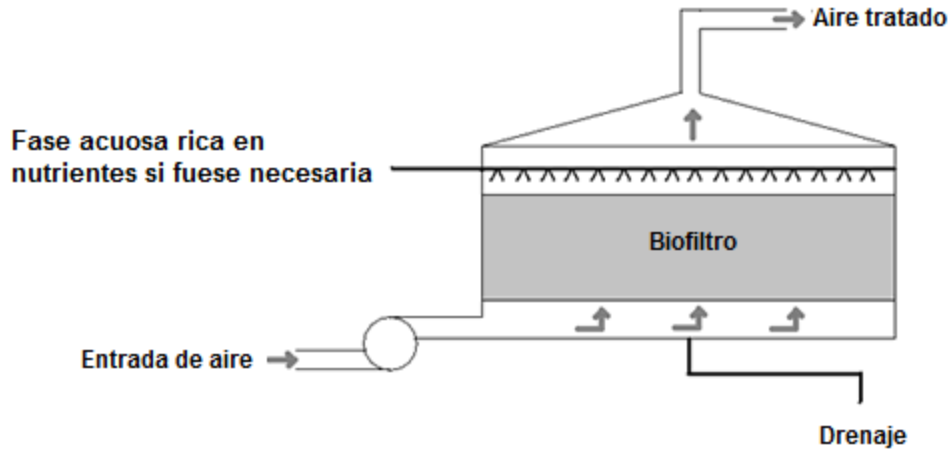


Figura 2: Esquema de un biofiltro.

4.2. Biolavadores

En un biolavador, el contaminante es primero absorbido en una fase líquida a través de una columna llena de material inerte, que posteriormente es tratada en una segunda etapa dentro de un bioreactor de oxidación, como muestra la figura 3. Las principales ventajas inherentes a esta tecnología consisten en el lavado de ciertos productos de reacción, impidiendo sus potenciales efectos de inhibición, un correcto seguimiento del proceso biológico gracias al control de la composición del medio líquido y una buena capacidad de adaptación de la biomasa microbiana a la composición del gas a degradar. Por su parte, existe un gran inconveniente en el devenir de este proceso: el gran requerimiento de una fuente acuosa para la disolución de los compuestos contaminantes, lo que dispara el coste del proceso.²⁰

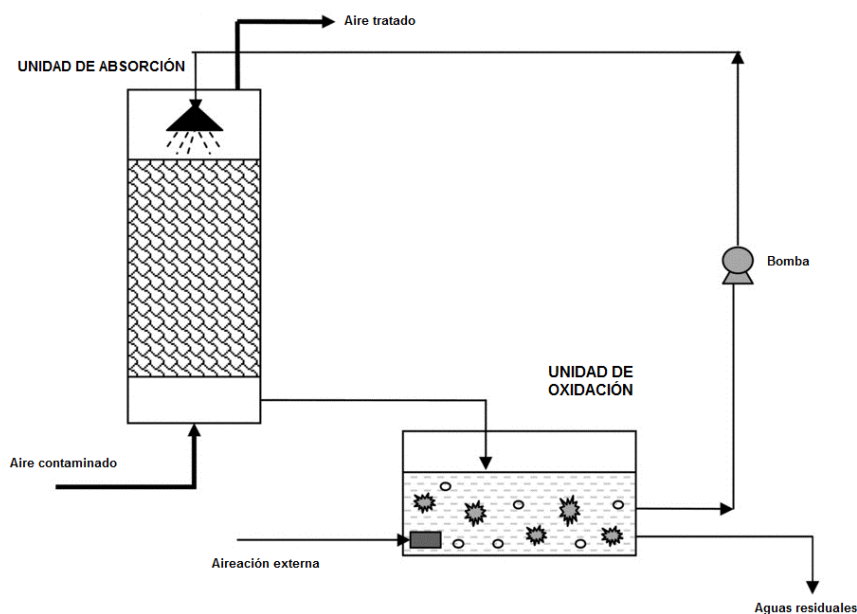


Figura 3: Esquema de un biolavador²¹

4.3. Filtros percloradores

Los filtros percloradores son una evolución de los biofiltros, como se ve en la figura 4. En ellos, se gotea constantemente sobre un material de soporte inerte, una fase acuosa rica en nutrientes, como nitrógeno, fósforo o potasio, y también en materiales traza, vitaminas, etc. Esta fase acuosa utilizada permite continuos equilibrios líquido-gas para que ocurra la transferencia de masa requerida por el proceso. Además, los filtros percloradores no necesitan que el aire de entrada sea humidificado o filtrado, como ocurría con los biofiltros; ya que la rápida saturación del aire por agua hace que todas las partículas en suspensión son lixiviadas a la fase acuosa²².

Además, la corriente constante de fase acuosa, hace que los productos intermedios o secundarios que se generan, se puedan eliminar fácilmente y no intervenir en el proceso de actuación de los microbios. A su vez, pueden obtener buenas eficiencias de eliminación, a diferencia de los biofiltros tradicionales, cuando la alimentación es alta gracias a su capacidad para albergar más biomasa.²³ Esto se ve reflejado en la eliminación de tolueno donde se obtuvo un EC de 40 g/m³.h (alimentación 1 g/m³ en 64 m³/h de alimentación)²⁴ frente a los 32,6 g/m³.h en un biofiltro convencional en condiciones similares²⁵.

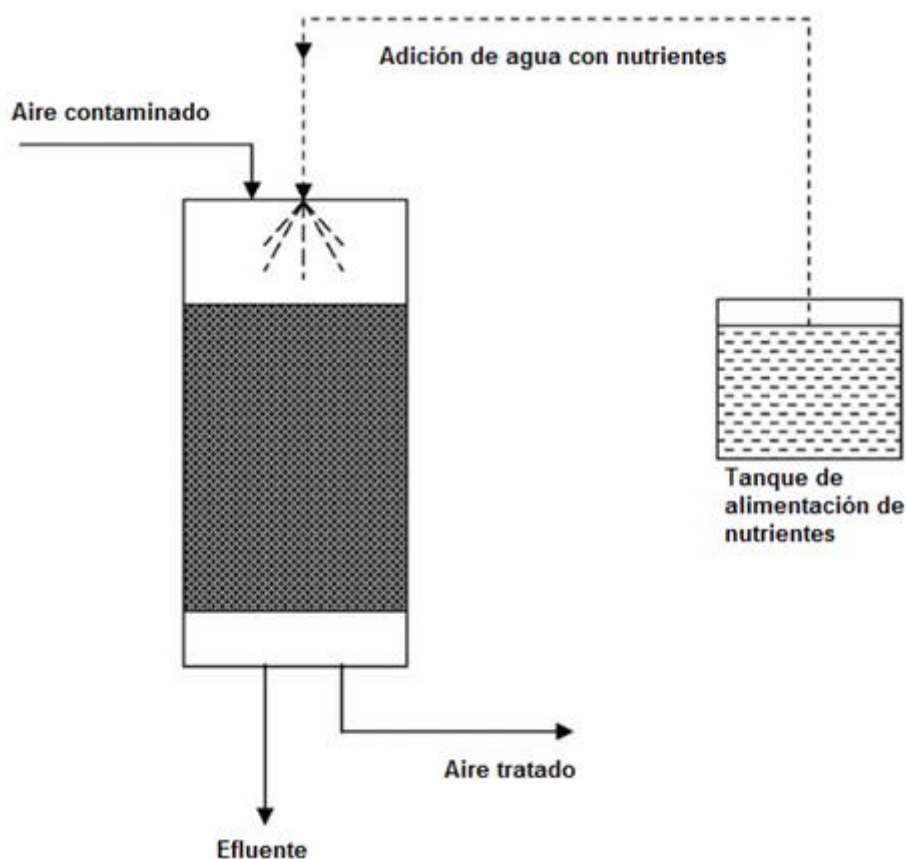


Figura 4: Esquema de un filtro perclorador²¹

En la siguiente tabla se reflejan, de manera resumida, las ventajas e inconvenientes que poseen los diferentes reactores o métodos de biomasa adherida para la eliminación de contaminantes antes descritos.

Tabla 5: Resumen de las características de los diferentes bioreactores descritos²⁶

Método biológico	Características	Ventajas	Desventajas
Biofiltros tradicionales	Microorganismos inmovilizados	Bajo coste	Atascamiento del medio
	Fase acuosa inmovilizada	Gran área específica para reparto	Áreas grandes requeridas
Filtros percloradores	Microorganismos inmovilizados	Mejor retención para microbios de lento crecimiento	Más complejo de construir y operar
	Circulación de fase acuosa	Baja caída de presión	Generación de lodos
Biolavadores	Biomasa suspendida en dos subunidades	No hay atrancamientos	Crecimiento más lento de microbios
		Mejor control de nutrientes y pH	Generación de lodos

4.4. Reactores con biomasa en suspensión

Muchas veces esta serie de reactores no son tenidos en cuenta como una solución acertada para la eliminación de compuestos, ya que no presenta las eficiencias y las ventajas que tienen los sistemas anteriormente descritos. Sin embargo, consiste en un sistema útil para determinadas ocasiones, ya que evita problemas propios de los sistemas en los que la biomasa está adherida, como el atascamiento del material de soporte, la existencia de pérdidas de carga o la canalización del gas contaminado entre huecos de soporte. Estos problemas se hacen mayores cuando la concentración de sustrato es grande, por lo que los sistemas con reactores de biomasa en suspensión pueden ser un buen complemento para la eficiente eliminación de compuestos, sobre todo VOCs²⁵.

Estos reactores funcionan de manera simple. En un reactor, el contaminante se transfiere desde una fase gas a una fase líquida donde se encuentran las bacterias en suspensión, además de los nutrientes y los minerales necesarios. Se recomienda que el gas contaminado entre por la parte inferior del tanque para que pueda ser tratado con mayor facilidad²⁷. En el caso de este estudio se tratará con un reactor de estas características, que presentará la siguiente disposición:

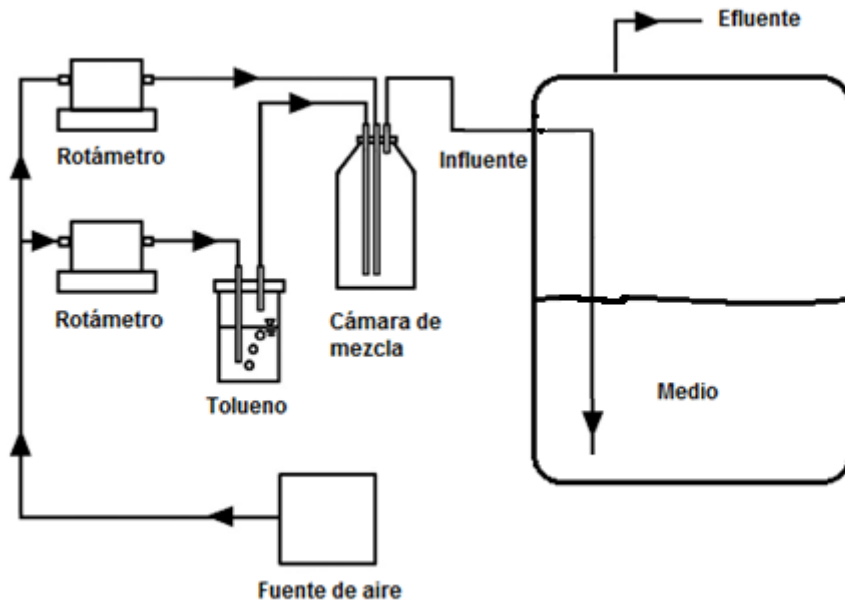


Figura 5: Esquema del reactor de biomasa en suspensión que será utilizado²⁵

Una alternativa a este proceso son los reactores biológicos secuenciales (SBR). Este método consiste en un reactor donde no existe ni flujo de entrada ni de salida. El propio reactor va actuando de manera discontinua y por etapas. Esto proporciona una solución en tratamientos complejos, ya que en el propio reactor pueden tener lugar diferentes procesos, consiguiendo un ahorro importante en espacio y en coste. Además se consigue controlar de manera efectiva el proceso en el caso que haya problemas con el crecimiento de microorganismos²⁸.

5. Elementos a tener en cuenta

5.1. Material de soporte

La correcta elección del material de soporte en el caso de reactores con biomasa adherida es vital para el proceso de biodegradación ya que influye en las eficiencias de eliminación debido a la actividad bacteriana y la duración del reactor. Se han utilizado varios materiales, en condiciones muy diversas, como elementos de soporte en un reactor, sin que se lograra llegar a un acuerdo para decidir cuál de ellos es el más adecuado. La naturaleza de estos materiales puede ser tanto orgánica, como inorgánica de origen natural o totalmente sintética. Dentro de primeros, los más utilizados son compost, turba, suelo o derivados de madera; mientras que el carbón activo, perlita, piezas de vidrio, anillos de cerámica, poliestireno, espuma de poliuretano y vermiculita son los más comunes dentro de los que poseen un origen sintético.

Diferentes factores se pueden determinar experimentalmente para conocer que material de soporte es el más recomendado. El área específico, que cuanto mayor sea mayor será la velocidad de intercambio de masa gas-líquido; la capacidad de retención de agua o el

contenido de nutrientes, que son cruciales para mantener la actividad óptima de microorganismos; la capacidad de adsorción, que permitirá regular flujos intermitentes de alimentación; el precio o el tamaño son algunos de los factores más relevantes. Como ejemplo, un estudio de 10 materiales de soporte de naturaleza diferente ha obtenido los datos que se resumen en la tabla 5.²⁹

Tabla 6. Resumen de propiedades de diferentes materiales de soporte.

