

**UNIVERSIDAD DEL MAR**

*Campus Puerto Ángel*



**Evaluación de la repetibilidad del proceso de biofiltración  
de vapores de tolueno, y del efecto de paros de aire y  
contaminante**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

**I.Q. Lucero Jiménez Martínez**

Director de tesis:

Dr. Aitor Aizpuru

Co-directora de tesis:

Dra. Sonia Lorena Arriaga García

Puerto Ángel, Oaxaca, 2014



## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

Después de realizar una revisión detallada de la tesis "***Evaluación de la repetibilidad del proceso de biofiltración de vapores de tolueno, y del efecto de paros de aire y contaminante***", presentada por la Ingeniera Química Lucero Jiménez Martínez, se considera que cumple con los requisitos académicos y la calidad necesaria para ser defendida en el examen profesional.

Dr. Aitor Aizpuru  
**Director de tesis**  
Universidad del Mar

Dra. Sonia L. Arriaga García  
**Co-directora de tesis**  
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica

Dra. Susana García Ortega  
**Revisora**  
Universidad del Mar

Dra. Ivonne S. Santiago Morales  
**Revisora**  
Universidad del Mar

Dr. Gerardo Martínez Villa  
**Revisor**  
Universidad del Mar

*“Dedicada a mi madre y a mi abuela”*

*“Y a mí más grande ejemplos de vida: mis hermanos”*

*A mis queridos amigos: Raúl y Rocío, por los momentos  
Inolvidables.*

*Por la bendición de tenerlos conmigo y confiar en mí, gracias  
a Dios.*

## Agradecimientos

Al CONACYT, por la beca académica otorgada para la realización de la tesis de maestría.

Al Dr. Aitor Aizpuru por rescatarme y llevarme hacia el camino de la Ciencia, un mundo maravilloso que sin su apoyo incondicional, no hubiera sido posible, por sus atenciones, dedicación, esfuerzo, paciencia, revisiones y sobre todo por su genialidad y conocimientos compartidos, mil gracias Dr.!!, siempre es bueno aprender de los grandes.

A la Dra. Sonia L. Arriaga García, por aceptarme e incluirme al grupo de biofiltración, por las asesorías brindadas, por el apoyo instrumental para llevar a cabo el presente trabajo, por sus revisiones, por contribuir con sus conocimientos para mi formación personal y profesional, por enseñarme que la Ciencia exige a uno mismo, lo suficiente para encontrar una respuesta a las dudas. Por permitirme trabajar libremente, hacer y deshacer. Por ser una persona agradable y muy sencilla.

Agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científico y Tecnológico (IPICYT), A. C., por permitirme desarrollar mi estancia profesional en el Laboratorio de Biotecnología e Ingeniería Ambiental y otros. A los técnicos de la División de Ciencias Ambientales del mismo Instituto, los M.C Dulce Partida, Juan Pablo Rodas y Guillermo Vídriales, por su apoyo y consejos.

A la Universidad del Mar y a los Drs adscritos a la División de Posgrado, por ser parte de mi formación y contribuir con sus conocimientos compartidos, gracias a todos ellos.

A la Dra. Ivonne S. Santiago Morales, a la Dra. Susana García Ortega, al Dr. Gerardo Martínez Villa por las revisiones y sus valiosos comentarios que contribuyeron a mejorar este trabajo.

A mis compañeros y amigos del IPICYT, Erika, Liz Cortés, Claudia, Litza, Aurorita, Emily, Tere, Javier, Julián, Jorge, Lupita, Edgardo, Rodolfo, (Charly, por la compañía, las esperas en esas salidas en bicicleta) y a los que sin querer esté omitiendo, gracias por compartir sus conocimientos, su amistad, compañía, entusiasmo, por los momentos muy gratos en el trabajo de laboratorio, por las reuniones y demás. Porque la distancia no hace que nos olvidemos. A mis compañeros umarinos, Raúl, Rocío, Laurita, Roxana, Elder, Edaliz, Denisse por su amistad brindada. Gracias a Dios, por permitirme vivir una experiencia maravillosa y cumplir con un objetivo más en mi vida.

## PREFACIO

La presente tesis presenta los resultados de una investigación sobre el tratamiento de aire contaminado con tolueno por el método de biofiltración, se comparó estadísticamente si existe repetibilidad entre ambos sistemas, así como el desempeño de los biofiltros bajo la aplicación de paros de alimentación. La tesis se divide en los siguientes cinco capítulos:

El **Capítulo I**, que corresponde a la introducción, en donde se aborda la problemática de la contaminación atmosférica, enfocándose en particular en los compuestos orgánicos volátiles. Se destaca la importancia del tratamiento de dichos compuestos, centrándose en un proceso de tratamiento biológico particular, la biofiltración. También se mencionan algunas limitaciones de este proceso.

**Capítulo II**, en el que se presenta la metodología utilizada para el desarrollo de las diferentes actividades elaboradas en el presente estudio.

En el **Capítulo III**, se presentan los resultados obtenidos en la primera etapa experimental que se centran en estudios de repetibilidad del proceso de biofiltración.

En el **Capítulo IV**, se presentan los resultados obtenidos en la segunda etapa experimental que se centra en el impacto de los paros de alimentación de contaminante.

Finalmente, en el **Capítulo V**, se presentan las conclusiones y recomendaciones para estudios futuros.

## RESUMEN

### EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD DEL PROCESO DE BIOFILTRACIÓN DE VAPORES DE TOLUENO, Y DEL EFECTO DE PAROS DE AIRE Y CONTAMINANTE

En el presente trabajo, se estudiaron dos sistemas de biofiltración para el tratamiento de vapores de tolueno. Los reactores se operaron a contra-corriente, es decir, haciendo pasar el flujo de aire contaminado en modo ascendente. Los objetivos se enfocaron a corroborar la repetibilidad del proceso, y a estudiar el impacto de periodos de inanición, es decir, el efecto de la suspensión de la alimentación de contaminante.

En primer lugar se llevó a cabo un estudio de repetibilidad, en el que se operaron dos biofiltros bajo las mismas condiciones durante un periodo de 129 días. Se demostró estadísticamente la repetibilidad del proceso al comparar los resultados obtenidos en los parámetros evaluados como: capacidad de eliminación, producción de CO<sub>2</sub>, entre otros.

Por otro lado, se estudió el efecto de paros de alimentación de diferente duración, manteniendo un biofiltro con aire durante los paros y el otro no. Se probaron tanto interrupciones puntuales de alimentación (entre 12 y 96 h de duración), como alimentación intermitente, suministrando tolueno únicamente 8 h/d. Después de re-arrancar los reactores tras los paros puntuales de mayor duración, se pudo observar que el biofiltro que permaneció con suministro de aire fue mucho más afectado que el otro reactor, y no pudo recobrar su eficiencia inicial. Esto puede explicarse por el hecho de que la presencia de aire a contra-corriente impide una correcta lixiviación dentro del biofiltro, lo cual favorece la acumulación de subproductos ácidos inhibitorios. En lo que se refiere a la alimentación intermitente, se pudo comprobar que las interrupciones nocturnas no tienen una incidencia mayor sobre la remoción.

Palabras clave: Biofiltro, tolueno, repetibilidad, paros de alimentación

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

<b>AQI</b>	Air quality index / Índice de Calidad del Aire
<b>BL</b>	Biolavadores
<b>BLE</b>	Biofiltro de Lecho Escurrido
<b>BLF</b>	Biofiltro de Lecho Fijo
<b>CAQI</b>	Common Air Quality Index /Índice Común de Calidad del Aire
<b>CE</b>	Capacidad de Eliminación ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ )
<b>CIT</b>	Carbono Inorgánico Total
<b>CO</b>	Monóxido de Carbono
<b>COT</b>	Carbono Orgánico Total
<b>COV</b>	Compuesto Orgánico Volátil
<b>CT</b>	Carbono Total
<b>CV</b>	Carga Másica Volumétrica ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ )
<b>CV</b>	Coefficiente de Variación
<b>CV<sub>t</sub></b>	Carga Másica Volumétrica de tolueno ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ )
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency /Agencia de Protección Ambiental de EE.UU
<b>ER</b>	Eficiencia de Remoción (%)
<b>FID</b>	Flame Ionization Detector / Detector de Ionización de Llama
<b>HAPs</b>	Hazardous Air Pollutants/ Contaminantes Peligrosos del Aire
<b>IARC</b>	International Agency for Research on Cancer/ Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
<b>IMECA</b>	Índice Metropolitano de Calidad del Aire
<b>MEB</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>NOM</b>	Norma Oficial Mexicana
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de nitrógeno

<b>LGEEPA</b>	Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozono
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>Pb</b>	Plomo
<b>PB</b>	Puerto de muestreo del material de empaque
<b>PCO<sub>2</sub></b>	Producción de dióxido de carbono
<b>PE</b>	Puerto de Entrada
<b>PS</b>	Puerto de Salida
<b>SEMARNAT</b>	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
<b>SO<sub>x</sub></b>	Óxidos de azufre
<b>TRVV</b>	Tiempo de Residencia en Volumen Vacío
<b>UFC</b>	Unidades Formadoras de Colonias
<b>ZMVM</b>	Zona Metropolitana del Valle de México



---

# Capítulo I

## *Introducción*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Capítulo I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1 Contaminación atmosférica .....	1
I.1.1 Definición de la contaminación atmosférica.....	1
I.1.2 Tipos de contaminantes tóxicos .....	2
I.2 Los Compuestos Orgánicos Volátiles .....	3
I.2.1 Definición.....	3
I.2.2 Fuentes.....	4
I.2.2.1 Tipos de fuentes .....	4
I.2.2.2 Ejemplo de fuentes de COV en la Zona Metropolitana del Valle de México ...	5
I.2.3 Efectos de los COV en el Medio ambiente y la salud .....	6
I.2.3.1 Riesgo para el medio ambiente.....	6
I.2.3.2 Riesgo a la salud humana.....	7
I.2.4 Legislación .....	9
I.2.5 Ejemplo del tolueno.....	9
I.3 Métodos de tratamiento de COV.....	11
I.3.1 Métodos biológicos .....	12
I.4 Biofiltración.....	15
I.4.1 Mecanismos implicados en la biofiltración.....	15
I.4.2 Variación de la remoción según la carga de contaminante.....	18
I.4.3 Repetibilidad de la biofiltración y robustez ante paros .....	20
I.4.3.1 Repetibilidad de un sistema de biofiltración.....	20
I.4.3.2 Robustez ante paros de alimentación .....	21
I.5 Hipótesis y objetivos .....	23
I.5.1 Hipótesis .....	23
I.5.2 Objetivo general .....	23
I.5.3 Objetivos específicos .....	24
I.6 Referencias bibliográficas.....	24

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I-1: Principales grupos de COV .....	4
Tabla I-2: Clasificación de las sustancias según sus propiedades cancerígenas de acuerdo con la IARC .....	7
Tabla I-3: Toxicidad de algunos COV .....	8
Tabla I-4: Propiedades físicas del tolueno .....	10
Tabla I-5: Métodos de tratamiento de COV .....	11
Tabla I-6: Diferentes procesos de tratamiento biológico del aire .....	13
Tabla I-7: Fluctuaciones relacionadas con el proceso de producción.....	22

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1: Inventario de emisiones de la ZMVM, 2008 .....	6
Figura I-2: Rango de aplicabilidad de los sistemas de tratamiento de COV .....	12
Figura I-3: Mecanismo de degradación de contaminante .....	15
Figura I-4: Degradación de contaminante mediante la formación de biopelícula.....	16
Figura I-5: Distribución del carbono en el biofiltro. ....	17
Figura I-6: Relación entre la capacidad de eliminación y la carga.....	19

# Capítulo I. INTRODUCCIÓN

*A continuación se abordará brevemente la problemática de la contaminación atmosférica, enfocándose en una familia particular de contaminantes, los compuestos orgánicos volátiles (COV). Se describirán las diferencias alternativas para el tratamiento de estos compuestos, centrándose en un proceso de tratamiento biológico, la biofiltración. Finalmente, se abarcará algunas limitaciones operacionales en base a este tratamiento.*

## **I.1 Contaminación atmosférica**

### **I.1.1 Definición de la contaminación atmosférica**

La definición legal del término *contaminación atmosférica* varía ligeramente según las legislaciones propias de cada país.

Actualmente, en México, la Norma Ambiental para el Distrito Federal define la contaminación atmosférica como “la presencia en el aire de uno o más contaminantes o la combinación de éstos” [1]. La misma norma define un contaminante atmosférico como “toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas que, al incorporarse y actuar en la atmósfera altera o modifica su composición y condición natural”. Un contaminante atmosférico puede por lo tanto ser todo elemento ajeno que viene a perturbar el estado original del aire. Cabe destacar que, según la definición anterior en México, el contaminante atmosférico puede ser una sustancia química o un tipo de energía (radiación ionizante o no ionizante).

De manera similar, la definición actualmente vigente a nivel federal en Estados Unidos de América [2], considera como contaminante atmosférico “todo agente o combinación de agentes, incluyendo elementos físicos, químicos, biológicos, y radioactivos, que son emitidos o que penetran de alguna forma al aire y al ambiente”.

La definición de la nueva directiva europea de 2008 [3] no considera específicamente las radiaciones como una contaminación atmosférica, indicando que un contaminante atmosférico es “toda sustancia presente en el aire que pueda tener efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente en su conjunto”. En esta última directiva aparece el concepto de los efectos nocivos de la contaminación atmosférica.

En el presente trabajo únicamente se considerarán los contaminantes atmosféricos no radiactivos que presenten reconocidos efectos nocivos directos o indirectos.

### **I.1.2 Tipos de contaminantes tóxicos**

Las sustancias químicas nocivas que contaminan la atmósfera suelen agruparse en dos familias [4].

La primera familia de contaminantes agrupa seis compuestos para los cuales existen criterios determinados que delimitan niveles de concentraciones aceptables para la protección del medio ambiente o de la salud humana. Estos seis contaminantes fueron designados por primera vez como contaminantes “criterio”, en el Acta del Aire Limpio de Estados Unidos de América en 1971 [5]. Los contaminantes criterio están conformados por las partículas suspendidas en el aire, los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y de azufre ( $\text{SO}_x$ ), el monóxido de carbono (CO), el ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ) y el plomo (Pb). En las grandes aglomeraciones urbanas, las concentraciones atmosféricas de los cinco primeros contaminantes criterio son utilizadas en diferentes índices de calidad del aire para comunicar al público el estado de la contaminación atmosférica, como por ejemplo, el Índice Metropolitano de Calidad del Aire (IMECA, de México), Índice de Calidad del Aire (AQI, por sus siglas en inglés, de E.U.A), y el Índice Común de Calidad del Aire (CAQI, por sus siglas en inglés, de Europa). La contaminación relativa al último contaminante criterio, el Pb, ha sido ampliamente reducida. Históricamente, el transporte era la mayor fuente de emisión de este metal, sin embargo, la introducción de la gasolina sin plomo ha permitido una fuerte reducción de este contaminante en la atmósfera.

Por ejemplo, en los Estados Unidos de América, el plomo atmosférico bajó en un 94 % entre 1983 hasta 2002, considerándose esta reducción como uno de los mayores logros ambientales [6].

La segunda familia de contaminantes del aire publicada por la agencia del medio ambiente de los Estados Unidos de América, dio a conocer en 1990, en una enmienda del Acta del Aire Limpio [7], una lista de compuestos denominados contaminantes peligrosos del aire (HAPs, por sus siglas en inglés). Para el año 2005, esta lista agrupa un conjunto de 187 compuestos [8] que incluye metales, tipos específicos de partículas, gases adsorbidos en partículas, y vapores de combustibles o de otras fuentes. A través de estudios ocupacionales o sobre animales, estos contaminantes peligrosos del aire han sido asociados a una variedad de efectos adversos a la salud que incluyen efectos cancerígenos, neurológicos, reproductivos y de desarrollo [9]. Alrededor del 70 % de estos contaminantes también pueden clasificarse bajo una categoría particular de contaminantes, los compuestos orgánicos volátiles [4]. La problemática relativa a estos compuestos se trata de manera más extensa a continuación.

## **I.2 Los Compuestos Orgánicos Volátiles**

### **I.2.1 Definición**

En México, los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) son definidos como “cualquier compuesto químico orgánico que participa en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera y, junto con los óxidos de nitrógeno en presencia de calor y luz solar forma ozono” [10].

Como todo compuesto orgánico, los COV contienen carbono e hidrógeno. Pueden también contener uno o más átomos de los siguientes elementos: oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Cabe señalar que la definición anterior, implica que estos productos tengan una reactividad fotoquímica marcada, y que al generar ozono (un contaminante criterio) sean precursores de una contaminación

secundaria. Por lo tanto, los COV se consideran contaminantes atmosféricos tanto por sus efectos directos como indirectos.

La Tabla I-1 presenta algunos ejemplos de COV, lo que da una idea de la diversidad de esta familia de compuestos [11].

**Tabla I-2: Principales grupos de COV**

<b>Grupos</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>-Hidrocarburos alifáticos</b>	Pentano, hexano, heptano
<b>-Hidrocarburos alicíclicos</b>	Ciclohexano, trementina (aguarrás)
<b>-Hidrocarburos nitrogenados</b>	Nitroetano
<b>-Hidrocarburos aromáticos</b>	Benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno
<b>-Hidrocarburos clorados</b>	Metilcloroformo, tricloroetileno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, 1,1,2-tricloroetano
<b>-Alcoholes</b>	Metanol, isopropanol
<b>-Glicoles</b>	Etilenglicol
<b>-Cetonas</b>	Acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, formiato de metilo
<b>-Ésteres</b>	Acetato de etilo
<b>-Éteres</b>	Éter etílico, éter isopropílico,
<b>-Aldehídos</b>	Formaldehído, acetaldehído

## **I.2.2 Fuentes**

Los diferentes tipos de fuentes de COV, así como el peso de cada una de ellas en la emisión total se describen a continuación.

### ***I.2.2.1 Tipos de fuentes***

Los COV son emitidos a la atmósfera por un gran número de fuentes, las cuales se agrupan en 4 tipos: las fijas, las de áreas, las móviles y las naturales [12]. Estas se describen a continuación:

Las **fuentes puntuales o fijas** incluyen los establecimientos industriales estacionarios, con un cierto umbral de emisión (descrito a detalle en el apartado 3.0

del inventario nacional de emisiones) [12]. Las **fuentes de área** consideran pequeños establecimientos industriales que no se clasifican como fuentes fijas, y se consideran actividades dispersas, como el lavado en seco y el uso comercial y doméstico de solventes, así como fuentes fugitivas. Este tipo de fuente también incluye las emisiones de actividades como son: el tratamiento de aguas residuales, las plantas de composteo, los rellenos sanitarios, entre otros. En el caso de las **fuentes móviles** carreteras, la legislación mexicana considera a todos los vehículos y maquinarias no fijas, así como los motores de combustión, que con motivo de su operación generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera. Por otra parte, las fuentes móviles no carreteras: incluyen la aviación, el equipo básico en aeropuertos, las embarcaciones marinas, las locomotoras de arrastre, las locomotoras de patio y la maquinaria de uso agropecuario y para construcción. Por último, las **fuentes naturales** engloban las emisiones naturales de COV generadas por la vegetación (ejemplo, emisiones producidas por volcanes, océanos, plantas, erosión de suelo, entre otras), las cuales también son denominadas como emisiones biogénicas.

### ***1.2.2.2 Ejemplo de fuentes de COV en la Zona Metropolitana del Valle de México***

En la Figura I-1 [13], se presenta el porcentaje de emisiones de COV por tipo de fuente en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) en el año 2008.

Como se puede observar en la Figura I-1, las fuentes de área emitieron el mayor porcentaje de emisiones de COV (41 %), con alrededor de 241,252 t/a emitidas. Las fuentes móviles (31 %) fueron el segundo tipo de fuente más importante con una aportación estimada de emisiones de 185,384 t/a. Así también las emisiones provenientes de instalaciones industriales, es decir, de las fuentes puntuales o fijas con 129,178 t/a (22 %). Por último se encuentran las fuentes naturales, con un volumen de emisiones de 35,585 t/a.

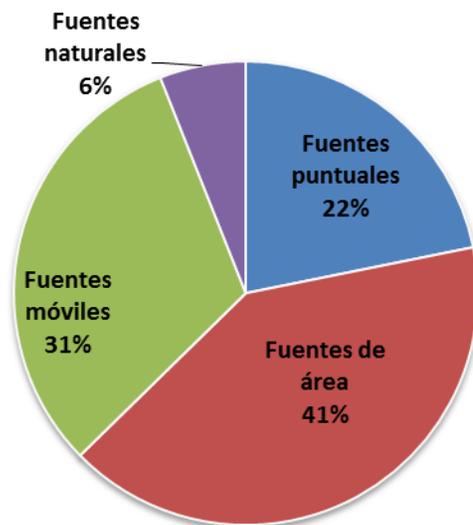


Figura I-1: Inventario de emisiones de la ZMVM, 2008

### I.2.3 Efectos de los COV en el Medio ambiente y la salud

#### I.2.3.1 Riesgo para el medio ambiente

Los COV son emitidos a la atmósfera por un gran número de fuentes generando problemas importantes para el medio ambiente. Así, algunos COV contribuyen a la degradación de la capa de ozono estratosférico, como es el caso del 1,1,1-tricloroetano y del tetracloruro de carbono, entre otros. Algunas de estas sustancias ya están prohibidas o existe para ellas un calendario de eliminación contemplado dentro del marco del Protocolo de Montreal.

Por otro lado, por definición, los COV junto con los  $\text{NO}_x$  en presencia de luz solar actúan como precursores de la formación de ozono troposférico o ambiental, dentro de un ciclo complejo de reacciones relacionadas con el esmog fotoquímico. Así, la presencia de COV genera una contaminación secundaria por ozono, que es un problema crónico y de amplia distribución en las zonas urbanas industrializadas. Este ozono troposférico puede causar efectos nocivos tanto en salud humana como en el medio ambiente. Una prueba de lo anterior es el hecho de que varias especies vegetales y cultivos son más sensibles a este contaminante que los seres humanos.

El ozono troposférico interfiere en la actividad fotosintética, y por consiguiente en el crecimiento y metabolismo general de las plantas (aumenta la sensibilidad de los árboles a las heladas, al calor y a la sequía), resultando en una disminución notable de la producción agrícola.

### ***1.2.3.2 Riesgo a la salud humana***

Los efectos de los COV en la salud humana pueden variar según el tipo de compuesto y comprenden desde un alto grado de toxicidad hasta la ausencia de efectos conocidos. Esos efectos dependerán de la naturaleza de cada compuesto y del grado y del período de exposición al mismo.

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) asociada a la Organización Mundial de la Salud (OMS), realiza una revisión de agentes químicos según sus propiedades cancerígenas y los clasifica en diferentes grupos, los cuales se muestran en la Tabla I-2 [14].

**Tabla I-3: Clasificación de las sustancias según sus propiedades cancerígenas de acuerdo con la IARC**

<b>Grupo</b>	<b>Propiedades</b>
1	Cancerígeno para humanos
2A	Probable cancerígeno para humanos
2B	Posible cancerígeno para humanos
3	No clasificable como cancerígeno para humanos
4	Probable no cancerígeno para humanos

Algunos COV al ser inhalados o por vía de penetración cutánea pueden producir cáncer o aumento de su frecuencia, aumentando la probabilidad para exposiciones de mayor duración, como suele suceder en centros de trabajo poco ventilados o cuando se tiene poco cuidado al manipularlos.

En la Tabla I-3 se presentan varios COV considerados como peligrosos, algunos de los cuales son cancerígenos. Estos compuestos fueron incluidos en La Guía sobre Calidad del Aire para Europa [15], y todos se encuentran entre los 187 contaminantes peligrosos del aire de acuerdo a la OMS.

**Tabla I-4: Toxicidad de algunos COV**

Compuesto	Efectos a la salud	Límite de exposición	Propiedades Cancerígenas
			Según Tabla I-2
Benceno	Cancerígeno, hematotóxico y genotóxico	0.17 $\mu\text{g.m}^{-3}$ a lo largo de la vida	1
Tolueno	Efectos adversos en el Sistema Nervioso Central y en el desarrollo del feto (retardo en el desarrollo, bajo peso al nacer, anomalías en el esqueleto).	(30 min): 1 $\text{mg.m}^{-3}$	3
Xilenos	Causan deterioro de la Coordinación motora.	-	3
Formaldehído	Causa irritación de la garganta, nariz y ojos.	(30 min): 0.1 $\text{mg.m}^{-3}$ .	1

Además de los efectos cancerígenos a largo plazo, algunos COV pueden causar problemas cuando se inhalan en bajas concentraciones tales como irritación de las mucosas de nariz y garganta, en contacto con la piel producen dermatitis, quemaduras químicas, debido a su gran solubilidad en grasas, los COV alcanzan concentraciones altas en el Sistema Nervioso Central causando: dolor de cabeza y mareos, también producen otros síntomas sobre el sistema digestivo por ejemplo: náuseas, vómito, diarrea, hepatitis tóxica aguda, entre otros. En caso de exposición a concentraciones elevadas (dependiendo del compuesto), se pueden presentar repercusiones fatales.

Por otra parte, además de la toxicidad directa de algunos COV, se añade la toxicidad indirecta originada por el ozono, que se forma sobre todo en localidades con alto grado de radiación solar. El ozono es un fuerte irritante de las vías

respiratorias y puede favorecer ataques asmáticos y problemas respiratorios sobre todo en niños y personas susceptibles o de la tercera edad.

#### **I.2.4 Legislación**

Por lo que respecta a la calidad del aire, en México se hace uso de una serie de instrumentos que permiten prevenir y controlar las emisiones provenientes de las diferentes fuentes. Entre estos instrumentos se encuentran: la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), el Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica y finalmente una serie de Normas Oficiales Mexicanas (NOM) para el control de los niveles de emisiones de contaminantes a la atmósfera provenientes de fuentes móviles y fijas.

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) emitió una serie de normas que regulan las emisiones de contaminantes proveniente de fuentes fijas y móviles, estableciendo hasta diez normas específicas para los COV [16]. A título de ejemplo, se puede citar la norma de regulación de emisiones de COV en el proceso del recubrimiento de carrocerías de la industria automotriz [17]. Estas normas son revisadas, y se van readaptando según las necesidades y llegan a ser canceladas cuando se vuelven tecnológicamente obsoletas, como ocurrió en el año 2012 con la cancelación de la Norma Oficial Mexicana NOM-075-SEMARNAT-1995 que trataba sobre los niveles máximos permisibles de emisión de COV proveniente de un proceso de la refinación de petróleo [18].

#### **I.2.5 Ejemplo del tolueno**

El tolueno es uno de los COV más emitidos debido a su amplia utilización en la industria de combustibles y disolventes, así como su uso como materia prima en la fabricación de una amplia gama de productos químicos [19,20,21]. Las características de este contaminante se mencionan en la Tabla I-4 [22].

**Tabla I-5: Propiedades físicas del tolueno**

<b>Propiedad</b>	<b>Tolueno</b>
Fórmula química	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Peso molecular	92.14
Punto de ebullición, °C <sup>(a)</sup>	10.5
Densidad del líquido, kg.m <sup>-3(b)</sup>	866
Presión de vapor, kPa a 20 °C	2.9
Solubilidad en agua a 25°C, mg.L <sup>-1</sup>	526

<sup>(a)</sup>Para 1 atm

<sup>(b)</sup> En condiciones normales.

Algunos reportes indican que no hay suficientes evidencias del efecto cancerígeno del tolueno en los seres humanos [22], sin embargo, puede causar daños al riñón, al hígado, y paralizar el sistema nervioso central [23]. De hecho la toxicidad del tolueno está ampliamente documentada, de ahí que figure en la lista de los HAPs de la EPA.

Por lo que respecta a la importancia del tolueno como contaminante peligroso del aire en la ZMVM, en el inventario de emisiones de contaminantes tóxicos del año 2008 [24], el tolueno fue el contaminante del aire liberado en mayor cantidad, con emisiones de alrededor de 45,378 t/a ( $\approx 25$  % de la cantidad total de contaminantes tóxicos emitidos). El tolueno fue principalmente emitido por fuentes de área (19,659 t/a) y se produjo durante el recubrimiento o la limpieza de diversas superficies. La segunda fuente de emisión está relacionada con las fuentes móviles (16,091 t/a), en donde los autos particulares aportaron la mayor contribución (siendo el tolueno un componente de la gasolina). La tercera fuente de emisión de tolueno dentro de esta zona son las fuentes puntuales (9,628 t/a), representando el 40 % en peso total de estas emisiones, con el mayor aporte proporcionado por la industria de sustancias químicas y de productos metálicos (recubrimiento, limpieza y desengrase de metales). Debido a su alta toxicidad y a la gran cantidad de tolueno que se libera en las zonas urbanas, se ha estudiado mucho el tratamiento del tolueno por diferentes vías fisicoquímicas y biológicas. Un método biológico de tratamiento, la biofiltración,

resulta bastante exitoso para remover tolueno [25]. En la siguiente sección se abordarán los métodos de tratamiento de los COV en general, y de este contaminante en particular.

### I.3 Métodos de tratamiento de COV

Debido a la diversidad y la cantidad de COV emitidos a la atmósfera, una gran variedad de tecnologías de tratamiento de aire contaminado han sido desarrolladas por el hombre. Para minimizar los impactos de estas emisiones gaseosas, se han desarrollado distintas tecnologías de tratamiento y control. Estas tecnologías se pueden clasificar en dos grandes grupos: por un lado, los métodos fisicoquímicos y por el otro, los métodos biológicos (biofiltración). En la Tabla I-5, se muestran los dos tipos de métodos para el tratamiento de COV.

**Tabla I-6: Métodos de tratamiento de COV.**

---

---

• Métodos físicos-Químicos
— Absorción
— Adsorción
— Incineración (térmica, catalítica)
— Condensación
• Métodos biológicos
— Biofiltración (Biolavadores, biofiltro de lecho escurrido, biofiltro de lecho fijo)

---

---

La aplicabilidad de los diferentes métodos de tratamiento depende de la cantidad de aire a tratar, de la concentración del contaminante y las propiedades fisicoquímicas del compuesto a ser tratado como se ilustra la Figura I-2. En particular, se puede observar como los sistemas de tratamiento biológico pueden aplicarse para relativamente bajas concentraciones de contaminante y con altos flujos de aire [26].

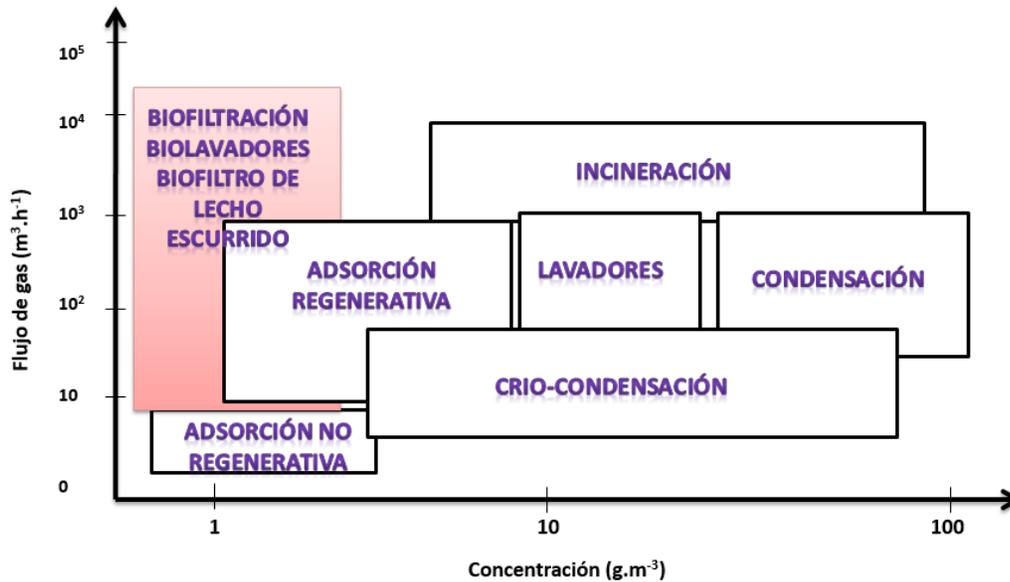


Figura I-2: Rango de aplicabilidad de los sistemas de tratamiento de COV

Los métodos de tratamiento de COV, se puede encontrar de manera más detallada en el libro de Cárdenas *et al.* [16]. En general, los métodos fisicoquímicos son a menudo costosos, en ciertas ocasiones el contaminante solo se transfiere de una fase a otra y queda el problema de disposición del agua o bien del carbón activado (este último requiere regeneración), aunado a esto, algunos métodos necesitan un elevado consumo de agua, energía, combustible lo que conlleva un alto costo de instalación y de mantenimiento. Una de las alternativas de tratamiento prometedoras por su bajo costo y bajo impacto ambiental se basa en los tratamientos biológicos. La ventaja más importante de los métodos biológicos sobre los fisicoquímicos es que el proceso biológico puede llevarse a cabo a temperaturas ambientales y a presión atmosférica.

### I.3.1 Métodos biológicos

En las últimas décadas el tratamiento biológico se ha empezado a perfilar como una alternativa competitiva a las tecnologías de tratamiento físico-químico que se utilizan para depurar una amplia variedad de contaminantes gaseosos [27]. Actualmente la lista de compuestos tratados con éxito mediante el uso de biofiltros

incluye casi 200 compuestos diferentes, tanto minerales como orgánicos [28]. Los sistemas biológicos para el tratamiento de aire son considerados como tecnologías limpias (tecnologías verdes) con base en las siguientes ventajas:

- a) Permiten el tratamiento de grandes volúmenes de COV con bajas concentraciones.
- b) Requieren un menor uso intensivo de energía (lo que conlleva un menor impacto ambiental y costos de operación más bajos).
- c) No utilizan sustancias peligrosas para su operación.
- d) No requiere condiciones extremas de trabajo.
- e) Generan un mínimo de contaminantes secundarios.

Existen tres grandes tipos de diseños de procesos biológicos de tratamiento del aire, los biolavadores (BL), el biofiltro de lecho escurrido (BLE) y el biofiltro de lecho fijo (BLF) [29,30]. Todos ellos se diferencian por la presencia o ausencia de un material de soporte y de una fase líquida móvil, como se describe en la Tabla I-6 [27].

**Tabla I-7: Diferentes procesos de tratamiento biológico del aire**

Tipo de reactor	Microorganismos	Soporte	Fase móvil
Biolavador	Suspendidos	Ninguno	Líquido y Gas
Biofiltro de lecho escurrido	Inmovilizados	Inorgánico	Líquido y Gas
Biofiltro de lecho fijo	Inmovilizados	Orgánico/inorgánico	Gas

A continuación se describen brevemente cada una de estas tecnologías.

### **Biolavadores**

Es una tecnología de tratamiento en dos etapas. En la primera etapa, el gas contaminado entra en contacto con una fase líquida que absorbe los contaminantes. Después de haber absorbido los contaminantes, el líquido es tratado mediante un proceso biológico tradicional (por ejemplo, mediante lodos activados). Esta tecnología se distingue por su sencillez, pero al mismo tiempo por su baja eficiencia

en el tratamiento de compuestos poco solubles en agua. Su uso es por lo tanto fuertemente limitado.

### **Biofiltros de lecho escurrido**

Esta tecnología se distingue por su capacidad para tratar contaminantes medianamente solubles en agua. Se realiza la absorción y degradación de los contaminantes en una sola etapa. Con este propósito, el gas contaminado y un medio líquido circulan de manera continua (generalmente a contracorriente) [31] a través de una columna que contiene un soporte inerte (usualmente de material cerámico o plástico). La presencia de los contaminantes y del medio líquido favorece el crecimiento de microorganismos en forma de biopelícula sobre el soporte, asegurando que el filtro sea biológicamente activo y por lo tanto, capaz de depurar el gas contaminado. Este proceso es relativamente sensible y de difícil control.

### **Biofiltro de lecho fijo**

Una opción más para el tratamiento biológico de emisiones, es el biofiltro de lecho fijo (tecnología utilizada en el presente estudio), mejor conocido como biofiltro. Esta técnica consiste en hacer pasar una corriente gaseosa saturada de humedad que contiene al contaminante a través del lecho en donde los contaminantes son degradados por los microorganismos. El soporte puede ser de naturaleza orgánica (cáscaras de cacahuate, turba, composta, fibra de caña de azúcar, etc.) o inorgánica (perlita, espuma de poliuretano, anillos Raschig, etc.). Los microorganismos, inmovilizados en el soporte, forman una biopelícula, y degradan los contaminantes del aire. Usan el contaminante tanto como fuente de energía como de carbono, produciendo un aumento microbiano (biomasa), agua y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A fin de mantener la actividad microbiana, el material usado como soporte se riega esporádicamente con una solución nutritiva, este riego provee los nutrientes necesarios y las condiciones óptimas de humedad en el medio, favoreciendo el crecimiento microbiano.