Material	Área específica (m ² /g)	Humedad (%)	Densidad aparente (kg/m ³)	Capacidad de retención de agua (g/g)	Remanencia de agua (%/h)	Conductividad (μs)	pH	Capacidad tamponadora (mLSO ₄ ⁻² /L)
Fibra de coco	1,68	6,62	90	3,90	-8,01	315,00	5,93	33
Hojas de pino	0,50	7,79	50	1,51	-17,62	216,00	6,90	120
Turba	1,43	6,97	170	1,80	-2,77	338,00	5,13	20
Compost	2,82	7,83	360	0,68	-2,41	470,00	7,24	128
Material avanzado * ¹	0,76	37,62	620	0,58	-1,75	226,00	5,72	13
Roca magmática	0,62	0,06	690	0,18	-0,97	33,00	7,21	33
Carbono activo	950,00	4,81	520	0,39	-0,73	40,00	6,90	43
SBC * ²	85,60	0,90	180	0,34	-0,73	87,00	8,20	78
Lignito	5,99	4,85	610	0,28	-1,73	205,00	6,51	45
PUF * ³	0,02	ND * ⁴	70	1,56	-17,35	ND * ⁴	ND * ⁴	ND * ⁴

*¹: Fina capa de compost sobre una superficie de arcilla.

*²: Carbón a partir de lodos

*³: Espuma de poliuretano

*⁴: No disponible

5.2. Composición de la alimentación

El flujo de entrada y la composición de la alimentación son factores de importancia primaria en estos procesos. Dependiendo de estos factores, el tamaño y diseño del reactor ha de ser diferente, ya que a mayor flujo de entrada, menor será el tiempo de residencia en el reactor, y, por lo tanto, reactores más grandes serán necesarios. En el siguiente estudio, se analiza la influencia del cociente del flujo de entrada de un gas contaminado con pentano entre las bacterias disponibles en el reactor (C_{b0}^p/X_o), frente al crecimiento observado (Y_{obs}) de biomasa.³⁰

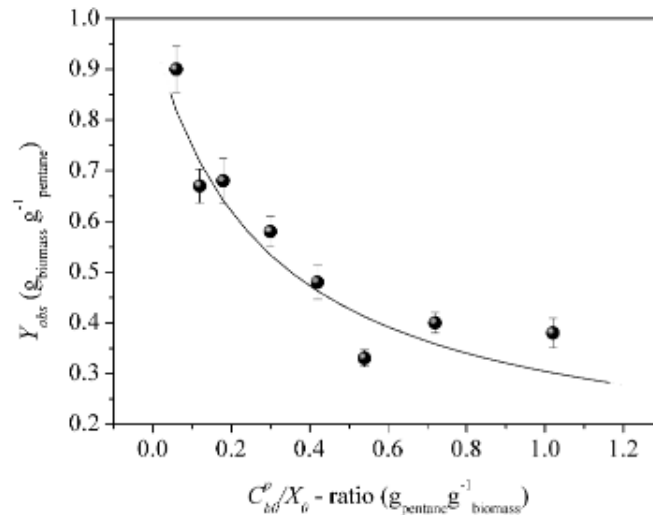


Figura 6: Relación entre el cociente del flujo de entrada de un gas contaminado con pentano entre las bacterias disponibles en el reactor (C_{bd}^p/X_0), frente al crecimiento observado (Y_{obs}) de biomasa.

Por su parte, la concentración de contaminante también es un factor determinante. Si es un valor significativo, podría haber efectos de inhibición en los microorganismos, o a la generación de productos intermedios de elevada toxicidad. Debido a esto, es recomendable una concentración menor a 4 o 5 g/m^3 . Por su parte, hay que tener especial cuidado en la presencia de otros compuestos en el gas a analizar a mayores del contaminante a estudio. Estos compuestos pueden tener un efecto positivo mediante cometabolismo, o un efecto negativo debido a inhibición competitiva o represión catabólica. En la degradación de compuestos de tipo BTX (benceno, tolueno y xileno) se ha estudiado la repercusión de la presencia de cada compuesto por separado, y en presencia de uno o los dos restantes. También se ha visto el efecto de la presencia, además, de metil-tercbutil éter.³¹

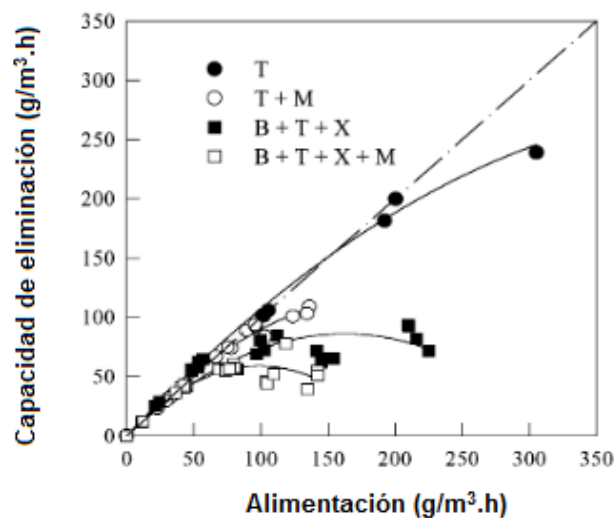


Figura 7: Influencia de la presencia de metil-tercbutil éter, benceno y xileno en un gas contaminado con tolueno

5.3. Comunidad microbiana

La biomasa en los bioreactores está compuesto por una parte que se encuentra en flotación y otra que se encuentra atrapada (sésiles), en la cual la mayoría de microorganismos son bacterias. Ambos grupos interactúan entre ellos y con el entorno. El análisis de dichos grupos y las comunidades presentes quedan fuera del alcance de este trabajo y se han desarrollado en otros estudios³².

Se recomienda la presencia de una amplia gama de microorganismos a la hora de comenzar el funcionamiento de un reactor pero, en el caso de que se utilice un soporte de carácter sintético, esto es complicado, ya que dicho soporte no contiene ningún microbio de antemano. Debido a esto, es necesaria la inoculación previa al arrancado del bioreactor. En el caso de materiales de soporte naturales, esta inoculación no es necesaria, aunque muchas veces recomendable para favorecer la citada diversidad³³.

5.4. Temperatura

El impacto de la temperatura en el incremento de la actividad de la biomasa está cimentado en el hecho de que la temperatura afecta a la estructura y composición de los microbios encontrados en las celdas de microorganismos, así como, el aumento que genera las altas temperaturas en la velocidad de las reacciones bioquímicas³⁴. Dependiendo de la temperatura, destacará la presencia de diferentes tipos de bacterias. A bajas temperaturas destacan los microbios de tipo psicrófilos, al aumentar la temperatura hasta aproximadamente la temperatura ambiente predominarán los organismos mesófilos, y finalmente, a altas temperaturas, aparecerán los termófilos. Dependiendo del tipo de contaminante a eliminar será recomendable la presencia de cada uno de estos tipos. En el caso de compuestos de tipo BTX, es maximizada la eficiencia en presencia de bacterias de tipo mesofílico.³⁵

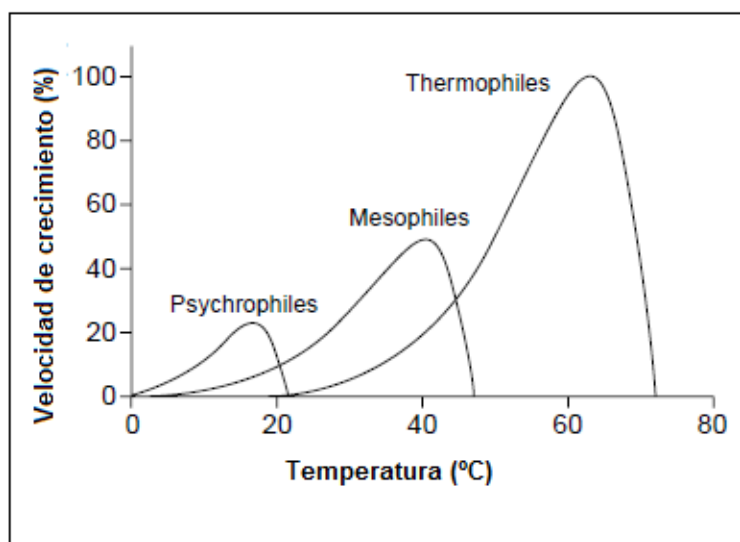


Figura 8: Influencia de la temperatura en el desarrollo de microorganismos.³⁶

5.5. pH

El efecto del pH en la biofiltración es análogo a lo que sucedía con la temperatura. Algunas especies de microbios (sobre todos hongos) son activas a bajos pHs, otras lo son a altos pHs y otras son tolerantes a ciertos rangos específicos. Por ejemplo, se ha determinado que la eficiencia de eliminación de BTEX era máxima en un rango de pH entre 5-8, y disminuía drásticamente entre 8-8,5, lo que indica que las bacterias que degradan los BTEX adquieren predominio al encontrarse en pHs neutros o débilmente bajos³⁷.

Es muy importante la fortaleza de los microorganismos ante diferentes variaciones de pH. Estos cambios pueden estar generados por la creación de subproductos de carácter ácido en la degradación de ciertos contaminantes, como compuestos de azufre u organoclorados. Esto hecho se evita gracias al trabajo tamponador del material de soporte o mediante la adición de una disolución de base (bicarbonato sódico, hidróxido sódico, entre otros) para neutralizar el exceso ácido.³⁸

5.6. Cantidad de oxígeno y nutrientes

La mayoría de los microorganismos que degradan VOCs son aeróbicos, es decir, necesitan oxígeno para metabolizar y oxidar los contaminantes, según lo visto en la Ec.9. A medida que la concentración de contaminante o el flujo de alimentación aumenta, mayor es la demanda de oxígeno, y más necesaria su disponibilidad. A pesar de que la disponibilidad de oxígeno procedente del aire es amplia (sobre todo en reactores abiertos), muchas veces la degradación se ve limitada por la presencia de oxígeno. Esto es debido a que el oxígeno es poco soluble en agua, por lo que suele difundir disminuyendo su disponibilidad. Este hecho se refleja en un estudio en el que se compararon tres reactores, dos de ellos utilizando un aire pobre en

oxígeno (21%) y en otro un aire rico en oxígeno (63%). Esto ocasionó el aumento de la eficiencia de eliminación durante los primeros días hasta llegar a un máximo. Posteriormente se aumentó la concentración de oxígeno en aire hasta un 80%, sin observar mejoras en las eficacias.³⁹

La disponibilidad de nutrientes inorgánicos es otro factor que influye en el establecimiento y en la salud de la comunidad microbiana en el medio de un biorreactor. En muchos casos, el medio orgánico del biofiltro proporciona a los microorganismos los nutrientes necesarios para su correcto desarrollo. Esto fue determinado⁴⁰ para el tratamiento de olores, donde no fue necesario la adición de nutrientes adicionales, salvo en el caso de utilizar un medio pobre en ellos. El caso contrario ocurre en la degradación de tolueno⁴¹, donde se ha requerido un medio conteniendo, entre otras cosas, $ZnCl_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

5.7. Otros factores

Otros factores también influyen en el correcto desarrollo de los biorreactores, como pueden ser la humedad, la caída de presión, o el coste, pero no serán estudiados en este análisis.

6. Parámetros operacionales

Serán definidos una serie de operadores que definen el grado de actuación y el funcionamiento de cada bioreactor:

6.1. Tiempo de residencia hidráulico (ERBT)

Representa el tiempo medio que el contaminante pasará en el filtro biológico considerando el volumen del reactor.

$$ERBT = \frac{V}{Q} \quad \text{Ec.14}$$

Siendo V el volumen del reactor (m^3) y Q el caudal de alimentación del gas (m^3/h).

6.2. Flujo de alimentación volumétrico (VLR)

Da información sobre la cantidad de flujo de entrada que pasa por unidad de volumen del reactor.

$$VLR = \frac{Q}{V} \quad \text{Ec.15}$$

Siendo V el volumen del reactor (m^3) y Q el caudal de alimentación del gas (m^3/h).

6.3. Flujo de alimentación másico (MLR)

De manera análoga al VLR, el flujo de alimentación másico consiste en la cantidad de contaminante que pasa por unidad de volumen del reactor.

$$MLR = \frac{Q \cdot C_0}{V} \quad \text{Ec.16}$$

Siendo V el volumen del reactor (m³), Q el caudal de alimentación del gas (m³/h) y C₀ la concentración de contaminante a la entrada (g/m³).

6.4. Capacidad de eliminación (EC)

Consiste en la masa de contaminante degradada por unidad de volumen de reactor y por unidad de tiempo. Es un parámetro útil para conocer el funcionamiento del bioreactor. Son preferidos valores máximos (EC_{max}), ya que permiten el diseño de biofiltros más pequeños.

$$EC = \frac{Q \cdot (C_0 - C_f)}{V} \quad \text{Ec.17}$$

Siendo V el volumen del reactor (m³), Q el caudal de alimentación del gas (m³/h), C₀ la concentración de contaminante a la entrada (g/m³) y C_f la concentración de contaminante a la salida (g/m³).

6.5. Eficiencia de eliminación (RE)

Es el porcentaje de la concentración de contaminante eliminada en el reactor con respecto a la concentración alimentada. Suele variar dependiendo de la concentración de inicio, el flujo de entrada o la actividad de los microorganismos.

$$RE = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Ec.18}$$

Siendo C₀ la concentración de contaminante a la entrada (g/m³) y C_f la concentración de contaminante a la salida (g/m³).

6.6. Velocidad de producción de CO₂

La cantidad de contaminante que se ha degradado trae consigo la generación de una cantidad proporcional de dióxido de carbono (Ec.9). Es utilizado aunque no siempre es un buen método, ya que el CO₂ se puede generar por otros procesos, como la respiración endógena de las bacterias; o se puede gastar, como hacen ciertas bacterias autotróficas para desarrollar su función.

$$PCO_2 = \frac{Q \cdot (CO_{2F} - CO_{20})}{V} \quad \text{Ec.19}$$

Siendo Q el caudal de alimentación (m^3/h), CO_{2F} la cantidad de dióxido de carbono a la salida (g/m^3), CO_{20} la cantidad de dióxido de carbono a la entrada (g/m^3) y V el volumen del reactor (m^3)

7. Estudio cinético

La cantidad de biomasa formada es proporcional a la cantidad de sustrato alimentada y a la cantidad de producto de reacción generado, como cualquier otra reacción química. Pero, en este comportamiento existen ciertas limitaciones, como la falta de sustrato o la presencia de otras sustancias que actúen como interferentes. Debido a esto, el crecimiento microbiano se ajusta inicialmente a una reacción de orden 0 y a mayores concentraciones a una de orden 1, por lo que la ecuación formulada por Monod⁴² es una buena aproximación, en donde se considera que todos los factores que influyen en el crecimiento se mantienen constantes salvo la concentración de sustrato alimentada.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{S+K_s} \quad \text{Ec.20}$$

Siendo μ la velocidad de crecimiento específica; μ_{max} la velocidad de crecimiento máxima; S , la concentración de tolueno; y K_s , la constante de saturación.

μ_{max} y K_s son constantes cinéticas que marcarán la velocidad del proceso. K_s se define como la concentración restante de sustrato al llegar a la mitad de la velocidad de crecimiento máxima. Por su parte, μ_{max} se corresponde con la velocidad a la que tiende la función. Finalmente es importante conocer el término μ , que represente la manera en la que se desarrolla la biomasa y se puede representar como:

$$\mu = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dT} = \frac{1}{X} \cdot \frac{\Delta X}{\Delta T} \quad \text{Ec.21}$$

Siendo X la concentración de biomasa a tiempo T , y dX/dt , la variación de dicha concentración con respecto al tiempo.

A pesar de que a menudo la ecuación de Monod explica correctamente el crecimiento microbiano, tiene ciertas limitaciones. Una de las más importantes es la presencia de otras sustancias o el propio sustrato en exceso que pueda generar una inhibición en el proceso y, por tanto provoca que no se cumpla la ecuación de Monod. Una solución a este problema fue formulada por Andrews, representando la ecuación de esta manera:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{S+K_s+S^2/K_i} \quad \text{Ec.22}$$

En donde K_i es una constante que se incorpora, denominada constante de inhibición.

OBJETIVOS Y ANTECEDENTES

1. Objetivos

En el estudio a realizar se intentaran alcanzar los siguientes objetivos:

- 1.1. Optimización y conocimiento de las diferentes variables que afectan a un proceso de eliminación biológico.
- 1.2. Estudio de la cinética de los procesos microbianos y la correlación existente entre los datos obtenidos experimentalmente y el modelo teórico.
- 1.3. Conocimiento de las diferentes fases de desarrollo de los microorganismos durante un ciclo de degradación.
- 1.4. Estudio de las características y la eficacia de un reactor de biomasa suspendida para la degradación de tolueno.

Para cumplir con estos puntos, se han de utilizar las diferentes competencias adquiridas durante el grado de cinética química, procesos de ingeniería básicos, tipos de reactores y sus características, métodos analíticos de cuantificación como la cromatografía de gases y la absorción molecular, capacidad de búsqueda de información bibliográfica o el desarrollo de memorias en la realización de proyectos.

2. Antecedentes

La eliminación de tolueno es un estudio que se ha llevado a cabo con bastante asiduidad. En el siguiente párrafo se resumirán diferentes estudios llevados a cabo por diferentes métodos y la eficiencia de eliminación obtenida.

Zhang et al⁴³ degradaron tolueno mediante la utilización de un filtro perclorador, obteniendo eficiencias de eliminación del 98%. Por su parte, Wübker et al⁴⁴ realizaron dicha eliminación pero con la utilización de un filtro lavador. La eficiencia fue peor, llegando al 72% de eliminación. Por otro lado, Chen et al²⁵ se basaron en un reactor de biomasa suspendida para la eliminación, y se consiguió una eficacia de eliminación media del 90,2%. En otra experiencia, Rajamohan et al⁴⁵ utilizaron un biofiltro para la eliminación, obteniendo una porcentajes de eliminación del 98%. Finalmente, también se realizaron estudios de eliminación de tolueno por medios físico-químicos. Por ejemplo, Wang et al⁴⁶ eliminaron tolueno por un proceso de a

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Materiales, equipos y reactivos

Los reactivos utilizados durante todo el proceso se resumen en la tabla adyacente:

Tabla 7: Lista de reactivos utilizados durante el proyecto.

Compuesto químico	Fórmula química	Marca comercial	Pureza	Observaciones
Hidrógeno fosfato potásico	K_2HPO_4	Panreac	99%	
Dihidrógeno fosfato potásico	KH_2PO_4	Panreac	99%	
Cloruro de amonio	NH_4Cl	Panreac	99,5%	
Sulfato de magnesio heptahidratado	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Panreac	98-102%	
Tiamina en ac. clorhídrico	$C_{12}H_{17}N_4OS \cdot HCl$	Sigma	-	
Riboflavina	$C_{17}H_{20}N_4O_6$	Sigma	-	
Ácido nicotínico	$C_6H_5NO_2$	Sigma	-	
Biotina	$C_{10}H_{16}N_2S_3$	Sigma	99%	Conservado en nevera
Ácido tióctico	$C_8H_{14}O_2S_2$	Sigma	99%	
Ácido fólico	$C_{19}H_{19}N_7O_6$	Sigma	-	
Piridoxina en ac. clorhídrico	$C_8H_{11}NO_3 \cdot HCl$	Sigma	-	
Pantotenato de calcio	$C_{18}H_{32}CaN_2O_{10}$	Sigma	-	Conservado en nevera
Cloruro férrico	$FeCl_3$	Sigma	-	
Ácido bórico	H_3BO_3	Sigma	99%	
Sulfato de cobre pentahidratado	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Panreac	99%	
Sulfato de manganeso monohidratado	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Sigma	-	
Molibdato de sodio dihidratado	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Sigma	101,5%	
Sulfato de zinc heptahidratado	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Panreac	99-102%	
Cloruro de cobalto hexahidratado	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	99%	
Alumbre potásico dodecahidratado	$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Panreac	99-101%	
Cloruro de calcio dihidratado	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Panreac	99-105%	
Cloruro sódico	$NaCl$	Panreac	99-100,5%	
Glucosa	$C_6H_{12}O_6$	Acros Organics	-	
Tolueno	C_7H_8	Applicher Panreac	99,8%	Para análisis
Extracto de levadura	-	Biomedics	-	

Por su parte los equipos utilizados y las características de cada uno se describen a continuación:

- pH-metro Crison Basic 20. Antes de su uso fue calibrado con un tampón de $7,00 \pm 0,02$ marca LabProcess, y otro de $4,01 \pm 0,02$ marca LabProcess.
- Centrifugador ATC 4222 MKII. Se utiliza a velocidad máxima (5).
- Sistema de reactor biológico Bioflo 110. Está compuesto por un bloque de control de agitación, temperatura, pH, oxígeno disuelto; un calentador con agitador magnético en contacto con una camisa donde circula agua; y un tanque de reacción.
- Rotámetro ShoRate hasta 8,5 L/h ($20^\circ C$, 1 bar) y con divisiones de 0,2 L/h.

- Rotámetro ShoRate hasta 400 L/h (20°C, 1 bar) y con divisiones de 10 L/h.
- Autoclave Sterilcav-75 Raypa. Está constantemente funcionando a 35°C y 140 rev/min.
- Espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 11.
- Cromatógrafo de gases Series II de HP con detector TCD dotado de una columna Parapak-Q80-100 de 1,83 m y 2,11 mm.
- Cromatógrafo de gases Series II de HP con detector FID con una columna Agilen 19091N-133 HP Inowax de 30 m, 0,25 mm y 0,25 µm de dimensiones.

2. Métodos de cuantificación

2.1 Cuantificación de tolueno

Para cuantificar el tolueno se utilizará un cromatógrafo de gases con detector de ionización llama de hidrógeno/aire. La temperatura del detector será de 250°C, la del inyector también de 250°C, y la del horno de 120°C. El gas portador escogido será el helio. Se encuentra el pico del tolueno en un tiempo de retención de 2 minutos y 7,9 segundos.

2.2 Cuantificación de CO₂

La cuantificación del dióxido de carbono se realizará en el cromatógrafo de gases antes descrito con un detector de conductividad térmica. La temperatura en el horno será de 30°C, en el inyector de 90°C y en el detector de 100°C. El gas portador utilizado será el helio. El pico correspondiente al dióxido de carbono aparece a 2 minutos y 50,5 segundos. A los 40,2 segundos sale un pico de mayor tamaño que se corresponde con el nitrógeno.

2.3 Cuantificación de biomasa

Para conocer la biomasa presente en el medio se utiliza un método espectrofotométrico. Se sabe que la turbidez bacteriana absorbe en la región del visible a 600 nm. Se utiliza un espectrofotómetro de haz sencillo donde se realiza un blanco con el medio sin presencia de biomasa.

3. Inoculación de la biomasa

Como se ha visto en la introducción, los microorganismos necesitan de unas condiciones determinadas para poder desarrollarse y realizar su función biológica. Entre estos factores destacan la temperatura, el pH, la presencia de nutrientes y minerales, la cantidad de oxígeno disponible, etc. Debido a esto se ha intentado preparar un medio rico en nutrientes y diferentes minerales, así como a un pH y temperatura óptimos para su crecimiento; en el que se ha intentado la inoculación de bacterias.

Para conseguir dicho fin, se ha preparado 2 L de un medio en presencia de los componentes descritos en la tabla adjunta:

Tabla 8: Composición del medio utilizado para la inoculación.

Compuesto químico	Fórmula química	Masa (g)	Volumen (μ L)	Concentración (mg/L)
Hidrógeno fosfato potásico	K_2HPO_4	1,0041	-	502
Dihidrógeno fosfato potásico	KH_2PO_4	9,0061	-	4503
Cloruro de amonio	NH_4Cl	4,0035	-	2002
Sulfato de magnesio heptahidratado	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2028	-	101
Disolución de minerales traza ¹	-	-	1000	-
Disolución de vitaminas ²	-	-	1000	-

¹: Disolución ya preparada descrita en el procedimiento experimental, punto 3

²: Disolución ya preparada descrita en el procedimiento experimental, punto 3

Se van a preparar 100 mL de una disolución de materiales traza de composición según Kennes et al¹². Los componentes se describen en la siguiente tabla:

Tabla 9: Composición de la disolución de materiales traza.

Compuesto químico	Fórmula química	Masa (g)	Concentración (mg/L)
Cloruro férrico	$FeCl_3$	0,0192	192
Ácido bórico	H_3BO_3	0,0057	57
Sulfato de cobre pentahidratado	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,0009	9
Sulfato de manganeso monohidratado	$MnSO_4 \cdot H_2O$	0,0052	52
Molibdato de sodio dihidratado	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,0026	26
Sulfato de zinc heptahidratado	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,0072	72
Cloruro de cobalto hexahidratado	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0,0059	59
Alumbre potásico dodecahidratado	$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0,0024	24
Cloruro de calcio dihidratado	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,0015	15
Cloruro sódico	$NaCl$	1,0226	10226

Por otro lado también se preparan 100 mL de una disolución de vitaminas cuya composición según Kennes et al¹², se describe en la tabla:

Tabla 10: Composición de la disolución de vitaminas.

Compuesto químico	Fórmula química	Masa (g)	Concentración (mg/L)
Tiamina en ac. clorhídrico	$C_{12}H_{17}N_4OS.HCl$	0,0199	199
Riboflavina	$C_{17}H_{20}N_4O_6$	0,0099	99
Ácido nicotínico	$C_6H_5NO_2$	0,0994	994
Biotina	$C_{10}H_{16}N_2S_3$	0,0111	111
Ácido tióctico	$C_8H_{14}O_2S_2$	0,0101	101
Ácido fólico	$C_{19}H_{19}N_7O_6$	0,0095	95
Piridoxina en ac. clorhídrico	$C_8H_{11}NO_3.HCl$	0,0258	258
Pantotenato de calcio	$C_{18}H_{32}CaN_2O_{10}$	0,2010	2010

Se ha determinado el pH de dicho medio, obteniendo un valor de 5,96. Se pasa el medio a diferentes frascos de vidrio Pyrex de 250 y 500 mL, y se le añade a cada frasco 20 μ L de tolueno. Se conservan en el agitador a 35°C durante 15 días.

Durante dicho tiempo se observa que no hay un crecimiento de biomasa, ya que el medio presenta un aspecto claro y no la turbidez que debería poseer. Por ello, se decide cambiar de estrategia y utilizar un cultivo mixto que incluye una cepa de *Exophiala oligosperm*⁴⁷.

Para seguir con dicho crecimiento, se prepara un medio en presencia de glucosa, que actuará como fuente de carbono para dichos microorganismos.

4. Calibrado de tolueno

Para toda la serie de análisis que se realizarán a lo largo del proyecto, se estimará la concentración de tolueno en aire gracias a inyecciones realizadas en un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de llama. Debido a esto, es necesario disponer de calibrados válidos para todo el rango de concentración que se va a determinar.

Para la realización de dicho calibrado, se comienza trabajando con un tanque de 12 L totalmente seco. Se le hace pasar durante unos 10-15 minutos una corriente de nitrógeno para eliminar restos de compuestos volátiles. Finalmente se introduce un agitador magnético y se van añadiendo cantidades crecientes de tolueno. Es conveniente esperar unos 15-20 minutos de añadir el compuesto orgánico para tomar la medida, ya que se debe dejar alcanzar el equilibrio en el tanque. Se añaden 5, 10, 15, 20 y 25 μ L de tolueno y se inyectan cinco jeringas de 1 mL en el cromatógrafo por cada valor.