A continuación se describen con más detalle los mecanismos de la biofiltración, sus probables limitaciones, así como algunos aspectos importantes de este proceso.

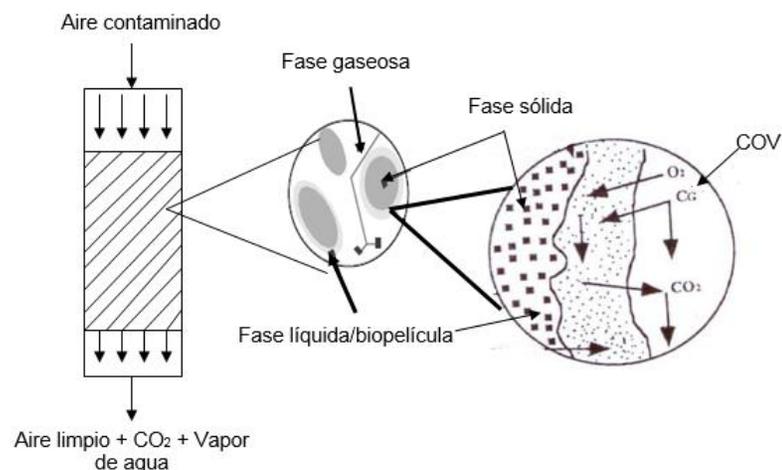
## I.4 Biofiltración

### I.4.1 Mecanismos implicados en la biofiltración

El mecanismo de remoción en la biofiltración implica:

- En primer lugar, se efectúa la transferencia del contaminante y del oxígeno de la fase gaseosa a la fase líquida o biopelícula donde se encuentran los microorganismos inmovilizados (bacterias u hongos).
- Posteriormente, ocurre la difusión del contaminante y del oxígeno a través de la biopelícula, o la adsorción en el material de soporte.
- Como último paso, se lleva a cabo la biodegradación del contaminante en la biopelícula por la acción de los microorganismos.

Una vez realizada la transferencia hacia la biopelícula, puede iniciar la degradación, lo que favorece un crecimiento microbiano (biomasa), genera agua y dióxido de carbono [31] como productos. En la Figura I-3 [31], se muestra un esquema del funcionamiento de un biofiltro para la eliminación de COV. En dicha Figura se ilustran las tres fases del proceso de biofiltración: la fase gaseosa (difusión del contaminante), la fase líquida o biopelícula (microorganismos degradadores) y la fase sólida (material de soporte).



**Figura I-3: Mecanismo de degradación de contaminante**

El mecanismo de degradación que se lleva a cabo durante la degradación, se observa en la Figura I-4, en dicha Figura se ilustra la complejidad del proceso. Los microorganismos pueden encontrarse fijos sobre un soporte o libremente dispersos en la fase líquida. Los contaminantes pueden ser utilizados por la población microbiana para la formación de biomasa (anabolismo) y para la obtención de energía para los procesos de mantenimiento microbiano (catabolismo). En la misma Figura, se esquematiza el empleo de un contaminante (X), el cual puede ser degradado por una población microbiana en estado estacionario, o bien, en ausencia de éste, llega a ocasionar lisis de los microorganismos produciendo fracciones celulares (P) que a su vez, pueden ser hidrolizadas para su reutilización como fuente de energía y carbono. La biomasa se puede encontrar en cuatro estados fisiológicos diferentes: activa, inactiva, muerta y en proceso de hidrólisis [32]. Además de la biomasa activa, en la biopelícula pueden existir microorganismos inactivos, es decir, microorganismos que no son capaces de oxidar el contaminante o bien microorganismos depredadores. Mediante la muerte y lisis de la población algunos nutrientes son reciclados.

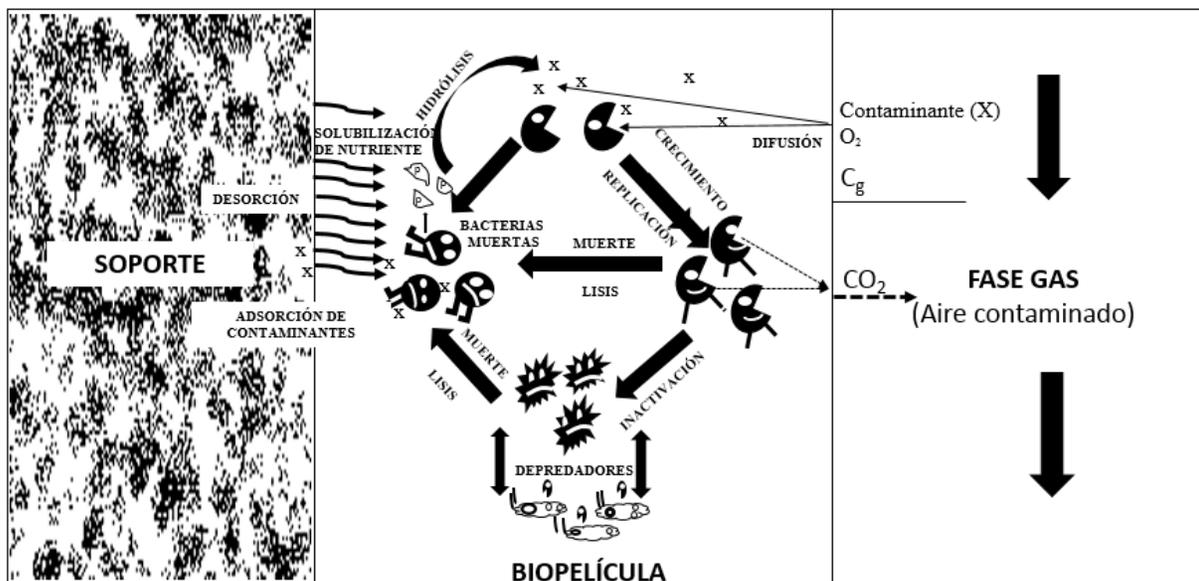


Figura I-4: Degradación de contaminante mediante la formación de biopelícula.

El proceso puede ser expresado como:



La reacción bioquímica en el proceso de degradación en biofiltración sería la siguiente:



Donde:  $C_xH_yO_z$  = Sustrato y  $C_5H_7O_2N$  = Biomasa

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, la fuente de carbono introducida dentro del biofiltro es un factor importante que influye en la cantidad de  $CO_2$  producido. Así, el carbono proveniente de los COV puede seguir tres rutas de conversión diferentes: (i) una parte es el carbono emitido en forma de  $CO_2$  gaseoso; (ii) otra parte corresponde al carbono retenido en el lixiviado, (iii) el resto del carbono se acumula bajo la forma de biomasa en el biofiltro [33]. El balance de carbono se ilustra en la Figura I-5.

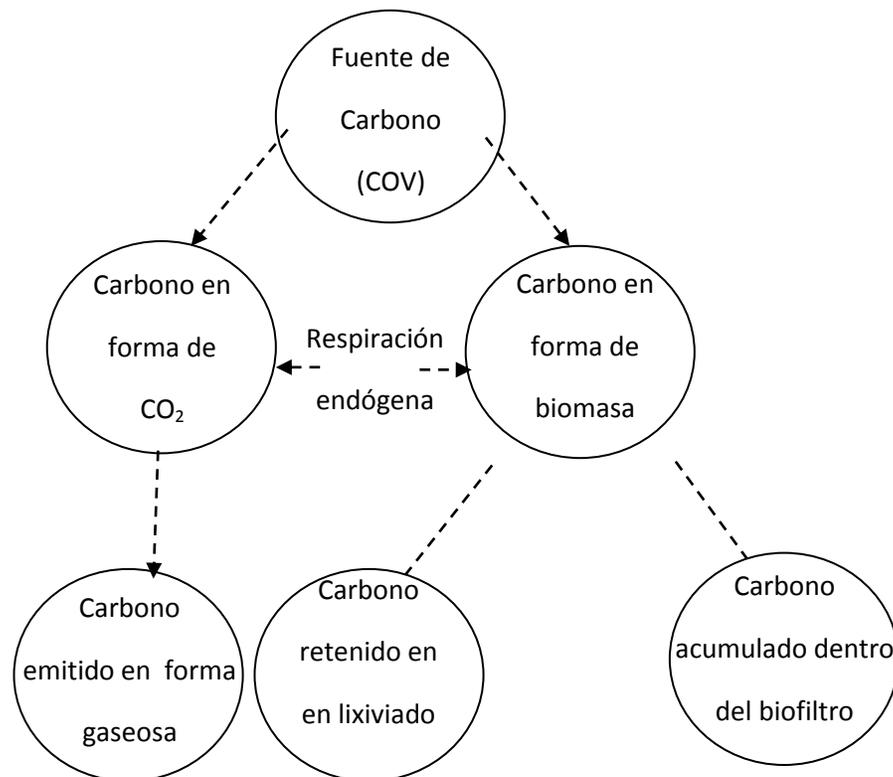


Figura I-5: Distribución del carbono en el biofiltro.

#### I.4.2 Variación de la remoción según la carga de contaminante

A pesar de que la biofiltración es una técnica barata y sencilla existen factores que pueden afectar la eficiencia de eliminación de los contaminantes como son: la selección adecuada del medio filtrante, la temperatura, la humedad del lecho, la caída de presión, la selección de los microorganismos adecuados, el pH o acidez, la presencia de compuestos tóxicos o inhibitorios que pudieran ingresar en la corriente contaminada [27], el espesor de biopelícula y la carga de masa que entra al sistema.

Si bien la capacidad de eliminación (CE), que reporta la cantidad de contaminante eliminado por metro cúbico de reactor por hora, es el parámetro más importante a la hora de evaluar el rendimiento de un sistema de biofiltración, cabe destacar que la CE depende de la carga de contaminante aplicada (CV), es decir de la cantidad de contaminante aplicada por hora por metro cúbico de reactor. Para un biofiltro convencional, Devinny *et al.* [31] menciona que el rango de carga debe estar entre 10 y 300  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  y las concentraciones de contaminante entre 0.01 y 5  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La Figura I-6, muestra la relación existente entre la CE y la carga másica volumétrica (CV). En la Figura, se observan dos periodos diferentes: el periodo 1, corresponde a valores relativamente bajos de CV de contaminante, en donde se logra eliminar todo lo que entra al reactor (CE=CV). Al incrementar la CV, ya no se puede eliminar todo el contaminante que entra al sistema, la eficiencia de remoción (ER) empieza a disminuir, alejándose la CE de la CV. La carga a partir de la cual se empieza a alejar la ER del 100 %, es denominada carga crítica. Para valores de CV superiores a la carga crítica (Periodo 2), la CE alcanza un máximo denominado CE<sub>max</sub>, parámetro sumamente útil a la hora de diseñar biofiltros. Para ese periodo en el cuál se tienen cargas elevadas, se presentan limitaciones en reacción biológica, los microorganismos encargados de la degradación no pueden asimilar todo el contaminante que se transfiere a la biopelícula, de modo que el sistema puede presentar afectaciones y variaciones en su capacidad para degradar al contaminante.

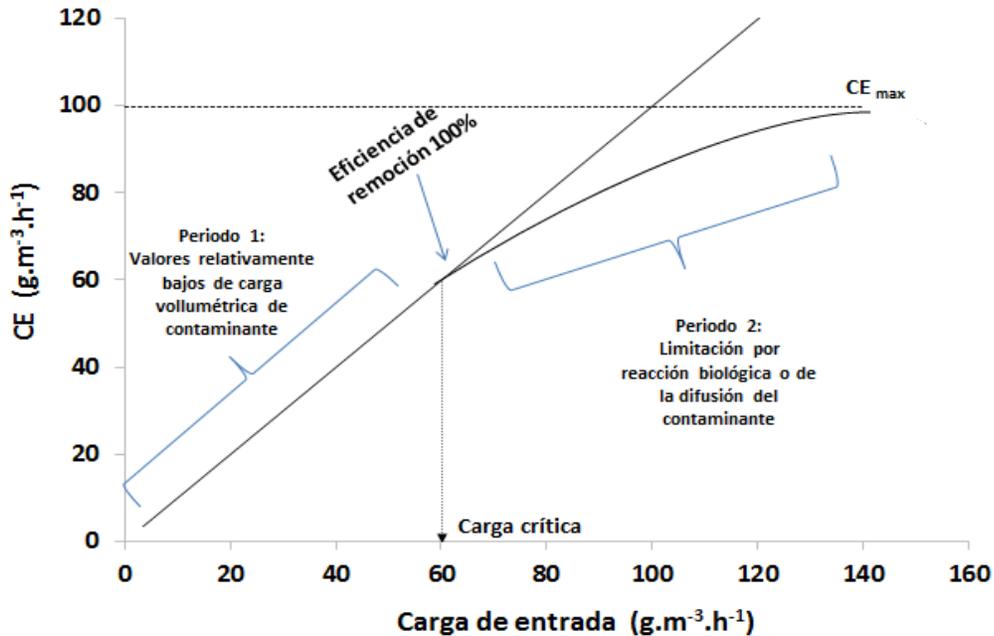


Figura I-6: Relación entre la capacidad de eliminación y la carga

De esta manera, un biofiltro nunca alcanza un estado constante, sino que permanece en un equilibrio dinámico, el cual necesita permanecer bien controlado. Debido a esto, existe una falta de confianza por parte de las empresas hacia los sistemas biológicos de tratamiento, que en parte está producida por el desconocimiento de estas tecnologías. Por lo tanto, uno de los retos en este campo debe ser el desarrollo de una investigación aplicada que permita identificar los factores que influyen en el proceso, así como dar a conocer este tipo de tecnología y todas sus ventajas a las empresas que estén implicadas en las emisiones de COV a la atmósfera. En el siguiente párrafo se abordarán aspectos poco estudiados de la biofiltración, que están relacionados con la fiabilidad y la robustez de ese tipo de tratamiento.

### **I.4.3 Repetibilidad de la biofiltración y robustez ante paros**

El grado de repetibilidad del tratamiento que se puede alcanzar es un tema muy poco tratado en un sistema de biofiltración. Sin embargo se trata de un aspecto primordial, dado que la falta de repetibilidad implicaría problemas mayores de fiabilidad y una falta evidente de control sobre el proceso.

Por otra parte, se tratará el aspecto de los paros de alimentación, el cual puede llegar a ser un problema cada vez mayor y causar dudas a la hora de implementar este proceso de descontaminación del aire cuando se presentan situaciones de efluentes con cargas intermitentes. A continuación se abordarán estas situaciones con más detalle debido a su relevancia, las cuales son poco tratadas en sistemas de biofiltración.

#### ***I.4.3.1 Repetibilidad de un sistema de biofiltración.***

Uno de los criterios principales a la hora de adoptar un tipo específico de tratamiento es el poder asegurar una buena remoción del contaminante. Para lograr esto se necesita tener un control suficiente sobre el proceso, y poder asegurar que los resultados obtenidos en laboratorio, o en otros sitios, sean repetibles.

Existen muchos estudios sobre la biofiltración, muchos de los cuales se han enfocado en optimizar la ER, o bien en variar la naturaleza del material de empaque, o el tipo de población microbiana [34]. La gran mayoría de estos estudios son realizados en una sola columna (un biofiltro), y los ensayos no son casi nunca duplicados. Esta falta de réplicas puede arrojar dudas sobre la repetibilidad y la fiabilidad del proceso. Lamentablemente, no se tiene ningún dato reportado en la literatura sobre el tema, y cabe destacar que por la duración de las pruebas de laboratorio, el costo y el espacio, los experimentos se suelen llevar a cabo una única vez. Por consiguiente, un estudio básico que valore específicamente la variabilidad que puede observarse entre biofiltros arrancados y operados de manera idéntica sería particularmente importante. En un sistema de biofiltración existen algunos parámetros que pueden llegar a ser controlados, a pesar de esto, se necesita

verificar si se puede lograr obtener los mismos resultados experimentales con dos reactores operados de manera idéntica. Además sería necesario estimar la variabilidad operativa, lo que permitiría distinguir entre la variabilidad aceptable propia del sistema, y los problemas particulares de operación.

Para verificar tal repetibilidad, y cifrar la variabilidad operativa intrínseca, se usan métodos estadísticos comparativos, capaces de confirmar si dos configuraciones idénticas pueden proporcionar resultados estadísticamente similares [35].

#### ***1.4.3.2 Robustez ante paros de alimentación***

En la práctica, la mayoría de las empresas que están implicadas en las emisiones de COV a la atmósfera, generan patrones fluctuantes de emisiones, ocasionados tanto por variaciones de caudal como de concentración. Así, la corriente de aire contaminado no se genera de forma continua, y puede ser posiblemente muy baja al inicio del día, máxima al mediodía, para finalmente disminuir al término de la jornada laboral que suele ser de 8 h. Además, las instalaciones suelen presentar trabajo por turnos discontinuos, es decir, es habitual que operen menos de 24 h diarias, y que presenten paradas de fabricación durante el fin de semana, o bien que se presente paros por reparación de equipos, de tal modo que estos sistemas biológicos están expuestos a una multitud de condiciones cambiantes.

En la Tabla I-7, se presentan algunos ejemplos de situaciones adversas comúnmente encontradas en emisiones industriales tratadas por biofiltros [36].

**Tabla I-8: Fluctuaciones relacionadas con el proceso de producción.**

<b>Perturbación</b>	<b>Causa</b>
Ninguna fuente de energía	Producción de paro, 8 h/d Paro por fin de semana (2 días) Vacaciones (9 días)
Falta de agua	Válvula rota, ninguna fuente de agua /temporalmente fuera de servicio por mantenimiento (1 día)
Falta de riego (adición de nutriente)	Bomba dosificadora averiada
Fuera del intervalo de temperatura	Temperatura del aire de entrada demasiado alta
Fluctuación en la fuente de energía: (falta de sustrato o alimento)	Debido a las causas anteriormente mencionadas, se trata el 50% de la concentración media del COV durante el día.

Con el objetivo de conocer el comportamiento de los biofiltros ante situaciones de cargas intermitentes o de interrupciones de alimentación, muy habituales en la industria, se han realizado diferentes estudios, destacando entre estos el de Cox y Deshusses [37] que demuestra una buena recuperación de la eficiencia de remoción en menos de 24 h después de periodos de inanición de 2 a 9 días. Por otra parte, Qi y Moe [38] investigaron la eficiencia de dos biofiltros de composta y espuma de poliuretano en condiciones intermitentes de alimentación con una mezcla de acetona, metiletil cetona, tolueno, etilbenceno y *p*-xileno durante un periodo de 63 días. El primer biofiltro fue operado bajo condiciones de carga continua, mientras que el otro sólo recibió contaminante 8 h/día. Se necesitaron tres semanas para alcanzar una ER del 99% para el biofiltro con alimentación continua de COV, mientras que en el otro reactor fueron necesarias seis semanas para alcanzar el mismo grado de eliminación. De esta manera, parece demostrarse que se puede seguir tratando emisiones gaseosas por biofiltración, tanto con una alimentación intermitente, como después de un paro relativamente largo de alimentación. Sin embargo, se necesitan más estudios llevados a cabo de manera sistemática, para lograr un mayor entendimiento de lo que ocurre en un biofiltro tras periodos de inanición. Cualquier perturbación del sistema puede alterar la actividad de la población microbiana y la

CE puede o no recobrar su estado inicial. Es particularmente importante conocer los límites operatorios que pueden soportar estos sistemas, y confirmar sus capacidades de recobrar la eficiencia inicial tras eventos adversos.

## **I.5 Hipótesis y objetivos**

### **I.5.1 Hipótesis**

Se emiten dos hipótesis, una para cada parte del trabajo:

1. Dos biofiltros operados bajo las mismas condiciones de carga de contaminante y un control cuidadoso en las condiciones de operación presentan un comportamiento estadísticamente repetible.
2. Un biofiltro con interrupciones de paros de alimentación y con aireación, resiste durante un periodo de tiempo prolongado a la aplicación de paros, debido a la presencia de aire húmedo el cual puede proporcionar un mejor desempeño, evitando taponamiento en el soporte.

### **I.5.2 Objetivo general**

El objetivo del presente trabajo consiste en un estudio del proceso de biofiltración como una técnica de tratamiento de emisiones a la atmósfera que contiene tolueno, un constituyente habitual de los disolventes orgánicos empleado en numerosos sectores industriales, utilizando perlita como material de soporte. De esta manera, el trabajo está enfocado en dos aspectos básicos primordiales. En primer lugar se pretende evaluar la repetibilidad intrínseca de un sistema de biofiltración. En segundo lugar, se desea evaluar hasta qué punto estos sistemas pueden “resistir” paros de alimentación, tanto en presencia como en ausencia de aire.

### I.5.3 Objetivos específicos

1. Variar la carga de contaminante entrante para estimar la capacidad máxima de eliminación de cada reactor, y conocer sus límites de tratamiento.
2. Evaluar el efecto de la frecuencia de la adición de una solución nutritiva en ambos sistemas.
3. Estimar el parámetro “repetibilidad” en términos estadísticos, operando dos biofiltros bajo las mismas condiciones y bajo las mismas cargas de alimentación.
4. Evaluar el impacto en la CE, la respuesta y el tiempo en la recuperación de ambos biofiltros ante la aplicación de paros de alimentación de diferente duración, manteniendo la aireación en un reactor y suprimiéndola en el otro.

### I.6 Referencias bibliográficas

1. NADF-009-AIRE-2006. **GACETA OFICIAL DEL DISTRITO FEDERAL**. 29 de noviembre de 2006.
2. U.S.Environmental Protection Agency. **Clean Air Act**. Vols. Title 42, Chapter 85, Subchapter III, 7602. [En línea].Disponible en:<http://www.law.cornell.edu/uscode/text/42/7602>. [Consulta: Agosto, 2013].
3. Directiva 2008/50/CE del parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008. **Relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa**. Diario Oficia. L 152/1 (2008). [En línea].Disponible en: [http://www.camaracantabria.com/medio\\_ambiente/descargas/directiva2008\\_50CE.pdf](http://www.camaracantabria.com/medio_ambiente/descargas/directiva2008_50CE.pdf). [Consulta: Agosto, 2013].
4. Suh, H.; Bahadori, T.; Vallarino, J.; Spengler, J. **Criteria air pollutants and toxic air pollutants**. Supplement. *s.l. : Environ. Health. Perspect.* 108 (2000) 625-633
5. **Clean Air Act**, 33 United States Code Sec 1241 Et Esq. 1971.
6. U. S. Environmental Protection Agency. **Air quality criteria for lead**. Research Triangle Park, NC: Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment; report no.EPA/600/R-05/144aF . Vol. 1. (2006). [En línea].Disponible en: [ofmpub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p\\_download\\_id=459555](http://ofmpub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=459555). [Consulta: Agosto, 2013].
7. U. S. Environmental Protection Agency. **The Clean Air Act Amendments of 1990**. [En línea].Disponible en: [http://epa.gov/oar/caa/caaa\\_overview.html#title1](http://epa.gov/oar/caa/caaa_overview.html#title1). [Consulta: Agosto 2013].
8. U.S. Environmental Protection Agency. **About Air Toxics**. [En línea].Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/atw/allabout.html> [Consulta: Agosto 2013].
9. Woodruff T.J.; Axelrad D. A.; Caldwell J.; Morello-Frosch R.; Rosenbaum A. **Public health implications of 1990 Air Toxics Concentrations across the United States**. *s.l. : Environ. Health. Perspect.* 106 (1998) 245-251.

10. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). "Norma Oficial Mexicana". **NOM-123-SEMARNAT-1998. (2003)** [en línea]. Disponible en: <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1282/1/nom-123-semarnat-1998.pdf>. [Consulta: Agosto, 2013].
11. Mercado Calderón F. **Introducción a la toxicología ambiental. Posgrado de Salud en el Trabajo y su Impacto Ambiental**, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, México D.F. e Instituto Nacional de Salud Pública, Cuernavaca, Mor. Metepec; ECO; (1997) 299-313.
12. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, , Instituto Nacional de Ecología (INE-Semarnat). **Inventario Nacional de Emisiones de México**, , México:SyG editores S.A. de C.V. 1a Ed. Septiembre 2006.
13. Dirección de programas de la calidad del Aire e Inventario de Emisiones. **Inventario de emisiones de la ZMVM. (2008)**. [En línea].Disponible en: [http://www.sma.df.gob.mx/inventario\\_emisiones/index.php?op=cc](http://www.sma.df.gob.mx/inventario_emisiones/index.php?op=cc). [Consulta: Agosto, 2013]
14. Agencia Internacional de Investigación del Cáncer ( IARC). **Agentes clasificados por la monografía IARC. (2014)** [En línea] Disponible en <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>. [Consulta: Agosto de 2013].
15. World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen. **Air Quality Guidelines for Europe**, 2nd edition, 2000. [En línea].Disponible en: [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf). [Consulta: Agosto, 2013].
16. Cárdenas, G. B.; Reevah, M.S.; Hernández, J.S.; Martínez, S.A. y V. Gutiérrez A. V. **"Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas" (2003)** . [en línea]. Disponible en: <http://www.cua.uam.mx/docs/CNI/profesores/archivos/296.pdf>. [Consulta: Agosto, 2013].
17. Diario Oficial de la Federación. **NOM-121-SEMARNAT-1997**, Que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmosfera de Compuestos Orgánicos volátiles provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones, 14 julio 1998.
18. Diario Oficial de la Federación. AVISO de cancelación de la NORMA Oficial Mexicana **NOM-075-SEMARNAT-1995**, Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes del proceso de los separadores agua-aceite de las refinerías de petróleo, publicada el 26 de diciembre de 1995., 23 de mayo de 2012.
19. Maestre, J.P.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J., **Fungal biofilters for toluene biofiltration : evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions. Chemosphere. 67 (2007)** 684-692.
20. Woertz, J.R.; Kinney, K. A.; McIntosh, N.D.P.; Szaniszlo, P. J., **Removal of toluene in a vapour-phase bioreactor containing a strain of the dimorphic black yeast Exophiala lecanii-corni. Biotechnol.Bioeng. 75 (2001)** 550-558.
21. Elmrini, H.; Kerdous, F.; Jorio, H.; Heitz, M. **Biofiltration of air contaminated with toluene. Environ. Technol. 22 (2001)** 927-940.
22. U.S. Department of Health & Human Services. **Household Products Database**. National Library of Medicine, Bethesda, MD (Internet version). (2013). [En línea]. Disponible en: <http://hpd.nlm.nih.gov/cgi-bin/household/brands?tbl=chem&id=264&query=toluene&search as=TblChemicals>. [Consulta: Agosto, 2013].
23. Rene, E.; Murthy, D.V.S.; Swaminathan, T. **Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours. Process Biochem. 40 (2005)** 2771-2779.

24. Dirección de programas de la calidad del Aire e Inventario de Emisiones. **Inventario de Emisiones de Contaminantes Tóxicos. (2008).** [En línea]. Disponible en: [http://www.sma.df.gob.mx/inventario\\_emisiones/index.php?op=tox](http://www.sma.df.gob.mx/inventario_emisiones/index.php?op=tox). [Consulta: Agosto, 2013].
25. Wu, G.; Dupuy, A.; Leroux, A. **Peat-Based Toluene Biofiltration: A New Approach to the Control of Nutrients and pH.** *Environ.Technol.* 20 (4) (1999) 367-376.
26. Shareefdeen, Z. y Singh, A. **Biotechnology for odor and Air pollution control.** Springer Berlin Heidelberg ,New York. (2005).
27. Kennes, C.; Thalasso, F. **Waste Gas Biotreatment Technology.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 303-319.
28. Thalasso, F. y Pineda, O. R. **Biofiltración: tratamiento biológico de aire contaminado.** XXX Aniversario de Biotecnología y Bioingeniería. Avances y perspectivas. 21 (2002) 325-327.
29. Ottengraf, S. P. P. **Biological systems for waste gas elimination.** *Trends Biotechnol.* 5 (1987) 132-136.
30. van Groenestijn, J. W. & Hesselink, P. G. M. **Biotechniques for air pollution control.** *Biodegradación.* 4 (1993) 283-301.
31. Devanny, J.S.; Deshusses, M.A.; Webster, T.S **Biofiltration for air pollution control.** United States of America: Lewis Publishers. (1999).
32. Deshusses, M. A. **Biodegradation of Mixtures of Ketone Vapours in Biofilter For The Treatment Of Waste Air.** Para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Técnicas. Swiss Federal Institute Of Technology Zurich. (1994)
33. Wang, C.; Kong, X.; Zhang, X. Y. **Mesophilic and thermophilic biofiltration of gaseous toluene in a long-term operation: Performance evaluation, biomass accumulation, mass balance analysis and isolation identification.** *J. Hazard. Mater.* 229– 230 (2012) 94-99.
34. Álvarez-Hornos, F.J.; Gabaldón, C.; Martínez-Soria, V.; Marzal, P.; Peña-roja, J.M. **Biofiltration of toluene in the absence and the presence of ethyl acetate under continuous and intermittent loading.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 643-653.
35. Demers, I.; Bussièrre, B.; Achib, M.; Aubertin, M. **Repeatability Evaluation of Instrumented Column Tests in Cover Efficiency Evaluation for the Prevention of Acid Mine Drainage.** *Water Air Soil Pollut.* 219(2010)113-128.
36. Kraakman, N.J.R. **Robustness of a Full-Scale Biological System Treating Industrial CS<sub>2</sub> Emissions.** *Environ.prog.* 22 (2003) 79-86.
37. Cox, H.H.J. y Deshusses, M.A. **Effect of starvation on the performance and reacclimation of biotrickling filter for air pollution control.** *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3069-3073.
38. Qi, B. y Moe, W.M. **Performance of low biofilter treating a paint solvent mixture: continuos and intermittent loading.** *J. Hazard Mater.* 135(2006) 303-310.

---

## Capítulo II

### *Materiales y Métodos*

## INDICE DE CONTENIDO

Capítulo II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
II.1 Sistemas de biofiltración.....	30
II.1.1 Bioreactores .....	30
II.1.2 Material de soporte.....	30
II.1.2.1 Características del material de soporte.....	32
II.1.2.2 Inoculación e introducción del material de soporte .....	33
II.1.3 Generación del aire contaminado .....	34
II.1.4 Medio mineral.....	34
II.1.5 Contaminante utilizado en el estudio .....	35
II.2 Técnicas Analíticas.....	35
II.2.1 Mediciones en la fase gaseosa .....	35
II.2.1.1 Determinación del tolueno.....	36
II.2.1.2 Determinación del CO <sub>2</sub> .....	36
II.2.2 Mediciones en la fase líquida.....	36
II.2.2.1 Volumen de lixiviado.....	37
II.2.2.2 Carbono Orgánico Total .....	37
II.2.2.3 pH del lixiviado .....	38
II.2.3 Mediciones en la fase sólida.....	38
II.2.3.1 Determinación del contenido de humedad.....	38
II.2.3.2 Aspectos Microbiológicos .....	38
II.2.3.2.1 Observación del soporte por microscopia electrónica de barrido .....	39
II.2.3.2.2 Determinación de la biomasa total.....	39
II.2.3.2.3 Determinación de la biomasa cultivable.....	40
II.3 Estimación del desempeño de los biofiltros.....	41
II.3.1 Eficiencia de remoción y capacidad de eliminación .....	41
II.3.2 Producción de CO <sub>2</sub> .....	42
II.3.3 Mineralización y balance de carbono.....	43
II.4 Fases experimentales .....	45
II.4.1 1 <sup>ra</sup> etapa: repetibilidad del proceso de biofiltración .....	45
II.4.1.1 Condiciones de operación .....	45
II.4.1.2 Análisis estadístico.....	47
II.4.1.2.1 Normalidad de las distribuciones.....	50
II.4.1.2.2 Estimación cualitativa de la repetibilidad .....	50
II.4.1.2.3 Estimación cuantitativa de la repetibilidad .....	50

II.4.1.2.4	<i>Coefficiente de correlación lineal de Pearson</i> .....	51
II.4.2	2 <sup>da</sup> Etapa: aplicación de paros de alimentación .....	52
II.4.2.1	<i>Paros puntuales de duración creciente</i> .....	52
II.4.2.2	<i>Paros sistemáticos nocturnos</i> .....	53
II.5	Referencias bibliográficas .....	54

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II-1:	Características del material de empaque .....	33
Tabla II- 2:	Ecuaciones que definen los parámetros más usuales en biofiltración. ....	42
Tabla II-3:	Condiciones de operación aplicadas en ambos biofiltros .....	46
Tabla II-4:	Parámetros experimentales evaluados estadísticamente.....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1:	Esquema del sistema experimental de biofiltración.....	31
Figura II-2:	Esquema del análisis estadístico para la evaluación de la repetibilidad .....	49

## Capítulo II. MATERIALES Y MÉTODOS

*En este capítulo se describirán los materiales y equipos utilizados para evaluar la repetibilidad de los biofiltros, y el efecto de paros de alimentación. Se presentan las diferentes técnicas de seguimiento de los reactores, así como una descripción de los experimentos desarrollados a lo largo de las diferentes actividades.*

### II.1 Sistemas de biofiltración

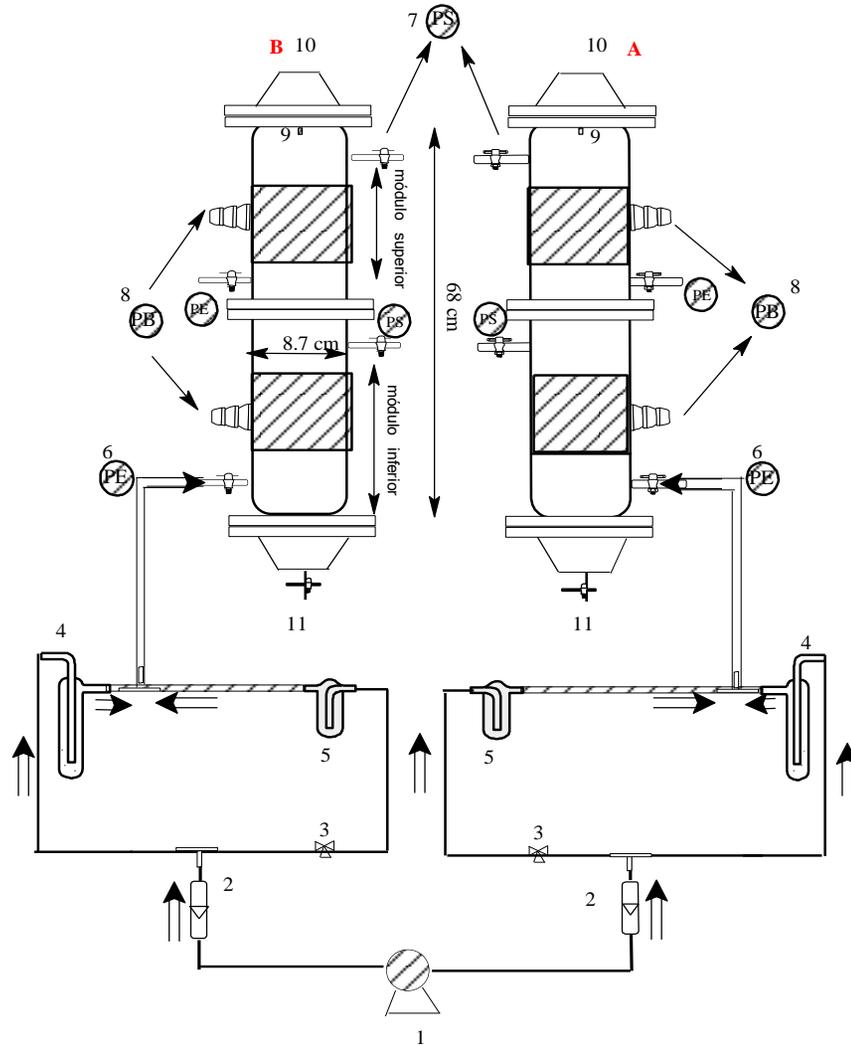
El estudio experimental del proceso de biofiltración se llevó a cabo en dos unidades de biofiltración a escala laboratorio, operadas en paralelo. Los dos reactores, denominados biofiltro “A” y biofiltro “B”, se usaron durante todo el periodo de estudio. A continuación se describen en detalle el modo de operación de estos reactores, así como su modo de inoculación.

#### II.1.1 Bioreactores

Los bioreactores utilizados durante el estudio constan de una columna cilíndrica de vidrio de 68 cm de longitud y 8.7 cm de diámetro interno. Cada columna está compuesta por dos secciones modulares de 34 cm. Todos los módulos están equipados con dos puertos para la toma de muestras gaseosas (uno en la parte inferior y otro en la parte superior), y un puerto adicional, a la mitad del módulo, para la toma de muestras del material de empaque que sirve como soporte microbiano. La Figura II-1 representa los sistemas de biofiltración utilizados.

#### II.1.2 Material de soporte

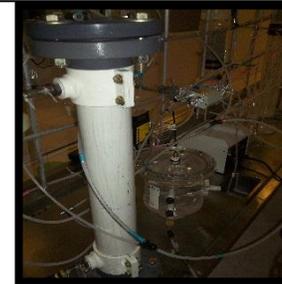
Se utilizó perlita como material de soporte, la cual fue tamizada a través de una malla de 3.35 mm. Este material ya ha sido ampliamente usado con éxito en estudios de biofiltración [1,2].



2)

3)

9)



4)



5)



10)



6)

**Figura II-1: Esquema del sistema experimental de biofiltración**

1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Válvula de aguja, 4) Humidificador, 5) Saturador de tolueno, 6) Puerto de entrada (PE), 7) Puerto de salida (PS), 8) Puerto de muestreo del material de empaque (PB), 9) Riego del medio mineral, 10) Biofiltros, 11) Lixiviados.

### **II.1.2.1 Características del material de soporte**

La perlita utilizada (proveedor Perlita de La Laguna, S.A.) es un material de origen mineral. Se compone de 74 % de SiO<sub>2</sub>, 13 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2 % de K<sub>2</sub>O, entre otros elementos [3]. Las partículas de perlita presentan una forma esférica, tienen un pH de 7.5, y una capacidad de retención de agua de 60 % (peso/peso) [4,5], la cual permite que actúe como un reservorio de agua en el lecho, evitando la pérdida de humedad y favoreciendo la actividad microbiana.

Dos características adicionales fueron específicamente determinadas en este trabajo, las cuales fueron: la densidad de la perlita (seca y saturada de humedad), y su capacidad de sorción del contaminante (tolueno).

La densidad fue determinada en una probeta graduada, midiendo el peso y el volumen de perlita, por triplicado. Se obtuvieron densidades de 150 y 270 g.L<sup>-1</sup>, para la perlita seca y saturada de humedad, respectivamente.

Para determinar la capacidad de adsorción de tolueno en perlita, se realizaron experimentos en lote, en botellas serológicas de 125 mL, que se podían cerrar mediante válvulas de teflón Mininert, las cuales permiten introducir la punta de una jeringa en la botella sin permitir intercambio entre el contenido de la botella y el exterior. Se pesaron 125 y 250 mg de perlita, que se saturaron de agua destilada durante 24 h, para simular la humedad presente en el reactor. Tras escurrimiento del agua sobrante, las muestras fueron colocadas en sus respectivos frascos, efectuando ensayos por triplicado. Las botellas fueron selladas con las válvulas de teflón, y se inyectó 0.6 µL de tolueno líquido a cada frasco. Posteriormente, los frascos se incubaron en un agitador con temperatura controlada a 23 °C. La concentración de tolueno fue periódicamente medida en la fase gaseosa mediante cromatografía de gases (procedimiento descrito en el párrafo II.2.1.1). El experimento se desarrolló durante seis días hasta observar que las concentraciones medidas se mantuvieran constantes. Se utilizaron frascos control, sin perlita, para verificar la

hermeticidad de las botellas y asegurar que no se presentara pérdida de tolueno. La cantidad máxima de tolueno que ya no se encontraba en fase gas se relacionó con la sorción del contaminante en la perlita saturada de humedad, a la temperatura de trabajo, resultando en una capacidad de sorción de 1.66 mg de tolueno por g de perlita húmeda. Tal capacidad es representativa de lo que puede ocurrir al principio de la operación del biofiltro, cuando los sitios de adsorción aún no están recubiertos por la biopelícula. En la Tabla II-1 se presentan las propiedades de la perlita como material de soporte.

**Tabla II-1: Características del material de empaque**

<b>Parámetro</b>	<b>Perlita</b>	<b>Referencia</b>
pH	7.5 ± 0.08	[4]
Capacidad de retención de agua (%)	60	[5]
Espacio vacío ( $\epsilon$ , adimensional)	0.56	[4]
Capacidad de sorción de tolueno (mg.g <sup>-1</sup> )	1.66	Este estudio
Densidad (perlita seca, g.L <sup>-1</sup> )	150	Este estudio
Densidad (perlita saturada de humedad, g.L <sup>-1</sup> )	270	Este estudio

### ***II.1.2.2 Inoculación e introducción del material de soporte***

Durante el estudio experimental se utilizó un inóculo de lodos activados, proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales del parque Tangamanga de San Luis Potosí, S.L.P. Este inóculo no fue aclimatado al contaminante a tratar, contrariamente a lo que se suele sugerir para enriquecer el consorcio de microorganismos capaces de degradar el contaminante.

La perlita fue directamente mezclada con ese inóculo y la inoculación se realizó saturando el soporte con el inóculo antes de rellenar los biofiltros. Una vez mezclada la perlita con el inóculo, ésta se introdujo en ambos sistemas rellenando cada sección modular hasta una altura de lecho de 17.5 cm, lo que representa un volumen total de lecho de 2.08 L para cada biofiltro.

### II.1.3 Generación del aire contaminado

El aire utilizado en los experimentos proviene de un compresor. El flujo principal de aire es controlado a través de un rotámetro (Cole Parmer) con capacidad máxima de  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , el cual regula el tiempo de residencia para cada biofiltro. Éste flujo de aire seco es dividido a su vez en dos flujos mediante una conexión tipo "T". En la primera corriente, la mayoría del flujo de aire pasa por burbujeo a través de un humidificador con el objetivo de aumentar su contenido en humedad generando vapor de agua y evitando un secado del lecho filtrante. La segunda corriente de aire, de menor flujo, se hace pasar por burbujeo en un saturador que contiene el compuesto a tratar. Este flujo de aire que pasa por el saturador es controlado por una válvula de aguja para poder ajustar la cantidad de contaminante evaporada por unidad de tiempo. Finalmente los dos flujos se unen mediante una conexión tipo "T", en donde se mezcla el aire saturado con contaminante y el aire humedecido, para obtener la concentración deseada de tolueno en la entrada del reactor. Esta mezcla de flujo de aire húmedo contaminado se alimentó por la parte inferior (puerto de entrada, PE) en modo ascendente con un flujo de  $2.08 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , que corresponde a un tiempo de residencia en lecho vacío de 60 segundos. Tal tiempo de residencia es comúnmente aplicado en sistemas de biofiltración [6,7].

La concentración de tolueno a la entrada se fue variando, según las condiciones de operación (párrafo II.4.1.1).

### II.1.4 Medio mineral

Se adicionó nutrientes a los biofiltros de forma periódica para aportar los microelementos necesarios para optimizar la degradación microbiana, y para mantener el contenido de humedad del soporte microbiano. La adición se llevó a cabo por la parte superior de los biofiltros. A lo largo de los experimentos se utilizó una mezcla de disoluciones de nutrientes reportada por Arriaga *et al.* [8] con el siguiente contenido de sales ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ):  $\text{NaNO}_3$  18;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1.3;  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.38;  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.25;

CaCl<sub>2</sub> 0.055 y elementos trazas (g.L<sup>-1</sup>): FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0.015; MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0.012; ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0.013; CuSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0.0023; CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0.0015; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.0015. Se ajustó el pH del medio mineral a 7 con NaOH 0.1 N.

### **II.1.5 Contaminante utilizado en el estudio**

El tolueno es uno de los contaminantes más ampliamente usados en las diferentes industrias químicas. El tolueno es un contaminante “modelo” muy común en los estudios de biofiltración [9,10,11,12] lo cual permite realizar comparaciones con estudios previos. Tiene una alta volatilidad asociada a su presión de vapor, es decir que tiene una fuerte tendencia a estar en la fase gaseosa. Debido a esto, la mayor cantidad de tolueno en el ambiente se encuentra en el aire y sólo una mínima cantidad en mantos acuíferos y en el suelo. En este estudio se utilizó tolueno de grado 99.5 % de pureza, (marca, Reasol<sup>MR</sup>).

## **II.2 Técnicas Analíticas**

A continuación se describirán las técnicas analíticas que permiten el seguimiento de los experimentos, tanto en fase gas y líquida como en el soporte.

### **II.2.1 Mediciones en la fase gaseosa**

Para la determinación de las concentraciones de tolueno y CO<sub>2</sub> en la fase gas, se tomaron diariamente muestras de la entrada, la salida, y de la sección media de los biofiltros mediante bolsas Tedlar con capacidad de 10 L. La determinación de las concentraciones se realizó por cromatografía de gases, inyectando la muestra con una jeringa de precisión (VICI Precision Sampling) con capacidad de 0.5 mL. Las concentraciones fueron relacionadas con el área de los picos cromatográficos con base en calibraciones previas.

Las concentraciones de tolueno obtenidas, permitieron asegurar que la carga de entrada era la deseada, calcular la Eficiencia de Remoción (ER) y la Capacidad de Eliminación (CE) como se muestra en el párrafo II.3.1.

#### **II.2.1.1 Determinación del tolueno**

Las concentraciones de tolueno en la fase gas se midieron por triplicado con un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies GC, modelo 6890) equipado con un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés), y con una columna capilar (DB-624). Como gas acarreador se utilizó nitrógeno con un flujo de  $2.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Las temperaturas de operación en el cromatógrafo fueron de  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  en el puerto de inyección,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  en el horno y  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  en el detector. Durante los experimentos se tomaron muestras gaseosas de  $0.2 \text{ mL}$  con la jeringa de precisión. El tiempo total del análisis fue de 3 minutos.

#### **II.2.1.2 Determinación del $\text{CO}_2$**

Para medir la concentración de  $\text{CO}_2$  se utilizó un Cromatógrafo de Gases (Agilent Technologies GC, modelo 6850). El equipo dispone de un detector de conductividad térmica y de una columna capilar (HP-PLOT- Q). El gas acarreador utilizado fue nitrógeno a un flujo de  $6.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Las temperaturas en el inyector, columna y detector fueron de  $200$ ,  $50$  y  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. El volumen de gas inyectado con la jeringa de precisión fue de  $0.4 \text{ mL}$ . El tiempo total del análisis fue de 2 minutos.

#### **II.2.2 Mediciones en la fase líquida**

En la fase líquida se determinó, los siguientes parámetros:(a) el volumen de lixiviado; (b) la cantidad de carbono orgánico presente en cada muestra, y (c) el valor de pH.

### **II.2.2.1 Volumen de lixiviado**

Los lixiviados de los biofiltros se recolectaron de manera regular en unos tubos falcón de 50 mL para su registro y almacenaje en congelación.

### **II.2.2.2 Carbono Orgánico Total**

Para poder estimar la cantidad lixiviada de carbono correspondiente al contaminante (bajo la forma de tolueno o de algún subproducto), se midió el Carbono Orgánico Total (COT) contenido en fase acuosa. Para ello se utilizó un equipo TOC-V<sub>CSN</sub> Shimadzu, modelo ASI-V. Este analizador realiza mediciones de Carbono Total (CT) y Carbono Inorgánico Total (CIT) en agua. Por diferencia entre el CT y el CIT, se estima la cantidad de COT de las muestras acuosas. Previamente a la determinación se realizan rectas de calibración, en los intervalos de 0-100 mg.L<sup>-1</sup> para el análisis del CIT y de 0-1000 mg.L<sup>-1</sup> para el análisis de CT.

El procedimiento de medición del COT en los lixiviados es el siguiente:

1.- *Preparación de muestra:* Las muestras una vez descongeladas, se centrifugan durante 20 min a 13,300 rpm, utilizando un equipo de marca Spretrefuge 24D. Se toma 2.5 mL del sobrenadante para ser filtrado, usando filtros de 0.22 µm de diámetro de poro. Se hace una dilución 1:10 con agua desionizada, se adicionan 20 mL de cada muestra diluida en los viales de vidrio que se colocaron en el automuestreador del analizador de COT.

2.- *Secuencia de análisis en el equipo:* Se especifica el intervalo de medición a utilizar seleccionando la recta de calibración adecuada. El resultado obtenido es un valor directo de COT expresado en mg.L<sup>-1</sup> que el equipo calcula automáticamente.

### **II.2.2.3 pH del lixiviado**

El pH del lixiviado se midió utilizando un pH-metro (Thermo Scientific Orion 5-Star). El equipo se calibró periódicamente con una solución estándar de pH 7.00.

## **II.2.3 Mediciones en la fase sólida**

Se tomaron muestras del material de soporte a lo largo de los experimentos. El contenido de humedad y aspectos microbiológicos referentes a la colonización del soporte fueron analizados por duplicado para cada uno de los módulos que constituye cada reactor.

### **II.2.3.1 Determinación del contenido de humedad**

Para llevar a cabo esta metodología, se tomó aproximadamente 1 g de perlita húmeda (peso exacto= $P_H$ ), y tras evaporación del agua en estufa a 100°C por 24 h, se obtuvo el peso seco ( $P_S$ ). El contenido de humedad ( $H$ ) se determinó por diferencia de peso entre las dos medidas y se dividió entre la masa de la muestra de perlita húmeda, multiplicando por 100, como se muestra en la siguiente ecuación

$$H(\%) = \frac{P_H - P_S}{P_H} * 100 \quad (\text{Ecuación II.1})$$

### **II.2.3.2 Aspectos Microbiológicos**

Las muestras de material de soporte permitieron disponer de datos cualitativos y cuantitativos sobre la colonización microbiana del filtro. Se realizaron observaciones microscópicas, así como estimaciones de la población microbiana en base a técnicas directas por sólidos volátiles o indirectas tras cultivo en agar.

### **II.2.3.2.1 Observación del soporte por microscopía electrónica de barrido**

La superficie de la perlita, así como la morfología de los microorganismos que se adhirieron a ella, se observaron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca FEI modelo DualBeam Helio NANOLAB600 operado a 86 pA.

Las muestras de perlita fueron fijadas con glutaraldehído al 2 % por dos h, subsecuentemente se siguió un proceso de deshidratación en una serie de soluciones alcohólicas con concentraciones de etanol (30, 50, 70, 80, 90 y 100% ) permaneciendo por 15 min en cada solución. Una vez secas, las muestras se colocaron en pines de aluminio con cinta de carbono y finalmente, se efectuó un recubrimiento metálico con oro utilizando un aparato de marca Cressington Sputter Coater a una intensidad de 40 mA/mbar, permitiendo así la conducción de electrones. Las imágenes representativas de cada muestra fueron obtenidas a diferentes alturas del biofiltro, y a diferentes tiempos de operación.

### **II.2.3.2.2 Determinación de la biomasa total**

La biomasa total producida en los biofiltros, a diferentes tiempos de operación, se estimó por la técnica de sólidos volátiles. Después de haber evaluado el contenido de humedad, se colocaron las muestras secas, previamente pesadas, en una mufla a una temperatura de 550 °C por 2 h. Después de este tiempo y de haber dejado enfriar, se pesó nuevamente y el contenido de biomasa se calculó por diferencia de peso. Esta pérdida de peso se atribuye al contenido orgánico de la muestra, y se calcula como la diferencia de masa entre la muestra expuesta a 100 °C ( $P_1$ , en gramos) y la muestra calcinada a 550 °C ( $P_2$ , en gramos) de acuerdo a la siguiente ecuación (Ecuación II.2). El contenido de biomasa ( $B$ ) se expresa en miligramos de biomasa por gramo de perlita seca.

$$B(\%) = \frac{P_1 - P_2}{P_1} * 1000 \quad (\text{Ecuación II.2})$$

### **II.2.3.2.3 Determinación de la biomasa cultivable**

Para determinar la población bacteriana viable presente en los biofiltros, se utilizó el método de recuento en placas, basado en una técnica para estimar la cantidad de microorganismos viables presente en agua potable y agua purificada [13]. Los microorganismos fueron sembrados en agar nutritivo. El agar se preparó de acuerdo a las indicaciones del fabricante y se esterilizó a 120 psi, por 20 minutos. Los microorganismos adheridos al soporte se extrajeron, mezclando 1 g ( $P_{\text{soporte}}$ ) del material de soporte con 9 mL ( $V_{\text{inicial}}$ ) de agua previamente esterilizada. Se realizó una serie de diluciones seriadas ( $10^{-1}$  hasta la dilución  $10^{-8}$ ). Se tomaron por duplicado alícuotas de 0.1 mL ( $V_{\text{inyectado}}$ ) de cada dilución, y se distribuyeron en el agar solidificado. Las cajas se incubaron a 37 °C, de 24 a 48 h (observando el tiempo de crecimiento de las colonias). Se realizaron los conteos para la dilución que presentaba una cantidad de Unidades Formadoras de Colonia (UFC) comprendida entre 25 y 250. A esta dilución, que corresponde a una concentración  $10^{-x}$  veces menor que la solución de extracción inicial, se le hace corresponder un número promedio de UFC enumerados en las cajas Petri. La cantidad de UFC por gramo de soporte se calculó con base a la siguiente ecuación.

$$UFC/g_{\text{soporte}} = UFC_{\text{enumeradas}} * 10^x * \frac{V_{\text{inicial}}}{V_{\text{inyectado}} * P_{\text{soporte}}} \quad (\text{Ecuación II.3})$$

## II.3 Estimación del desempeño de los biofiltros

A continuación se presentan los parámetros usualmente utilizados para expresar el rendimiento de un sistema de biofiltración. También se presentan la producción de  $\text{CO}_2$  y la tasa de mineralización relativa, los cuales permitieron valorar la calidad del tratamiento y estimar el grado de degradación del contaminante. Finalmente, se explica cómo se realizó el balance de carbono dentro del reactor, el cual permitió evaluar el sistema de tratamiento durante el periodo de análisis.

### II.3.1 Eficiencia de remoción y capacidad de eliminación

La Eficiencia de Remoción (ER), que reporta el porcentaje de eliminación que se alcanza en el biofiltro, es función de la concentración de contaminante a la entrada ( $C_e$ ) y a la salida ( $C_s$ ) del reactor. La Capacidad de Eliminación (CE), que es un parámetro normalizado [14], depende también del volumen del lecho de soporte ( $V_R$ ) y del caudal total de gas ( $Q$ ). La CE reporta la cantidad de contaminante eliminada por unidad de tiempo y por unidad de volumen de soporte. Otros parámetros que nos indican la eficiencia del sistema, pero que influyen directamente sobre ella, son la Carga de Contaminante de Tolueno ( $CV_t$ ) y el Tiempo de Residencia del aire (TRVV). Estos parámetros indican la cantidad de contaminante que ingresa en el sistema por unidad de tiempo y unidad de volumen de lecho de soporte, y el tiempo de permanencia del aire si el sistema no tuviera soporte (lecho vacío), respectivamente. Las ecuaciones que permiten calcular todos estos parámetros se reportan en la Tabla II- 2.

**Tabla II- 2: Ecuaciones que definen los parámetros más usuales en biofiltración.**

Ecuación
$ER[\%] = \frac{(C_e - C_s)}{C_e} \cdot 100 \text{ (Ecuación II. 4)}$
$CE[ g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1} ] = \frac{(C_e - C_s) \cdot Q}{V_R} \text{ (Ecuación II. 5)}$
$TRVV [ s ] = \frac{V_R}{Q} \text{ (Ecuación II. 6)}$
$CV_t[ g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1} ] = \frac{C_e \cdot Q}{V_R} \text{ (Ecuación II. 7)}$

Los cálculos detallados en la Tabla II- 2 se realizaron tanto para cada biofiltro en su totalidad, como para cada módulo que los compone.

### II.3.2 Producción de CO<sub>2</sub>

El CO<sub>2</sub> es el último producto generado por la degradación del contaminante. Por lo tanto, la producción de dióxido de carbono (PCO<sub>2</sub>) es un factor importante que nos da una indicación sobre la actividad microbiana, y sobre el proceso de biodegradación.

Aplicando la(Ecuación II.8) a cada uno de los puertos de análisis de la fase gaseosa, se permite obtener las producciones de CO<sub>2</sub> para el volumen acumulado de lecho en el primero y segundo módulo, así como a lo largo de los biofiltros.

$$PCO_2[ g \cdot m^{-3} \cdot h^{-3} ] = \frac{(C_{CO_2,(s)} - C_{CO_2,(e)}) \cdot Q}{V_R} \text{ (Ecuación II.8)}$$

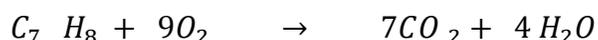
$C_{CO_2,(e)}$  =Concentración de CO<sub>2</sub> en el aire de entrada del biofiltro (g.m<sup>-3</sup>)

$C_{CO_2,(s)}$  =Concentración de CO<sub>2</sub> en el aire de salida del biofiltro (g.m<sup>-3</sup>)

### II.3.3 Mineralización y balance de carbono

Durante su biodegradación, el contaminante es finalmente transformado a CO<sub>2</sub> y agua y se utiliza como fuente de carbono para la formación de biomasa para el crecimiento microbiano. Este proceso de descomposición causada por los microorganismos a partir de la materia orgánica para la formación de CO<sub>2</sub>, se denomina mineralización.

Para obtener el porcentaje (%) de Mineralización a lo largo de un periodo de operación, se realizó un balance con base en el contenido de carbono del tolueno de acuerdo con la estequiometría de la reacción. La ecuación teórica de oxidación completa del tolueno, es la siguiente:



(Ecuación II.9)

Posteriormente, con base en el consumo de tolueno, se puede calcular la producción teórica de CO<sub>2</sub>, obtenida de la ecuación de oxidación completa (Ecuación II.9). La ecuación anterior indica que se tiene una producción teórica de 3.34 g CO<sub>2</sub> producidos/g tolueno consumido. El % de Mineralización con base en esta producción teórica de CO<sub>2</sub> se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Mineralización} = \frac{g \text{ CO}_2 \text{ experimentales}}{g \text{ CO}_2 \text{ teórico}} \cdot 100$$

(Ecuación II.10)

A fin de realizar un balance de carbono para un periodo determinado, se compara la cantidad carbono total tratado (C<sub>sustrato</sub>) con las tres posibles vías de transformación de este carbono de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$C_{sustrato} = C_{CO_2} + C_{Biomasa} + C_{lixiviado}$$

(Ecuación II.11)

De este modo, puede estimarse: el carbono mineralizado como CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa ( $C_{CO_2}$ ), el carbono acumulado como biomasa en la fase sólida ( $C_{Biomasa}$ ) y el carbono eliminado como lixiviado en la fase líquida ( $C_{lixiviado}$ ).

La cantidad de tolueno removido en un tiempo dado se obtiene integrando el valor de la CE respecto al tiempo de operación, utilizando el programa OriginPro (versión 8.0). El resultado obtenido se multiplica por el volumen de lecho de filtro, y por la masa de carbono contenida por masa de tolueno (84 gC/ 92 g<sub>tolueno</sub>). El valor resultante se expresa en gramos de carbono tratados.

Para la producción de carbono como CO<sub>2</sub> en fase gaseosa, se realiza una sola integración desde el inicio del proceso hasta la fecha final del balance, pero esta vez se utiliza el parámetro PCO<sub>2</sub>, el cual se multiplica por el volumen de lecho filtrante y por la masa de carbono presente por masa de CO<sub>2</sub> (12 gC/ 44 g<sub>CO2</sub>). El valor resultante se expresa en gramos de carbono recuperados como CO<sub>2</sub>.

Para la fase sólida, el contenido de carbono en la biomasa fue calculado con base en los mg de biomasa total contenida en el soporte, multiplicando por un valor de ponderación comúnmente usado que estima que el 50 % del peso de la biomasa corresponde al peso de carbono [15].

Para la fase líquida, se calcula igualmente la cantidad de carbono presente en los lixiviados hasta la misma fecha de operación a partir de los volúmenes ya conocidos de lixiviados, así como del contenido de carbono orgánico de éstos.

La suma de estas tres vías debe igualar aproximadamente a la cantidad total de carbono introducido al sistema. Así, el balance global del carbono debe de aproximarse al 100%.

## II.4 Fases experimentales

La primera parte experimental del presente estudio se enfoca en valorar la repetibilidad del proceso de biofiltración y conocer la reacción del sistema ante paros de alimentación, conformando dos distintas etapas del estudio. Las modalidades de cada una de estas etapas se describen a continuación.

### II.4.1 1<sup>ra</sup> etapa: repetibilidad del proceso de biofiltración

Para estimar la repetibilidad del proceso, se pusieron en operación dos biofiltros (A y B) arrancados al mismo tiempo y se compararon ambos sistemas de tratamiento.

#### II.4.1.1 Condiciones de operación

La primera etapa se llevó a cabo, aproximadamente, durante cuatro meses de operación (129 días). Durante esta etapa, se estudió la repetibilidad del sistema de biofiltración.

El ensayo consistió en estudiar dos variables. Por un lado se efectuaron variaciones en la carga de entrada de contaminante operando a un TRVV constante de 60 s. Por el otro, se evaluaron varias modalidades en la periodicidad del riego de medio mineral. En todo momento, los dos reactores fueron operados en condiciones idénticas. El detalle de las condiciones operatorias se reporta en la Tabla II-3.

El experimento consistió en aplicar tres incrementos consecutivos de carga a ambos biofiltros (60, 100 y 140  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ), fijando las cargas cerca de los valores aplicados en estudios realizados por Maestre *et al.* [11], y Sakuma *et al.* [16]. El incremento de carga permitió alcanzar la  $\text{CE}_{\text{max}}$  de los sistemas, es decir, la cantidad máxima de contaminante que pueden remover los biofiltros. Tras obtener la  $\text{CE}_{\text{max}}$ , siguió un periodo de decremento de carga (75  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ) para finalmente regresar a la carga inicialmente aplicada (60  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Antes de cada cambio de carga, se

permitió alcanzar un estado estacionario, es decir, cuando la CE no varía con el tiempo, manteniéndose lo más cercano al equilibrio.

La disminución de la carga se realizó con el objetivo de evaluar la carga máxima para la cual se alcanza un 97 % de eliminación del contaminante, lo que suele llamarse carga crítica del sistema [14].

De manera paralela, se cambió también la frecuencia de adición de medio mineral, a fin de valorar la importancia del riego y de optimizar este aporte.

**Tabla II-3: Condiciones de operación aplicadas en ambos biofiltros**

<b>Incremento de carga</b>					
Días transcurridos	<b>1-4</b>	<b>5-28</b>	<b>29-44</b>	<b>45-51</b>	<b>52-129</b>
Carga aplicada (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	60	100	140	75	60
C <sub>e</sub> (g.m <sup>-3</sup> )	1	1.66	2.33	1.25	1
<b>Aporte de nutriente</b>					
Días transcurridos	<b>1-21</b>	<b>22-72</b>	<b>73-78</b>	<b>79-129</b>	-
Modalidad del riego	200 mL/ 2 veces por semana	80 mL.d <sup>-1</sup>	160 mL.d <sup>-1</sup>	80 mL.d <sup>-1</sup>	-

Cada etapa muestra los periodos de operación a diferentes cargas del contaminante, así como los cambios en el aporte de nutriente.

### II.4.1.2 Análisis estadístico

Los datos obtenidos de la operación de los dos reactores de manera idéntica durante un periodo de 129 días, se evaluaron para establecer si había, o no, diferencia significativa entre ambos biofiltros. El análisis estadístico se realizó para los siete diferentes parámetros reportados en la Tabla II-4.

**Tabla II-4: Parámetros experimentales evaluados estadísticamente**

<b>Parámetro</b>
<b><i>Parámetro fijado por el operador</i></b>
Carga de entrada ( $\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ )
<b><i>Parámetros que caracterizan la biodegradación</i></b>
Capacidad de Eliminación ( $\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ )
Producción de $\text{CO}_2$ ( $\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ )
Contenido de biomasa [ $\text{mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{perlita seca}}$ ]
Carbono Orgánico Total ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
<b><i>Parámetros complementarios</i></b>
Contenido de humedad (%)
pH

Como se puede observar en la Tabla II-4, el primer parámetro estudiado fue la carga de contaminante entrante en cada reactor. Dado que cada reactor era una copia físicamente idéntica del otro y que la carga de contaminante era verificada y ajustada diariamente por el operador, era primordial verificar que la carga impuesta fuera estadísticamente idéntica para los dos reactores a fin de minimizar toda diferencia operativa controlable. El hecho de comparar la carga de entrada de ambos reactores a lo largo del estudio permitió corroborar si realmente se consiguieron mantener las mismas condiciones operativas en ambos reactores.

En lo que se refiere a los demás parámetros estudiados, se optó por evaluar si ambos biofiltros se comportaron de manera similar en cuanto a la biodegradación del contaminante. No se consideró únicamente el aspecto primordial de la eliminación del contaminante, sino que también se compararon la producción de  $\text{CO}_2$ , de

biomasa, de materia orgánica en los lixiviados (provenientes del riego con solución mineral). Además, se compararon el pH y el contenido de humedad de ambos biofiltros, dado que estos dos parámetros tienen una incidencia muy importante en el proceso [14].

El análisis estadístico de los datos pareados se llevó a cabo considerando un nivel de significancia del 95 %. Previo al análisis, se verificó que se cumpliera la normalidad de los datos (Kolmogorov-Smirnov).

La prueba *t* de Student permitió evaluar si los dos biofiltros se comportaron estadísticamente de manera similar. Esta prueba sólo se puede usar si las diferencias entre los datos pareados siguen una distribución normal [17]. Cuando la prueba de Student estableció el carácter repetible de un parámetro, se estimó cuantitativamente la repetibilidad mediante la evaluación del coeficiente de variación y paralelamente se calculó la correlación entre los valores obtenidos para cada biofiltro con base en el coeficiente de correlación de Pearson. Detalles adicionales sobre cada uno de estos análisis estadísticos se reportan a continuación (prueba de normalidad y prueba de Student, coeficiente de variación y coeficiente de correlación de Pearson).

El procedimiento del análisis estadístico es idéntico para cada parámetro estudiado, y está resumido en la Figura II-2.

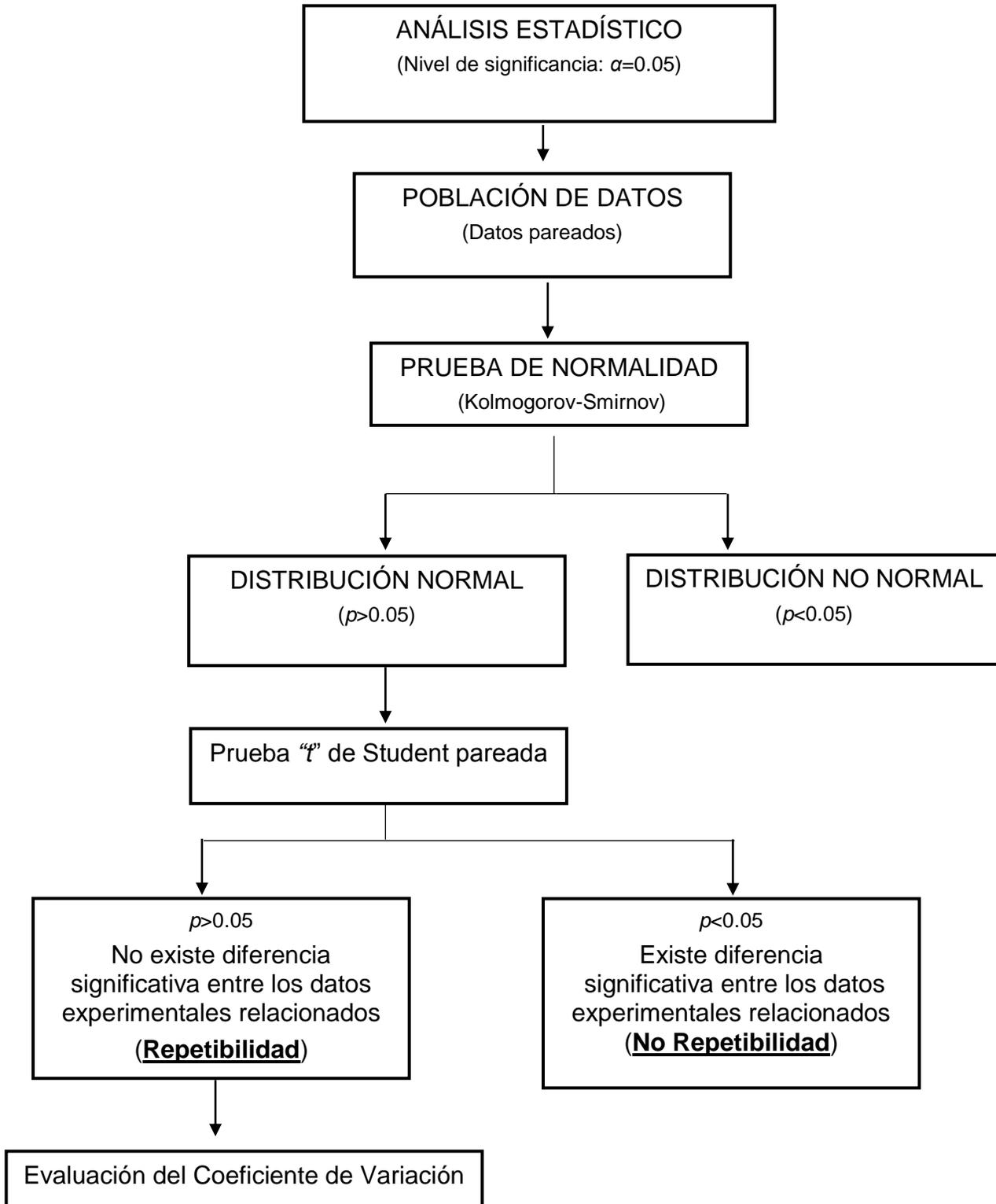


Figura II-2: Esquema del análisis estadístico para la evaluación de la repetibilidad

#### **II.4.1.2.1 Normalidad de las distribuciones**

Se usó la prueba de Kolmogorov-Smirnov [18,19], para comprobar si el conjunto de las diferencias observadas entre biofiltros tenía una distribución normal, con el apoyo del programa IBM SPSS Statistics versión 20 de SPSS Inc.

#### **II.4.1.2.2 Estimación cualitativa de la repetibilidad**

El valor estadístico de prueba  $t$  es obtenido de la siguiente manera:

$$t = \frac{d-0}{D_s / \sqrt{n}} \quad (\text{Ecuación II.12})$$

Donde:

$d$ : media de las diferencias pareadas.

$D_s$ : desviación estándar de las diferencias pareadas.

$n$ : número de datos pareados.

La hipótesis de que ambos conjuntos de datos provienen de la misma población se acepta cuando el valor  $t$  de Student, calculado con la Ecuación II.12, es inferior valor al  $T$  crítico (obtenido de tablas, con base en los grados de libertad,  $n-1$ ). En tal caso, se considerará que no existe diferencia significativa entre los biofiltros.

El programa estadístico Minitab de Minitab Inc., versión 16, se utilizó para obtener los diferentes valores relacionados con la prueba  $t$  de Student pareada y demostrar que no hubo diferencia significativa entre las medias de las dos poblaciones.

#### **II.4.1.2.3 Estimación cuantitativa de la repetibilidad**

Una vez determinado que un parámetro observado durante la operación de un biofiltro es repetible, conviene disponer de una estimación cuantitativa que indique qué tan repetible es, es decir, que indique su nivel de variación. Para estimar el

grado de variabilidad de un conjunto de datos, en este caso de las diferencias observadas entre los dos biofiltros para un parámetro dado, se puede calcular el Coeficiente de Variación (CV), que expresa el grado relativo de dispersión de los datos. El valor obtenido permite evaluar la fiabilidad que se tiene a la hora de reportar un parámetro durante un experimento de biofiltración. Así:

- Un alto valor del CV indica una baja fiabilidad en el experimento o una mayor heterogeneidad.
- Un bajo valor del CV indica una mayor fiabilidad en el experimento realizado o una mayor homogeneidad [20].

El CV indica la magnitud relativa de la desviación estándar comparada con la media de la distribución de los datos. La fórmula para calcular el CV es [21,22,23,24]:

$$CV[\%] = \frac{D_s}{X} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación II.13})$$

Donde:

$D_s$ = desviación estándar de las diferencias pareadas entre los dos biofiltros.

$X$  =valor promedio de los biofiltros.

#### **II.4.1.2.4 Coeficiente de correlación lineal de Pearson**

Por último, para determinar el grado de relación entre los valores obtenidos para cada parámetro evaluado de cada biofiltro, se calculó el Coeficiente de Correlación de Pearson ( $\rho$ ) [21], mediante el programa estadístico Minitab de Minitab Inc., versión 16.

## **II.4.2 2<sup>da</sup> Etapa: aplicación de paros de alimentación**

Tras finalizar la 1<sup>ra</sup> etapa experimental, después de 129 días aplicando las mismas condiciones de operación para los dos filtros, se siguieron operando los reactores, pero esta vez con una alimentación discontinua. Se probaron paros puntuales, después de haber alcanzado un estado estacionario y también paros sistemáticos.

### ***II.4.2.1 Paros puntuales de duración creciente***

Con el objetivo de comprobar el efecto de un paro de alimentación, se probaron diferentes interrupciones del sistema, de duración creciente. Esta vez, durante los paros de alimentación, los reactores estuvieron sujetos a condiciones diferentes (uno con aireación, otro sin aireación). Cuando los biofiltros estaban alimentados, recibían ambos la misma carga y operaban de la misma manera que al final de la primera etapa de operación (Carga=60 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>). Esta etapa del experimento donde se probó una alimentación discontinua duró un período de tiempo superior a tres meses (110 días). A continuación se describen las condiciones de operación.