Posteriormente, es necesaria la realización de otro calibrado para concentraciones más altas de tolueno. Para ello se utiliza un tanque de menor tamaño, en este caso de 600 mL. Se añaden para este proceso 1, 2, 5, 7, 10, 15, 20 y 25 μ L de tolueno, realizándose cinco inyecciones por cada valor.

5. Optimización del medio más adecuado para el crecimiento de biomasa

Se realizan una serie de estudios para determinar con que medio se puede trabajar más eficientemente.

Se parte de un medio que va a contar con hidrógeno fosfato de potasio, dihidrógeno fosfato de potasio, sulfato de magnesio heptahidratado, y cloruro de amonio⁴⁷. Además se le va a añadir una cantidad de una disolución de materiales traza y de vitaminas cuya preparación se explica en el punto 3.

Una vez preparado esta base, se determinará mediante un ensayo si es recomendable la presencia de extracto de levadura en el medio. Para ello se preparan dos medios de 250 mL, cuyas composiciones se describen a continuación:

Tabla 11: Composición de medios en presencia y ausencia de extracto de levadura

Compuesto químico	Fórmula química	Masa (g)	Volumen (μL)	Concentración (mg/L)
MEDIO SIN EXTRACTO DE LEVADURA				
Hidrógeno fosfato potásico	K ₂ HPO ₄	0,1242	-	497
Dihidrógeno fosfato potásico	KH ₂ PO ₄	1,1242	-	4497
Cloruro de amonio	NH ₄ Cl	0,5005	-	2002
Sulfato de magnesio heptahidratado	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,0248	-	99
Disolución de minerales traza ¹	-	-	125	-
Disolución de vitaminas ²	-	-	125	-
MEDIO CON EXTRACTO DE LEVADURA				
Hidrógeno fosfato potásico	K ₂ HPO ₄	0,1254	-	501,6
Dihidrógeno fosfato potásico	KH ₂ PO ₄	1,1252	-	4500,8
Cloruro de amonio	NH ₄ Cl	0,5029	-	2011,6
Sulfato de magnesio heptahidratado	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,0252	-	100,8
Disolución de minerales traza ¹	-	-	125	
Disolución de vitaminas ²	-	-	125	
Extracto de levadura	-	0,0256	-	102,4

¹: Disolución cuya preparación se describe en el punto 3 del procedimiento experimental.

²: Disolución cuya preparación se describe en el punto 3 del procedimiento experimental.

Se realizará el estudio en frascos de vidrio Pyrex de 250 mL provistos de tapones con un septum de goma que será útil para la toma de gases. Se preparan tres muestras del medio sin extracto de levadura, y otras tres del medio con extracto de levadura. Para ello se introducen 50 mL del medio requerido en cada frasco y se esteriliza en el autoclave. Posteriormente se añade a cada frasco 20 mL de biomasa ya inoculada previamente con glucosa. Finalmente, se adiciona a cada muestra 10 μL de tolueno y se dejan en el agitador. La primera toma de muestra se realiza sobre media hora después de la adición, para conseguir que se alcance el

equilibrio líquido-gas. Se realizan tomas de muestras una vez al día durante una semana. Se sacan tres inyecciones de 1 mL de cada frasco para inyectar en el cromatógrafo de gases dotado de un detector de ionización de llama utilizado para la detección de tolueno.

6. Estudio cinético del crecimiento microbiano

Como ampliación al estudio anterior, se realizó unos ensayos para conocer la cinética de los procesos microbianos tanto en presencia de extracto de levadura como sin ella. Posteriormente se podrán estimar los valores cinéticos de $\mu_{\text{máx}}$ y K_s .

Para ello, se vuelve a preparar un medio de misma composición que el anterior, pero en este caso se realizarán disoluciones de 1 L para poder utilizar dicho medio en análisis posteriores. La composición de cada uno de los medios se resume a continuación:

Tabla 12: Composición de los medios para el estudio cinético.

Compuesto químico	Fórmula química	Masa (g)	Volumen (μL)	Concentración (mg/L)
MEDIO SIN EXTRACTO DE LEVADURA				
Hidrógeno fosfato potásico	K_2HPO_4	0,4982	-	498
Dihidrógeno fosfato potásico	KH_2PO_4	4,5002	-	4500
Cloruro de amonio	NH_4Cl	2,0101	-	2010
Sulfato de magnesio heptahidratado	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0999	-	100
Disolución de minerales traza ¹	-	-	500	-
Disolución de vitaminas ²	-	-	500	-
MEDIO CON EXTRACTO DE LEVADURA				
Hidrógeno fosfato potásico	K_2HPO_4	0,5038	-	503,8
Dihidrógeno fosfato potásico	KH_2PO_4	4,4982	-	4498,2
Cloruro de amonio	NH_4Cl	2,0028	-	2002,8
Sulfato de magnesio heptahidratado	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1088	-	108,8
Disolución de minerales traza ¹	-	-	500	
Disolución de vitaminas ²	-	-	500	
Extracto de levadura	-	0,10685	-	106,85

¹: Disolución cuya preparación se describe en el punto 3 del procedimiento experimental.

²: Disolución cuya preparación se describe en el punto 3 del procedimiento experimental.

Se pipetea 50 mL de medio sin extracto de levadura en cada uno de cuatro frascos de 250 mL de vidrio Pyrex dotados con un tapón con septum de goma; y 50 mL del medio en presencia de extracto de levadura en otros cuatro frascos de manera análoga. Se esterilizan en el autoclave y se añade 20 mL de biomasa ya inoculada a cada uno de los frascos. Finalmente, mediante una jeringa de tipo Hamilton, se van añadiendo cantidades crecientes de tolueno en cada uno de los frascos. Se adicionan 4, 8, 12, 16 y 20 μL por cada frasco, tanto para las muestras sin extracto de levadura como para las que poseen dicho extracto.

Se dejan las muestras en el agitador y se comienza a tomar muestras media hora después de añadir el contaminante. Se intenta realizar tomas de muestras cada 10-12 horas durante 5 días, de la misma manera que en el caso anterior (3 inyecciones de cada frasco para el GC-FID, y otras 3 para el GC-TCD). Además, para este estudio se realizará una medida diaria de la densidad óptica de los frascos para conocer el crecimiento de biomasa. Para ello se retiran 0,5 mL de muestra de cada frasco, y se llevan hasta 1,5 mL con agua destilada. Posteriormente, se miden con una cubeta de plástico en el espectrofotómetro usando como blanco el medio sin biomasa.

7. Estudio de las fases de crecimiento y decaimiento bacteriano

En la siguiente sección se realizará un ensayo con el objetivo de conocer las diferentes etapas en la vida de la biomasa, desde que se les inyecta el tolueno hasta que dicho sustrato se agota.

Para ello se reutilizarán los datos de la sección anterior. En este caso se ha tomado el frasco con medio en presencia de extracto de levadura al que se le ha añadido 20 µL de tolueno. Se ha medido la densidad óptica de la muestra, tomando 0,5 mL de disolución para llegar a 1,5 mL totales que se miden en el espectrofotómetro tomando de blanco de medio con extracto de levadura al que no se le ha añadido biomasa.

En este caso el estudio se prolonga durante 17 días.

8. Desempeño de un reactor de biomasa suspendida

Una vez realizados los estudios previos sobre la eliminación biológica del tolueno, se comienza a trabajar con el reactor. El reactor tendrá el siguiente aspecto y se dividirá en las siguientes partes:

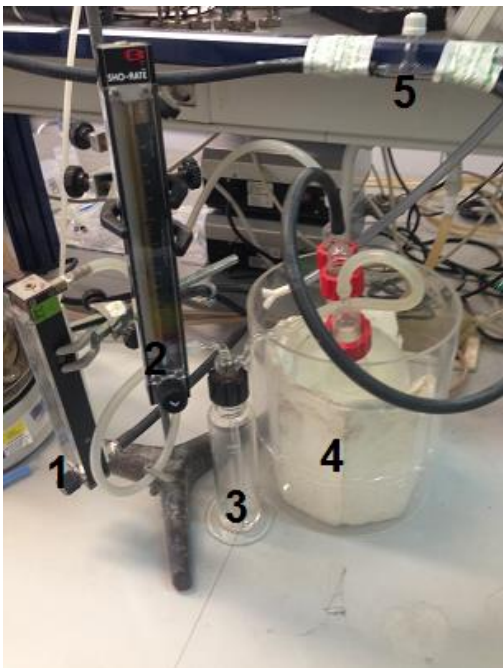


- 1:** Placa calefactora y agitador
- 2:** Tanque provisto de camisa refrigerada
- 3:** Salida y entrada de líquidos
- 4:** Sonda de pH
- 5:** Sonda de temperatura
- 6:** Salida de gases con condensador

Figura 9: Fotografía del reactor utilizado

La placa calefactora está en contacto directo con la camisa de refrigeración, por lo que calienta solo dicha agua de refrigeración. Por lo tanto, en el centro de control del reactor se configura una temperatura y éste, va controlando la cantidad de agua caliente o fría que pasa por la camisa, y así mantiene la temperatura constante dentro del reactor. Por otro lado, en la salida de gases se coloca un refrigerante en el que circula agua fría. Esto se realiza con el objetivo de evitar el escape de medio impulsado por el flujo de entrada de gas contaminante a la temperatura de trabajo. Se evita a su vez ciertas pérdidas de tolueno y se consigue mantener el volumen del reactor constante.

El método de contaminación del aire por tolueno se resume a continuación:



- 1:** Rotámetro que controla el flujo de aire limpio
- 2:** Rotámetro que controla el flujo de aire contaminado
- 3:** Frasco lavador de gases provisto de tolueno
- 4:** Cámara de mezcla
- 5:** Zona de toma de muestra

Figura 10: Fotografía de la cámara de mezcla utilizada.

Por un rotámetro se hace pasar una corriente de aire sintético que va directamente a la cámara de mezcla. Por el otro rotámetro se hace pasar otra corriente de aire sintético pero que, previamente a llegar a la cámara de mezcla, se llena de tolueno al ser dirigida a un frasco lavador de gases con dicho compuesto. Finalmente, se mezclan en un matraz de fondo redondo con tres bocas y llega al reactor para ser tratado.

Para comenzar con el reactor se introduce la biomasa. Para ello se añaden 500 mL de biomasa con extracto de levadura ya preparada de otros experimentos. Por otro lado se introducen 120 mL de biomasa inoculada con glucosa en un centrifugador a máxima potencia durante 10 minutos, se separa la parte inferior rica en biomasa de la superior, y se añade el volumen total con biomasa de 60 mL al reactor. Finalmente, se completa hasta un volumen final de 1320 mL con medio rico en extracto de levadura.

Se inicia la actividad del reactor con un flujo de aire limpio de 250 L/h y de aire contaminado de 1 L/h. Al cabo de seis días, se sube el flujo de aire contaminado a 2 L/h y, tres días después se sube a 3,5 L/h. Se configura el reactor a 35°C y a 200 r.p.m.

Se mide todos los días cuatro muestras de salida y cuatro muestras de entrada, tanto para la cuantificación de dióxido de carbono, como para la cuantificación de tolueno. Además se controla el pH y se mide la densidad óptica una vez al día.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. Calibrado de tolueno y dióxido de carbono

Se comienza mediante la calibración de tolueno. Es necesario la realización de dos ensayos diferentes de calibrado, como se indica en el procedimiento experimental, para abarcar los rangos tan dispares de concentraciones con los que se va a trabajar durante toda la experiencia.

Se conoce el valor añadido de tolueno, además del volumen del recipiente contenedor, siendo en el primer caso de 12 L. Por otro lado, se sabe que la densidad del tolueno es de 0,8669 g/mL⁴⁸. También es conveniente saber que ciertos valores se han excluido de las medidas medias en cada caso ya que discrepaban de manera flagrante con el resto de datos.

Tabla 13: Datos utilizados para el calibrado de concentraciones bajas de tolueno

[Tolueno] ($\mu\text{L/L}$)	[Tolueno] (g/m^3)	Área	Desviación
0,42	0,36	4986	$\pm 3,5355$
0,83	0,72	11193	$\pm 2478,2$
1,25	1,08	22022	$\pm 3207,8$
1,67	1,44	33692	$\pm 2547,0$
2,08	1,81	47022	$\pm 431,3$
2,50	2,17	54716	± 1000

Obteniendo como consecuencia, la siguiente recta de calibrado:

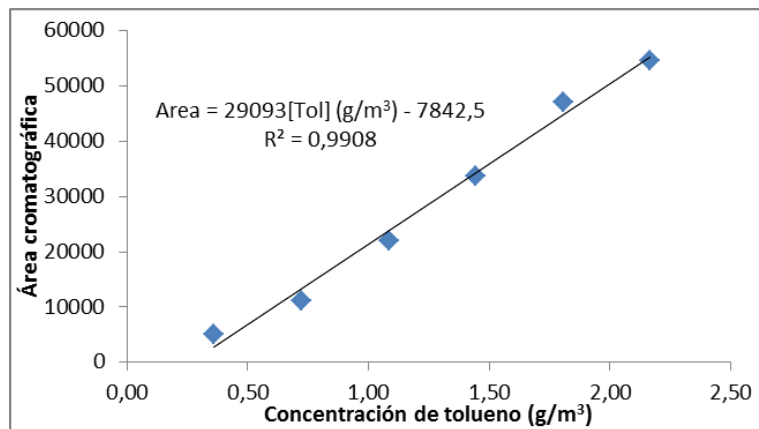


Figura 11: Recta de calibrado para concentraciones bajas de tolueno

Por su parte, en el segundo caso se actuó de la misma manera, pero con un frasco con un volumen de 0,6 L.