El ensayo consistió en aplicar ocho paros de duración creciente. El primer paro de alimentación tuvo una duración de 12 h. Esta duración se fue incrementando por pasos de 12 h, hasta llegar al último paro de 96 h. La aplicación de paros se realizó utilizando las siguientes estrategias:

- El biofiltro “A” (siempre el mismo) sufrió interrupciones de alimentación en presencia de aire.
- El biofiltro “B” sufrió interrupciones de alimentación, en ausencia de aireación.

Después del tiempo transcurrido de paro, se re-aclimataron ambos biofiltros y se reanudó la alimentación y la aireación (en su caso) que se le había interrumpido. Los reactores se mantuvieron alimentados durante suficientes días para asegurar el regreso a condiciones de estado estacionario.

Durante estos re-arranques en los biofiltros, se midió el tiempo necesario para alcanzar un nuevo estado estacionario y se determinó si este tiempo de recuperación dependía de la duración del paro aplicado. Adicionalmente, durante la re-aclimatación se estudió si las eficiencias de remoción obtenidas eran o no afectadas por las interrupciones, entre otros parámetros estudiados como se menciona en el párrafo II.2.

#### ***II.4.2.2 Paros sistemáticos nocturnos***

Dentro de esta 2<sup>da</sup> etapa, después de alcanzar el nuevo estado estacionario tras el último paro puntual de 96 h, se llevaron a cabo más interrupciones de alimentación, pero esta vez de manera sistemática. Esta parte del estudio tuvo una duración de una semana. El objetivo fue observar si un biofiltro puede soportar paros repetidos de alimentación, llevados a cabo de manera sistemática, “una vez al día” como se ha podido reportar en algunos estudios recientes [25,26]. Se aplicaron interrupciones de alimentación a los dos biofiltros, siguiendo la misma modalidad que en las pruebas anteriores (con y sin aire) y bajo condiciones de operación idénticas ( $CV_t = 60 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  y  $TRVV = 60 \text{ s}$ ). Los paros simulaban una jornada laboral clásica, es decir, 8 h de alimentación (horario laboral) y 16 h sin alimentación por día. Se midieron los parámetros previamente descritos en el párrafo II.2.

## II.5 Referencias bibliográficas

1. Prado, Ó. J.; Mendoza, J.A.; Veiga, M.C.; Kennes, C. **Optimization of nutrient supply in a downflow gas-phase biofilter packed with an inert carrier.** *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59 (2002) 567–573.
2. Kennes, C.; Veiga, M.C.; **Bioreactors for Waste Gas Treatment.** Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. *Biotechnology.* 4 (2001). 312 p.
3. Gironás, J.; Adriasola, M. J.; Fernandez, B. **Experimental Analysis and Modeling of a Stormwater Perlite Filter.** *Water Environ. Res.* 80 (2007) 524-539.
4. Gutiérrez Acosta, Olga Brígida. **Efecto del material de empaque en la biofiltración de una mezcla de vapores de hexano, tolueno y metil-etil-cetona.** (Tesis de Maestría- Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.) [en línea]. Disponible en: <http://www.ipicyt.edu.mx/storage-ipicyt/materialbiblioteca/070276GutierrezAcosta.pdf>. (2009). [consulta: Julio, 2013]
5. García Pérez, Teresa de Jesús. **Efecto de la adición de pulsos de ozono sobre la composición de la biopelícula durante la biofiltración de formaldehído.** Tesis de Maestría- Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. (2012).
6. Álvarez-Hornos, J.F.; Volckaert, D.; Heynderickx, M.P.; Van Langenhove H. **Removal of ethyl acetate, n-hexane and toluene from waste air in membrane bioreactor under continuous and intermittent feeding conditions.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2012) 739-745.
7. Zamir, S.M.; Halladj, R.; Nasernejad, B. **Removal of toluene vapors using a fungal biofilter under intermittent loading.** *Process Saf. Environ. Prot.* 89 (2011) 8–14.
8. Arriaga, S.; Revah, S. **Improving hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter.** *Biotechnol. Bioeng.* 90 (2004)107-115.
9. De Visscher, A.; Li, G.Q. **Comparison of toluene removal in biofilters packed with four different media.** *Process Saf. Environ. Prot.* 86(2008)277–282.
10. Kwon, S.-H.; Cho, D. **A comparative, kinetic study on cork and activated carbon biofilters for VOC degradation.** *J. Ind. Eng. Chem.* 15(2009)129–135.
11. Maestre, J.P.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. **Fungal biofilters for toluene biofiltration: evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions.** *Chemosphere* 67(2007) 684–692.
12. Vergara-Fernandez, A.; Molina, L.L.; Pulido, N.A.; Aroca, G. **Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on the biofiltration of toluene vapors.** *J. Environ. Manage.* 84 (2007)115–122.
13. Norma Oficial Mexicana **NOM-092-SSA1-1994**, Bienes y Servicios. Método para la cuenta de bacterias aerobias en placa.
14. Devanny, J.S.; Deshusses M.A.; Webster, T.S **Biofiltration for Air Pollution Control.** United States of America: Lewis Publishers. (1999).
15. Bailey, J.E and Ollis, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals.** New York: McGraw-Hill. 2<sup>nd</sup> edition. (1986).
16. Sakuma, T.; Hattori, T.; Deshusses, M.A. **Comparison of different packing materials for the biofiltration of air toxics.** *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56 (2006)1567-1575.
17. Walpole, R.E.; Myers, R. H.; Myers, S.L.; Ye, K. **Probability and Statistics for Engineers and Scientists.** United States of America: Pearson. 9<sup>th</sup> edition. (2012).
18. Legendre, P.; Legendre, L. **Numerical Ecology.** United States of America: Elsevier Science B.V. 2<sup>nd</sup> edition. (1998).
19. Warrick, A. W.; Nielsen D.R. **Spatial variability of soil physical properties in the field in Applications of Soil Physics.** New-York: Academic Press, Hillel, D.,Ed., (1980).

20. Saravanan, V.; Ramya, B.; Rajasimman, M.; Rajamohan, N. **Application of Statistical Tool for the Optimization of Biofiltration of Toluene Using Corn Stacks as Packing Material.** *Water Air Soil Pollut.* 224 (2013)2-9.
21. Zar, J. H. **Biostatistical Analysis.** New Jersey, USA: Pearson. 5<sup>th</sup> edition. (2010).
22. Demers, I.; Bussièrre, B.; Aachib, Mostafa; Aubertin, M. **Repeatability Evaluation of Instrumented Column Tests in Cover Efficiency Evaluation for the Prevention of Acid Mine Drainage.** *Water Air Soil Pollut.* 219 (2010)113-128.
23. Barozzi, M.; Giubertoni, D.; Anderle, M.; Bersani, M. **Short-term and long-term RSF repeatability for CAMECA SC-Ultra SIMS measurements.** *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004) 768-771.
24. Andueza, D.; Picard, F.; Pradel, P.; Egal, D.; Hassoun, P.; Peccatte, J.R.; Baumont, R. **Reproducibility and repeatability of forage in vivo digestibility and voluntary intake of permanent grassland forages in sheep.** *Livest. Sci.* 140 (2011)42-48.
25. Lee, E. H.; Ryu, H. W. and Cho, K. **Removal of benzene and toluene in polyurethane biofilter immobilized with Rhodococcus sp EH831 under transient loading.** *Bioresour. Technol.* 100(2009)5656-5663.
26. Qi, B.; Moe, W.M. **Performance of low biofilter treating a paint solvent mixture: continuous and intermittent loading.** *J. Hazard Mater.* 135(2006) 303-310.

---

## Capítulo III

*Resultados y discusión  
de la prueba de repetibilidad  
del proceso de biofiltración*

## INDICE DE CONTENIDO

Capítulo III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA PRUEBA DE REPETIBILIDAD DEL PROCESO DE BIOFILTRACIÓN.....	59
III.1 Descripción del comportamiento de los biofiltros .....	59
III.1.1 Comportamiento global.....	59
III.1.1.1 Eficiencia de los biofiltros .....	59
<i>III.1.1.1.1 Eficiencia al arranque y durante el incremento de carga.....</i>	<i>60</i>
<i>III.1.1.1.2 Eficiencia durante el decremento de carga. ....</i>	<i>64</i>
<i>III.1.1.1.3 Efecto de la carga sobre la capacidad de eliminación.....</i>	<i>67</i>
III.1.1.2 Transformación del contaminante.....	70
<i>III.1.1.2.1 Producción de CO<sub>2</sub> .....</i>	<i>70</i>
<i>III.1.1.2.2 Producción de biomasa .....</i>	<i>74</i>
<i>III.1.1.2.3 Carbono Orgánico en los lixiviados.....</i>	<i>76</i>
<i>III.1.1.2.4 Balance de carbono.....</i>	<i>78</i>
III.1.1.3 Parámetros operacionales complementarios .....	82
III.1.2 Comportamiento por módulos.....	84
III.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido.....	89
III.2 Evaluación de la repetibilidad de los sistemas de biofiltración .....	91
III.2.1 Normalidad de las distribuciones .....	92
III.2.2 Estimación cualitativa de la repetibilidad por la prueba t de Student.....	93
III.2.3 Estimación cuantitativa de la repetibilidad .....	97
III.3 Referencias bibliográficas .....	100

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla III- 1: Algunas $CE_{max}$ obtenidas para la biofiltración de tolueno .....	69
Tabla III- 2: Balance de carbono durante los 129 días de operación de los biofiltros. ....	78
Tabla III- 3: Porcentajes brutos de recuperación.....	79
Tabla III- 4: Balance de carbono por módulos en los 129 días de operación .....	85
Tabla III- 5: Pruebas de normalidad de las diferencias pareadas.....	92
Tabla III- 6: Prueba “t” de Student pareada para cada parámetro experimental.....	94
Tabla III- 7: Coeficientes de variación para cada parámetro .....	97
Tabla III- 8: Ejemplo de evaluación cualitativa del coeficiente de variación.....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III- 1: Eficiencia al arranque y durante el incremento de carga (biofiltro “A”) .....	60
Figura III- 2: Eficiencia al arranque y durante el incremento de carga (biofiltro “B”) .....	60
Figura III- 3: Eficiencia durante el decremento de carga .....	65
Figura III- 4: CE en función de la carga aplicada para ambos biofiltros .....	67
Figura III- 5: Producción de $CO_2$ y CE en el biofiltro “A” .....	70
Figura III- 6: Producción de $CO_2$ y CE en el biofiltro “B” .....	70
Figura III- 7: Relación entre la CE y la producción de $CO_2$ .....	73
Figura III- 8: Contenido de biomasa en los biofiltros .....	74
Figura III- 9: COT en los lixiviados de los biofiltros.....	76
Figura III- 10: Balances de carbono ajustados a diferentes tiempos de operación .....	81
Figura III- 11: Evolución de parámetros complementarios a lo largo del tiempo.....	82
Figura III- 12: Evolución del contenido de biomasa y de humedad por módulos. ....	87
Figura III- 13: Balance de carbono por módulos para los biofiltros “A” y “B” .....	88
Figura III- 14: Micrografías antes de inocular y al primer día de inoculación .....	89
Figura III- 15: Micrografías de la perlita a los 75 días de operación .....	90
Figura III- 16: Perlita a diferentes tiempos de operación .....	90
Figura III- 17: Ejemplos de distribución normal y de prueba de hipótesis nula .....	96

## **Capítulo III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA PRUEBA DE REPETIBILIDAD DEL PROCESO DE BIOFILTRACIÓN.**

*En este capítulo se detallan los resultados experimentales de los primeros 129 días de operación, bajo diferentes condiciones de carga de entrada de contaminante y de aporte de nutrientes. Los datos servirán para evaluar la repetibilidad del proceso de biofiltración, que se discutirá al final de este capítulo.*

### **III.1 Descripción del comportamiento de los biofiltros**

A continuación, se describe el comportamiento de los biofiltros de manera global y por cada módulo que los compone. Para distinguir cada reactor, estos se denominarán como biofiltro “A” y biofiltro “B”.

#### **III.1.1 Comportamiento global**

En este apartado, se presenta el conjunto de datos experimentales obtenido para cada filtro. En primer lugar, se reportan las eficiencias de ambos sistemas de biofiltración. En segundo lugar, se presenta como se transforma el contaminante que entra en los reactores (producción de CO<sub>2</sub>, biomasa, COT en los lixiviados), y se realizan balances de carbono. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos en cuanto a otros parámetros de operación.

##### **III.1.1.1 Eficiencia de los biofiltros**

La eficiencia de los biofiltros se expresó tanto en términos de capacidad de eliminación, como en términos de eficiencia de remoción. Estos parámetros se reportan al arranque del sistema, así como durante el periodo inicial de aumento de carga, y durante el periodo final cuando se redujo la carga.

### III.1.1.1.1 Eficiencia al arranque y durante el incremento de carga

Los primeros 44 días de operación, se arrancaron los biofiltros con una carga ( $CV_t$ ) de  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  (días 1 a 4), y ésta se aumentó a  $100 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  (día 5 a 28) y finalmente se mantuvo durante 15 días a  $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Las CE y ER obtenidas se muestran en la Figura III-1 y III-2, para el biofiltro "A" y "B" respectivamente.

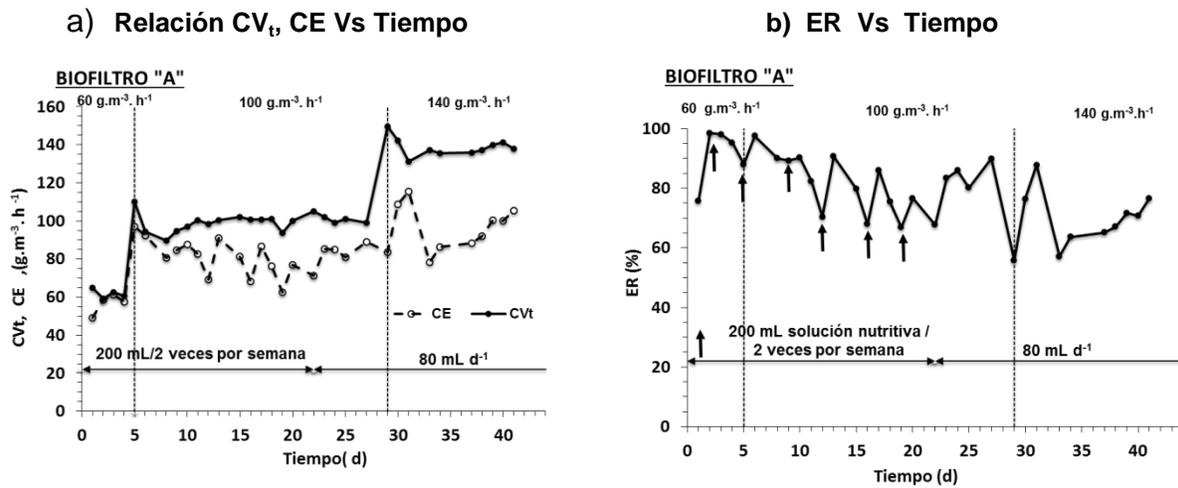


Figura III- 1: Eficiencia al arranque y durante el incremento de carga (biofiltro "A")

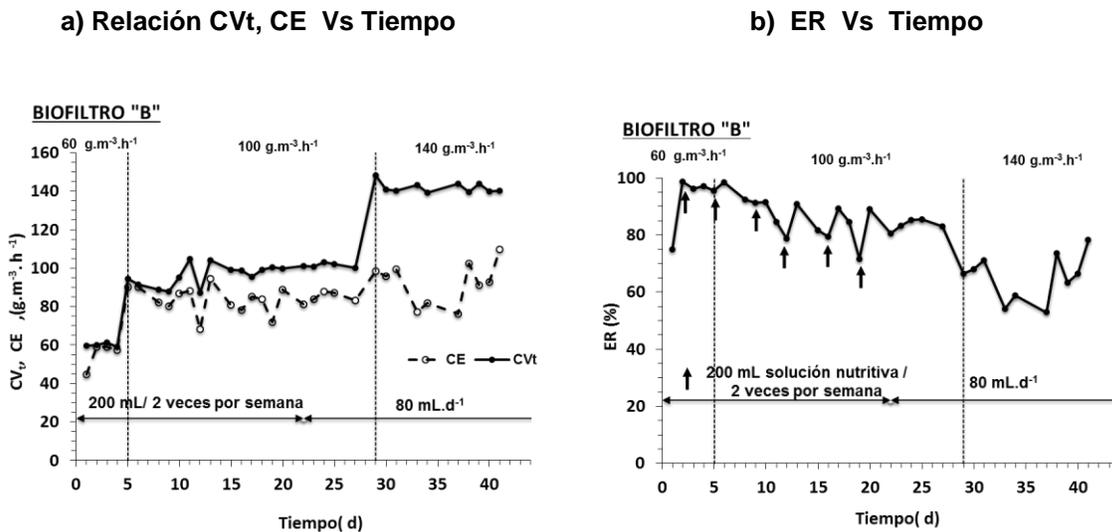


Figura III- 2: Eficiencia al arranque y durante el incremento de carga (biofiltro "B")

La CE promedio de ambos sistemas (del día 2 al día 4) al estado estacionario fue de  $58.8 \pm 1.4 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  (Figura III-1a y III-2a).

Con respecto a la ER, al día siguiente de la inoculación se alcanzaron valores muy cercanos de 76 y 75 % en los biofiltros A y B, respectivamente (Figura III-1b y III-2b). Desde el segundo día de operación, la ER de ambos sistemas se estabilizó alrededor de  $97.3 \pm 1.5 \%$ , manteniéndose durante tres días consecutivos, antes del cambio de carga en el día 5.

Cabe notar que, según la naturaleza del material de empaque, la remoción inicial puede deberse a una adsorción más o menos marcada de los contaminantes en el material de soporte [1,2,3].

Por lo que a fin de estimar la cantidad máxima de tolueno que se puede adsorber en cada biofiltro, y de comprobar si la remoción inicial se debe a una degradación biológica, se estimó la capacidad máxima de adsorción de tolueno del empaque de filtración (1.66 mg tolueno por g de perlita húmeda), ver párrafo II.1.2.1 del capítulo II. Dado que cada biofiltro contiene alrededor de 561.6 g de perlita húmeda (densidad del soporte húmedo de  $270 \text{ g.L}^{-1}$  y volumen de lecho filtrante de 2.08 L), la cantidad máxima de tolueno que se puede adsorber en cada reactor es de 934 mg de tolueno. Conociendo la carga inicial de  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , y el volumen del lecho ( $2.08 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ), se estima que entraron 2.08 mg de tolueno por minuto en cada reactor. Por lo tanto, se requirieron alrededor de 449 minutos ( $934 \text{ mg} / 2.08 \text{ mg.min}^{-1}$ ), es decir, unas 7.5 horas para saturar la perlita con tolueno. Este dato confirma que las degradaciones observadas al día siguiente de la inoculación no se deben a la adsorción en el material de empaque, sino a la actividad biológica.

La buena remoción biológica inicial es un punto destacable de este estudio, sobre todo considerando que no se realizó una aclimatación previa del inóculo microbiano. La mayoría de los inóculos de los biofiltros provenientes de lodos de planta de tratamiento de aguas residuales se suelen aclimatar poniéndolos en

contacto bajo diferentes modalidades con el contaminante a tratar, debido a que esta fuente presenta una elevada diversidad microbiana y un alto potencial para degradar diferentes tipos de contaminantes [1].

Un estudio, reportado por Elías *et al.* [4], destaca la importancia de aclimatar previamente los microorganismos antes de inocular los biofiltros, y propone diferentes opciones para el enriquecimiento microbiano de los lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, con el objeto de reducir el tiempo de arranque de los biofiltros, y aumentar la remoción inicial. El mismo estudio indica que la aclimatación de los inóculos permite alcanzar remociones elevadas de tolueno (>80 %) desde el primer momento de operación, así como un arranque más rápido del sistema (el estudio menciona un periodo de más de ocho meses para arrancar un biofiltro de tolueno sin aclimatación previa del inóculo). El presente estudio muestra que, sin aclimatación previa del inóculo, se puede obtener una importante remoción biológica (~75.5 %) desde el primer día de operación y alcanzar un estado estacionario en apenas dos días. De manera similar Krishnakumar *et al.* [5], en otro estudio de biofiltración de tolueno sin aclimatación previa de los inóculos microbianos, lograron alcanzar el estado estacionario en siete días, con un 100% de remoción para una carga entrante de  $34.5 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Esto confirma que se puede lograr un arranque rápido y una importante remoción aún sin aclimatación previa del inóculo microbiano.

Al aumentar la carga a  $100 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , se incrementó la CE de cada sistema, lo cual indica que, a la carga anterior, los biofiltros aún no alcanzaban su potencial máximo de eliminación.

Cuando el riego se realizaba dos veces por semana, se pudo notar una baja estabilidad de la ER en ambos filtros, entre los días 10 y 20 de operación la ER disminuyó en tres ocasiones para cada sistema (Figura III-1b y III-2b). El día posterior a la adición de solución nutritiva, aumentó la ER, para volver a disminuir en los siguientes dos días. Este comportamiento peculiar, que se llevó a cabo en ambos

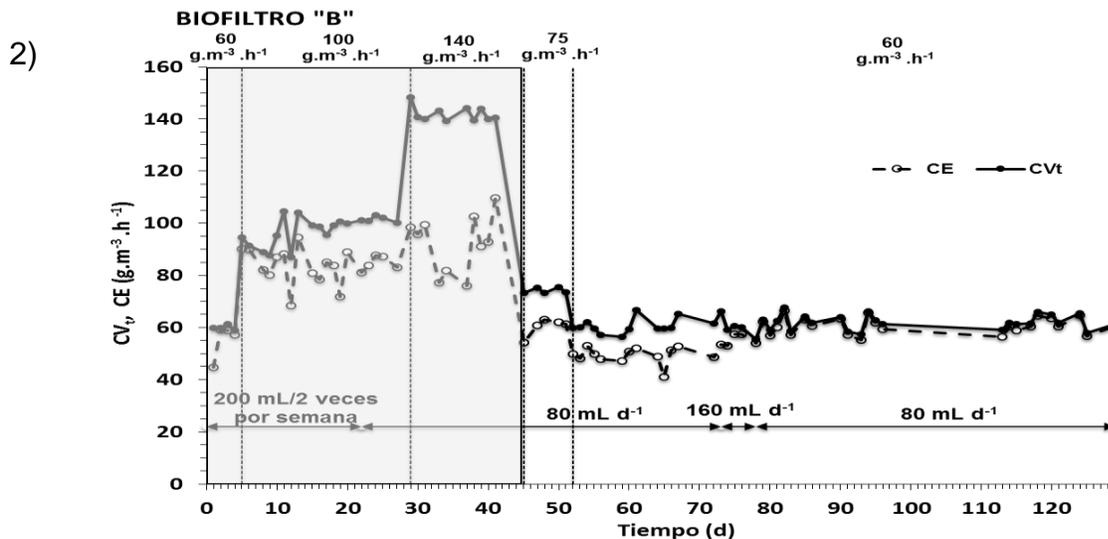
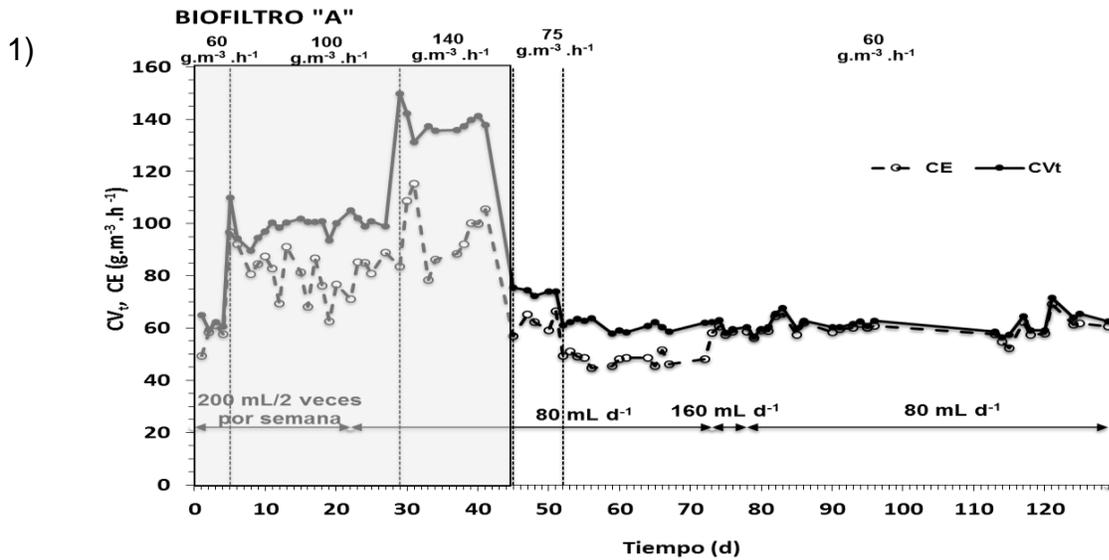
filtros, parece indicar que la modalidad del riego de solución nutritiva no era óptima para asegurar la estabilidad de la actividad microbiana. La influencia del aporte de agua y de sales minerales sobre la ER de los biofiltros ya ha sido reportada en varios estudios [6,7,8,9]. Así, la periodicidad en el suministro del medio mineral tiene una incidencia importante en la eficiencia de biodegradación, en particular cuando se trata de materiales inertes [10]. Considerando que la inestabilidad anterior se puede deber tanto a la pérdida de humedad del lecho filtrante, como a una insuficiencia del aporte mineral entre los riegos, y para evitar la deficiencia del sistema, a partir del día 22, se aumentó la frecuencia del aporte de solución nutritiva a 80 mL por día. Bajo esta nueva modalidad, se consiguió mantener una ER más estable, en ambos filtros, hasta el siguiente cambio de carga (día 29). A fin de evitar tales efectos, el riego fue definitivamente fijado a 80 mL por día durante el resto del experimento.

Durante el estado estacionario (día 23 a 27), el desempeño alcanzado con este nuevo riego operado con una carga de  $100 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  fue en promedio, para ambos sistemas, de  $84.5 \pm 2.7 \%$  (lo que equivale a un CE promedio de  $85.3 \pm 2.8 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ).

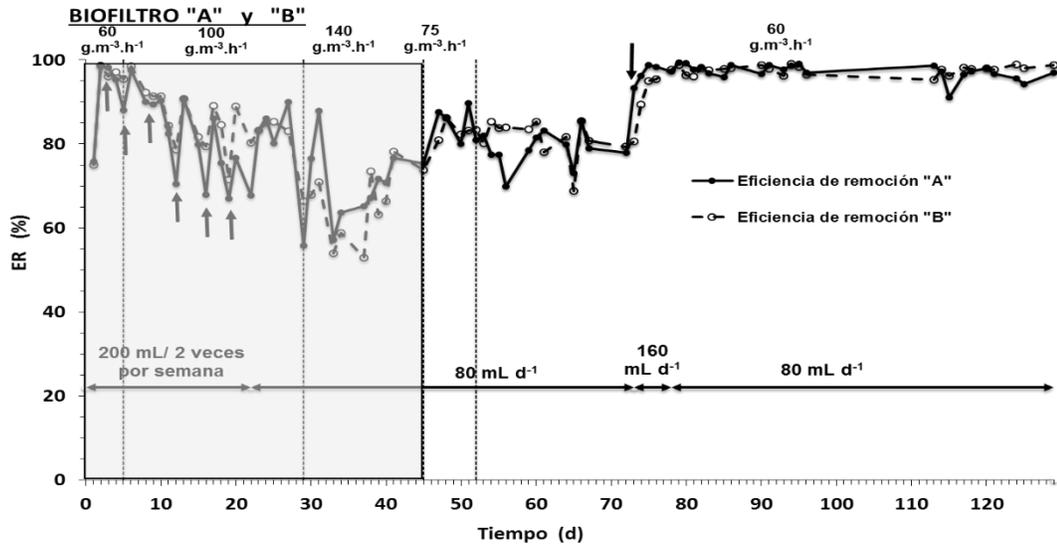
Al incrementar la carga de entrada a  $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  (día 29), tras un periodo de variación, los valores de ER se establecieron (durante los últimos cuatro días a esta carga) en  $71.6 \pm 3.9\%$ , y  $70.3 \pm 6.8 \%$ , en los biofiltro "A" y "B", respectivamente. A pesar del aumento de carga, estos valores corresponden a un muy pequeño aumento de la capacidad de eliminación (promedio de ambos filtros fue de  $99.3 \pm 7.1 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ) respecto a lo obtenido a la carga anterior, lo que parece indicar que se están alcanzando las capacidades máximas de remoción del sistema.

### III.1.1.1.2 Eficiencia durante el decremento de carga.

Dado que los biofiltros ya no degradaban la totalidad del contaminante a la última carga probada, se decidió reducir la cantidad de contaminante entrante en los reactores, a partir del día 45. De este modo, se probaron dos cargas, una de  $75 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  y otra equivalente a la primera carga probada ( $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ). Las CE obtenidas se reportan en las Figuras III-3(1) y III-3(2) para los biofiltros "A" y "B", respectivamente. La Figura III-3(3) indica las ER obtenidas en ambos sistemas.



3)



**Figura III- 3: Eficiencia durante el decremento de carga**

1) CE para el biofiltro "A", 2) CE para el biofiltro "B" y 3) Eficiencia de remoción (ER) para los biofiltros "A" y "B".

Para la primera reducción de carga, entre los días 45 y 51, se aplicó una concentración de entrada de  $1.25 \text{ g.m}^{-3}$ , lo cual corresponde a una carga entrante de  $75 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Inmediatamente tras la disminución de la carga, aumentaron las ER, alcanzando (en los últimos 4 días) valores promedios de  $85.9 \pm 4.1 \%$  y  $83.1 \pm 2.2 \%$  para los biofiltros A y B, respectivamente, Figura III-3(3). Las CE obtenidas para ambos sistemas fueron en promedio de  $62.6 \pm 2.1 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , Figura III-3(1) y III-3(2).

Con el fin de investigar si los sistemas alcanzaban las mismas eficiencias que anteriormente, y una degradación casi completa del contaminante, a partir del día 52 se regresó la carga a  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , manteniéndose así hasta el final del experimento de repetibilidad.

Desde el primer día en que se regresó la carga inicial ( $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ), hasta el día 72, las ER obtenidas para los biofiltros "A" y "B" mostraron valores promedios de  $78.9 \pm 4.1\%$  (CE= $48.1 \pm 2.1 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ) y  $81.5 \pm 4.5\%$  (CE= $49.3 \pm 3.1 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ), respectivamente. Estas remociones, son inferiores a las obtenidas a la carga de  $75 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , así como también menores que las obtenidas inicialmente a la misma carga

de  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  ( $ER_{\text{promedio}}=97.3 \%$ ). Los resultados parecen indicar la disminución de la remoción obtenida a lo largo del experimento para una misma carga ( $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ) en ambos biofiltros, esto indica que un biofiltro no es un sistema estable, y que su remoción está en función de su “historial”. Resultados similares fueron observados por Song *et al.* [11], en un estudio de biofiltración de tolueno bajo lo que denominan “altas cargas de contaminante” ( $91$  y  $137 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ). Así, en dicho estudio se reporta una disminución rápida de las eficiencias de remoción tras el establecimiento de un estado estacionario, debido a un deterioro en la actividad microbiana. Los autores relacionan esta reducción de eficiencia con una posible acumulación de biomasa inactiva, y advierten sobre el hecho de que las CE no deben de tomarse como un valor estable de referencia a través de largos periodos de tiempo. Así mismo, concluyen que las CE pueden variar sustancialmente en biofiltros operados por encima de su carga crítica. El presente estudio parece confirmar que, cuando un biofiltro se opera por un periodo prolongado por encima de su carga crítica, pueden haber repercusiones sobre las CE observadas.

La estrategia de doble riego temporal utilizada del día 73 a 78 (de 80 mL a 160 mL) permitió restablecer rápidamente las eficiencias de remoción observadas anteriormente, logrando alcanzar una ER de  $97.6 \pm 1.2 \%$  para el biofiltro “A” y  $94.4 \pm 3.5 \%$  para el biofiltro “B”. Por lo tanto, un incremento en el aporte de medio mineral puede ser útil para recobrar el sistema tras una disminución de eficiencia. Tal estrategia de administrar un incremento temporal del aporte mineral al observar un decaimiento de eficiencia ya ha sido usada con éxito en otro estudio de biofiltración con tolueno [12].

Una vez recobrada la remoción en los sistemas (día 79), se regresó al riego diario original de 80 mL por día para ambos sistemas. Durante este riego, se puede observar que la remoción se mantuvo estable durante más de un mes con eficiencias de remoción de  $97.3 \pm 1.7 \%$  para el biofiltro “A”, y  $97.5 \pm 1.2 \%$  para el biofiltro “B”. Estos valores fueron similares a los obtenidos durante el periodo de arranque (correspondiente al periodo de cuatro días del inicio de operación de los bioreactores).

### III.1.1.1.3 Efecto de la carga sobre la capacidad de eliminación

En este párrafo se describe la influencia de la  $CV_t$  sobre la CE, con base en los datos de remoción obtenidos en los diferentes estados estacionarios mencionados anteriormente. Estos datos corresponden a cada cambio de carga realizado. Cabe mencionar que para la última carga probada se contemplaron dos estados estacionarios: uno antes de duplicar el riego temporalmente, otro después de haberlo incrementado.

El conjunto de CE obtenidas al estado estacionario se presenta en la Figura III-4, para los biofiltros "A" y "B", respectivamente. Esta representación gráfica de CE contra la carga aplicada, frecuentemente es reportada en estudios de biofiltración [13].

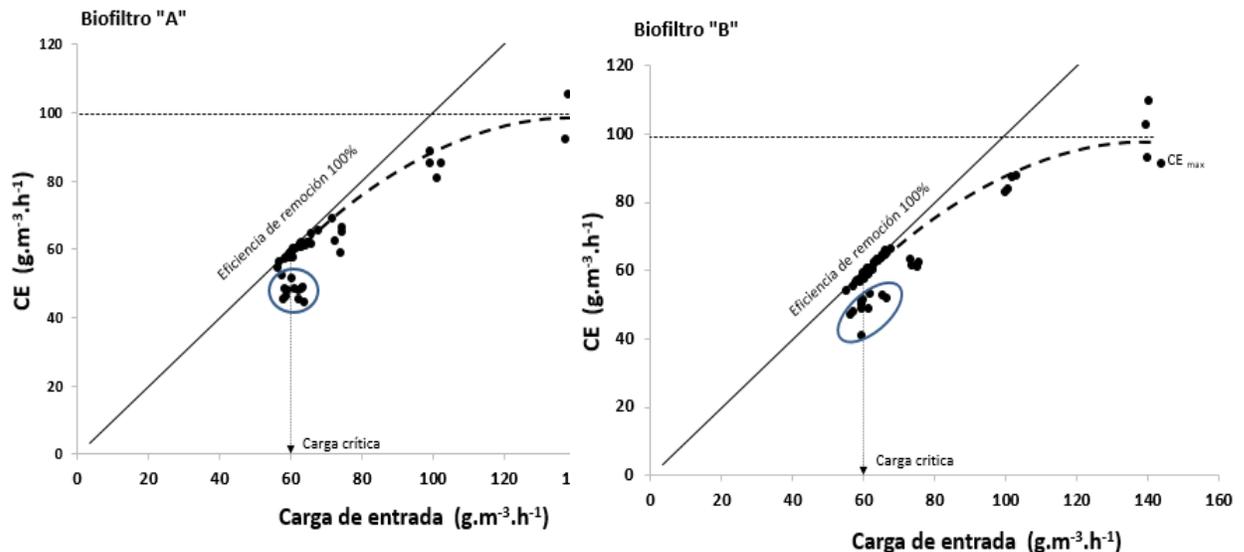


Figura III- 4: CE en función de la carga aplicada para ambos biofiltros

Como se especificó anteriormente, las cargas probadas variaron de 60 a 140  $g.m^{-3}.h^{-1}$ , en un plazo de 129 días de operación. En la Figura III-4, se pueden ver líneas diagonales que representan la remoción completa del contaminante, cuando la CE es igual a la carga de entrada. Por otro lado, se puede observar que, excepto para los datos marcados con un círculo, por debajo de una cierta carga, los datos

siguen esta línea de degradación completa del contaminante. Para cargas más elevadas, la CE se aleja de la línea de degradación completa. Esta desviación de la línea de 100 % de remoción se debe a limitaciones de la difusión del contaminante y de la reacción biológica, cuando se incrementa la carga. Así, a cargas elevadas, se alcanza la capacidad máxima de eliminación del sistema biológico, lo que incrementa la concentración del contaminante en la biopelícula. Se presentan entonces limitaciones por reacción biológica, ya que se está sobrepasando la capacidad de biodegradación de los microorganismos [13]. Por otra parte, también se observa en la Figura III-4, como a la última carga de  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , los datos obtenidos antes de duplicar temporalmente el volumen de riego (marcados con un círculo) se separan de la línea de degradación completa. Como se discutió anteriormente, esto se debe al estado estacionario que se observó, con decaimiento de la eficiencia, al regresar a la carga inicial. Al implementar el doble riego temporal, los datos obtenidos fueron similares a los obtenidos la primera vez que se estableció la carga de  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ .

La  $CE_{\text{max}}$  alcanzada fue de  $99.5 \pm 5.5$ , y de  $99.1 \pm 8.7 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , para los biofiltros “A” y “B”, respectivamente. Es importante mencionar que en la presente investigación, las concentraciones críticas a las cuales se observó la desviación de la línea de remoción completa fueron cercanas a  $1 \text{ g.m}^{-3}$  para los dos sistemas. Esto corresponde a una carga crítica de  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , alcanzando una ER de  $97.3 \pm 1.7 \%$  para el biofiltro “A”, y  $97.5 \pm 1.2 \%$  para el biofiltro “B” (considerando todos los puntos al estado estacionario para esta carga, menos los obtenidos durante el periodo de decaimiento antes del doble riego).

Diversos estudios de biofiltración de tolueno, han mostrado capacidades de degradación cercanas a las obtenidas en este estudio (Tabla III-1). Sin embargo, las condiciones operatorias son muy variables (TRVV e inóculo) por lo que cualquier comparación debe de ser tomada con precaución.

**Tabla III- 1: Algunas  $CE_{max}$  obtenidas para la biofiltración de tolueno**

<b>Condiciones</b>	<b><math>CE_{max}</math></b>	<b>Referencias</b>
TRVV: 60 s CV: $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ Soporte: perlita Dos biofiltros (A y B) Microorganismos: lodo de planta de tratamiento no aclimatado	A: $99.5 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ B: $99.1 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	Presente estudio
TRVV: 169 s CV : $126.3 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ Soporte: espuma de poliuretano Microorganismos: lodo de planta de tratamiento aclimatado	$90.5 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	[14]
TRVV: 117.6 s CV : $120.7 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ Soporte: fibra de coco Inóculo: lodo de planta de tratamiento	$96.7 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	[5]
TRVV: 258 s CV: $181 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ Soporte: composta/cerámica Inoculo: lodo de planta de tratamiento aclimatado	$180 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	[15]
TRVV: 30 s CV: $100 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ Soporte: composta Inóculo: lodo de planta de tratamiento no aclimatado	$82 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	[16]
TRVV: 60 s CV: $143 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ Soporte: cerámica Inóculo: cultivo de biofiltro previo	$120 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	[11]
TRVV: 28 s CV: $1016.8 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ Inóculo: cepa pura de <i>Acinetobacter</i> Soporte: turba y perlas de vidrio	$242 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	[17]
TRVV: 66.2 s CV: $104.4 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ Soporte: composta Inóculo: sin inoculación	$90-95 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	[18]

### III.1.1.2 Transformación del contaminante

#### III.1.1.2.1 Producción de CO<sub>2</sub>

La producción de CO<sub>2</sub> y la CE de tolueno son reportadas en función del tiempo en las Figuras III-5 y III-6 para los biofiltros "A" y "B", respectivamente.

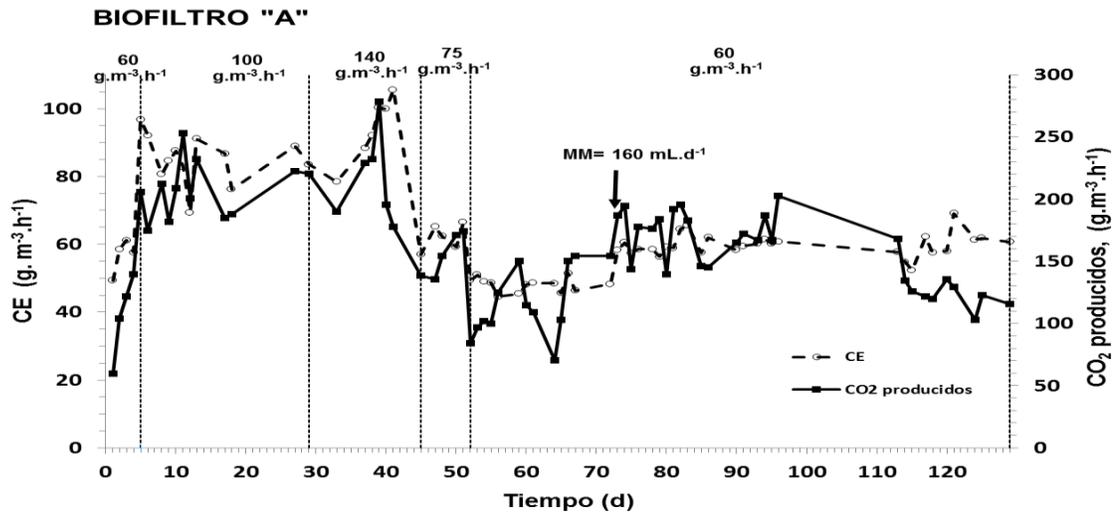


Figura III- 5: Producción de CO<sub>2</sub> y CE en el biofiltro "A"

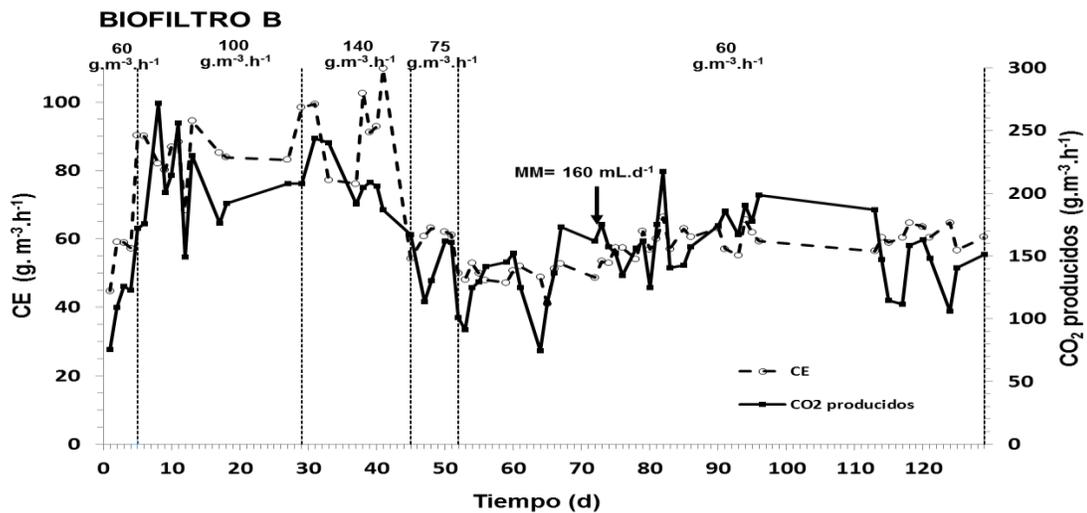


Figura III- 6: Producción de CO<sub>2</sub> y CE en el biofiltro "B"

La producción de CO<sub>2</sub> nos permite observar el proceso de biodegradación de un contaminante y estimar el grado de mineralización de este. Los valores de producción de CO<sub>2</sub> presentan una variabilidad mucho más marcada que los valores de CE (Figuras III-5 y III-6). Debido a esta elevada variabilidad en el tiempo, incluso a una misma carga, sólo se pueden deducir tendencias generales respecto a la producción de CO<sub>2</sub>.

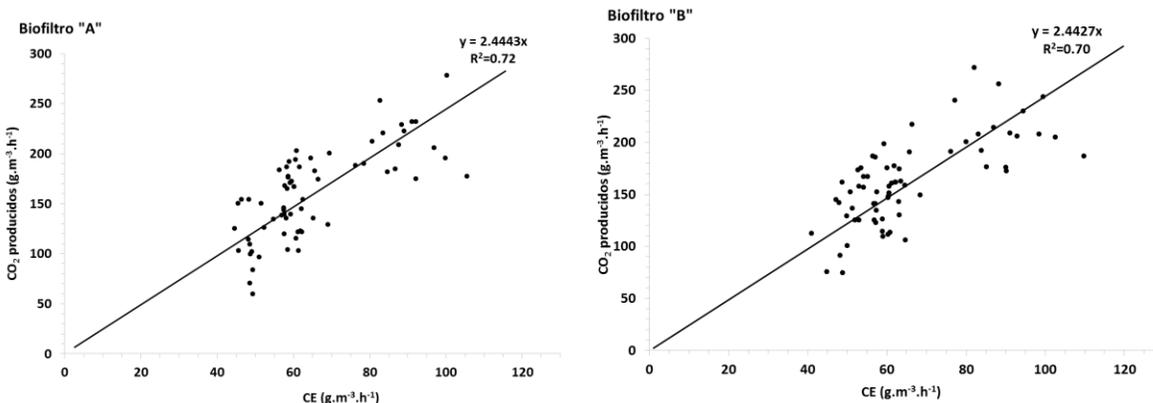
La fase de puesta en marcha de los sistemas de biofiltración fue de cuatro días, con una carga de entrada de 60 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>. Al primer día de operación, la CE inicial fue de 49.3 y 44.8 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para los biofiltros A y B, respectivamente, con una producción respectiva de CO<sub>2</sub> de 59.9 y de 75.6 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, lo que corresponde a una mineralización inicial de 36.3 y 50.5% (este porcentaje experimental de mineralización se obtiene dividiendo la producción de CO<sub>2</sub> (en g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>) por 3.348 veces la CE de tolueno (como se describió en el párrafo II.3.3). El grado de mineralización obtenido confirma, como se discutió en el párrafo III.1.1.1.1, que la remoción inicial se debe a la actividad microbiana y no a la adsorción del contaminante en el lecho filtrante. Durante el segundo día de operación, la CE de ambos sistemas aumentó, estableciéndose alrededor de un 98 % de eliminación del tolueno. Paralelamente, a partir del segundo día de operación, la producción de CO<sub>2</sub> alcanzó más de 100 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> en ambos biofiltros. Antes del aumento de carga, la producción de CO<sub>2</sub> alcanzó valores de 139.7 y 122.8 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> (72.4 y 64 % de mineralización) en los biofiltros “A” y “B”, respectivamente.

Lo anterior indica que el contaminante se degradó y transformó a CO<sub>2</sub>, biomasa y otros subproductos, desde los primeros días de operación, contrariamente a lo reportado en un estudio de García-Peña *et al.* [19], que indica que el consumo de tolueno y la producción de CO<sub>2</sub> solo empezaron a observarse aproximadamente diez días después de haber inoculado el biofiltro. Los resultados obtenidos al inicio de este estudio son particularmente notables, dado que, como se discutió anteriormente, no se realizó ninguna aclimatación previa del inóculo introducido en los reactores.

Al aumentar la carga, entre los días 5 y 44, aumentó la producción de CO<sub>2</sub>. Para la carga de 100 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, el promedio de producción de CO<sub>2</sub> fue similar (206 y 204 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para los biofiltros A y B, respectivamente). Sin embargo, para la carga de 140 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, la producción promedio de CO<sub>2</sub> para ambos sistemas no fue mucho mayor que para la carga anterior (217 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para el biofiltro A y 211 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para el biofiltro B. Este comportamiento se debe a que la producción de CO<sub>2</sub> está ligada con el consumo de tolueno. Así, para el aumento de carga de 60 a 100 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, se observa un incremento de producción de CO<sub>2</sub>, el cual está relacionado con una mayor CE. Cuando la carga se incrementó a 140 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, la producción de CO<sub>2</sub> no aumentó significativamente debido a que los biofiltros no degradaban considerablemente más tolueno que a la carga anterior. Los porcentajes promedios de mineralización fueron de 71.9 ±10.7 y 70.6 ±12.2 % durante el periodo del día 5 al 44, para los biofiltros A y B, respectivamente. Estos valores confirman la intensa actividad microbiana en los sistemas y el hecho de que buena parte del tolueno se mineraliza completamente.

Cuando se redujo la carga (a partir del día 45), bajó la producción de CO<sub>2</sub>, dado que se trataba menos tolueno (CE inferior). Globalmente, a la última carga (60 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>), antes de que se incrementara el volumen del riego, la producción promedio de CO<sub>2</sub> fue de 116 ± 28 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para el biofiltro A contra 128±29 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para el biofiltro B. Después del aumento del riego la producción de CO<sub>2</sub> para el biofiltro A fue de 153.1±29 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> contra 158± 28 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para el biofiltro B. Debido a la elevada variación temporal de los valores de producción de CO<sub>2</sub>, únicamente se puede notar una tendencia a la alza del CO<sub>2</sub> después del inicio del doble riego (día 73), lo que sugiere que la mejora de la CE, inducida por el mayor aporte mineral, va acompañada de una mayor mineralización del tolueno.

El análisis de correlación entre los datos de producción de CO<sub>2</sub> y la CE de los sistemas a diferentes cargas para los 129 días de operación (Figura III-7) indica que existe una relación similar en ambos bioreactores como lo indican los ajustes siguientes de regresión lineal entre la CE y la PCO<sub>2</sub>:



**Figura III- 7: Relación entre la CE y la producción de CO<sub>2</sub>**

Para el biofiltro "A":  $PCO_2$  (g<sub>CO2</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>) = 2.4443 CE (g<sub>tolueno</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>)

Para el biofiltro "B":  $PCO_2$  (g<sub>CO2</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>) = 2.4427 CE (g<sub>tolueno</sub>.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>)

El valor de 2.44 observado de la relación  $PCO_2/CE$  para la degradación del tolueno, es similar a los valores obtenidos en estudios previos para este mismo compuesto (2.3 a 2.47 g CO<sub>2</sub> producido/g<sub>tolueno</sub> consumido) [6,20]. Por otro lado, se puede notar que esta relación es inferior al valor teórico de 3.348 g de CO<sub>2</sub> producido/g tolueno consumido (suponiendo una oxidación completa de todo el sustrato), lo que indica que globalmente la mineralización se aproxima a los 72.9 % ( $100 \cdot 2.44 / 3.348$ ), durante el periodo de 129 días de operación.

### III.1.1.2.2 Producción de biomasa

La evolución del contenido de biomasa de ambos sistemas de biofiltración durante los 129 días de operación aumentó conforme se iba colonizando el soporte y desarrollando la biopelícula. El periodo de más crecimiento de biomasa se observa entre el arranque y el día 27 de operación (cuando se operó con una de carga de  $100 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ), Figura III-8.

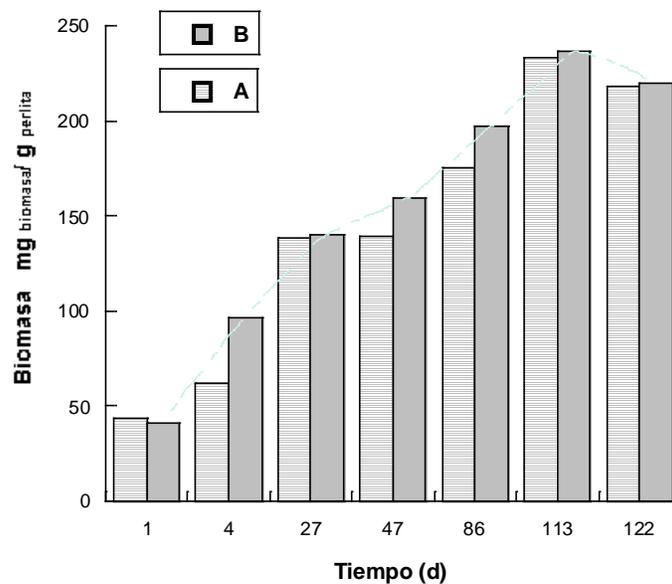


Figura III- 8: Contenido de biomasa en los biofiltros

En apenas 27 días, el contenido orgánico en el soporte se incrementó, resultando un promedio de  $139.2 \text{ mg.g}^{-1}$  de perlita para los dos biofiltros. Es interesante notar que el aumento de biomasa fue muy débil entre los días 27 y 47, cuando la carga de entrada era de  $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Esto se puede explicar por el hecho de que a esta carga operativa no se degradaba significativamente más tolueno que a la carga anterior, y que la biomasa alcanzó un estado pseudo-estacionario con base en su consumo de substrato. Sin embargo, en los días 47 y 113, la cantidad de biomasa aumentó, aun cuando se redujo la carga a  $75$  y  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Cabe recordar que, durante un tiempo, al regresar la carga a  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  antes del doble riego, los

reactores operaron con una menor eficiencia. Como se mencionó en el párrafo III.1.1.1.2, esta disminución de eficiencia pudo deberse a la acumulación de biomasa inactiva en el soporte, después de aplicar altas cargas. Al día 73, se duplicó el aporte de solución nutritiva para los dos biofiltros, lo que permitió recobrar buenas eficiencias de remoción. Es posible que este aporte adicional de sales minerales favoreciera el crecimiento microbiano, lo que explicaría el aumento observado en las mediciones hechas el día 86. Es importante mencionar que la biomasa que se mide por sólidos volátiles se puede encontrar en cuatro estados fisiológicos diferentes: biomasa activa, inactiva, muerta, y en proceso de hidrólisis. Así, la técnica de cuantificación de biomasa utilizada no permite distinguir el estado en el que se encuentra. Al final del experimento se puede observar que el contenido de biomasa se mantiene más o menos estable alcanzando un promedio de  $226.9 \pm 9.4 \text{ mg.g}^{-1}$  considerando las dos últimas mediciones para ambos biofiltros. En un estudio hecho por Rene *et al.* [22], sobre biofiltración de vapores de estireno, se alcanzó una concentración de biomasa cercana a los  $600 \text{ mg.g}^{-1}$  de perlita, lo cual indica que en nuestro estudio aún no se saturó la perlita con biomasa, y que, si fuese necesario, esta podría albergar una población microbiana mayor.

### III.1.1.2.3 Carbono Orgánico en los lixiviados

Los contenidos en Carbono Orgánico Total de los lixiviados de ambos biofiltros, respecto al tiempo de operación, muestran que la cantidad de COT lixiviada pasó por un valor máximo el día 43 de operación (Figura III-9), cuando los reactores operaban a la máxima carga de entrada ( $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ). Esto se puede explicar por una mayor cantidad de contaminante absorbido en la fase líquida cuando los sistemas presentaban altas concentraciones en fase gas (equilibrio gas-líquido). Además, como lo vimos anteriormente (párrafo III.1.1.1.3), a la carga de  $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , la remoción estaba afectada por limitaciones de la reacción biológica, lo que puede conllevar a una mayor presencia de tolueno y de subproductos de degradación en los lixiviados.

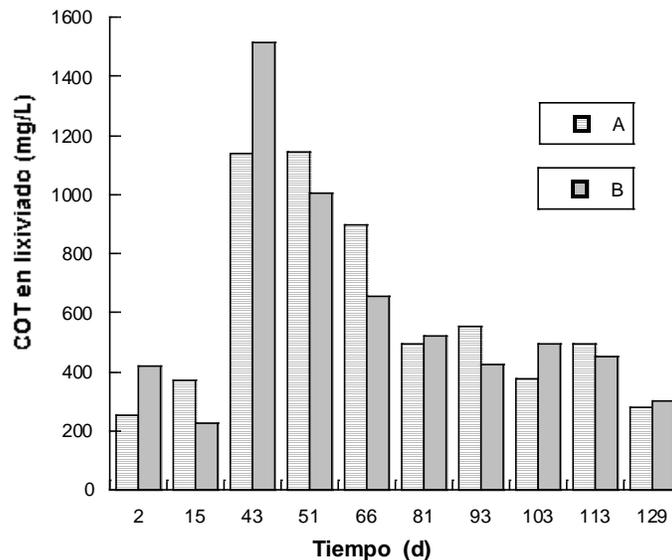


Figura III- 9: COT en los lixiviados de los biofiltros

El contenido de COT en los lixiviados bajó después del día 43, debido al decremento de la carga de contaminante. Al observar una baja eficiencia de remoción, al día 73, se duplicó el riego de solución nutritiva. Posteriormente a la aplicación de este doble riego, la cantidad de COT presente en los lixiviados se mantuvo más o menos estable hasta el final de la operación de los biofiltros. Al

término del experimento, la cantidad de COT en los lixiviados fue de 277 y 298 mg.L<sup>-1</sup> para el biofiltro “A” y el biofiltro “B”, respectivamente. Estos valores son similares a la cantidad de COT presente durante los primeros días de operación (día 2), cuando los biofiltros operaron con la misma carga de entrada (60 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>). De lo anterior puede concluirse que para altas cargas de contaminante se favorecen valores más altos de COT en los lixiviados, debido a limitaciones de la reacción de degradación biológica, y a una maximización de la cantidad de contaminante absorbido en la biopelícula.

Las cantidades de carbono orgánico presentes en los lixiviados durante este estudio fueron superiores a las reportadas por Wang *et al.* [23], quienes obtuvieron un valor máximo de 65 mg<sub>COT</sub>.L<sup>-1</sup>, en el caso de un biofiltro termófilo para el tratamiento de vapores de tolueno. Cabe señalar que la solubilidad del tolueno en agua pura es de alrededor de 570 mg.L<sup>-1</sup> [24]. Esto también es un indicativo que en un sistema de biofiltración tratando vapores de tolueno, el contaminante es muy poco retenido en la fase líquida, debido a su alta volatilidad asociada a su presión de vapor. Por otra parte, el COT medido no sólo mide el carbono proveniente del tolueno o de sus subproductos de degradación, sino que también puede comprender parte de la materia orgánica que compone la biopelícula que es arrastrada durante el riego con solución nutritiva.

#### III.1.1.2.4 Balance de carbono

Se realizaron cuatro balances de carbono que cubren diferentes periodos de operación de los reactores. Estos balances se calcularon desde el inicio de la operación de los biofiltros hasta los días 27, 47, 86 y 129 (día final del experimento de repetibilidad). El carbono consumido como tolueno se puede convertir a carbono emitido en forma de CO<sub>2</sub>, carbono eliminado en los lixiviados y carbono acumulado en biomasa.

Como ejemplo, se presenta el conjunto de datos obtenido para el balance que cubre los 129 días de operación. Tras realizar las integraciones y los cálculos respectivos (ver párrafo II.3.3), se obtuvieron las cantidades de carbono presentadas en la Tabla III-2. A partir de estas cantidades, y de la cantidad de carbono de tolueno consumido correspondiente, se calculó el porcentaje de carbono recuperado como lixiviado, biomasa y CO<sub>2</sub> (porcentaje bruto). Finalmente, cuando no cierra completamente el balance, éste se ajusta al 100%, a fin de poder visualizar el porcentaje relativo de cada una de las formas de recuperación de carbono consideradas (lixiviado, biomasa y CO<sub>2</sub>). Tal ajuste del balance ya ha sido realizado en un trabajo de biofiltración reportado por Wang *et al.* [23].

Tabla III- 2: Balance de carbono durante los 129 días de operación de los biofiltros.

Biofiltro	Unidades	Lixiviado	Biomasa	CO <sub>2</sub>	Total	g C-C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> consumido
A	g Carbono recuperados	3.78	34.05	290.87	<b>328.70</b>	<b>384.13</b>
	% (bruto)	1.0	8.9	75.6	<b>85.50</b>	
	% (relativo)	<b>1.2</b>	<b>10.4</b>	<b>88.4</b>	<b>100</b>	
B	g Carbono recuperados	3.71	34.24	296.98	<b>334.93</b>	<b>385.22</b>
	% (bruto)	0.96	8.89	76.98	<b>86.83</b>	
	% (relativo)	<b>1.1</b>	<b>10.2</b>	<b>88.7</b>	<b>100</b>	

Como se puede observar en la Tabla III-2, al cabo de los 129 días de operación, una cantidad muy similar de carbono del tolueno fue consumida en ambos biofiltros (384.13 gC para el biofiltro A contra 385.22 gC para el biofiltro B, respectivamente).

Para los dos reactores, el balance de carbono es menor que el 100 %, con una recuperación del carbono de 85.50 y 86.83 %, respectivamente.

Además de la imprecisión acumulada de todas las mediciones instrumentales, existen otras razones por las que el balance de masa de carbono no cerró exactamente al 100 %. Otras formas de carbono, no cuantificadas, pueden estar presentes en el reactor. Es el caso de los probables subproductos de degradación y de las sustancias poliméricas derivadas de la biomasa (exo-polisacáridos). Por otro lado, como veremos más adelante (párrafo III.1.1.3), el pH básico del lixiviado favorece la solubilización del CO<sub>2</sub> en fase gas, bajo la forma de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), lo que puede conllevar a minimizar la mineralización del tolueno.

El porcentaje bruto del carbono recuperado bajo la suma de las tres formas consideradas (CO<sub>2</sub> en fase gas, biomasa y COT en lixiviados) se reporta en la Tabla III-3, para cada balance de carbono realizado.

**Tabla III- 3: Porcentajes brutos de recuperación**

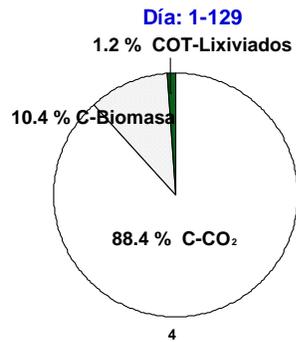
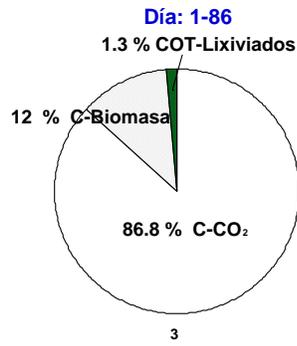
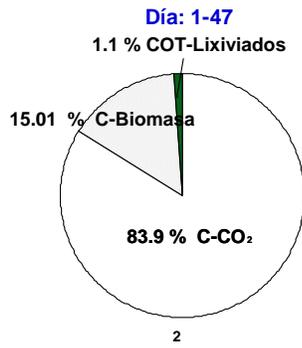
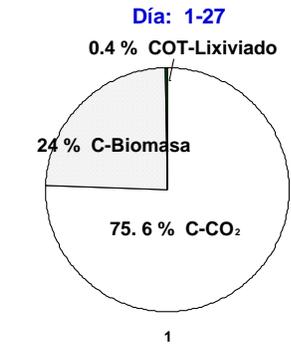
Periodo	% bruto de recuperación del carbono	
	Biofiltro A	Biofiltro B
1-27 días	93.83	93.32
1-47 días	84.13	85.96
1-86 días	85.54	86.16
1-129 días	85.50	86.83

Como se puede ver en la Tabla III-3, en cada balance, se recupera menos del 100% del carbono consumido como tolueno bajo las tres formas consideradas. Sin embargo, cabe destacar que para los tres últimos balances, la fracción no recuperada de carbono representa siempre (para los dos biofiltros) un porcentaje comprendido entre 13.2 y 15.8 % del carbono consumido. Esta fuerte similitud entre la parte no recuperada en los balances parece indicar que no se trata de una diferencia aleatoria debido a las imprecisiones de las medidas, sino de una pérdida

invariable que corresponde a un 15 % del total de carbono consumido. Este hecho sugiere que este porcentaje representa otra de las formas bajo las cuales el carbono puede distribuirse en un sistema de biofiltración, explicando así que el balance de carbono no se ajuste a un 100%. Tiene que indicarse igualmente que el único balance que presenta una mayor recuperación es el realizado entre los días 1 y 27. De nuevo, la similitud en los balances para el biofiltro A y B, en el primer periodo, parece indicar que, en este lapso de tiempo, la probable forma de carbono no considerada tuvo menor peso. Con base en los cromatogramas obtenidos, se puede descartar la hipótesis de que se trate de significantes subproductos de degradación. Por otra parte el pH básico de los lixiviados podría explicar la naturaleza de la subestimación del balance de carbono, esto se observará con más detalle (ver párrafo III.1.1.3).

La Figura III-10 reporta el peso relativo de cada una de las tres formas de carbono consideradas, después de ajustar el balance al 100%.

### BIOFILTRO "A"



### BIOFILTRO "B"

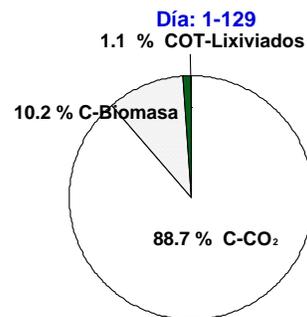
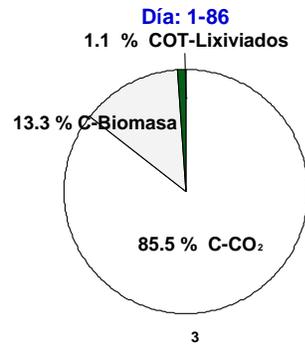
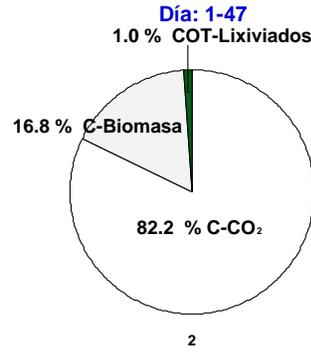
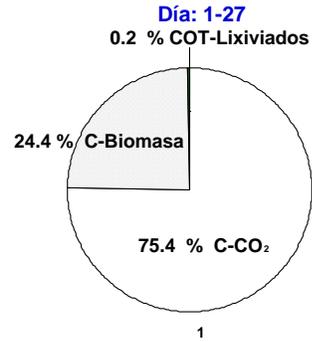


Figura III- 10: Balances de carbono ajustados a diferentes tiempos de operación

En la Figura III-10, se puede notar que el carbono del tolueno siempre forma  $\text{CO}_2$  como producto mayoritario, abarcando porcentajes relativos entre 75.4 y 88.7 %. Por otra parte, el peso relativo del COT lixiviado es siempre poco significativo, con valores que nunca exceden el 1.3 %. La parte del carbono consumido que constituye la biomasa es más importante al principio del experimento, y va decreciendo a lo largo de los días de operación, a favor de la producción de  $\text{CO}_2$ . Así, conforme el paso del tiempo (balances desde el inicio del reactor hasta los días 27, 47, 86 y 129 ), la proporción relativa de carbono utilizada para formar biomasa pasa de 24.1 %, 15.01 %, 12.1 % y 10.4 % para el biofiltro A y de 24.4 %, 16.8 %, 13.3 % y 10.2 % para el biofiltro B. Esta observación es plenamente lógica dado que al principio de la operación de los reactores se va formando la biopelícula alrededor del soporte microbiano. Conforme avanza el tiempo, la cantidad de biomasa se estabiliza, y la proporción relativa de carbono utilizado para su producción disminuye.

### III.1.1.3 Parámetros operacionales complementarios

En la Figura III-11 se reporta la evolución del pH de los lixiviados y del contenido de humedad del soporte durante el periodo de operación, para ambos sistemas de biofiltración.

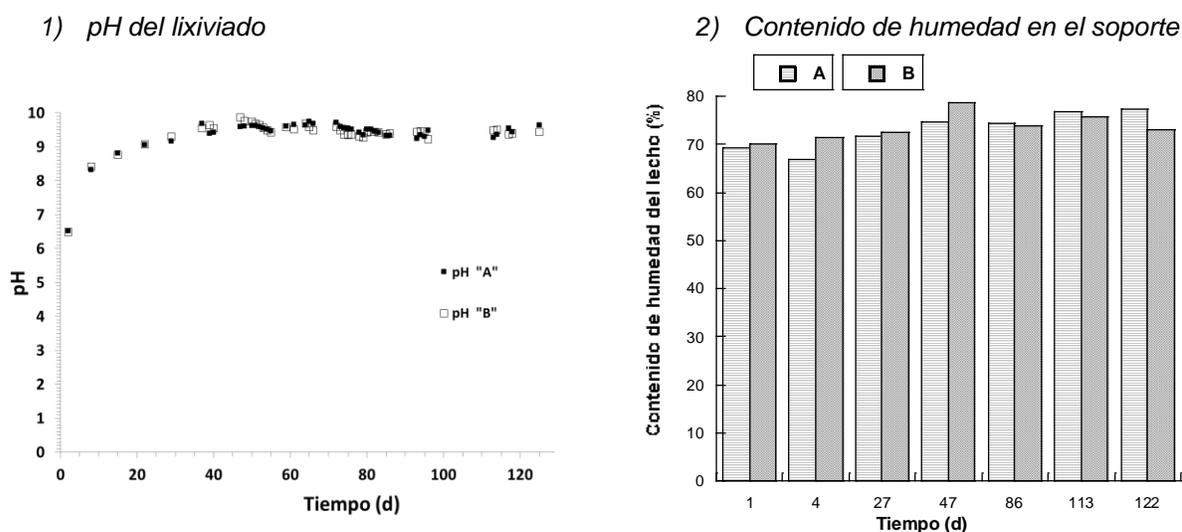


Figura III- 11: Evolución de parámetros complementarios a lo largo del tiempo

Al segundo día de operación, el pH del primer lixiviado recogido fue ligeramente ácido (pH= 6.5), y fue aumentando progresivamente hasta el día 37, hasta alcanzar valores estables de  $9.5 \pm 0.1$ , en ambos reactores. En varios estudios se ha reportado el efecto inverso, con una acidificación del pH durante la degradación del tolueno. Esta acidificación durante la biofiltración del tolueno se ha relacionado con la acumulación de ácido benzoico, un subproducto de la degradación del tolueno [3,21], o con la formación de ácido carbónico [14]. Un caso similar al del presente estudio, con un aumento en el pH ya ha sido observado durante la biofiltración de tolueno [23]. Como se menciona en el trabajo anterior, este aumento puede deberse a la fuente de nitrógeno utilizada en el medio nutritivo ( $\text{NO}_3^-$ ), que genera iones hidroxilo durante su asimilación por la biomasa [23].

Por otra parte, cabe mencionar que a valores de pH básicos, se favorece la solubilización del  $\text{CO}_2$  gaseoso formado durante la mineralización del tolueno. Así, una parte del  $\text{CO}_2$  formado reacciona con el agua para dar ácido carbónico, el cual se convierte a bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). A valores de pH superiores al pKa (6.3) la forma bicarbonato es preponderante, lo que desplaza el equilibrio de solubilización del  $\text{CO}_2$ . Este equilibrio ácido-básico puede explicar el hecho de que los balances de carbono no alcancen un 100% de recuperación, sobre todo cuando el pH se vuelve más básico, dado que la producción de  $\text{HCO}_3^-$  (forma inorgánica del carbono) no fue cuantificada en este estudio. Se puede mencionar que los valores de carbono inorgánico arrojados por el analizador de COT confirman esto, siendo particularmente elevados a los pH básicos (alcanzando hasta  $3000 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Sin embargo una cuantificación precisa del carbono inorgánico producido no se puede realizar fácilmente dado que no se midió el contenido de este en la solución de riego (que varía según su tiempo de exposición al  $\text{CO}_2$  atmosférico).

En lo que se refiere a los contenidos de humedad de los dos biofiltros (Figura III-11), éstos se mantuvieron estables, con promedios de  $73.0 \pm 3.9$  y  $74.0 \pm 3.0$  % de humedad para los biofiltros A y B, respectivamente. Generalmente, se suele aconsejar mantener una humedad del soporte en un intervalo de 40 a 60 % para

llevar a cabo el proceso de biofiltración [25]. Sin embargo, un estudio sobre la influencia del contenido de humedad durante la biofiltración de tolueno indica que un alto contenido de humedad (de 70 %) permite alcanzar una mayor remoción inicial de contaminante y una mayor densidad de población bacteriana [26]. En el presente estudio, la humedad relativa mantenida permitió alcanzar buenas capacidades de eliminación (ver Tabla III-1).

Sin embargo, altos contenidos de humedad pueden incrementar la caída de presión dentro del lecho filtrante. En lo que se refiere a la caída de presión, ésta fue moderadamente baja, y se mantuvo en promedio en  $1.7 \pm 1.2$  y  $2.1 \pm 0.7$  cm de columna de agua para los biofiltros “A” y “B”, respectivamente. En otros estudios, en donde también se trataba tolueno a cargas similares se alcanzaron, en un tiempo menor a la duración de este estudio, caídas de presión superiores a 40 cm de columna de agua por metro de reactor [18, 21], debiéndose aplicar estrategias para disminuir esta caída de presión. Esto parece sugerir que la perlita constituye un excelente soporte microbiano, que permite alcanzar buenas CE, sin generar problemas de caída de presión a largo plazo.

### **III.1.2 Comportamiento por módulos**

En este apartado se evalúa la remoción obtenida en los módulos inferiores (marcados con un subíndice 1) y superiores (marcados con un subíndice 2). Cabe recordar que los módulos inferiores recibieron mayor carga de tolueno, dado que los sistemas operaban a contra-corriente, con un flujo de aire ascendente. Los resultados están presentados de forma global, como un balance de carbono, considerando la integración de los 129 días de operación, pero separando la contribución de cada módulo, en base a las concentraciones obtenidas en el puerto de muestreo situado a la mitad del reactor. Dado que no se puede distinguir por módulo la cantidad de carbono lixiviada, y que, en ambos biofiltros, ésta representa una fracción muy baja del carbono total (Párrafo III.1.1.2.4), se omitirá para el

balance por módulos, la parte de carbono correspondiente al COT lixiviado en cada reactor.

Los datos de carbono de tolueno consumido, de carbono mineralizado, y de carbono en biomasa se reportan en la Tabla III-4 para los módulos A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>, para los biofiltros “A” y “B” respectivamente.

**Tabla III- 4: Balance de carbono por módulos en los 129 días de operación**

<b>Módulos</b>	<b>CO<sub>2</sub> (g C)</b>	<b>Biomasa (g C)</b>	<b>Total (g)</b>	<b>Tolueno consumido (g C)</b>	<b>Recuperación (%)</b>
A <sub>1</sub>	191.19	18.38	209.56	252.06	83.14
A <sub>2</sub>	99.68	15.67	115.36	132.07	87.35
<b>Total</b>	<b>290.87</b>	<b>34.05</b>	<b>324.92</b>	<b>384.13</b>	<b>84.58</b>
<b>“A”(A<sub>1</sub>+A<sub>2</sub>)</b>					
B <sub>1</sub>	213.02	17.73	230.75	272.32	84.75
B <sub>2</sub>	83.96	16.51	100.47	112.90	88.99
<b>Total</b>	<b>296.98</b>	<b>34.24</b>	<b>331.22</b>	<b>385.22</b>	<b>85.98</b>
<b>“B”(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)</b>					

Como se puede observar en el balance global (párrafo III.1.1.2.4), no se recupera todo el carbono introducido como tolueno en forma de CO<sub>2</sub> o de biomasa. Además del carbono orgánico lixiviado (no cuantificable por módulos), una parte del carbono mineralizado puede no haberse cuantificado debido al pH básico que presentó el lecho, el cual favorece la disolución del CO<sub>2</sub> como carbono inorgánico en los lixiviados (párrafo III.1.1.3). Sin embargo a pesar de estas fuentes de subestimación, los porcentajes de recuperación por módulos (g carbono recuperados como CO<sub>2</sub> y biomasa / g de carbono introducidos) abarcan una buena proporción del total introducido (intervalo comprendido entre 83.14 y 88.99 %). Cabe indicar que estos porcentajes son menores a los obtenidos cuando se consideraba la totalidad de los reactores, dado que se tomaba en cuenta el carbono orgánico lixiviado.

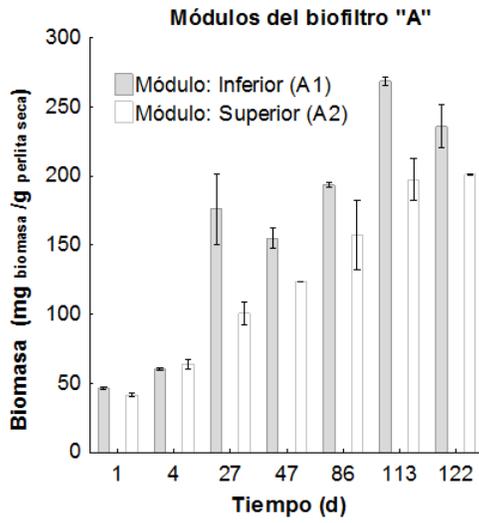
Los resultados muestran que la degradación del tolueno no fue uniforme a lo largo del lecho. Así, los biofiltros consumieron más tolueno en la mitad inferior (252.06 g, A<sub>1</sub> y 272.31 g, B<sub>1</sub>) que en la mitad superior (132.06 g, A<sub>2</sub> y 112.90 g, B<sub>2</sub>),

para un mismo volumen de lecho. Así, en la parte inferior del biofiltro A, de los 209.56 g recuperados como CO<sub>2</sub> o biomasa, 191.19 g fueron relativos al carbono mineralizado, el resto (18.38 g) pertenece a la biomasa (Tabla III-4)

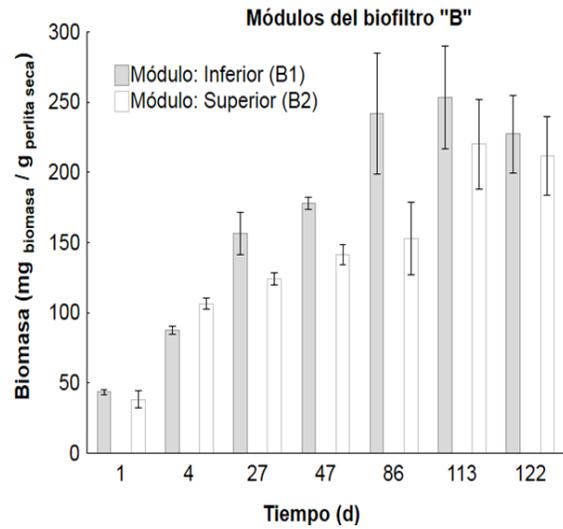
La eliminación no uniforme a lo largo del lecho es típica de un sistema de biofiltración. Así, una mayor eliminación en los primeros módulos del reactor ya fue observada por Liu *et al.* [27], quienes notaron mayor remoción en las dos primeras secciones de un biofiltro compuesto por tres módulos. De manera similar, Lu *et al.* [28], observaron que en la primera sección del lecho, se presentaba una mayor remoción del contaminante debido a que más fuente de carbono, contenido de humedad y nutrientes estaban presentes, lo que causó una reacción metabólica más alta y por lo tanto condujo a una mayor cinética de biodegradación. Igualmente, Vergara-Fernández *et al.* [16], notaron que la máxima remoción de tolueno fue obtenida en la primer parte del reactor debido a que el gas entraba en esta sección con una mayor carga de contaminante, favoreciendo la transferencia de masa del contaminante a la biopelícula. Los resultados aquí presentados concuerdan con los autores anteriores que han trabajado con reactores divididos por secciones modulares, corroborando que la sección que degrada en mayor proporción es la de la entrada del contaminante al sistema.

Considerando los datos obtenidos diariamente durante el transcurso del experimento, y para las diferentes cargas aplicadas, se siguió manteniendo una mayor CE en el módulo inferior, notando en particular durante el incremento de carga una mayor cantidad de tolueno a través del lecho. En la Figura III-12 A-D, se muestra la evolución del contenido de biomasa y de humedad del soporte, a lo largo del tiempo, para cada módulo. Como se puede ver en la Figura III-12 A-D, en ambos sistemas, el módulo inferior contenía más humedad y más biomasa que el módulo superior.

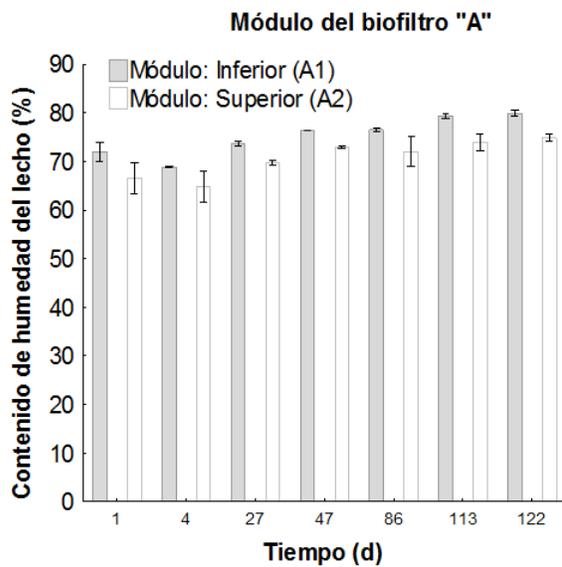
A) Producción de biomasa en el biofiltro "A".



B) Producción de biomasa en el biofiltro "B".



C) Contenido de humedad en el biofiltro A.



D) Contenido de humedad en el biofiltro B.

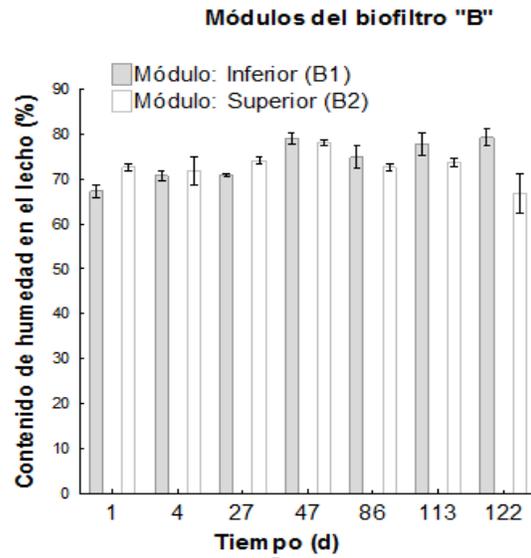


Figura III- 12: Evolución del contenido de biomasa y de humedad por módulos.

Así, el contenido de humedad no varió mucho a lo largo del tiempo, alcanzando un máximo de 79 % para los módulos inferiores (Figura III-12 C y D), y un máximo de 74 % para los módulos superiores. La mayor humedad en la parte inferior de los reactores, aunada con la mayor carga de entrada (flujo ascendente) y la mayor cantidad de substrato que se consumió en esta zona podría explicar el mejor desarrollo de la biopelícula en el módulo inferior.

El peso relativo de cada una de las dos formas de carbono consideradas en el balance ( $\text{CO}_2$  y biomasa), después de ajustar el balance al 100%, es decir considerando únicamente la cantidad de carbono recuperado bajo una de las dos formas de carbono anteriores, se reporta en la Figura III-13. Como se puede observar en la misma Figura, no sólo hubo un mayor consumo de tolueno en los módulos inferiores de los reactores ( $A_1$ ,  $B_1$ ), sino que también parece presentarse una mayor mineralización (91.2 % en  $A_1$  y 92.3% en  $B_1$ ) en comparación con los módulos superiores (86.4 en  $A_2$  % y 83.60 % en  $B_2$ ).

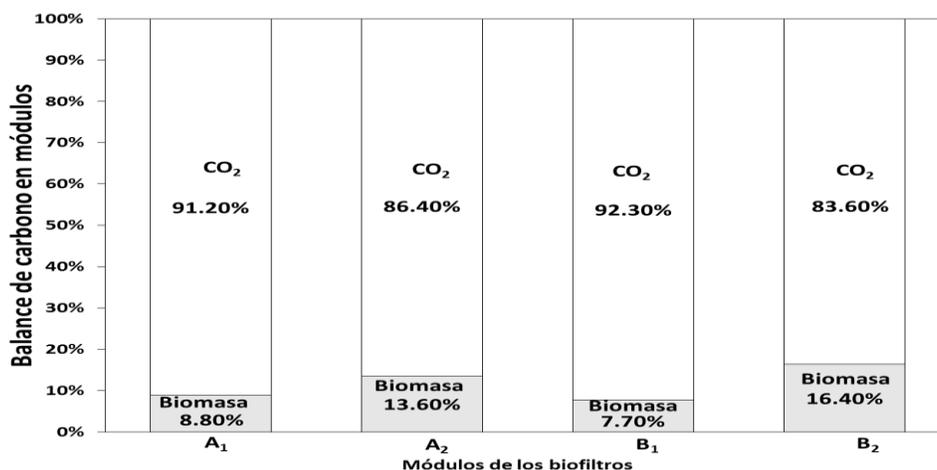


Figura III- 13: Balance de carbono por módulos para los biofiltros “A” y “B”

### III.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Muestras del soporte obtenidas a lo largo del experimento fueron observadas por Microscopia Electrónica de Barrido (Figura III-14).

La Figura III-14(A) reporta la estructura microscópica de la perlita antes de ser inoculada (perlita limpia). En esta fotografía se puede apreciar que el soporte está conformado por varias láminas o capas delgadas. En la Fig. III-14(B), se observa una muestra inicial de perlita al primer día de operación. Se puede observar la escasez de microorganismos adheridos a la lámina de la perlita debido a que los microorganismos apenas comenzaban a desarrollar la biopelícula.

Para el día 75 de operación se tomaron muestras de perlita a la altura del relleno de los cuatro módulos, para los dos biofiltros (Figura III-15).

En la Figura III-15(A-D) se puede apreciar la abundancia de la población microbiana. La colonización del soporte en los módulos muestra una predominancia bacteriana. En la micrografía con mayor aumento, Figura III-15(E), se observa una biopelícula bastante densa así como la morfología de las bacterias en forma de bacilos y espirilos de 3  $\mu\text{m}$ . Esta abundancia microbiana es consistente con la ER que se alcanzó para esos días siendo una ER del 98 % en el día 75 con una carga de entrada de 60  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ .

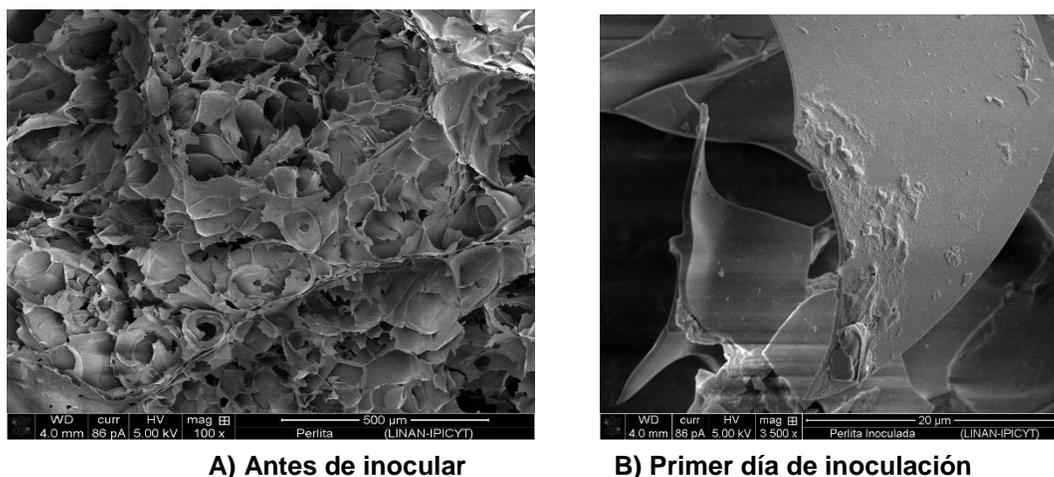
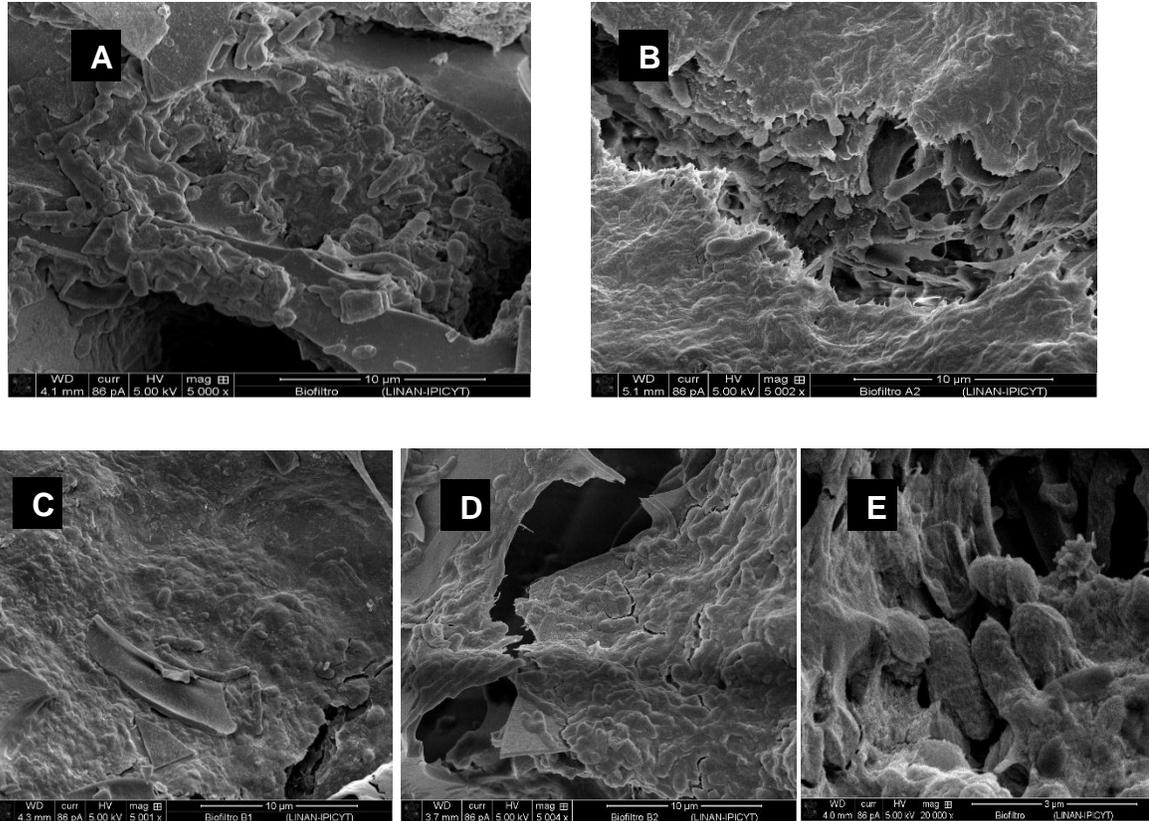


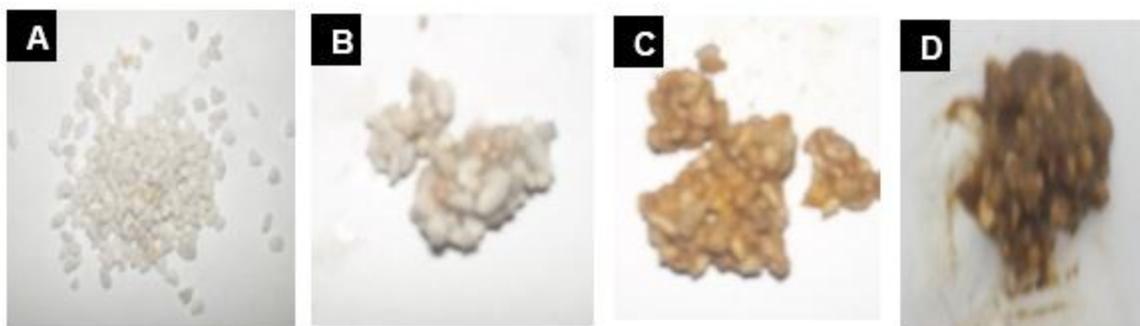
Figura III- 14: Micrografías antes de inocular y al primer día de inoculación



**Figura III- 15: Micrografías de la perlita a los 75 días de operación**

Módulos: A) A<sub>1</sub>, B) A<sub>2</sub>, C) B<sub>1</sub>, D) B<sub>2</sub>. Leyenda en escala: 10 µm y E) Morfología característica. Leyenda en escala: 3 µm.

A título ilustrativo, se presentan en la Figura III-16 las fotografías tomadas de la perlita y el cambio en la coloración de este soporte a diferentes tiempos de operación.



**Figura III- 16: Perlita a diferentes tiempos de operación**

A) Sin inocular, B) 1er día, C) 58 días y D) 129 días

## III.2 Evaluación de la repetibilidad de los sistemas de biofiltración

En este apartado se presenta un análisis estadístico que compara los dos reactores y analiza si estos operaron de manera estadísticamente idéntica. Los detalles de la metodología están descritos en el Capítulo II, Párrafo II.4.1.2.

El análisis estadístico se realizó por datos pareados, es decir comparando entre ellos los resultados obtenidos para el biofiltro “A” y para el biofiltro “B”, para un mismo día de operación. Siete diferentes parámetros fueron considerados. Entre éstos, destaca un parámetro fijado por el operador, la carga de contaminante entrante, que servirá ante todo para verificar que los reactores recibieron, en cada momento, una carga de entrada estadísticamente idéntica. El confirmar la repetibilidad de la carga entrante es una condición indispensable para evaluar la repetibilidad de los demás parámetros, dado que, por definición, únicamente se puede evaluar la repetibilidad cuando se manejan condiciones operativas similares. Además de la carga entrante, otros cuatro parámetros estudiados describen el proceso de biodegradación (CE, contenido de biomasa, producción de CO<sub>2</sub> y COT lixiviado), y dos parámetros operativos considerados como aspectos importantes en los procesos de biofiltración (pH y porcentaje de humedad).

Para llevar a cabo el análisis estadístico de repetibilidad de cada uno de estos siete parámetros, se verificó ante todo la normalidad de la distribución de las diferencias diarias entre biofiltros. Después, para las distribuciones normales, se realizó la prueba t de Student la cual indica si los resultados de los dos biofiltros fueron estadísticamente repetibles. Finalmente, se evaluó cuantitativamente la repetibilidad mediante la estimación del coeficiente de variación de cada parámetro. Estos tres pasos están descritos a continuación.

### III.2.1 Normalidad de las distribuciones

Con el fin de poder llevar a cabo el análisis estadístico, se calcularon las diferencias obtenidas diariamente para cada uno de los parámetros anteriores. Un criterio importante para elegir la prueba estadística que permite determinar la similitud entre los datos de los dos biofiltros, consiste en determinar si las diferencias entre pares tienen, o no, una distribución normal [29]. La Tabla III-5 reporta los valores arrojados por la prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov para cada uno de los parámetros estudiados.

**Tabla III- 5: Pruebas de normalidad de las diferencias pareadas**

<b>Parámetro</b>	<b>Kolmogorov-Smirnov Valor de p (*)</b>
<b><i>Parámetro fijado por el operador</i></b>	
Carga de entrada (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0.487
<b><i>Parámetros que caracterizan la biodegradación</i></b>	
Capacidad de Eliminación (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0.97
CO <sub>2</sub> (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0.70
Contenido de biomasa [mg biomasa/g perlita seca]	0.64
Carbono Orgánico Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0.95
<b><i>Parámetros complementarios</i></b>	
Contenido de humedad (%)	0.96
pH	0.87

\* Si  $p > 0.05$  = distribución normal; si  $p < 0.05$  = distribución no normal

Como se puede ver en la Tabla III-5, todos los valores de probabilidad de Kolmogorov-Smirnov arrojaron un valor de  $p > 0.05$ , lo que indica que todas las diferencias pareadas tienen una distribución normal.

### III.2.2 Estimación cualitativa de la repetibilidad por la prueba t de Student

Los resultados anteriores indican que, dada la distribución normal de todos los parámetros considerados, se puede realizar la prueba “t” de Student pareada, para verificar si los datos obtenidos en los biofiltros A y B provienen de una misma población estadística. Así, la prueba “t” de Student pareada indica la existencia o no de diferencias estadísticamente significativas entre los parámetros del biofiltro “A” y “B”. Los resultados de la prueba t de Student están reportados en la Tabla III.6.

Además del análisis estadístico que estudia las diferencias observadas entre biofiltros para cada parámetro estudiado, la Tabla III-6 también presenta las correlaciones de Pearson ( $\rho_{x,y}$ ) para determinar el grado de relación entre resultados del biofiltro A y del biofiltro B. Cabe recordar que un coeficiente de Pearson cercano a 1 implica una mayor correlación. Esta correlación de Pearson ya ha sido usada en biofiltración para confirmar correlaciones entre parámetros [30], y se han corroborado correlaciones con valores tan bajos como  $\rho_{x,y} = 0.43$ .

En la Tabla III-6, se puede observar que, excepto para el contenido de humedad que presenta una correlación moderada, los valores arrojados indican una fuerte correlación entre biofiltros ( $0.848 < \rho_{x,y} < 0.987$ ). Esto indica que, para un parámetro dado, los resultados del biofiltro “A” están estadísticamente relacionados con los del biofiltro “B”. Esto confirma que los mismos datos obtenidos con los dos reactores son altamente dependientes, lo que es de esperar dado que se trata de réplicas experimentales.

**Tabla III- 6: Prueba “t” de Student pareada para cada parámetro experimental.**

Parámetro	<sup>1</sup> p <sub>x,y</sub>	Diferencia media	Diferencia DE	gl	t	Valor crítico T	p (**)	IC 95 %
<b>Carga</b>	0.987	0.1368	4.536	78	0.268	1.99	0.789	✓
<b>CE</b>	0.940	0.0927	5.748	78	0.143	1.99	0.887	✓
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.848	0.6733	23.697	67	0.234	1.99	0.815	✓
<b>Biomasa</b>	0.981	11.7129	14.123	6	2.194	2.44	0.071	✓
<b>COT</b>	0.878	0.5645	183.997	9	0.010	2.26	0.992	✓
<b>Humedad</b>	0.645	0.6180	3.000	6	0.545	2.44	0.605	✓
<b>pH</b>	0.965	0.0116	0.135	42	0.563	2.01	0.576	✓

*DE =Desviación estándar; gl = Grados de libertad (n-1)*

*IC=Los datos se encuentran en un Intervalo de Confianza del 95%*

<sup>1</sup> *Correlación de Pearson (0≤p<sub>x,y</sub>≤1)*

*\*\*Si p>0.05 = diferencia no significativa; si p<0.05 = diferencia significativa*

Las columnas que aparecen en la Tabla III-6 son relativas a la prueba t de Student pareada. Tras calcular las diferencias diarias entre parámetros, se reporta en la Tabla III-6 el promedio de las diferencias de cada parámetro así como la desviación estándar de las diferencias, calculados mediante el programa Minitab™. Si los datos provienen de la misma población, es decir si no existe diferencia significativa entre los resultados de los biofiltros A y B, el promedio de las diferencias debe de ser estadísticamente cercano al valor 0. A partir de la desviación estándar y del promedio de las diferencias, se reporta el valor t de Student para cada parámetro (ver capítulo II, párrafo II.4.1.2). Con base en los grados de libertad (cantidad de datos pareados-1), se obtiene en tablas el valor crítico T de Student (con un intervalo de confianza del 95%). El valor t de Student calculado debe de ser inferior al T crítico, para considerar que no existe diferencia significativa entre los biofiltros A y B. Otra forma de presentar los datos consiste en hacer la hipótesis nula de que los datos vienen de la misma población estadística, con un intervalo de confianza del 95%. Se calculó el valor p correspondiente (indicado en la Tabla III-6), y se comprobó que este es superior a 0.05 para aceptar esta hipótesis nula.

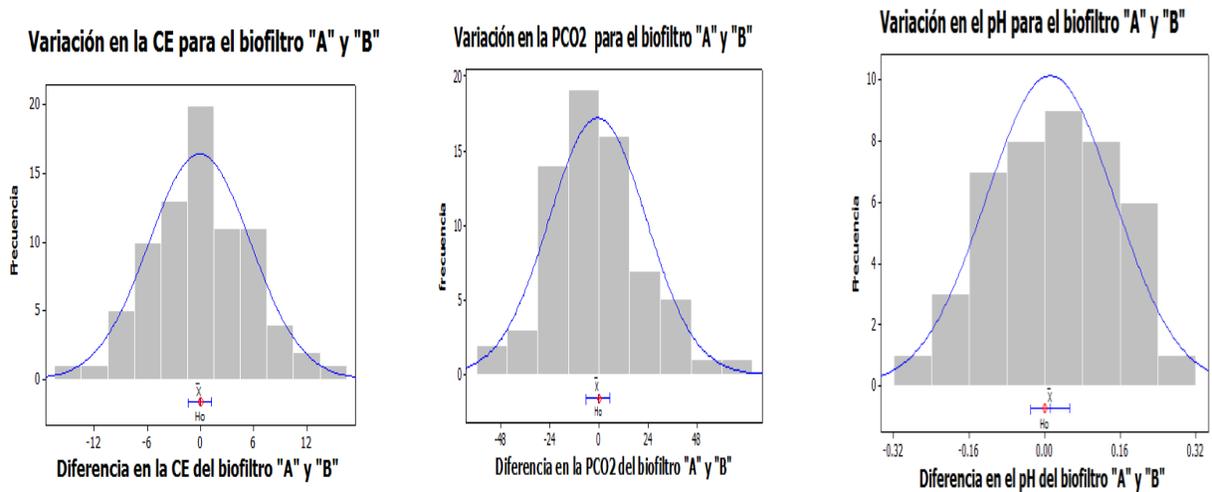
Como se puede ver en la Tabla III-6, todos los parámetros estudiados cumplen con las dos condiciones mencionadas anteriormente:

- $t$  de Student < valor crítico  $T$
- $p > 0.05$

Por lo cual, se concluye que no hay diferencias significativas entre biofiltros para cada parámetro estudiado. Ante todo, esto confirma que dos biofiltros operados de manera idéntica, bajo las mismas condiciones de carga a lo largo del tiempo ( $p=0.789 > 0.05$ ), son repetibles en cuanto a remoción del contaminante ( $p=0.887 > 0.05$  para la CE). Además, los valores estadísticos de la Tabla III-6 indican una buena repetibilidad del proceso de biodegradación, dado que todos los parámetros que permiten el seguimiento de este proceso son igualmente repetibles ( $p=0.815$ ,  $p=0.071$ ,  $p=0.992$ , todos  $> 0.05$  para la producción de  $\text{CO}_2$ , de biomasa, y para el COT lixiviado, respectivamente). En cuanto a los parámetros complementarios, éstos también indicaron que se puede lograr una buena repetibilidad en cuanto a la evolución del contenido de humedad y del pH, durante el proceso ( $p=0.605$  y  $p=0.576$ , respectivamente). Cabe recordar que se compara a nivel estadístico la repetibilidad del proceso de biofiltración a lo largo de los 129 días de operación, bajo diferentes condiciones de carga de entrada aplicadas a ambos biofiltros. Este estudio demuestra que cuando el arranque, la operación y el seguimiento de los reactores se realiza de manera adecuada, los resultados obtenidos son confiables y repetibles. En tal caso, se confirma estadísticamente la posibilidad de ensayos sobre diferentes configuraciones operativas, sin necesidad de llevar a cabo replicas, lo que puede aumentar la cantidad de escenarios probados por el mismo costo. Esta confirmación de la repetibilidad de la biofiltración provee una herramienta útil para la investigación sobre biofiltros. Además, los resultados indican que, pese a la complejidad del proceso de biofiltración, tales reactores se pueden transferir y operar a nivel industrial con cierta confiabilidad. Los resultados de repetibilidad corroboran los datos obtenidos en otro estudio, en el cual se probaron 16 biofiltros percoladores que trataban tolueno, para lo cuales se aplicó la prueba  $t$  de Student pareada,

únicamente para los ocho primeros días de operación, corroborando que no había diferencia significativa de remoción inicial entre ellos [31]. A título ilustrativo de la técnica estadística utilizada, cabe mencionar un estudio de repetibilidad de un proceso no biológico de columnas de filtración (para el drenaje ácido de minas) que indicó una aceptable repetibilidad, por la misma prueba de Student pareada [32].

Como ejemplo ilustrativo, la figura siguiente reporta la distribución normal de las diferencias entre biofiltros para tres parámetros (CE, producción de CO<sub>2</sub> y pH), indicando cerca del eje de las ordenadas con una barra de error el rango en el cual se sitúa estadísticamente el promedio de las diferencias. También se reporta con un punto marcado H<sub>0</sub>, el valor esperado por la hipótesis nula (valor de la diferencia=0, es decir no existe diferencia estadística entre biofiltros).



**Figura III- 17: Ejemplos de distribución normal y de prueba de hipótesis nula**

### III.2.3 Estimación cuantitativa de la repetibilidad

Una vez establecido el carácter repetible del proceso de biofiltración, se puede estimar el grado de variabilidad de cada parámetro, a fin de disponer de valores base que indiquen el grado de fluctuación aceptable para cada parámetro. Para estos fines se utilizan valores numéricos de repetibilidad que se expresan en porcentaje, como coeficiente de variación (CV), y que han sido utilizados en varios estudios de repetibilidad de diferente índole [32,33,34]. Los CV de los parámetros de este estudio (calculados como se indicó en el Capítulo II, párrafo II.4.1.2), son reportados en la Tabla III-7.

**Tabla III- 7: Coeficientes de variación para cada parámetro**

<b>Parámetro</b>	Carga	CE	CO <sub>2</sub>	Biomasa	COT	Humedad	pH
<b>*CV(%)</b>	5.6	8.5	14.8	9.4	30.6	4.1	1.4

\*CV=Coeficiente de variación

Como se puede ver en la Tabla III-7, la carga fijada por el operador, pudo controlarse mediante el uso de un rotámetro, con una precisión de alrededor de 5.6 %. Otros parámetros que dependen del proceso en sí, tuvieron aún menos variabilidad, como el pH del lixiviado y el contenido de humedad en el soporte (1.4 y 4.1 %, respectivamente). Estadísticamente, la capacidad de eliminación varió únicamente de 8.5% entre biofiltros, durante los 129 días de operación. Este punto es particularmente relevante, dado que permite estimar el orden de incertidumbre que se tiene sobre los resultados de laboratorio que reportan la capacidad de eliminación de los reactores de biofiltración. Redondeando el coeficiente de variación de la CE, se podría considerar que dos biofiltros tienen la misma eficiencia si tratan un mismo contaminante con una diferencia en la eficiencia menor al 10%. Para poder asegurar que una configuración dada de un reactor de biofiltración es más eficiente que otra, se necesitaría observar una diferencia de por lo menos un 10% en la CE. En lo que se refiere a los otros parámetros, se observó una variabilidad creciente en

el contenido de biomasa (9.4%), el CO<sub>2</sub> producido (14.8%), y el COT recuperado en los lixiviados (30.6%). La relativamente más alta variabilidad en cuanto al CO<sub>2</sub>, puede deberse a que este parámetro no refleja únicamente el fenómeno de mineralización del contaminante, sino que también puede deberse a la respiración endógena de los microorganismos, y que, como se discutió anteriormente, una parte del CO<sub>2</sub> puede haberse disuelto en forma de bicarbonato, debido al pH básico del lecho de filtración, sub-estimando así la mineralización. La existencia de este conjunto de factores interdependientes puede aumentar el grado de variabilidad observado entre biofiltros. A nivel del COT de los lixiviados, cabe señalar que una parte de la biomasa pudo haberse lixiviado en diferentes momentos de la operación, según la estratificación de biomasa en el soporte y aspectos hidrodinámicos, lo que puede conllevar a mayor variabilidad de este parámetro. Se puede complementar los datos referentes a los mg.L<sup>-1</sup> de COT obtenidos indicando que los volúmenes de lixiviado fueron muy similares en ambos biofiltros durante el periodo de operación. Sin embargo, existen aspectos que no se pudieron controlar, y, por ejemplo, al momento del análisis pudo existir una evaporación del agua para las muestras expuestas al aire libre que se quedaron más tiempo en el auto-muestreador del analizador de COT.

Este estudio parece ser de los primeros en reportar la variabilidad operativa de un sistema de biofiltración a largo plazo y no se cuenta con referencias con las cuales comparar los resultados. Sin embargo, otros trabajos, que cubren una gran variedad de temáticas, reportan coeficientes de variación y pueden ayudar a estimar la confiabilidad que resalta de los datos de la Tabla III-7. En un trabajo presentado por Saravanan *et al.*, [35], se aplicó un diseño estadístico para la optimización de la biofiltración de tolueno, obteniendo un bajo CV (7.22%) entre modelo y datos experimentales. Los autores mencionan que este valor de 7.22% representa una gran confiabilidad. Así mismo, Hu *et al.*, [36], determinaron un CV de 6 % para estimar la repetibilidad de un método analítico para la medición de quinonas en muestras biológicas ambientales, estimando que el valor obtenido indica una muy alta precisión analítica. Parece lógico esperar que la variabilidad de un proceso biológico real como la biofiltración implique mayor variabilidad que la de un método

analítico, o la de un modelo diseñado para ajustarse a los datos experimentales. Por otra parte, un estudio sobre la variabilidad espacial de diferentes parámetros de suelos, supuestamente homogéneos, menciona intervalos de valores de CV, dando un orden de idea cualitativo, reportado en la Tabla siguiente [37].

**Tabla III- 8: Ejemplo de evaluación cualitativa del coeficiente de variación**

<b>Valor de CV</b>	<b>Estimación cualitativa</b>
CV ~10 %	Baja variación
10<CV<50%	Variación media
CV>50%	Alta variación

Fuente: Warrick y Nielsen [37].

A pesar de que no se cuenta con una referencia propia de CV para repetibilidad del proceso de biofiltración, al considerar los CV obtenidos (casi todos inferiores al 15%, excepto el COT), se puede indicar que la variabilidad observada entre biofiltros fue mínima. Así, el proceso de biofiltración en su conjunto puede considerarse como repetible, mismo si algunos parámetros mostraron valores de coeficientes de variación más altos. El proceso de biofiltración es entonces suficientemente controlable y confiable, y puede ser transferido a nivel industrial. Sin embargo, se debe indicar que la mayoría de los ensayos a nivel laboratorio están más enfocados en conocer las tendencias generales de los resultados que los valores absolutos, dado que los ensayos en laboratorio no representan siempre las condiciones operatorias reales in situ. Entre los factores que pueden afectar la eficiencia de remoción, destacan los periodos de interrupción momentánea de suministro de sustrato, que son muy frecuentes en la industria. La influencia de estos paros será estudiada en el capítulo siguiente.