Tabla 14: Datos utilizados para el calibrado de concentraciones altas de tolueno

[Tolueno] ($\mu\text{L/L}$)	[Tolueno] (g/m^3)	Área	Desviación
1,67	1,44	17232	$\pm 1296,7$
3,33	2,89	44369	$\pm 2880,4$
8,33	7,22	120997	$\pm 2990,4$
11,67	10,11	199114	$\pm 12597,4$
16,67	14,45	255213	$\pm 13180,9$
25,00	21,67	402895	$\pm 18257,0$
33,33	28,90	540321	$\pm 8002,2$
41,67	36,12	676442	$\pm 9201,7$

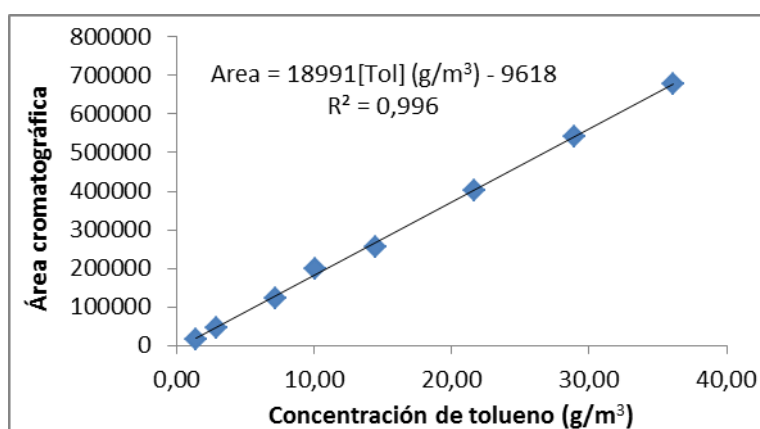


Figura 12: Recta de calibrado para concentraciones altas de tolueno

Es de prever que de los datos obtenidos no se obtengan buenas regresiones, y que las desviaciones estándar de las medias sean relativamente altas, debido a que es muy posible la presencia de pérdidas del gas en procesos de adición de las cantidades previstas de tolueno; o también influye el hecho de que no se está consiguiendo una mezcla completa en todo el tanque. A pesar de esto, los datos son aceptables para el objetivo del estudio realizado.

Por su parte, para la calibración del dióxido de carbono se utiliza un estudio realizado con antelación por el equipo de investigación. En él se ha utilizado aire sintético en el que se conocía exactamente su porcentaje de dióxido de carbono (20%). De esa manera se fueron tomando diferentes volúmenes con una jeringa y así se realizó la curva de calibrado. A continuación se refleja dicha representación gráfica del experimento:

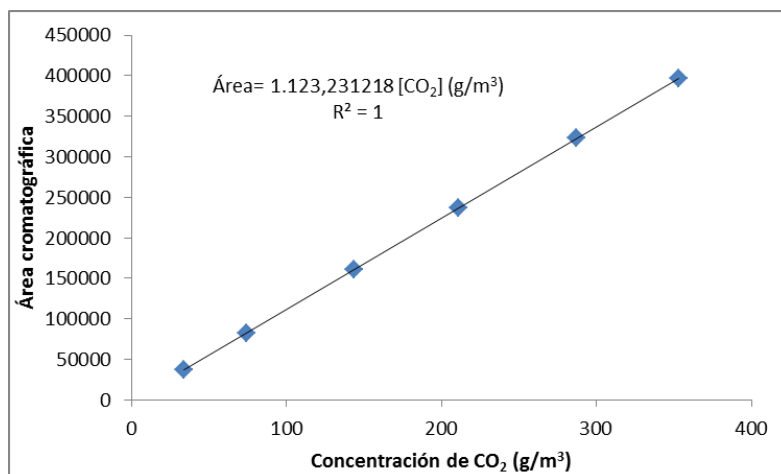


Figura 13: Recta de calibrado para el dióxido de carbono

2. Optimización del medio más adecuado

Como se ha comentado antes, la elección del medio más favorable para el desarrollo de la biomasa es crucial en el devenir del proceso. Para ello, se ha hecho un estudio sobre la conveniencia o no de añadir al medio extracto de levadura.

Los datos obtenidos se resumen en las siguientes tablas:

Tabla 15: Valores de concentración de tolueno obtenidos para las diferentes muestras a estudio.

Día de trabajo	Tipo de muestra	Concentración de tolueno (g/m ³)	Desviación	Día de trabajo	Tipo de muestra	Concentración de tolueno (g/m ³)	Desviación
0	Sin levadura 1	83,22	± 2,318	0	Con levadura 1	59,98	± 5,353
	Sin levadura 2	52,82	± 0,87		Con levadura 2	40,45	± 5,087
	Sin levadura 3	58,63	± 4,262		Con levadura 2	66,35	± 4,665
1	Sin levadura 1	69,24	± 5,472	1	Con levadura 1	59,53	± 1,899
	Sin levadura 2	41,78	± 0,539		Con levadura 2	39,17	± 1,916
	Sin levadura 3	54,04	± 1,347		Con levadura 2	60,19	± 0,473
2	Sin levadura 1	46,19	± 0,132	2	Con levadura 1	25,96	± 0,566
	Sin levadura 2	2,39	± 0,154		Con levadura 2	2,03	± 0,506
	Sin levadura 3	43,03	± 0,858		Con levadura 2	19,14	± 5,08
3	Sin levadura 1	4,73	± 0,046	3	Con levadura 1	0,91	± 0,017
	Sin levadura 2	1,49	± 0,029		Con levadura 2	0,63	± 0,02
	Sin levadura 3	2,27	± 0,106		Con levadura 2	0,81	± 0,036
6	Sin levadura 1	0,78	± 0,079	6	Con levadura 1	0,47	± 0,025
	Sin levadura 2	0,35	± 0,009		Con levadura 2	0,39	± 0,016
	Sin levadura 3	0,68	± 0,056		Con levadura 2	0,44	± 0,023

Como durante todo el estudio, se han obtenido valores cromatográficos aparentemente anómalos respecto a los demás de cada muestra. Dichos datos han sido rechazados.

Finalmente se analiza gráficamente como se elimina el tolueno en cada uno de los casos estudiados y para cada muestra.

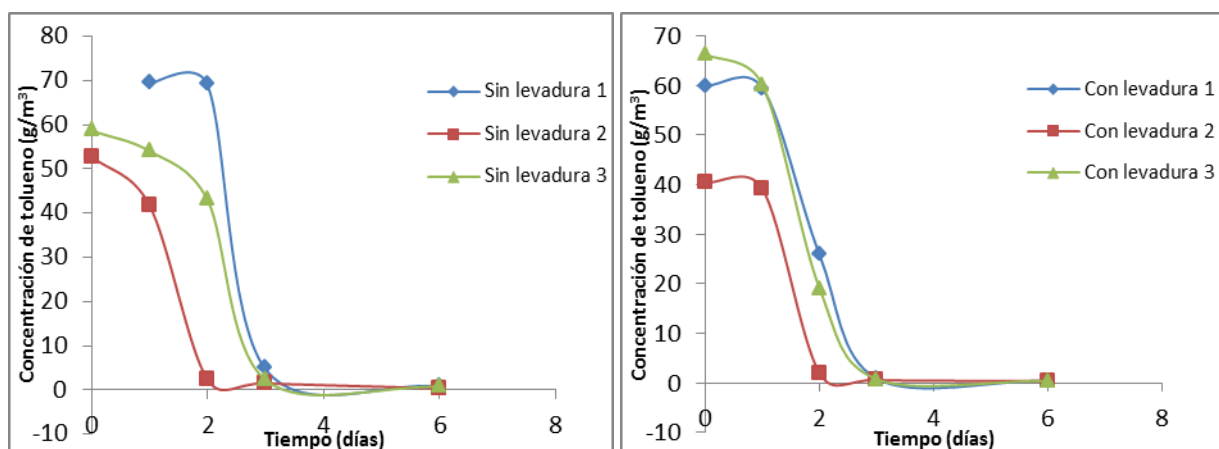


Figura 14: Datos de concentración de tolueno para las muestras tanto sin extracto de levadura, como con extracto de levadura

El comportamiento de ambas no discrepa en demasía. Se puede ver como en el caso de la curva de eliminación de las muestras con extracto de levadura, al cabo del segundo día, en todos los frascos existe menos de 30 g/m³ de tolueno. En cambio, en el caso de los medios sin extracto de levadura, dos de las muestras a estudio se encuentran por encima de los 40 g/m³. Por su parte, en el tercer día todas las muestras con extracto de levadura han agotado el tolueno; sin embargo, aún queda presente cierta concentración en dos de las muestras sin extracto de levadura.

Todos estos datos hacen ver que es posible que el medio en presencia de extracto de levadura reporte mejores resultados para los análisis posteriores. Debido a esto, se decidirá alimentar al reactor con un medio en presencia de extracto de levadura.

Se ampliará este estudio mediante el análisis detallado de la cinética de los procesos tanto sin como con extracto de levadura, y así poder obtener unas conclusiones con mayor seguridad e información.

3. Estudio cinético del crecimiento microbiano

Como se ha comentado anteriormente, se realizará un estudio de la cinética del proceso de biodegradación del tolueno tanto en presencia de extracto de levadura como sin él. Para ello se representarán los resultados a diferentes concentraciones iniciales de contaminante.

En los frascos de concentraciones con extracto de levadura se han obtenido los siguientes datos, resumidos en los gráficos para cada concentración, donde están representados como la media de las medidas realizadas por muestra, rechazando aquellos que se consideran anómalos:

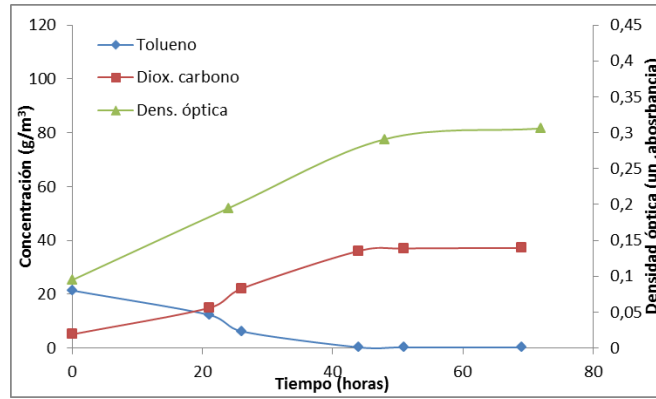


Figura 15: Estudio para 4 µL añadidos con extracto de levadura.

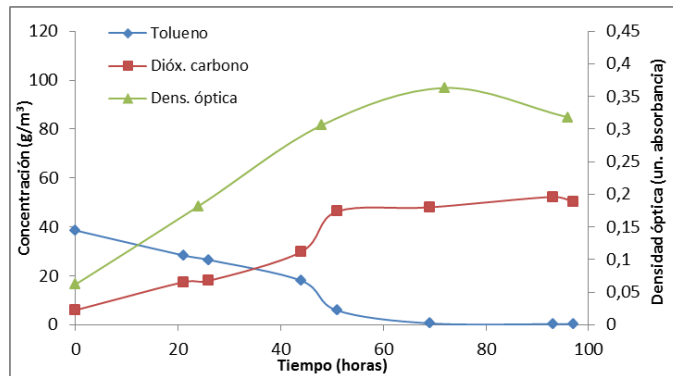


Figura 16: Estudio para 8 µL añadidos con extracto de levadura.

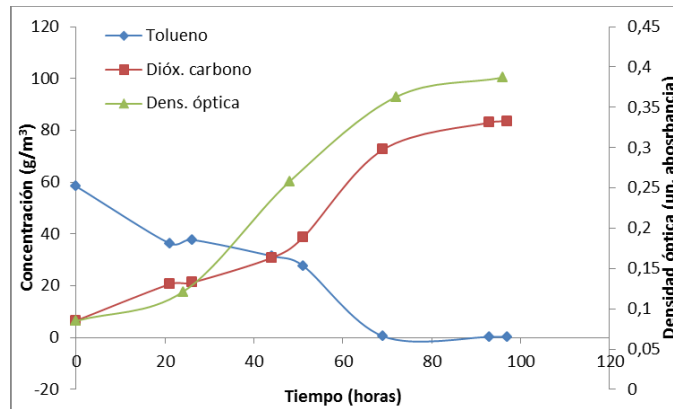


Figura 17: Estudio para 12 µL añadidos con extracto de levadura.

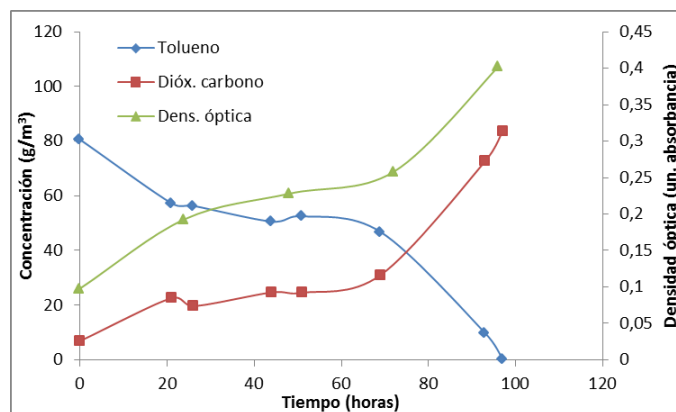


Figura 18: Estudio para 16 µL añadidos con extracto de levadura.