### III.3 Referencias bibliográficas

1. Deviny, J.S.; Deshusses, M.A.; Webster, T.S **Biofiltration for air pollution control**. United States of America: Lewis Publishers. (1999).
2. Aizpuru, A.; Malhautier, L.; Roux, J.C.; Fanlo, J.L. **Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon**. *Biotechnol. Bioeng.* 83 (2003) 479-488.
3. Dorado, A.D.; Lafuente, J.; Gabriel, D.; Gamisans, X. **Interaction between sorption and biodegradation in a biofilter packed with activated carbon**. *Water Sci. Technol.* 66 (2012) 1743-1750.
4. Elías, A.; Barona, A.; Gallastegi, G.; Rojo, N.; Gurtubay, L. **Preliminary acclimation Strategies for successful startup in conventional biofilters**. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 60 (2010) 959-967.
5. Krishnakumar, B.; Hilma, A.M.; Haridas, A. **“Biofiltration of toluene-contaminates air using an agro by product-based filter bed”**. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74(2007)215-220
6. Delhoménie, M.C.; Bibeau, L.; Bredin, N.; Roy, S.; Broussau, S.; Brzezinski, R.; Kugelmass, J. L.; Heitz, M. **Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost- based bed**. *Adv. Environ. Res.* 6(2002) 239-254.
7. Morales, M.; Hernández, S.; Cornabé, T.; Revah, S.; Auria, R. **Effect of drying on biofilter performance: modeling and experimental approach**. *Environ. Sci. Technol.* 37(2003) 985-992.
8. Song, J.; Ramirez, J.; Kinney, A. K. **Nitrogen utilization in a vapor-phase biofilter**. *Water Res.* 37 (2003) 4497-4505.
9. Delhoménie, C.M.; Bibeau, L.; Roy, S.; Brzezinski, R.; Heitz, M. **Influence of nitrogen on the degradation of toluene in a compost-based biofilter**. *J. Chem Technol. Biotechnol.* 76(2001) 997-1006.
10. Aizpuru, A.; Dunat, B.; Christen, P.; Auria, R.; García-Peña, I.; Revah, S. **Fungal biofiltration of toluene on ceramic rings**. *J. Environ. Eng.* 131 (2005) 396-402.
11. Song, J.; Kinney, K. A. **Microbial response and elimination capacity in biofilters subjected to high toluene loadings**. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 68(2005) 554-559
12. Moe, W. M.; Irvine, R. L. **Polyurethane foam medium for biofiltration II: Operation and maintenance**. *s.l.: J. Environ. Eng.* 126(2000) 815-825.
13. Choi, S.C.; Oh, Y.S. **“Simultaneous removal of benzene, toluene and xylenes mixture by a constructed microbial consortium during biofiltration”**. *Biotechnol. Lett.* 24 (2002)1269-1275.
14. Sing, R.S.; Rai, B.N.; Upadhyay, S.N. **Removal of toluene vapour from air stream using a biofilter packed with polyurethane foam**. *Process Saf. Environ. Prot.* 88 (2010) 366-371.
15. Znad, H.T.; Kato, K. y Kawasw, Y. **High loading toluene treatment in a compost based biofilter using up-flow and down-flow swing operation**. *s.l.: J. Hazard Mater.*141 (2007) 745-752.
16. Vergara-Fernandez, A.; Molina, L.L.; Pulido, N.A.; Aroca, G. **Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on the biofiltration of toluene vapors**. *J. Environ. Manage.* 84(2007)115–122.

17. Zilli, M.; Borghi, A.D. y Converti, A. **Toluene vapour removal in a laboratory-scale biofilter**. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 54(2000) 248-254
18. Delhoménie, M-C.; Bibeau, L.; Gendron, J.; Brzezinski, R.; Heitz, M. **A study of clogging in a biofilter treating toluene vapors**. *s.l.: Chem. Eng.* 94 (2003) 211-222.
19. Garcia-Peña, E.I.; Hernández, S.; Favela-Torres, E.; Auria, R.; Revah, S. **Toluene Biofiltration by the Fungus *Scedosporium apiospermum* TB1**. *Biotechnol. Bioeng.* 76(2001) 61-69.
20. Álvarez-Hornos, F. J.; Gabaldón, C.; Martínez-Soria, V.; Marzal, P.; Peña-Roja, J.M. **Biofiltration of toluene in the absence and the presence of ethyl acetate under continuous and intermittent loading**. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83(2008)643-653.
21. Maestre, J.P.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. **Fungal biofilters for toluene biofiltration: evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions**. *Chemosphere* 67(2007) 684–692.
22. Rene, R.E.; Veiga, C.M.; Kennes, C. **Performance of a biofilter for the removal of high concentrations of styrene under steady and non-steady state conditions**. *J. Hazard Mater.* 168(2009)282-290.
23. Wang, C.; Kong, X.; Zhang, X. Y. **Mesophilic and thermophilic biofiltration of gaseous toluene in a long-term operation: Performance evaluation, biomass accumulation, mass balance analysis and isolation identification**. *J. Hazard Mater.* 229– 230 (2012) 94-99
24. Poulson, S.R.; Harrington, R.R.; Drever, J.I.; **The solubility of toluene in aqueous salt solutions**. *Talanta.* 48(1999) 633-641.
25. Leson, G. and Winer, A.M. **Biofiltration an innovative air pollution control technology for VOC emission**. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41 (1991) 1045-1054.
26. Sun, Y.; Quan, X.; Chen, J.; Yang, F.; Xue, D.; Liu, Y.; Yang, Z. **Toluene vapour degradation and microbial community in biofilter at various moisture content**. *s.l.: Process Biochem.* 38 (2002) 109-113
27. Liu, Y.; Quan, X.; Zhao, Y.; Chen, S.; Zhao, H. (2005). **Removal of ternary VOCs in air streams at high loads using a compost-based biofilter**. *Biochem. Eng. J.* 23(2005) 85–95.
28. Lu, C.; Lin, M.R.; Lin, J.; Chang, K. **Removal of ethylacetate vapor from waste gases by a trickle-bed air biofilter**. *J. Biotechnol.* 87(2001)123-130.
29. Walpole, R.E.; Myers, R. H.; Myers, S.L.; Ye, K. **Probability and Statistics for Engineers and Scientists**. Ed: Pearson. 9th. (2012).
30. Cárdenas-Gonzalez, B.; Ergas, S. J.; Philibert, N. **Evaluation of full scale biofilter media performance**. *Environ. Prog.*1 (1999) 205-211.
31. Cox, H. H. J. and Deshusses M.A. **Effect of Starvation on the Performance and Re-acclimation of Biotrickling Filters for Air Pollution Control**. *Environ. Sci. Technol.* 36(2002)3069-3073.
32. Demers, I.; Bussière, B.; Achib, Mostafa; Aubertin, M. **Repeatability Evaluation of Instrumented Column Tests in Cover Efficiency Evaluation for the Prevention of Acid Mine Drainage**. *Water Air Soil Pollut.* 219(2010)113-128.
33. Andueza, D.; Picard, F.; Pradel, P.; Egal, D.; Hassoun, P.; Peccatte, J.R.; Baumont, R. **Reproducibility and repeatability of forage in vivo digestibility and voluntary intake of permanent grassland forages in sheep**. *Livest. Sci.*140 (2011)42-48.
34. Van Laar, H.; Van Straalen, W.M.; Van Gelder, A. H.; De Boever, J.L.; D'heer, B.; Vedder, H.; Kroes, R.; de Bot, P.; Van Hees, J.; Cone, J.W. **Repeatability and reproducibility of an automated gas production technique**. *Anim. Feed Sci. Technol.* 127(2006)133-150.

35. Saravanan, V.; Ramya, B.; Rajasimman, M. y Rajamohan, N. **Application of Statistical Tool for the Optimization of Biofiltrationof Toluene Using Corn Stacks as Packing Material.** *Water Air Soil Pollut.* 224:1445 (2013) 2-9.
36. Hu, H-Y.; Lim, B-R.; Goto, N.; Fujie, K. **Analytical precision and repeatability of respiratory quinones for quantitative study of microbial community structure in environmental samples.** *J. Microbiol. Methods.* 47(2001)17–24.
37. Warrick, A. W.; Nielsen, D.R. **Spatial variability of soil physical properties in the field in Applications of Soil Physics.** s.l.: D. Hillel academic New-York.319-344. (1980).

---

## Capítulo IV

*Resultados y discusión de los experimentos con  
paros de alimentación*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS EXPERIMENTOS CON PAROS DE ALIMENTACIÓN.....	106
IV.1 Condición previa a los paros de alimentación.....	106
IV.2 Modalidad de los paros de alimentación.....	108
IV.3 Paros puntuales.....	109
IV.3.1 Efecto de los paros puntuales sobre la eficiencia de remoción.....	109
IV.3.1.1 <i>Descripción de los resultados</i> .....	110
IV.3.1.2 <i>Comparación con resultados encontrados en la literatura</i> .....	117
IV.3.2 Producción de CO <sub>2</sub> y mineralización.....	122
IV.3.3 Comportamiento por módulos.....	127
IV.3.4 Variación de los parámetros operacionales al re-arranque.....	129
IV.3.5 Observaciones microscópicas.....	134
IV.3.6 Seguimiento del pH y del COT de los lixiviados.....	135
IV.3.7 Desorción de tolueno y CO <sub>2</sub> .....	139
IV.4 Paros sistemáticos nocturnos.....	143
IV.5 Conclusión.....	147
IV.6 Referencias bibliográficas.....	148

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla IV- 1: Estado estacionario antes de los paros .....	107
Tabla IV- 2: Tipo de paro para cada biofiltro .....	108
Tabla IV- 3: Periodos con y sin alimentación para los paros puntuales .....	109
Tabla IV- 4: Tiempo de recuperación y eficiencia alcanzada tras cada paro .....	115
Tabla IV- 5: Literatura no exhaustiva de paros puntuales de alimentación.....	118
Tabla IV- 6: Producción de CO <sub>2</sub> y mineralización al estado estacionario tras cada paro. ....	124
Tabla IV- 7: Comportamiento de los módulos al final de los paros.....	128
Tabla IV- 8: Respuesta del biofiltro “A” con base en parámetros operacionales.....	130
Tabla IV- 9: Respuesta del biofiltro “B” con base en parámetros operacionales.....	130
Tabla IV- 10: Respuesta de los módulos con base en parámetros operacionales.....	133
Tabla IV-11: Producción de CO <sub>2</sub> durante el paro de 48 h.....	140
Tabla IV- 12: Valores obtenidos después de los paros nocturnos.....	145

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura IV- 1: Eficiencia tras paros puntuales con aireación, (biofiltro “A”).....	110
Figura IV-2: Eficiencia tras paros puntuales sin aireación (biofiltro “B”).....	111
Figura IV- 3: Re aclimatación después de diferentes periodos de paros.....	114
Figura IV-4: Producción de CO <sub>2</sub> y CE durante el periodo de paros. ....	123
Figura IV- 5: Microscopía de la perlita después de los paros de 84 h y 96 h.....	135
Figura IV- 6: pH de los lixiviados durante la prueba de paros puntuales .....	136
Figura IV-7: COT presente en los lixiviados .....	138
Figura IV-8: Desorción de tolueno y CO <sub>2</sub> durante los paros de 48 h y 60 h.....	141
Figura IV-9: Eficiencias de remoción con alimentación intermitente.....	144
Figura IV-10: Seguimiento del pH de los lixiviados durante los paros nocturnos.....	145

## **Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS EXPERIMENTOS CON PAROS DE ALIMENTACIÓN**

En este capítulo se estudia el impacto de interrupciones de alimentación sobre el desempeño del sistema de biofiltración. Como se pudo explicar previamente (Capítulo II, Párrafo II.4.2), a nivel industrial, por diversas razones, la mayoría de las emisiones gaseosas de los procesos químicos son generadas en condiciones transitorias, es decir, con variaciones de flujo y rotaciones diarias y semanales en la producción, lo que ocasiona una disminución en la cantidad de contaminante a tratar. Sin embargo, no se conoce aún bien cómo responden los sistemas biológicos de tratamiento, como la biofiltración, tras periodos en los cuales existen limitaciones por sustrato. Así, para verificar la aplicabilidad de la biofiltración ante condiciones de alimentación discontinua, se necesita valorar la resistencia de este sistema biológico frente a periodos de inanición. Para ello se realizaron experimentos complementarios con los dos reactores anteriores.

En primer lugar, se recordará brevemente cómo funcionaban los dos reactores antes de imponer los paros de alimentación. Después, se describirán las diferentes modalidades de interrupción de alimentación que se realizaron. Finalmente, se valorará la influencia de los paros de alimentación, tanto para paros puntuales, como para paros sistemáticos.

### **IV.1 Condición previa a los paros de alimentación**

Los paros de alimentación se realizaron a partir del día 129 de operación, una vez concluido el estudio de repetibilidad. Cabe recordar que antes de las interrupciones de alimentación, los dos biofiltros se mantuvieron operando en condiciones de estado estacionario durante más de 50 días con una carga de  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Los valores promedio y las desviaciones estándar obtenidos para diferentes parámetros, durante este periodo, están reportados en la Tabla IV-1.

Tabla IV- 1: Estado estacionario antes de los paros

<b>Parámetro</b>	<b>Biofiltro A</b>	<b>Biofiltro B</b>
Carga <sup>1</sup> (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	61.5 ± 3.5	61.7 ± 3.0
ER <sup>1</sup> (%)	97.3 ± 1.7	97.5 ± 1.2
CE <sup>1</sup> (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	59.8 ± 3.4	60.1 ± 3.3
CO <sub>2</sub> producido <sup>1</sup> (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	154.6 ± 28.4	157.1 ± 27.1
Biomasa <sup>2</sup> (mg.g <sup>-1</sup> )	208.9 ± 29.9	218.0 ± 19.7
COT del lixiviado <sup>3</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	440.1 ± 111.9	438.3 ± 86.4
pH <sup>1</sup>	9.4 ± 0.1	9.4 ± 0.1
Caída de presión <sup>1</sup> (cm)	2.8 ± 1.5	2.7 ± 0.3

<sup>1</sup> Promedio de valores del día 75 al día 129, <sup>2</sup> Promedio de los días 86, 113 y 122,

<sup>3</sup> Promedio de los días 81, 93, 103, 113 y 129

Como se puede observar en la tabla anterior, antes de simular paros de alimentación, la remoción era casi completa (promedio de 97.4 %, CE= 59.9 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para ambos biofiltros). Por otra parte, la producción promedio de CO<sub>2</sub> era de 155.8 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, con un porcentaje de mineralización cercano a 77.7 %. El contenido de biomasa en el soporte rondaba alrededor de 213.5 mg.g<sup>-1</sup>, en ambos biofiltros. Los lixiviados tenían un contenido orgánico promedio de 439.2 mg.L<sup>-1</sup>, manteniendo un pH de 9.4. La caída de presión promedio era de 2.8 cm.

Los valores indicados en la Tabla IV-1 servirán de referencia, dado que se trata de datos cuantitativos del estado operativo de los sistemas antes de aplicar paros de alimentación. A lo largo de todo el estudio, excepto cuando no había alimentación, se mantuvieron las mismas condiciones operatorias que las que permitieron obtener el estado estacionario reportado en la Tabla IV-1. En particular, para ambos biofiltros se mantuvo un TRVV de 60 s, una CV<sub>t</sub> de 60 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> y el mismo riego con solución nutritiva (80 mL.d<sup>-1</sup>).

## IV.2 Modalidad de los paros de alimentación

Los paros de alimentación se realizaron en los dos biofiltros de manera simultánea, pero bajo diferentes modalidades, como se expone en la Tabla IV-2.

**Tabla IV- 2: Tipo de paro para cada biofiltro**

Biofiltro	Suministro de tolueno	Suministro de aire	Suministro de nutrientes
<b>A</b>	NO	SI	SI
<b>B</b>	NO	NO	SI

A partir del primer paro, la única diferencia entre los dos biofiltros fue que uno recibía aire durante la suspensión de la alimentación del tolueno (biofiltro A) y el otro no (biofiltro B). Cabe destacar que ambos biofiltros siempre recibían un riego diario con solución nutritiva.

Dado que antes de aplicar el primer paro los reactores operaron siempre de manera estadísticamente similar (Capítulo III), a partir de ahora, toda desviación significativa entre ellos debe de estar relacionada con la diferencia en la modalidad de paro.

El estudio del efecto de los paros de alimentación se centró en dos tipos de paros: (i) los paros puntuales de diferente duración (que pueden ser eventuales o no), (ii) los paros sistemáticos que ocurren con una frecuencia bien determinada.

La primera parte del ensayo consistió en estudiar paros puntuales de alimentación, aplicando ocho interrupciones de alimentación de duración creciente (de 12 h a 96 h, con incrementos sucesivos de 12 h), a lo largo de 110 días de operación (del día 129 al 239) como se describe en la Tabla IV-3. La duración del periodo de re-alimentación dependió del tiempo que tardaban los sistemas para

recuperarse tras un paro. En efecto, tras cada regreso de alimentación, se esperó el tiempo necesario para volver a alcanzar un nuevo estado estacionario.

**Tabla IV- 3: Periodos con y sin alimentación para los paros puntuales**

<b>Días sin alimentación</b>								
	<b>Paro 12 h</b>	<b>Paro 24 h</b>	<b>Paro 36 h</b>	<b>Paro 48 h</b>	<b>Paro 60 h</b>	<b>Paro 72 h</b>	<b>Paro 84 h</b>	<b>Paro 96 h</b>
Periodo (días)	129- 130	134- 135	141- 143	153- 155	168- 171	179- 182	200- 203	213- 217
<b>Días con alimentación</b>								
Periodo (días)	130-134	135-141	143-153	155-168	171-179	182-200	204-213	217-239

En la segunda parte del ensayo, durante la última semana de operación (del día 240 al día 246), se probaron paros sistemáticos nocturnos de 16 h, con únicamente 8 h de alimentación por día, simulando una jornada laboral usual.

Los resultados obtenidos para cada uno de estos paros (puntuales y sistemáticos) se describen en los apartados siguientes.

### **IV.3 Paros puntuales**

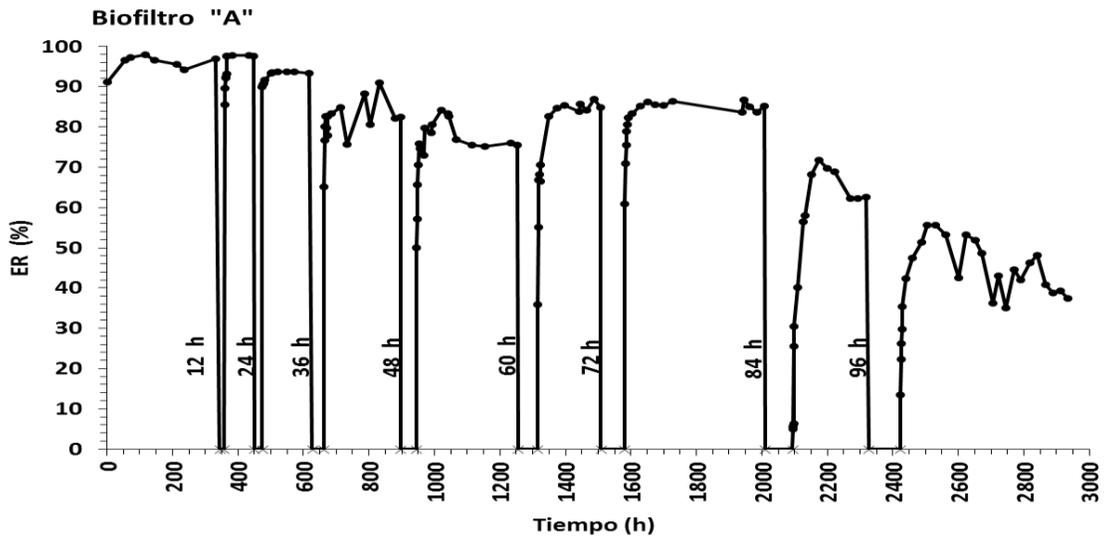
A continuación, se reporta el impacto de los paros puntuales de alimentación sobre la eficiencia de remoción, la producción de CO<sub>2</sub> y diferentes parámetros operacionales.

#### **IV.3.1 Efecto de los paros puntuales sobre la eficiencia de remoción**

Se describen los resultados de eficiencia que se obtuvieron tras cada paro puntual, y los resultados se compararán con la literatura.

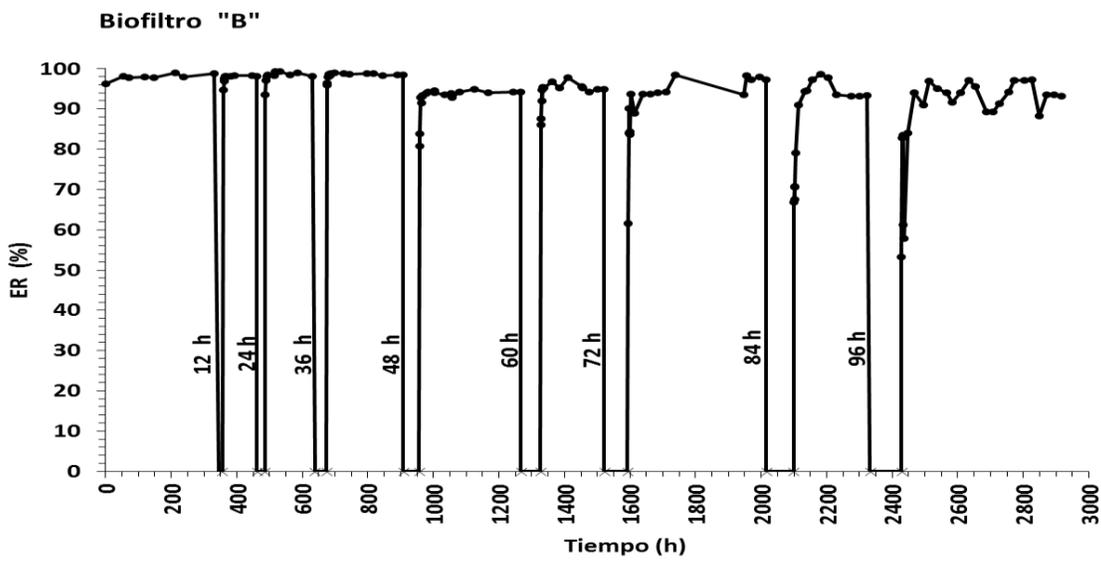
### IV.3.1.1 Descripción de los resultados

Las eficiencias de remoción tras las interrupciones del aporte de contaminante se muestran en las Figuras IV-1 y IV-2, para los biofiltros A y B, respectivamente. El tiempo “cero” de la gráfica corresponde al día 115 para ambos biofiltros. La representación de la eficiencia a partir de este día, anterior al día del primer paro (día 129), permite visualizar cómo estaba el nivel de remoción antes de interrumpir la alimentación de tolueno. Estas dos Figuras nos muestran de forma global cómo evolucionaron los dos reactores durante los ocho paros puntuales, durante el periodo de prueba de 110 días (entre el primer paro y el final del último paro).



*Periodos de paro (x), ER (●)*

**Figura IV- 1: Eficiencia tras paros puntuales con aireación, (biofiltro "A")**



*Periodos de paro (x), ER (•)*  
**Figura IV-2: Eficiencia tras paros puntuales sin aireación (biofiltro “B”)**

Las Figuras IV-1 y V-2 muestran una diferencia de comportamiento entre los dos biofiltros. Así, para el biofiltro A (sin alimento, con aire), la eficiencia de remoción disminuye con el tiempo, siendo significativamente afectada por las interrupciones de alimentación, además, se puede notar una mayor fluctuación de las ER obtenidas, particularmente para el último paro. Por el contrario, para el biofiltro B (sin alimento, sin aire), el efecto de los paros no causó mayor daño, y no destaca una mayor repercusión en la ER, pudiéndose claramente observar una mayor estabilidad de la remoción (Figura IV-2).

Como se puede observar en las Figuras anteriores, siempre se esperó a que se estabilizara la eficiencia de remoción, antes de aplicar el siguiente paro de alimentación.

La Figura IV-3 presenta como se comporta la remoción del contaminante tras el re-arranque de los reactores para ambos sistemas, después de los paros de 12, 48 y 96 h. Estos periodos de interrupción se consideraron representativos, ya que

corresponden a los paros de menor y mayor duración, así como a un paro de duración intermedia.

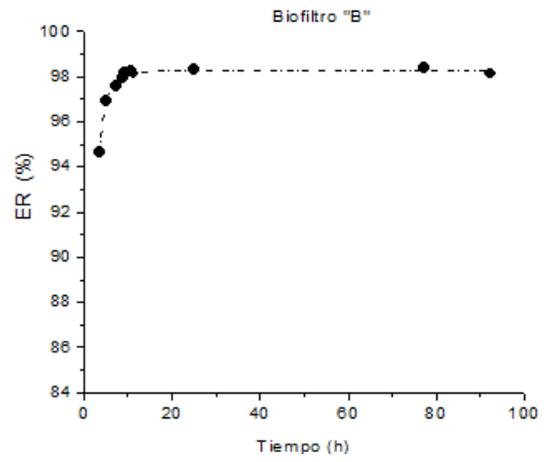
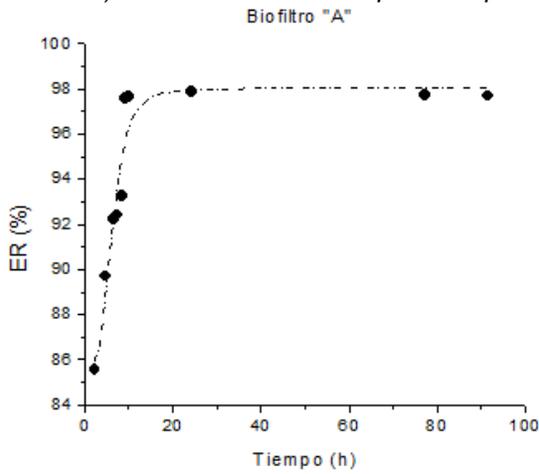
La Figura IV-3 (1), muestra la evolución de los biofiltros después del primer paro aplicado (12 h sin alimentación). Esta Figura reporta las remociones obtenidas entre los días 130 al día 134 de operación, tomando como tiempo cero el momento en el cual se reconectó la alimentación. Las primeras mediciones, realizadas respectivamente 2.3 h y 3.5 h después del re-arranque, indicaron una remoción inicial de 85.5 % y 94.6 %, en los biofiltros “A” y “B”. Conforme pasó más tiempo desde el re-arranque de los filtros, la ER aumentó, hasta alcanzar un estado estacionario. En el caso del primer paro, el tiempo necesario para alcanzar un estado estacionario fue de 12.5 h y 9.6 h, alcanzando eficiencias de remoción de  $97.7 \pm 0.1 \%$  y  $98.2 \pm 0.1 \%$  en los biofiltros “A” y “B”, respectivamente. Si se comparan estas remociones con las que se obtuvieron antes de aplicar las interrupciones de alimentación (Tabla IV-1), se observa que, tras el periodo de readaptación, el primer paro de 12 horas no afectó en absoluto la remoción del contaminante al estado estacionario. Por otra parte, para el paro más corto, la modalidad (con o sin aire) parece influir en el tiempo de recuperación, dado que se necesita un tiempo ligeramente superior para alcanzar el estado estacionario en el caso del paro con aireación.

La Figura IV-3 (2), muestra el comportamiento para el cuarto paro realizado, que duró 48 horas. Estos datos se obtuvieron entre los días de operación 155 al día 168 (Tabla IV-3). Las primeras mediciones después del periodo de paro realizadas en los tiempos 1.4 h y 1.7 h después del re-arranque, indicaron una remoción inicial de 49.9 % y 80.8 %, en los biofiltros “A” y “B”, respectivamente. Estas remociones iniciales fueron inferiores a las que se observaron tras el paro de 12 h. Tras un periodo de estabilización de 27.2 h y de 10.5 h, la remoción al estado estacionario alcanzó  $78.9 \pm 3.4 \%$  y  $93.9 \pm 0.5 \%$  en los biofiltros “A” y “B”, respectivamente.

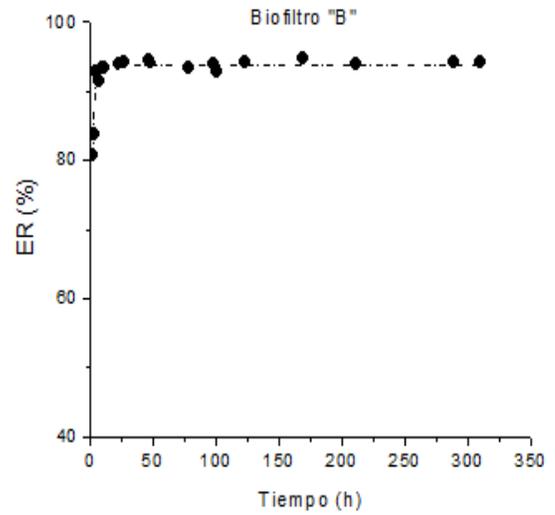
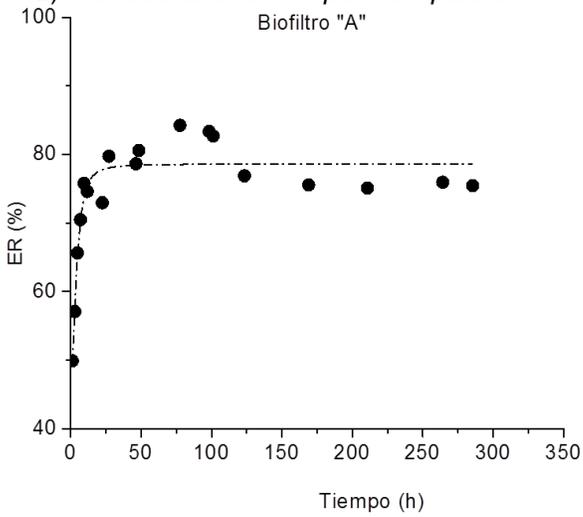
La Figura IV-3 (3), muestra la evolución de los biofiltros después del paro de 96 h. Estos datos se obtuvieron entre los días de operación 217 al día 239 (Tabla IV-3). Las primeras mediciones realizadas, 2.0 h y 1.3 h después del re-arranque, indicaron una remoción inicial de 13.4 % y 53.2 %, en los biofiltros “A” y “B”, respectivamente. Estas remociones iniciales fueron inferiores a las que se observaron tras el paro de 48 h. Tras un periodo de estabilización de 47.1 h y de 24.2 h, finalmente, los reactores alcanzaron una remoción al estado estacionario de  $45.4 \pm 6.7$  % para el biofiltro “A” y  $93.7 \pm 2.8$  % para el biofiltro “B”.

Como se puede observar en la Figura IV-3, para una misma modalidad de paro (con o sin aire), se observa un mismo comportamiento global. Así, cuando un reactor se queda más tiempo sin alimentación, se observa una menor remoción inicial al re-arranque, y se requiere un mayor tiempo para la re-aclimatación y la obtención de un estado estacionario.

1) Re-aclimatación después del paro de 12 h



2) Re-aclimatación después del paro de 48 h



3) Re-aclimatación después del paro de 96 h

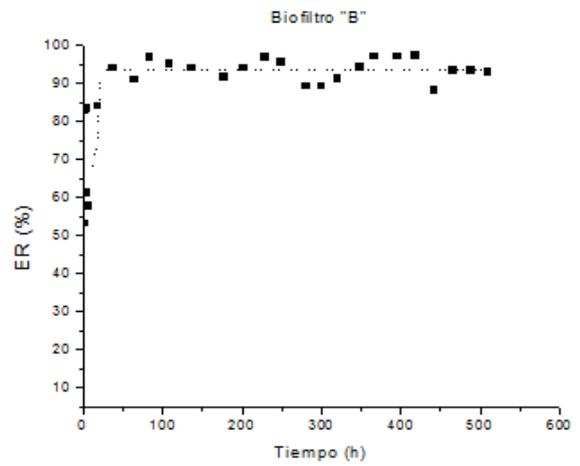
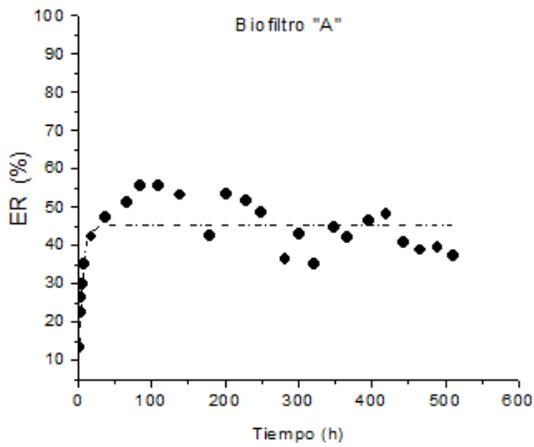


Figura IV- 3: Re aclimatación después de diferentes periodos de paros.

Por otra parte, destaca una diferencia notable entre las remociones observadas tras un paro de alimentación llevado a cabo en presencia o en ausencia de aire. En los tres ejemplos anteriores, la remoción inicialmente observada tras el re-arranque de los filtros, así como la remoción al estado estacionario, fueron inferiores cuando los paros se llevaron a cabo en presencia de aire. Igualmente, el tiempo de re-aclimatación para estabilizar la eficiencia de remoción fue significativamente superior en presencia de aire. Esto parece indicar que para paros de alimentación de duración moderada (inferiores o iguales a 96 h), no es conveniente seguir alimentando aire a los sistemas de biofiltración.

Los tiempos necesarios para obtener un estado estacionario, así como las eficiencias de remoción, y las capacidades de eliminación que se pudieron alcanzar tras las interrupciones de alimentación son reportados en la Tabla IV-4, de manera general para todos los periodos de paros.

**Tabla IV- 4: Tiempo de recuperación y eficiencia alcanzada tras cada paro**

Paro	Eficiencias obtenidas al estado estacionario					
	Biofiltro "A"			Biofiltro "B"		
	Tiempo (h)	CE $\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	ER (%)	Tiempo (h)	CE $\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	ER (%)
12	12.5	59.5 $\pm$ 1.9	97.7 $\pm$ 0.1	9.6	60.4 $\pm$ 2.5	98.2 $\pm$ 0.1
24	21.6	58.0 $\pm$ 4.1	93.5 $\pm$ 0.1	10.8	62.9 $\pm$ 4.8	98.7 $\pm$ 0.5
36	23.7	56.2 $\pm$ 5.8	83.5 $\pm$ 5.0	11.0	55.3 $\pm$ 6.7	98.6 $\pm$ 0.2
48	27.2	47.3 $\pm$ 3.1	78.9 $\pm$ 3.4	10.5	57.3 $\pm$ 3.8	93.9 $\pm$ 0.5
60	34.6	50.7 $\pm$ 2.8	84.7 $\pm$ 1.3	11.2	58.4 $\pm$ 3.7	95.5 $\pm$ 1.1
72	36.8	48.4 $\pm$ 3.2	85.2 $\pm$ 1.0	16.2	59.5 $\pm$ 3.6	95.2 $\pm$ 2.9
84	42.3	39.7 $\pm$ 3.1	66.4 $\pm$ 4.0	21.3	56.6 $\pm$ 3.9	95.1 $\pm$ 2.1
96	47.1	27.7 $\pm$ 4.2	<b>45.4<math>\pm</math>6.7</b>	24.2	58.5 $\pm$ 3.5	<b>93.7<math>\pm</math>2.8</b>

Como se discutió anteriormente, el primer paro de 12 h no pareció afectar la remoción de los sistemas, bajo ninguna de las modalidades de inanición, dado que tras alrededor de 12 h sin sustrato, casi se logró alcanzar la ER y la CE que se registraba antes de la aplicación de paros (97.4 % de ER, en promedio, Tabla IV-1).

Tras el segundo paro, correspondiente a 24 h de inanición, el biofiltro “A” tuvo un pequeño decremento de ER, pasando de un  $97.7 \pm 0.1$  % a un  $93.5 \pm 0.1$  %, contrariamente al biofiltro B, que no se vio afectado.

Después de dejar establecerse el estado estacionario, tras el tercer paro (de 36 h de duración), la eficiencia del biofiltro A bajó de nuevo significativamente, con una disminución de la ER de 10%, respecto a la obtenida tras el paro anterior. De nuevo, la remoción en el biofiltro B no se vio afectada.

Para el cuarto, quinto y sexto paro (entre 48 y 72 h de duración), la eficiencia del biofiltro con aireación (biofiltro A) se mantuvo entre  $78.9 \pm 3.4$  y  $85.2 \pm 1.0$  %, mientras que la eficiencia del biofiltro B se mantuvo siempre por lo menos 10 % superior.