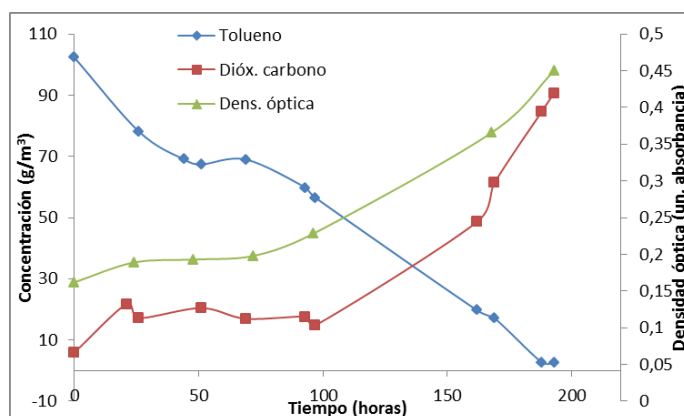


Figura 19: Estudio para 20 µL añadidos con extracto de levadura.

Se observan diferentes tendencias en las gráficas a simple vista. Se divisa como existe una correlación entre la eliminación de tolueno, la generación de dióxido de carbono y la densidad óptica, que aporta información sobre la cantidad de biomasa presente. Por otro lado se observa como a medida que aumenta la concentración inicial de sustrato, más demora en comenzar la degradación. Esto puede ser debido a cierta inhibición existente debido a la alta concentración de tolueno. Una vez pasado un cierto tiempo, los microorganismos se adaptan a la situación y comienzan a trabajar de manera normal, siguiendo la cinética planteada por Monod.

Debido a este hecho se estudiarán y se determinarán los parámetros cinéticos de las muestras con concentraciones más bajas, desde los 4 µL añadidos hasta los 12 µL. La cinética de las otras muestras no se ajusta a la cinética de Monod, por lo que habría que realizar otro estudio planteando una diferente hipótesis cinética, como puede ser la cinética de Andrews.

La ecuación de Monod relaciona la velocidad específica de crecimiento microbiano (μ) con la concentración presente de sustrato. Para conocer dicha μ se utilizará la densidad óptica, cuyo valor está relacionado con la concentración de biomasa. Para realizar el ajuste de los datos experimentales con la correspondiente función de Monod se utilizará el complemento del programa Origin. Este sistema busca entre todas las funciones que cumplan la ecuación de Monod, aquella que se aproxima más a los datos experimentales, minimizando el conjunto de los residuales entre el valor del laboratorio y el valor teórico de la supuesta curva.

Mediante este método se combinan los valores de velocidad de crecimiento específica de las tres concentraciones más bajas con sus respectivos valores de concentración de tolueno. Los valores que se toman son aquellos en los que la eliminación de tolueno ocurre de manera exponencial. Ésta adquiere un valor máximo cuando la concentración de tolueno es máxima y a medida que va disminuyendo, lo hace también la velocidad. Los valores anteriores donde se observa cierta estabilidad no son tenidos en cuenta, ya que como se ha comentado, en esta zona existe cierta inhibición y no se ajusta al modelo de Monod.

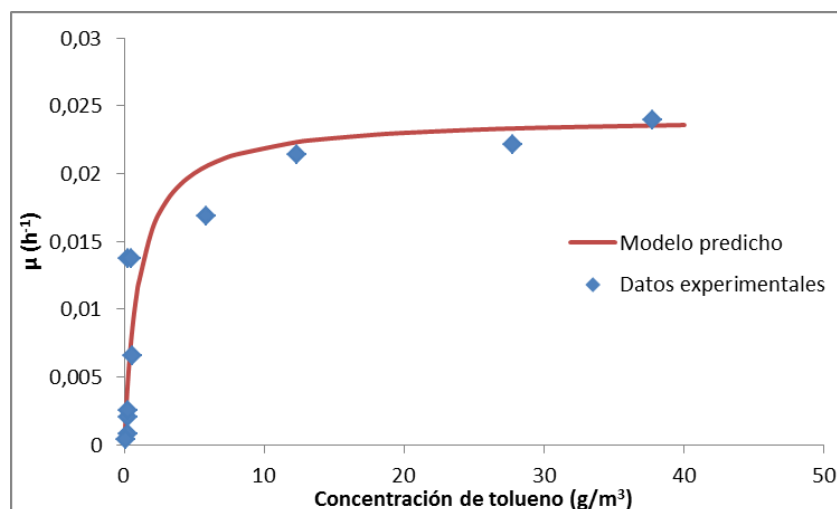


Figura 20: Aproximación calculada de los datos experimentales al modelo teórico predicho

Se ve una gran concordancia entre los datos experimentales con el modelo arrojado por el programa. A pesar de todo, es posible que el resultado global no sea del todo exacto, ya que al haberse tomado muestras de densidad óptica una vez al día, se ha perdido gran parte de la información, ya que el proceso de degradación ocurre en unas pocas horas.

Finalmente, para las muestras con extracto de levadura se han obtenido las siguientes constantes cinéticas:

Tabla 16: Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no lineal

Parámetro cinético	Valor	Desviación	Unidades
K_s	1,04082	$\pm 0,42683$	g/m^3
μ_{max}	0,02421	$\pm 0,00225$	h^{-1}

De la misma manera, se analiza el procedimiento sin presencia de extracto de levadura, comenzando por la representación de los datos de manera gráfica. Los datos correspondientes al frasco con adición de 20 μ L de tolueno fueron descartados, ya que posiblemente haya habido alguna pérdida importante en el septum de goma lo que provoca que los datos obtenidos sean erróneos.

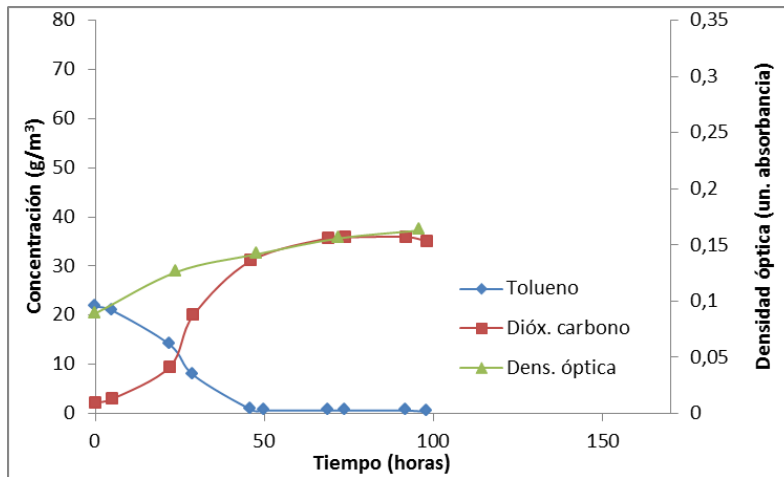


Figura 21: Estudio para 4 µL añadidos sin extracto de levadura.

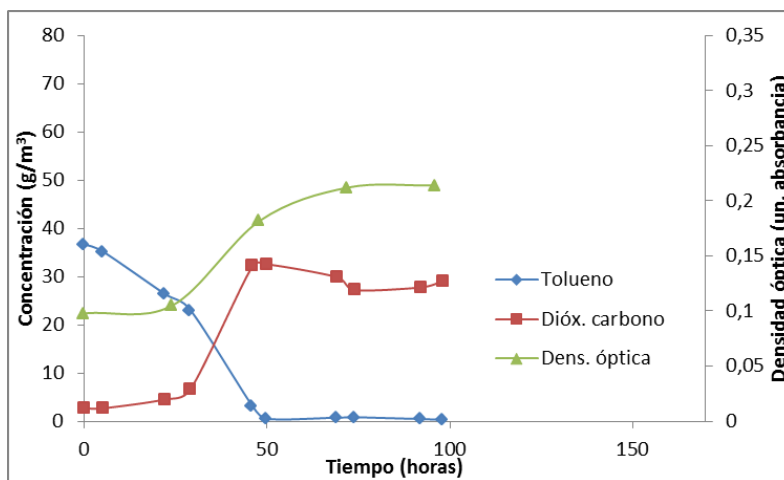


Figura 22: Estudio para 8 µL añadidos sin extracto de levadura.

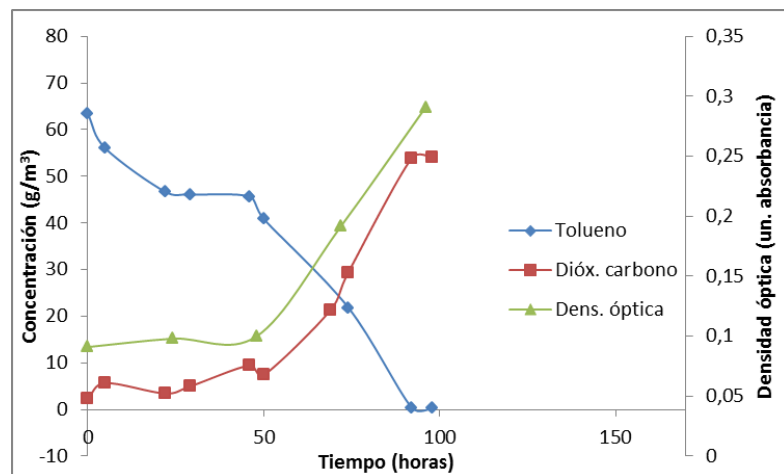


Figura 23: Estudio para 12 µL añadidos sin extracto de levadura.

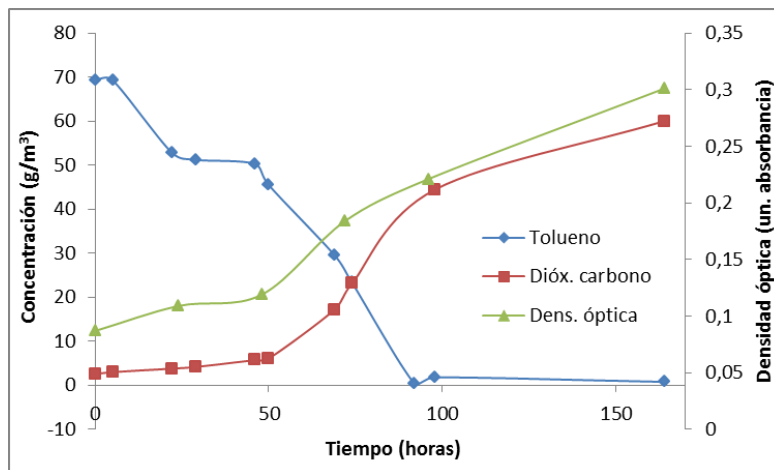


Figura 24: Estudio para 16 µL añadidos sin extracto de levadura.

En este caso, se aprecia un comportamiento similar a los anteriores. A medida que transcurre el tiempo, el tolueno se va oxidando por medio de las bacterias para dar dióxido de carbono y por tanto, aumenta la biomasa en el medio reflejada en la densidad óptica. En el caso de la muestra de 16 µL se observa un comportamiento muy similar a la de 12 µL. Esto es debido a que la adición de tolueno no ha sido correcta, ya que la concentración inicial obtenida en el cromatógrafo refleja un valor de 64 g/m³ para la de 12 µL; y de 69 g/m³ en el caso de la de 16 µL.

A pesar de este detalle, en el cálculo de las constantes cinéticas se utilizarán otra vez los valores de las muestras de 4, 8 y 12 µL, para poder compararlos con los casos con extracto de levadura.

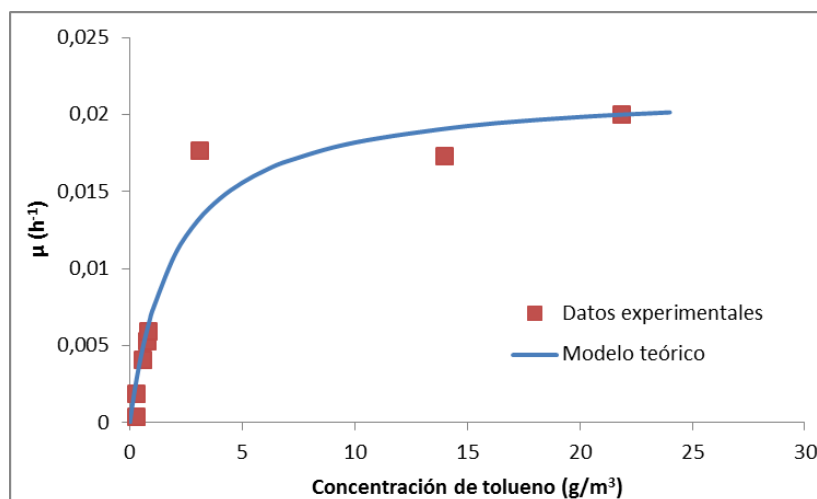


Figura 25: Aproximación calculada de los datos experimentales al modelo teórico predicho

En este caso existe menor concordancia de los datos experimentales con el modelo teórico, sobre todo a altas concentraciones de tolueno, sin embargo se considerará el modelo como válido para el estudio que se está llevando a cabo. Los valores cinéticos obtenidos por el programa son los siguientes:

Tabla 17: Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no lineal

Parámetro cinético	Valor	Desviación	Unidades
K_s	2,00249	$\pm 0,64483$	g/m^3
μ_{max}	0,02193	$\pm 0,00218$	h^{-1}

Comparando ambos casos se confirma el hecho que se predecía en la anterior experiencia. La velocidad de crecimiento máxima que se obtiene en presencia de extracto de levadura es mayor a la conseguida en ausencia de ésta. De esta manera se puede eliminar el tolueno de manera más rápida en el primer caso. Por su parte, el valor de K_s trae más discrepancias, ya que es mayor en ausencia de levadura. Este hecho se puede entender como que la presencia de extracto de levadura hace que los microbios se saturen con más facilidad. A pesar de todo, la confianza en este dato es baja, ya que posee un gran valor de desviación, del 32% sin extracto de levadura y del 41% con ella. Se considerará por lo tanto que el ajuste realizado por el programa no es bueno.

Una de las explicaciones que se toman de este hecho, es que el extracto de levadura es un producto capaz de romper las paredes celulares. Este hecho hace que se liberen nutrientes y estén más disponibles para las bacterias en la eliminación.

4. Estudio del crecimiento y decaimiento bacteriano

El estudio llevado a cabo en el frasco donde estaba presente levadura y contenía una concentración inicial de tolueno, obtenida a través del calibrado pertinente, de $102,32 \text{ g/m}^3$. No se obtuvieron datos los días cinco, seis, doce y trece. Se ha decidido suprimir los datos obtenidos para los días ocho y nueve ya que no cumplían con la tendencia de los demás.

Los datos obtenidos se resumen en el siguiente gráfico:

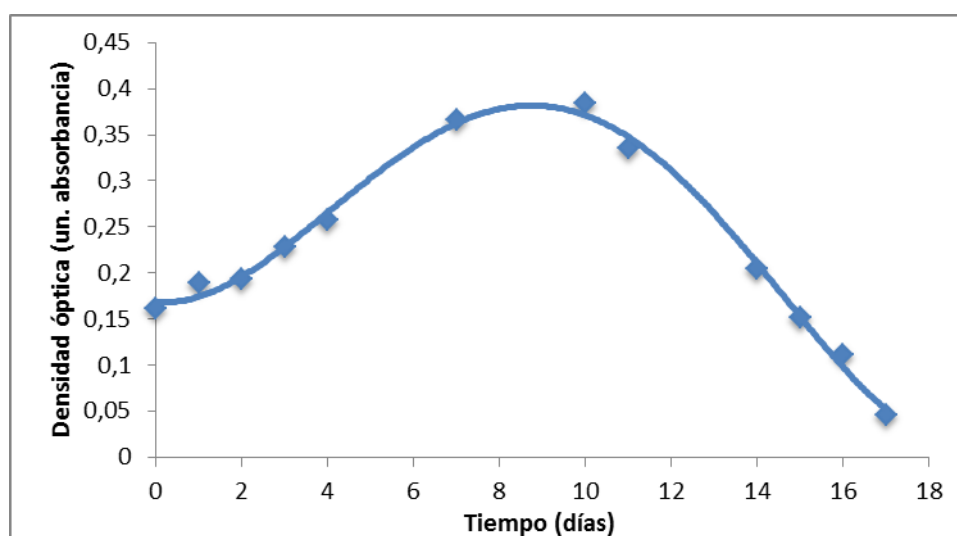


Figura 26: Estudio del crecimiento microbiano a lo largo de 17 días.

En él se pueden distinguir con claridad cuatro etapas:

- 1era etapa: Ocurre durante los dos primeros días. Se supone que en esta fase los microorganismos se están aclimatando a las condiciones del medio: presencia de nutrientes y minerales, temperatura, pH, cantidad de sustrato administrada, etc.
- 2da etapa: Tiene lugar entre los días tres y siete. Una vez que los microbios se han adaptado al medio, comienzan a degradar el sustrato de manera exponencial y, por tanto, se obtiene una mayor concentración de biomasa en el medio.
- 3ra etapa: Sucede entre los días siete y diez. A medida que pasa el tiempo, la cantidad de tolueno presente es menor, y ya no es suficiente para abastecer a todas las bacterias presentes. Debido a esto el crecimiento se estabiliza y se puede considerar que el número de bacterias que se desarrollan igualan a aquellas que mueren.
- 4ta etapa: Ocurre a partir del décimo día. El tolueno casi está agotado, por lo que no existe la fuente de carbono necesaria para la vida de las especies. Comienza la muerte de las bacterias hasta su agotamiento.

5. Desempeño de un reactor de biomasa suspendida

Una vez que todo el proceso ha sido optimizado, se procede a la degradación en el reactor descrito en el procedimiento experimental. Como se ha comentado, se mide diariamente tanto el pH, como la densidad óptica, la diferencia entre las concentraciones de dióxido de carbono a la salida y a la entrada, y la diferencia de las concentraciones de tolueno tanto a la salida como a la entrada. Estos datos experimentales se resumen en los siguientes gráficos.

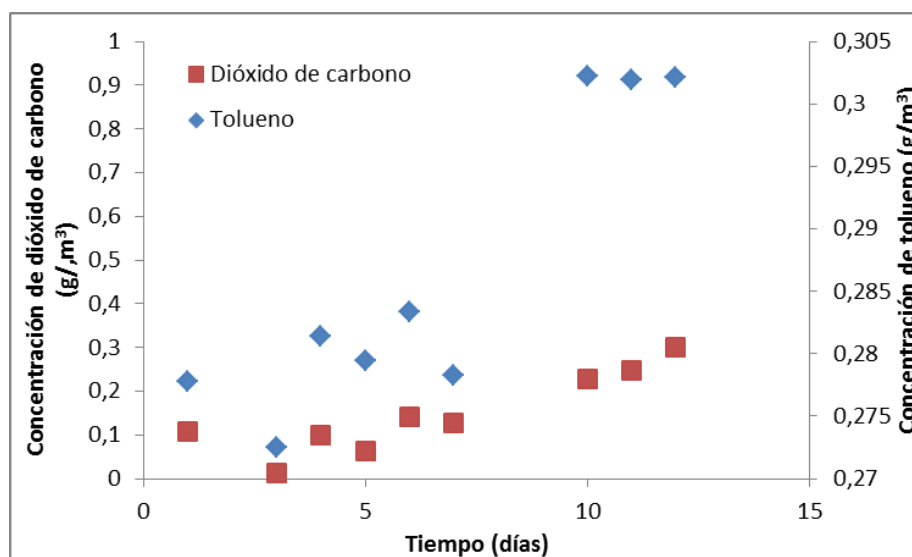


Figura 27: Diferencias entre las concentraciones de entrada y de salida del reactor tanto de dióxido de carbono como de tolueno a lo largo de los 12 días de estudio.

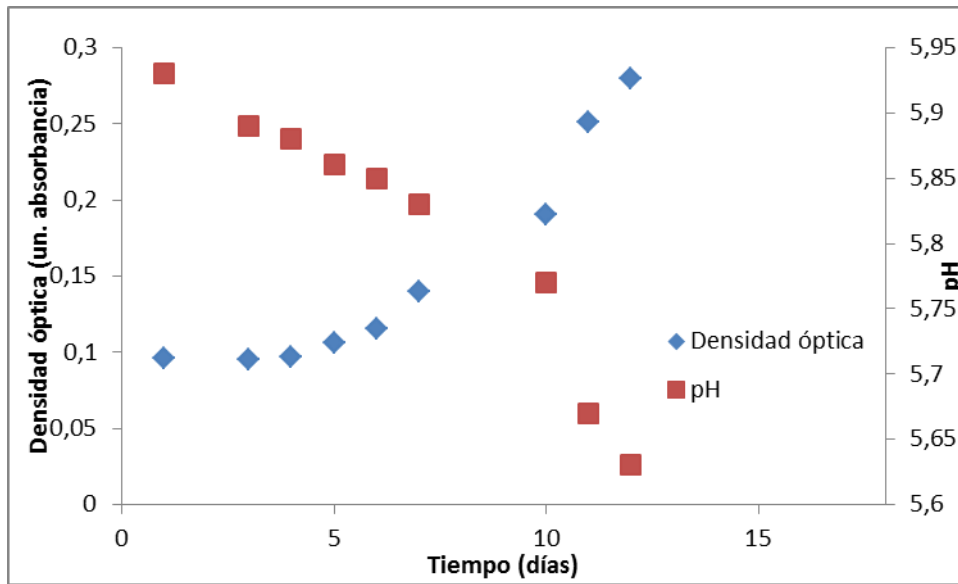


Figura 28: Datos de pH y de densidad óptica del reactor a lo largo de los 12 días de estudio.

Se observan claramente dos grandes etapas: una primera en la que no hay mucha diferencia entre la concentración de tolueno y dióxido de carbono en la entrada y en la salida, y además el pH y la densidad óptica no aumenta en demasía; y otra en la que sucede todo lo contrario, correspondiente a los tres últimos días. Esto es debido a que los primeros días la alimentación de tolueno era baja con el objetivo de que el reactor se aclimatara. Este periodo se conoce como periodo de “start-up”. Una vez que se supone que se ha superado este periodo, se aumenta la alimentación de tolueno y se observa un mayor grado de eliminación. En esta zona es en la cual se van a calcular los parámetros operacionales del reactor. Si se hubiese alimentado desde el primer momento con una gran concentración de tolueno, habría una gran inhibición y posiblemente parte de la biomasa desaparecería.

De esta manera, se calculan los parámetros operacionales descritos en la introducción para estos días y se resumen en la tabla:

Tabla 18: Valores obtenidos de diferentes parámetros operacionales

Parámetro operacional	Día	Valor	Unidades
ERBT	-	0,0088	horas
VLR	-	113,64	horas ⁻¹
MLR	10	36,58	g/hora.m ³
	11	46,50	g/hora.m ³
	12	47,55	g/hora.m ³
EC	10	34,35	g/hora.m ³
	11	34,35	g/hora.m ³
	12	34,35	g/hora.m ³
RE	10	93,90	%
	11	73,87	%
	12	72,23	%
PCO ₂	10	25,765	g/hora.m ³
	11	28,278	g/hora.m ³
	12	34,070	g/hora.m ³

Se ha alcanzado una eficiencia de eliminación de casi el 92%, cuando la alimentación de tolueno era de 3 L/h. Por lo tanto, se puede determinar una concentración máxima de tolueno entrando al reactor de 0,33 g/m³, para obtener la máxima eficiencia. La disminución de la eficiencia de eliminación con el aumento de la alimentación también puede estar relacionada con que, al ir pasando los días, el pH del medio disminuye hasta ser relativamente ácido debido a la producción de cloruro de hidrógeno. Este pH ácido puede llegar a disminuir la actividad de las baterías.

El valor es alto, aunque no es comparable con los datos de eficiencia que se obtienen en otro tipo de reactores en los que la biomasa se encuentra adherida, como pueden ser los filtros percloradores o los filtros biolavadores. Debido a esto, se puede considerar a los reactores de biomasa suspendida un buen método complementario de eliminación de tolueno, ya que no nota tanto las diferencias que pueda haber entre las concentraciones de alimentación, aunque no consigue una eliminación total del tolueno.

Conclusiones

Como colofón final al estudio elaborado, se citarán una serie de ideas y generalizaciones que se han realizado una vez analizado e interpretado los datos obtenidos.

- 1) El tolueno es un componente orgánico extremadamente volátil que se encuentra presente en el aire de muchos de los hogares u oficinas de cualquier ciudadano. Por lo que su eliminación es crucial.
- 2) La eliminación biológica es un método barato y eficiente para dicha eliminación, ya que no requiere ni de gran cantidad de reactivos ni genera residuos difícilmente tratables, como puede hacer la eliminación físico-química.
- 3) El medio en el que se desarrollarán las partículas cobra especial importancia y es necesario optimizar este hecho antes de la realización del estudio. Se ha determinado que un medio con presencia de levadura acelera el proceso de eliminación al ser su constante cinética de velocidad máxima mayor que en el caso sin extracto de levadura.
- 4) La eliminación de un sustrato contaminante de manera biológica sigue una cinética de tipo Monod para bajas concentraciones de dicho sustrato. En el momento de que las concentraciones aumentan, existe inhibición por parte del exceso de contaminante y habría que plantear otro modelo cinético teórico. A pesar de todo, al cabo de un tiempo, las bacterias se acaban adaptando a las altas concentraciones y adquieren un comportamiento de tipo Monod.
- 5) El crecimiento microbiano sigue una dinámica diferenciada en cuatro claras etapas. Una primera de adaptación a las condiciones, otra segunda de crecimiento exponencial, una tercera de cierta invariación, y, finalmente, una cuarta de muerte exponencial.
- 6) Los reactores de biomasa suspendida necesitan de un amplio periodo de tiempo para que puedan comenzar una eliminación considerable. Durante este periodo de "start-up", la alimentación de sustrato debe de ser mínima, ya que es posible que la inhibición al principio sea tan grande que las bacterias presentes desaparezcan.
- 7) Los reactores de biomasa suspendida no son un método bueno para la eliminación total de tolueno en el aire, ya que, aunque se consigan altos porcentajes de eliminación (92%), no son suficientes como para considerar el efluente gaseoso limpio. Sin embargo, estos reactores no se sienten muy afectados por la variación de concentración de contaminante en el influente, por lo que pueden ser útiles como pretratamiento y estabilizador de la concentración de sustrato, de otro reactor más eficiente pero también más influenciado por los cambios de concentración, como pueden ser los reactores de biomasa adherida.

Conclusións

Como colofón final ó estudio elaborado, cítanse unha serie de ideas e xeneralizacións que se realizaron unha vez analizados e interpretados os datos obtidos.

- 1) O tolueno é un compoñente orgánico extremadamente volátil que se encontra presente no ar de moitos lares u oficinas, polo que a súa eliminación é crucial.
- 2) A eliminación biolóxica é un método barato e eficiente para dita eliminación, xa que non require nin dunha gran cantidade de reactivos nin xera residuos dificilmente tratábeis, como pode face-la eliminación fisicoquímica.
- 3) O medio no que se desenvolverán as partículas adquire especial importancia e é necesario para optimizar este feito antes da realización do estudio. Determinouse que un medio con presenza de levedura acelera o proceso de eliminación ó ser a súa constante cinética de velocidade máxima maior que no caso sen extracto de levedura.
- 4) A eliminación dun substrato contaminante dun xeito biolóxico segue unha cinética de tipo Monod para baixas concentración de dito substrato. No momento no que as concentracións aumentan, existe inhibición por parte do exceso do contaminante e teríamos que expor outro modelo cinético teórico. Porén, o cabo dun tempo, as bacterias acábanse adaptando as altas concentracións e acadan un comportamento de tipo Monod.
- 5) O crecemento microbiano segue unha dinámica diferenciada en catro claras etapas. Unha primeira de adaptación as condicións, outra segunda de crecemento exponencial, unha terceira de certa invariación, e, finalmente, unha cuarta de morte exponencial.
- 6) Os reactores de biomasa suspendida necesitan dun amplo período de tempo para que poidan comezar unha eliminación considerábel. Durante este período de “start-up”, a alimentación do substrato debe ser mínima, xa que é posíbel que a inhibición ó principio sexa tan grande que as bacterias presentes desaparezan.
- 7) Os reactores de biomasa suspendida non son un método bo para a eliminación total de tolueno no ar, xa que, aínda que se consigan altos porcentaxes de eliminación (92%), non son suficientes como para considerar o efluente gasoso limpo. Sen embargo, estes reactores non se sentan moi afectados pola variación de concentración de contaminante no influente, polo que poden ser útiles como pretratamento e estabilizador da concentración do substrato, de outro reactor máis eficiente.

Conclusions

As a conclusion of this study, a number of ideas and generalizations can be made after the analysis and interpretation of the obtained data.

- 1) Toluene is an extremely volatile organic compound which is found in the air of many of houses or offices. Therefore, the removal of this compound is needed.
- 2) Biological treatments are cheap and efficient methods for the elimination of toluene, since they neither require large amounts of reagents nor generate waste effluents which are difficult to treat, as other physicochemical treatments do.
- 3) The medium in which the biomass grows has a special importance and its optimization is needed before evaluating the performance of the process. It has been determined that a medium in presence of yeast extract accelerates the elimination process because the kinetic constant of maximum specific rate is higher than the one for the medium without yeast extract.
- 4) The biological removal of a pollutant follows a Monod type kinetic for low concentrations of that substrate. When concentrations increase, some inhibition appears due to the presence of a excess of pollutant, and is needed another kinetic model. However, after some time, bacteria can adapt to this increase of concentration and acquire a Monod type behavior.
- 5) Microbial growth follows a four stages process. The first one corresponds to the adaptation to the culture conditions, the second one characterized by an exponential growth, a third stage where the concentration of biomass doesn't vary, and a fourth one corresponding to a period of biomass decay.
- 6) The suspended growth biomass reactors need a long period of time before reaching a good removal. In the start-up period, the substrate feed must be low, otherwise inhibition may appear at the beginning, which could be significant enough to cause the death of some bacteria.
- 7) The suspended growth biomass reactors are not a good method for the complete removal of toluene in the air. Although good removal efficiencies values could be reached (92%), they are not enough to consider the gas effluent clean. Nevertheless, this reactor is not too much affected by the variation of the pollutant concentration in the influent, being a good solution for the pretreatment of some polluted gases that are then going to pass to another efficient reactor.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. Pouliot G, Pierce T, Denier van der Gon H, Schaap M, Moran M, Nopmongkol U. Comparing emission inventories and model-ready emission datasets between Europe and North America for the AQMEII project. *Atmos Environ*. 2012;53:4-14. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.041.
2. Ma M, Li S, Jin H, et al. Characteristics and oxidative stress on rats and traffic policemen of ambient fine particulate matter from Shenyang. *Sci Total Environ*. 2015;526:110-115. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.04.075.
3. Saikawa E. China's war on air pollution. *China Res Cent*. 2014;13(2). http://www.chinacenter.net/2014/china_currents/13-2/chinas-war-on-air-pollution/.
4. Liémans I, Alban B, Tranier JP, Thomas D. SO_x and NO_x absorption based removal into acidic conditions for the flue gas treatment in oxy-fuel combustion. In: *Energy Procedia*. Vol ; 2011. doi:10.1016/j.egypro.2011.02.190.
5. Chemical Analyses and Physical Properties of 12 Coal Samples from the Pocahontas Field.
6. Carrales M, Martin RW. Sulfur Content of Crude Oils.
7. Kennes C, Veiga MC. *Air Pollution Prevention and Control*. La Coruña: Wiley; 2013.
8. Petroleum Refining and Petrochemical Processes Petroleum -Crude oil Petroleum - Crude oil.
9. Todd RW, Cole NA, Hagevoort GR, Casey KD, Auvermann BW. Ammonia losses and nitrogen partitioning at a southern High Plains open lot dairy. *Atmos Environ*. 2015;110:75-83. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.02.069.
10. Du L, Batterman S, Godwin C, Rowe Z, Chin J-Y. Air exchange rates and migration of VOCs in basements and residences. *Indoor Air*. December 2014. doi:10.1111/ina.12178.
11. Gopinath M, Archana K, Saranya G, Priscilla Pushparani V, Dhanasekar R. Biodegradation of toluene using different bioreactors - A review. *Int J ChemTech Res*. 2013;5(3):1401-1412.
12. Kennes C, Veiga MC. Technologies for the abatement of odours and volatile organic and inorganic compounds. In: *Chemical Engineering Transactions*. Vol 23. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC; 2010:1-6. doi:10.3303/CET1023001.
13. Gil-rodr M. Eliminación biológica de amonio y materia orgánica en la potabilización de aguas. 2006;22:427-436.
14. Kennes C, Veiga MC, Abubackar HN. Biodegradation and Bioconversion of Volatile Pollutants. In: *Air Pollution Prevention and Control: Bioreactors and Bioenergy*. Vol Wiley; 2013:22-25.
15. Eiroa M, Kennes C, Veiga MC. Formaldehyde biodegradation and its inhibitory effect on nitrification. *J Chem Technol Biotechnol*. 2004;79(5):499-504. doi:10.1002/jctb.1011.

16. Arbeli ZI V. BIODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES (COP): I . EL CASO DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) Biodegradation Of Persistent Organic Pollutants (POPs): I The Case Of Polychlorinated Biphenyls (PCB). 2009;14(1):57-88.
17. Mudliar S, Giri B, Padoley K, et al. Bioreactors for treatment of VOCs and odours - a review. *J Environ Manage*. 2010;91(5):1039-1054. doi:10.1016/j.jenvman.2010.01.006.
18. Devinny JS, Hodge DS. Formation of acidic and toxic intermediates in overloaded ethanol biofilters. *J Air Waste Manag Assoc*. 1995;45(2):125-131. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028792557&partnerID=tZOtx3y1>.
19. Khan FI, Kr. Ghoshal A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J Loss Prev Process Ind*. 2000;13(6):527-545. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033704526&partnerID=tZOtx3y1>.
20. Agathos SN, Reineke W. Biofiltration for waste gas handling. In: *Biotechnology for the Environment: Wastewater Treatment and Modeling, Waste Gas Handling*. Vol 3C ed. Kluwer Academic Publishers; 2003:239-241.
21. Rene ER, Veiga MC, Kennes C. Combined biological and physicochemical waste-gas cleaning techniques. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. 2012;47(7):920-939. doi:10.1080/10934529.2012.667289.
22. Kennes C, Veiga MC. Biotrickling Filtration Principle. In: *Bioreactors for Waste Gas Treatment*. Vol 4th ed. La Coruña: Kluwer Academic Publishers; 2001:99-105.
23. Chou MS, Wu FL. Treatment of toluene in an air stream by a biotrickling filter packed with slags. *J Air Waste Manag Assoc*. 1999;49(4):386-398. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032946858&partnerID=tZOtx3y1>.
24. Cox HHJ, Nguyen TT, Deshusses MA. Elimination of toluene vapors in biotrickling filters: performance and carbon balances. In: *Proceedings of the Air & Waste Management Association's Annual Meeting & Exhibition*. Vol Air & Waste Management Assoc; 1998. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032277428&partnerID=tZOtx3y1>.
25. Chen X, Qian W, Kong L, Xiong Y, Tian S. Performance of a suspended biofilter as a new bioreactor for removal of toluene. *Biochem Eng J*. 2015;98:56-62. doi:10.1016/j.bej.2015.02.025.
26. Padhi SK, Gokhale S. Biological oxidation of gaseous VOCs – rotating biological contactor a promising and eco-friendly technique. *J Environ Chem Eng*. 2014;2(4):2085-2102. doi:10.1016/j.jece.2014.09.005.
27. Kennes C, Veiga MC. *Bioreactors for Waste Gas Treatment*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 2001.

28. Mohan SV, Rao NC, Sarma PN. Simulated acid azo dye wastewater treatment using suspended growth configured sequencing batch reactor (SBR) under anoxic-aerobic-anoxic microenvironment. *Appl Ecol Environ Res*. 2009;7(1):25-34. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70350399644&partnerID=tZOtx3y1>.
29. Dorado AD, Lafuente FJ, Gabriel D, Gamisans X. A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration. *Environ Technol*. 2010;31(2):193-204. doi:10.1080/09593330903426687.
30. Vergara-Fernández A, San Martín-Davison J, Díaz-Robles LA, Soto-Sánchez O. Efecto de la razón sustrato/inóculo sobre el rendimiento celular en la remoción de covs hidrofóbicos en biofiltros fúngicos. *Rev Mex Ing Quim*. 2014;13(3):749-755. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84912067584&partnerID=tZOtx3y1>.
31. Shim E-H, Kim J, Cho K-S, Ryu HW. Biofiltration and Inhibitory Interactions of Gaseous Benzene, Toluene, Xylene, and Methyl tert -Butyl Ether. *Environ Sci Technol*. 2006;40(9):3089-3094. doi:10.1021/es052099l.
32. Tresse O, Lorrain M-J, Rho D. Population dynamics of free-floating and attached bacteria in a styrene-degrading biotrickling filter analyzed by denaturing gradient gel electrophoresis. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2002;59(4-5):585-590. doi:10.1007/s00253-002-1039-z.
33. Veiga MC, Kennes C. Conventional Biofilters. In: *Bioreactors for Waste Gas Treatment*. Vol 4th ed. La Coruña: Kluwer Academic Publishers; 2001:62-63.
34. Vaiskunaite R, Miskinyte D. Temperature effects on biofiltration by varying biofilters parameters. In: *7th International Conference on Environmental Engineering, ICEE 2008 - Conference Proceedings*. Vol Vilnius Gediminas Technical University Publishing House "Technika"; 2008:423-432. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84920562943&partnerID=tZOtx3y1>.
35. Darlington AB, Dat JF, Dixon MA. The Biofiltration of Indoor Air: Air Flux and Temperature Influences the Removal of Toluene, Ethylbenzene, and Xylene. *Environ Sci Technol*. 2001;35(1):240-246. doi:10.1021/es0010507.
36. Lettinga G, Rebac S, Zeeman G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends Biotechnol*. 2001;19(9):363-370. doi:10.1016/S0167-7799(01)01701-2.
37. Lu C, Lin M-R, Chu C. Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal. *Adv Environ Res*. 2002;6(2):99-106. doi:10.1016/S1093-0191(00)00072-1.
38. Kennes C, Veiga MC. Biofilters. In: *Air Pollution Prevention and Control: Bioreactors and Bioenergy*. Vol 1st ed. La Coruña: Wiley; 2013:78-79.
39. Yang H, Minuth B, Allen DG. Effects of nitrogen and oxygen on biofilter performance. *J Air Waste Manag Assoc*. 2002;52(3):279-286.

- <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0036123438&partnerID=tZOtx3y1>.
40. Clark OG, Edeogu I, Feddes J, Coleman RN, Abolghasemi A. Effects of operating temperature and supplemental nutrients in a pilot-scale agricultural biofilter. *Can Biosyst Eng / Le Genie des Biosyst au Canada*. 2004;46. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-11844269238&partnerID=tZOtx3y1>.
 41. Bibeau L, Kiared K, Leroux A, Brzezinski R, Viel G, Heitz M. Biological Purification of Exhaust Air Containing Toluene Vapor in a Filter-bed Reactor. *Can J Chem Eng*. 1997;75(5):921-929. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031251109&partnerID=tZOtx3y1>.
 42. Liu S. *Bioprocess Engineering: Kinetics, Biosystems, Sustainability, and Reactor Design*. Elsevier B.V.; 2012. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84884416470&partnerID=tZOtx3y1>.
 43. Zhang H, Wang L, Li Y, Li J, Li J. Start-up performance of biotrickling filter with fungi for toluene purification. *Chinese J Environ Eng*. 2013;7(5):1889-1893. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84894802762&partnerID=tZOtx3y1>.
 44. Wübker SM, Laurenzis A, Werner U, Friedrich C. Controlled biomass formation and kinetics of toluene degradation in a bioscrubber and in a reactor with a periodically moved trickle-bed. *Biotechnol Bioeng*. 1997;55(4):686-692. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19970820)55:4<686::AID-BIT10>3.0.CO;2-A.
 45. Rajamohan N, Al-Sinani J, Saravanan V. Effect of concentration, residence time and shock load studies on the degradation of toluene in a biofilter with novel filter media. *Asian J Microbiol Biotechnol Environ Sci*. 2015;17(1):61-68. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84930357264&partnerID=tZOtx3y1>.
 46. Wang W, Wang H, Zhu T, Fan X. Removal of gas phase low-concentration toluene over Mn, Ag and Ce modified HZSM-5 catalysts by periodical operation of adsorption and non-thermal plasma regeneration. *J Hazard Mater*. 2015;292:70-78. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.03.013.
 47. Estévez E, Veiga MC, Kennes C. Biodegradation of toluene by the new fungal isolates *Paecilomyces variotii* and *Exophiala oligosperma*. *J Ind Microbiol Biotechnol*. 2005;32(1):33-37. doi:10.1007/s10295-004-0203-0.
 48. Lide DR, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.; 2004.