Esta diferencia entre la remoción de los biofiltros fue aún más evidente en el caso de los dos últimos paros probados (84 h y 96 h). Tras la aplicación de estos paros, y una vez que se estableciera el estado estacionario, se observó una reducción de la eficiencia para el biofiltro A, tal como se visualizó en la Tabla IV-4. Así, después de cada uno de estos paros, se trató alrededor de 20% menos contaminante, pasando de  $85.2 \pm 1.0$  a  $66.4 \pm 4.0$ % de remoción (entre los paros de 72 y 84 h) y de  $66.4 \pm 4.0$  a  $45.4 \pm 6.7$  %, para los últimos paros de 84 y 96 h, respectivamente. Por lo contrario, la eficiencia del biofiltro B no se vio afectada ante paros de alimentación.

Si se comparan los resultados de los dos reactores, se puede confirmar que, para todos los paros, el biofiltro “A” requiere tiempos más largos para estabilizar su remoción, y obtiene menores eficiencias de remoción al estado estacionario que el biofiltro “B”.

Los datos de la Tabla IV-4 confirman lo que se observó para los tres paros reportados en la Figura IV-3. Así, globalmente, se requiere un mayor tiempo de readaptación tras interrupciones de alimentación más largas.

Dado que ambos biofiltros eran estadísticamente similares antes de aplicar los paros, y que se mantuvieron como tal durante un periodo de 129 días (Capítulo III), se puede estimar que las diferencias observadas entre los biofiltros “A” y “B”, durante esta parte del estudio, se deben a la presencia o la ausencia de aire durante los periodos sin sustrato, única diferencia de operación entre ambos.

Así, para periodos sin alimentaciones inferiores o iguales a 96 h, parece contraproducente continuar alimentando oxígeno al reactor, dado que el aporte de aire afectó negativamente el tiempo de recuperación y las eficiencias recobradas tras los paros.

#### ***IV.3.1.2 Comparación con resultados encontrados en la literatura***

Algunos estudios previos ya han reportado resultados en cuanto al comportamiento de los reactores de biofiltración, tras un periodo de inanición. La mayoría de los estudios de paros puntuales reportan una única interrupción de la alimentación de sustrato, y existen muy pocos estudios publicados que consideran largos periodos sin alimentación [2].

La Tabla IV-5, retoma parte de la bibliografía referente a paros puntuales de alimentación, para tolueno como contaminante. En esta Tabla se menciona la duración y la modalidad del paro aplicado (manteniendo o no la aeración), así como el tiempo requerido para recobrar la remoción inicial que se tenía antes del paro de alimentación.

**Tabla IV- 5: Literatura no exhaustiva de paros puntuales de alimentación**

<b>Compuesto (s)</b>	<b>Duración y modalidad de paros</b>	<b>Recuperación</b>	<b>Referencia</b>
Tolueno	8 meses, con aireación	8 días	[1]
	15 días, con aireación	6 h	[2]
	8.5 días, con aireación	1 h	[3]
	5 días, sin aireación, sin riego - soporte de turba o de coco - soporte de composta o de hojas	3-7 días, Inmediato	[4]
	3.73 días - con aireación - sin aireación	9 h 24 h	[5]
	2, 3, 5 y 9 días, con/sin aire	≈10 h.	[6]
	Tolueno y Benceno	15 días, sin aireación, sin riego	1 día

El estudio que probó el mayor tiempo sin alimentación fue realizado por Elmrini *et al.* [1] conservando el sistema sin tolueno durante ocho meses, pero manteniendo la aireación con un flujo de aire ascendente humidificado. Cabe destacar que el soporte utilizado fue turba, un soporte orgánico natural que puede proveer nutrientes que aseguran el crecimiento y la sobrevivencia microbiana [1]. El estudio indica que en ocho días después del re-arranque, se recupera la misma cantidad de bacterias que las que había antes del paro (cuantificadas como unidades formadoras de colonia/g de soporte), y la misma eficiencia de remoción. Los autores deducen que los microorganismos recobran plenamente su actividad anterior tras un tiempo de re-aclimatación de ocho días. Así, este estudio se enfoca a la fragilidad de los biofiltros ante paros de alimentación, y parece indicar que es posible recuperar la actividad, tras periodos de paros prolongados. En nuestro estudio esto no fue posible en el caso del biofiltro alimentado con aire durante los paros, dado que éste no logró recuperar su capacidad de remoción inicial. Cabe entonces hacerse la pregunta, en que momento se debe de considerar que un biofiltro se recupera de un paro, o inicia un arranque completamente nuevo. Para diferenciar entre ambos casos puede ser necesaria una caracterización cualitativa más precisa de la biomasa.

En su estudio del 2008, Álvarez-Hornos *et al.* [2] probaron tanto paros sistemáticos de alimentación (nocturnos, y de fin de semana), como un único paro puntual de 15 días de duración, en un biofiltro que trataba tolueno. Para este biofiltro, tras el paro de dos semanas, menos de 6 horas fueron necesarias para recuperar la remoción anterior. Este tiempo de recuperación es mucho más corto que los que tuvimos en el presente estudio, para paros de menor duración. Cabe resaltar que el estudio de Álvarez-Hornos se realizó en condiciones de carga muy similares a las de este estudio ( $65 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ), con un tiempo de residencia idéntico en lecho vacío (1 min). Los autores indican que la utilización de un soporte con alto contenido orgánico (turba), y seguir alimentando aire y controlando la humedad mediante un riego con solución nutritiva, fue suficiente para asegurar la sobrevivencia microbiana durante un periodo tan largo de paro. Cabe recordar que en el presente caso, el hecho de seguir alimentando aire resultó contraproducente. Una de las diferencias notables entre este estudio y el de Álvarez-Hornos reside en que la alimentación del aire y la del riego con solución nutritiva se realizaron a co-corriente. De este modo, se puede suponer que la orientación de la alimentación del aire puede ser importante durante los paros de alimentación.

Por su parte, Woertz *et al.* [3] probaron un paro de alimentación con un soporte inerte, sin contenido orgánico, utilizado como material filtrante. Los nutrientes necesarios eran únicamente aportados mediante un riego con solución nutritiva. Los microorganismos utilizados para inocular el reactor consistieron en cepas puras de hongos. Tras 8.5 días sin alimentación de tolueno, el reactor recobró su remoción inicial en un tiempo de apenas 1 hora. Una vez más los tiempos de recuperación observados en otro estudio son muy inferiores a los obtenidos en nuestro estudio. Sin embargo, el estudio de Woertz y el presente muestran que, se puede observar una muy buena recuperación de la remoción, tras periodos de paro usando soportes inertes. Los autores anteriores explican una muy rápida recuperación indicando que los hongos son más resistentes que las bacterias a cambios de condiciones. Una vez más cabe resaltar que en el estudio de Woertz, contrariamente al nuestro, la entrada

de aire no se realizaba exclusivamente a contra-corriente con la solución de riego, sino de manera alternada.

En el estudio de Maestre *et al.* [4] se probó una interrupción de alimentación de cinco días, ésta vez sin aireación, y sin riego de solución nutritiva, en cuatro biofiltros operados con diferentes soportes (fibra de coco, composta, turba y hojas de pino). Se notó una recuperación inmediata de la remoción para dos biofiltros (fibra de coco y composta), y una recuperación que tardó de 3 a 7 días, para los otros dos soportes. Por lo tanto, el estudio de Maestre *et al.* [4] ilustra el hecho de que no siempre es necesario proveer aire y riego durante los paros, y que se puede recuperar inmediatamente la remoción inicial sin mantener aire en el reactor durante el corte. El presente estudio confirmó este hecho, al observar una mejor remoción y más rápida recuperación cuando no se administraba aire durante los paros. Por otra parte, se corroboró que la respuesta al periodo de paro depende de varios factores, entre los cuales destaca el tipo de soporte ya que su capacidad de absorción, juega un papel importante. Así también, el estudio de Maestre *et al.* coincidió con el presente trabajo, fuera del periodo de paro, el aire contaminado entraba con un flujo ascendente, es decir a contra-corriente de la solución nutritiva.

Martin y Loehr [5], compararon directamente paros de alimentación, en presencia o en ausencia de aireación, probando un paro de alimentación de tolueno de 90 h en presencia de aire, seguido más tarde por un paro de la misma duración en ausencia de aire. Se necesitó más tiempo para recuperar el 98 % de remoción en ausencia de aire (24 h), que en presencia de aire (9 h). Estos datos son contrarios a los obtenidos en el presente estudio, dado que en nuestro caso se necesitó menos tiempo de re-adaptación para el biofiltro que se mantuvo sin aireación durante los paros. Las diferencias entre estos dos estudios, se debieron a que en el caso del presente estudio se realizaba un riego diario de solución nutritiva (que aportaba la humedad adecuada al soporte), mientras que en el caso del estudio de Martin y Loehr [5], la humedad sólo era aportada por el aire humedecido entrante a contra-corriente en el reactor, y no había ninguna fuente externa de agua durante el paro sin

aireación. Esto puede haber afectado principalmente al reactor operado sin aireación, generando una menor humedad del lecho, y más dificultades para recobrar la eficiencia inicial. Además, como lo especifica Maestre *et al.* [4] el riego con solución nutritiva, permite favorecer la lixiviación de las células muertas y de los sub-productos de la degradación, lo que no pudo ocurrir en el caso del estudio de Martin y Loehr [5].

Por otro lado, para sistemas biológicos saturados de humedad, con riego continuo de solución nutritiva (biofiltros de lecho escurrido), Cox y Deshusses [6] no notaron ninguna diferencia en los tiempos de recuperación tras aplicar paros con o sin aireación. Así, tras probar paros de alimentación de tolueno de 2 a 9 días, en 16 biofiltros de lecho escurrido, manteniendo o no la aireación, concluyen que a nivel industrial se pueden realizar ahorros energéticos sustanciales cortando el suministro de aire durante interrupciones de producción.

Así, como se menciona en el propio estudio de Martin y Loehr [5], es difícil realizar comparaciones entre tiempos de re-adaptación, dado que diferentes estudios implican diferentes soportes, diferentes microorganismos, y condiciones operatorias específicas. La importancia de mantener o no el aire durante un paro del sistema de tratamiento biológico sigue en controvertida, y parece depender de la configuración específica de los sistemas.

Sin embargo, cabe resaltar que el estudio de Martin y Loehr [5] coincide con el presente estudio cuando observa para paros de diferente duración, que mayores periodos sin sustrato implican mayores tiempos de recuperación. Esto parece coincidir con un comentario realizado en un estudio hecho por Rene *et al.* [8] donde se señala que los microorganismos pueden soportar fluctuaciones repentinas de alimentación, pero que las fluctuaciones más drásticas durante un periodo de tiempo prolongado son más difíciles de tolerar.

Por último, cabe destacar el estudio de Lee *et al.* [7] donde se observó una recuperación de la remoción de tolueno y benceno en únicamente un día, tras un periodo sin alimentación, sin aire y sin riego de dos semanas, confirmando que no siempre es primordial mantener la aireación, y que incluso se puede suspender el riego, siempre y cuando, como lo especifican en este estudio, el material de filtración tiene una muy alta capacidad de retención de agua.

La revisión bibliográfica anterior, a pesar de destacar la variabilidad de los resultados y de las condiciones particulares de cada estudio, indica que los biofiltros pueden resistir periodos largos sin alimentación inclusive sin aireación. Además, una combinación de parámetros tales como el modo de aireación (a co-corriente o a contra-corriente), la existencia de un riego con solución nutritiva, y el tipo de microorganismos implicados, parecen tener una influencia marcada en el comportamiento de recuperación.

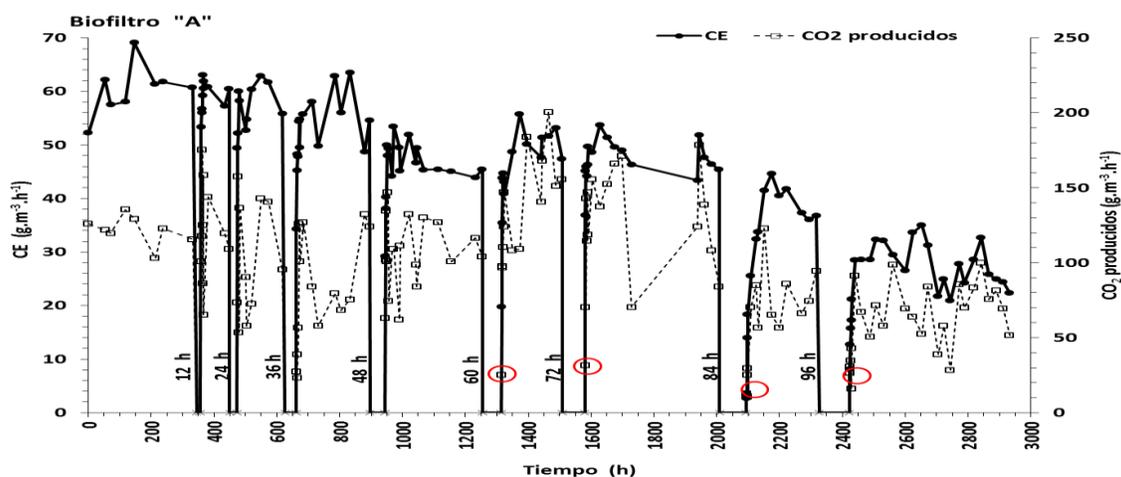
### **IV.3.2 Producción de CO<sub>2</sub> y mineralización**

Para comprender mejor el efecto de los paros sobre el proceso de biodegradación del contaminante, se puede observar la cantidad de CO<sub>2</sub> producida por unidad de tiempo y por m<sup>3</sup> de reactor, durante todo el periodo de operación, y en particular después de cada paro. Cabe destacar que muy pocos estudios reportan la producción de CO<sub>2</sub> tras la aplicación de paros de alimentación, y que estos suelen limitarse a monitorear la ER y la CE.

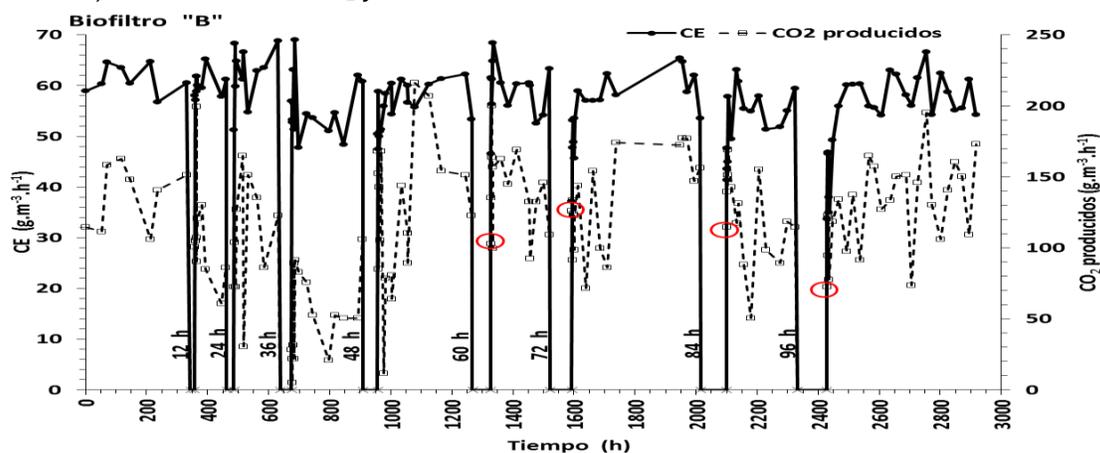
La Figura IV-4 indica la producción de CO<sub>2</sub> y la CE de ambos biofiltros durante la prueba de paros puntuales. Al discutir y analizar esta Figura, cabe recordar que la producción de CO<sub>2</sub> ha sido, incluso antes de aplicar el primer paro, uno de los parámetros con mayor variabilidad (14.8%), junto con el contenido de carbono orgánico de los lixiviados (Capítulo III, Tabla III-7). Por lo tanto, se debe esperar una cierta variabilidad “natural” en cuanto a la producción de CO<sub>2</sub>. Por otra parte, antes de los paros (entre los días 75 y 129), y bajo las mismas condiciones operatorias, la

producción promedio de  $\text{CO}_2$  para ambos biofiltros, fué de  $155.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ , con una desviación estándar ligeramente menor a  $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$  (Tabla IV-1). Este valor servirá de referencia para valorar si las interrupciones de alimentación tuvieron repercusión sobre la producción de  $\text{CO}_2$ .

1) Producción de  $\text{CO}_2$  y CE en el Biofiltro "A"



2) Producción de  $\text{CO}_2$  y CE en el biofiltro "B"



Los círculos representan la primera medición de la  $\text{PCO}_2$  después de cada periodo de paro

Figura IV-4: Producción de  $\text{CO}_2$  y CE durante el periodo de paros.

En particular, la Figura IV-4 muestra una diferencia notable en las primeras mediciones realizadas tras el re-arranque de los filtros para los paros de mayor duración (60, 72, 84 y 96 h). Así, entre la primera hora y la primera hora y media de medición, después de reanudar el suministro de tolueno tras los paros de mayor duración, las producciones de CO<sub>2</sub> fueron de 25.2, 31.5, 12.6, y 26.2 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> para el biofiltro A, y de 102.9, 126.0, 114.4 y 72.4 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, para el biofiltro B, (valores destacados con un círculo en las Figuras IV-4 (1) y IV-4 (2)). Como se puede notar, en el biofiltro “B” se produjo más CO<sub>2</sub> desde los primeros momentos del re-arranque, siendo estos valores superiores que los obtenidos para el biofiltro “A”.

Para cada paro de alimentación, se calcularon promedios y desviaciones estándar en la producción de CO<sub>2</sub> y en la mineralización durante estos periodos en los cuales la remoción se mantenía estable. Los valores de CE, producción de CO<sub>2</sub>, así como los porcentajes de mineralización del tolueno están reportados en la Tabla IV-6.

**Tabla IV- 6: Producción de CO<sub>2</sub> y mineralización al estado estacionario tras cada paro.**

Paro	BIOFILTRO “A”			BIOFILTRO “B”		
	CE g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup>	PCO <sub>2</sub> g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup>	Mineralización (%)	CE g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup>	PCO <sub>2</sub> g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup>	Mineralización (%)
12	59.5±1.9	124.2±17.7	62.3±8.4	60.4±2.5	98.3±25.7	48.7±13.2
24	58.0±4.1	99.9±35.0	50.9±15.4	62.9±4.8	115.1±49.5	55.8±26.1
36	56.2±5.8	88.7±28.2	48.1±18.7	55.3±6.7	60.4±28.1	32.3±14.1
48	47.3±3.1	106.9±20.9	67.8±14.4	57.3±3.8	121.7±56.3	63.4±29.4
60	50.7±2.8	152.1±32.7	89.9±19.9	58.4±3.7	136.1±25.7	70.0±14.3
72	48.4±3.2	133.0±36.6	81.4±19.9	59.5±3.6	141.8±38.3	71.1±19.0
84	39.7±3.1	80.8±22.6	61.0±17.0	56.6±3.9	107.1±29.9	56.2±14.3
96	27.7±4.2	67.8±18.9	73.2±18.5	58.5±3.5	136.5±29.6	69.8±15.8

Como se discutió anteriormente, en el biofiltro A, la capacidad de eliminación disminuyó tras la aplicación de los últimos paros de alimentación. Esta disminución de eficiencia estuvo acompañada por una disminución en la producción de CO<sub>2</sub>. Así,

cuando el biofiltro A trató menos contaminante (tras el último paro de alimentación, 96 h), produjo una menor cantidad de CO<sub>2</sub> ( $67.8 \pm 18.9 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ).

En el caso del biofiltro "B", no hubo una disminución marcada de la producción de CO<sub>2</sub> después de los últimos paros. En particular, después del último paro, la producción de CO<sub>2</sub> se mantuvo en  $136.5 \pm 29.6 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ . Este valor no es estadísticamente diferente del obtenido antes de iniciar los paros de alimentación, para el mismo biofiltro ( $157.1 \pm 27.1 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , Tabla IV-1). Se corrobora entonces la mayor robustez del biofiltro "B", dado que éste pudo soportar paros de hasta cuatro días consecutivos, sin que se vea afectada la eficiencia de remoción, ni la producción de CO<sub>2</sub>.

Cabe notar que dadas las altas desviaciones estándar obtenidas, las tasas de mineralización al estado estacionario casi no variaron significativamente, ni entre biofiltros, ni en los diferentes periodos del estudio. Por ejemplo, tras el paro de 96 h, la mineralización para el biofiltro A fue de  $73.2 \pm 18.5$  y para el biofiltro B fue de  $69.8 \pm 15.8$  %. Por lo tanto, al final del experimento, la menor producción de CO<sub>2</sub> en el biofiltro A se debe al menor consumo de tolueno, y se sigue conservando una misma proporción de la cantidad de CO<sub>2</sub> producida por cantidad de contaminante removida.

Sin embargo, se puede observar que durante el paro de 36 h, sobre todo para el biofiltro B, se obtuvieron producciones de CO<sub>2</sub> menores que para los paros inmediatamente anteriores y posteriores (Tabla IV-6). De hecho, las tasas de mineralización del tolueno más bajas fueron registradas tras el paro de 36 h ( $48.1 \pm 18.7$  y  $32.3 \pm 14.1$  % de mineralización del tolueno, para los biofiltros A y B, respectivamente). Es muy probable que, a escala microscópica, este paro de 36 h haya desestabilizado el sistema biológico, afectando cuantitativa y cualitativamente los microorganismos presentes en el soporte de filtración. Los periodos de inanición pueden provocar un incremento de muerte celular, reduciendo la biomasa activa [1]. Tras la disminución de esta biomasa, al regresar la alimentación de tolueno, cierta cantidad de sustrato ha podido ser utilizada para recuperar la biopelícula activa

inicial, reduciendo por lo tanto la cantidad de carbono mineralizada. Así, la relativa baja mineralización tras el paro de 36 h puede deberse a que el carbono consumido se utilizó principalmente para fabricar biomasa, en lugar de generar CO<sub>2</sub>. Además de esta dinámica cuantitativa que consistiría en perder biomasa durante los periodos de inanición, y en recuperarla cuando se reanuda la alimentación, los paros de alimentación han podido propiciar un efecto cualitativo de selección natural, al mantener activos los microorganismos con más capacidad de resistir a la falta momentánea de sustrato. Así, es posible que tras un periodo de ajuste, se produzca una mayor resistencia biológica a los paros de alimentación, y que ya no se requiera una mayor producción de biomasa tras un paro de suministro de sustrato, observando a partir de entonces una mayor mineralización. En este sentido, ya se ha reportado, en un estudio de biofiltración a escala industrial, que una alimentación discontinua enriqueció la población microbiana en bacterias capaces de generar esporas, lo que permitió sobrepasar los periodos de inanición durante las interrupciones de operación del biofiltro [9]. Aunado a esto, se ha sugerido que una población microbiana puede modificar su estado fisiológico, tras haber sido expuesta a condiciones de alimentación intermitente. Irvine y Moe [10] indicaron que en un biofiltro sujeto a una alimentación discontinua de tolueno, se puede modificar el estado fisiológico de las células para mejorar sus habilidades de sorción y de almacenamiento del contaminante, y así asegurar reservas y una mayor resistencia ante los paros [10].

La interpretación directa de los datos de la Tabla IV-6, se complica al considerar que el CO<sub>2</sub> puede provenir de otras fuentes diferentes de la degradación directa del sustrato. Es posible que algunos microorganismos se hayan visto afectados por los periodos de inanición, generando cambios en sus procesos de degradación, y metabolismo de supervivencia. Se había mencionado anteriormente, que un periodo de inanición puede causar muerte microbiana y aumento de la lisis celular. El material orgánico celular liberado puede servir de sustrato alternativo, generando una nueva fuente de producción de CO<sub>2</sub>. Otra fuente de CO<sub>2</sub>, no debida al consumo de

sustrato, y reportada en varios estudios, reside en la respiración endógena de los microorganismos [6].

### IV.3.3 Comportamiento por módulos

En este apartado, se presenta la remoción del tolueno y la producción de CO<sub>2</sub> para cada uno de los módulos que compone cada bioreactor, con el fin de detallar el comportamiento de ambos biofiltros tras los paros de alimentación.

Los módulos inferiores y superiores fueron analizados durante todo el experimento. Ya se había reportado en el Capítulo III (párrafo III.1.2) que los módulos inferiores de ambos biofiltros (A<sub>1</sub> y B<sub>1</sub>) consumían más tolueno que los módulos superiores. Globalmente, durante los 129 días del estudio de repetibilidad, el biofiltro B consumió alrededor de 272 g de C en el módulo inferior contra 112.90 g de C en el módulo superior, lo que representa un consumo de tolueno 2.4 veces mayor en el primer módulo (Tabla III-4, capítulo III). Por su parte, el módulo inferior del biofiltro A consumió 1.9 veces más tolueno que el superior.

La Tabla IV-7 muestra las eficiencias de remoción, las capacidades de eliminación y las producciones de CO<sub>2</sub> de cada módulo al final del ensayo de paros de alimentación (96 h). Los valores se reportan como un promedio y una desviación estándar, después del paro de 96 h, a partir del estado estacionario.

Como se puede ver en la Tabla IV-7, en el caso del biofiltro B, el módulo inferior siguió siendo capaz de remover significativamente más tolueno que el módulo superior. Así, para este biofiltro, el módulo inferior eliminó 2.2 veces más tolueno que el módulo superior (80.1 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> contra 37.1 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>), produciendo 1.8 veces más CO<sub>2</sub>. Como se comentó anteriormente, esta diferencia de eficiencia entre módulos es similar a la que se obtuvo globalmente durante todo el periodo antes de los paros, lo

que confirma, una vez más, que las interrupciones de alimentación no tuvieron un impacto mayor en el reactor B.

**Tabla IV- 7: Comportamiento de los módulos al final de los paros**

<b>Estado estacionario (después del último paro)</b>			
	<b>CE</b>	<b>ER</b>	<b>PCO<sub>2</sub></b>
	<b>(g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>(%)</b>	<b>(g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>
<b>A</b>	<b>27.7 ± 4.3</b>	<b>45.4 ± 6.7</b>	<b>67.8 ± 18.9</b>
A <sub>1</sub> (inferior)	24.9 ± 4.8	20.5 ± 4.0	67.4 ± 20.8
A <sub>2</sub> (superior)	30.6 ± 7.6	24.9 ± 6.1	68.5 ± 26.7
<b>B</b>	<b>58.5 ± 3.5</b>	<b>93.7 ± 2.8</b>	<b>136.5 ± 29.6</b>
B <sub>1</sub> (inferior)	80.1 ± 10.1	64.0 ± 7.6	175.7 ± 39.1
B <sub>2</sub> (superior)	37.1 ± 8.5	29.7 ± 6.7	97.3 ± 38.1

Las diferencias de eficiencia según la altura de lecho filtrante ya han sido reportadas en varios estudios, lo cual es muy usual dado que se tiende a tener una mayor densidad poblacional y actividad microbiana en la región del filtro cercana a la entrada del contaminante [11]. En nuestro caso de estudio, la entrada del contaminante se realizó por el módulo inferior, lo que proporciona una mayor cantidad de sustrato, y esto explica su mayor capacidad de remoción.

Sin embargo, se puede ver en la Tabla IV-7 que, tras el último paro de alimentación, existe un comportamiento diferente para el biofiltro A. Así, para este reactor, ambos módulos tuvieron una eficiencia de remoción casi similar (20.5 contra 24.9 %, para los módulos A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, respectivamente). Por lo tanto, el primer módulo del reactor A tuvo menos actividad que el del biofiltro B, y se observaron mayores concentraciones de contaminante en el lecho filtrante. Este hecho ya ha sido

reportado en otros estudios. De este modo, tras regresar a las condiciones iniciales después de un cambio de carga, o de un paro de alimentación, las capacidades de transferencia de masa o las capacidades de reacción de las secciones iniciales del lecho filtrante se ven excedidas, de modo que los contaminantes llegan a las siguientes secciones del filtro, donde hay una menor población y actividad microbiana, lo que puede conducir a que ya no se logre tratar todo el contaminante entrante [11]. En particular, cuando se cierra por un tiempo prolongado una unidad de biofiltración, las poblaciones microbianas pueden adormecerse o morir y generar durante el re-arranque, una menor eliminación del contaminante en el lecho filtrante, dependiendo de las condiciones de operación como se encuentre el sistema cuando fué apagado.

De nuevo, en nuestro caso de estudio, se comprobó que un paro de duración moderada ( $\leq 96$  h) afecta más la actividad microbiana cuando se mantiene el sistema aireado durante la interrupción de la alimentación.

#### **IV.3.4 Variación de los parámetros operacionales al re-arranque**

Para visualizar con más detalle lo que ocurre en cada biofiltro, se presenta en las Tablas IV-8 y IV-9, una comparación de la variación de los contenidos de biomasa, humedad en el soporte, y la caída de presión, en los biofiltros A y B, respectivamente. Se reportan únicamente los valores obtenidos antes y después de los paros de mayor y menor duración, así como para el paro de duración intermedia. Los datos reportados después de los paros se obtuvieron una vez alcanzado el estado estacionario de remoción, es decir, después de permitir que el sistema se reajustara después del re-arranque y no inmediatamente tras volver a aplicar la carga de tolueno.

**Tabla IV- 8: Respuesta del biofiltro “A” con base en parámetros operacionales.**

<b>Biofiltro “A”</b>						
<b>Previo a la interrupción de aporte de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>				<b>Tras la interrupción del aporte</b>		
<b>Paro</b>	Biomasa mg biomasa/ g perлита seca	Humedad (%)	Presión (cmca)	Biomasa mg biomasa/ g perлита seca	Humedad (%)	Presión (cmca)
<b>12</b>	218.2	77	2.8	245.9	77	10.8
<b>48</b>	204.7	77	20.5	195.7	75	19.4
<b>96</b>	276.5	79	16.5	217.2	78	24.5

cmca=Centímetros de columna de agua.

**Tabla IV- 9: Respuesta del biofiltro “B” con base en parámetros operacionales.**

<b>Biofiltro “B”</b>						
<b>Previo a la interrupción de aporte de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>				<b>Tras la interrupción del aporte</b>		
<b>Paro</b>	Biomasa mg biomasa/g perлита seca	Humedad (%)	Presión (cmca)	Biomasa mg biomasa/g perлита seca	Humedad (%)	Presión (cmca)
<b>12</b>	219.5	73	2.7	175.1	74	0.5
<b>48</b>	190.4	75	12.5	154.4	74	8.5
<b>96</b>	215.8	78	15.5	184.8	75	13.2

Al analizar las tablas anteriores, se puede ante todo notar que los paros de alimentación no indujeron una pérdida muy importante de biomasa en el soporte. De hecho, antes de los paros de alimentación, la cantidad de biomasa era similar en ambos filtros (218.2 contra 219.5 mg.g<sup>-1</sup>, para los biofiltros A y B, respectivamente). Al final del último paro, la biomasa se mantuvo sin mayor cambio, en 217.2 mg.g<sup>-1</sup> para el biofiltro A y 184.8 mg.g<sup>-1</sup> para el biofiltro B.

Sin embargo, la cantidad de biomasa total medida por sólidos volátiles fluctuó durante el experimento, debido a pérdidas por lixiviación de biomasa muerta durante los paros y crecimiento microbiano durante el re-arranque de los sistemas. Se puede observar que la menor concentración de biomasa se registró para el biofiltro A, tras la aplicación del paro de 96 h. En este último paro, la biomasa disminuyó de 276.5 mg.g<sup>-1</sup> a 217.2 mg.g<sup>-1</sup>, es decir, el biofiltro “A” perdió 59 mg biomasa/ g perлита seca, lo que

representa una pérdida del 21 % de biomasa. Cabe destacar que, para cada medición excepto la primera, el contenido de biomasa del biofiltro B fue ligeramente menor que el biofiltro A. Para corroborar estas tendencias, se realizaron conteos microbianos en cajas petri, como se especificó en el Capítulo II. Estos conteos se llevaron a cabo para el paro de contaminante de 60 h, antes de aplicar el paro, y un día después de reanudar la alimentación. La densidad de bacterias antes de aplicar el paro de 60 h fue de  $8.6 \times 10^{10}$ , y un día después de reanudar la alimentación fue de  $1.2 \times 10^{10}$  UFC/g soporte, para el biofiltro A. Así también para el biofiltro B, el conteo bacteriano arrojó una densidad de  $3.6 \times 10^{10}$  y  $5.7 \times 10^9$  UFC/g soporte. Como se puede ver, la cantidad de bacterias vivas por gramo de soporte es del mismo orden de magnitud en ambos filtros, pero se confirma una mayor densidad microbiana en el biofiltro A ( $\approx$  dos veces mayor). Por otra parte, los recuentos realizados tras la reanudación de la alimentación indican una disminución de la concentración de bacterias viables tras el corte de contaminante.

Respecto al contenido de humedad del lecho, se pueden destacar tres aspectos. Primeramente, el contenido de humedad varió relativamente poco, manteniéndose entre 73 y 79%. En segundo lugar, para un mismo periodo de tiempo, el contenido de humedad fue siempre ligeramente superior en el biofiltro A que en el biofiltro B, esto puede explicarse por el hecho de que este sistema se mantuvo con una modalidad de flujo ascendente de aire durante los periodos sin contaminante, y que el biofiltro B no recibía aire durante los paros de alimentación. El aire impuesto en el biofiltro A (a contra-corriente respecto al riego de solución mineral) frenó de cierta forma la lixiviación natural, lo que provocó que se recogieran menores volúmenes de lixiviado en el biofiltro A. Así, los volúmenes de lixiviado colectados, desde el inicio hasta el final de la prueba de paros puntuales de alimentación, fueron de 1800 y 2380 mL para los biofiltros A y B, respectivamente. Dado que ambos filtros recibían diariamente el mismo aporte de solución nutritiva, la menor pérdida de agua por lixiviación ocasionó una mayor humedad en el biofiltro "A". Finalmente, el tercer punto notable referente a la humedad del lecho fue que el contenido de humedad aumentó con el tiempo, conforme avanzaba el experimento. Así, antes de los paros

de 12 y 96 horas, pasó de 77 a 79 %, y de 73 a 78 %, para los biofiltros A y B, respectivamente.

La caída de presión en los biofiltros varió de 0.5 a 24.5 cm de columna de agua, siendo este último valor registrado tras la interrupción del contaminante después del paro de 96 h, en el biofiltro A. Se puede observar en las Tablas IV-8 y IV-9 que la caída de presión aumentó para ambos biofiltros conforme pasaba el tiempo. La caída de presión es uno de los mayores problemas operativos encontrados en los sistemas de biofiltración, ya que, a largo plazo, induce la necesidad de cambiar todo o parte del soporte del lecho filtrante. Usualmente, la caída de presión se debe al envejecimiento del lecho, y aumenta conforme incrementa la biomasa y/o el agua, que terminan llenando los espacios vacíos del soporte de filtración. Cabe destacar que, globalmente, el biofiltro B tuvo menores caídas de presión que el biofiltro A. Como lo vimos anteriormente, esto se puede deberse a que este biofiltro tenía un menor contenido de biomasa y de humedad. El biofiltro B no recibía aire durante los paros, lo cual permitió un mejor lixiviado, generando menores caídas de presión, al lixiviar el excedente de agua y biomasa inactiva durante los paros de alimentación. Al presentar una mayor eficiencia de remoción y un menor contenido de biomasa, el biofiltro B arrojó una mayor capacidad de eliminación específica (CE por unidad de biomasa), es decir, tuvo una biomasa más activa. De nuevo, esto puede explicarse por la configuración de los paros de alimentación del biofiltro B, que permitió mejores resultados, debido a una mayor eliminación de los residuos presentes en la biopelícula. Algunos autores mencionan que las interrupciones prolongadas de alimentación pueden servir como estrategia para controlar la acumulación excesiva de biomasa en el relleno [12] Así, es posible que la falta de aire (a contra-corriente), durante los paros, favorezca la lixiviación, eliminando excedentes de subproductos de degradación y de biomasa, e induciendo el reemplazo de células muertas inactivas. Por lo tanto, la falta de aire a contra-corriente puede favorecer una mejor “limpieza” de la biopelícula durante los paros de alimentación, dejando los microorganismos en mejor estado al re-arranque.

Para mayor detalle, se puede observar el comportamiento por módulo. A modo de ejemplo, se reportan los valores de biomasa, humedad y caída de presión después de los paros aplicados de 84 h y 96 h (Tabla IV-10). En cierto modo, estos valores coinciden con los presentados en el párrafo IV.3.3, corroborando la mayor densidad microbiana en los módulos inferiores.

Como se puede ver en la Tabla IV-10, los módulos inferiores tuvieron una mayor biomasa y porcentaje de humedad, dado que recibían una mayor cantidad de sustrato, y que el agua del medio mineral tendía a acumularse por gravedad en la parte inferior del filtro. En consecuencia a lo anterior, se produjo más caída de presión en los módulos inferiores.

**Tabla IV- 10: Respuesta de los módulos con base en parámetros operacionales.**

Evaluación de los módulos tras los paros: 84 h y 96 h						
Módulos	Biomasa (mg <sub>biomasa</sub> /g perлита seca)		Humedad (%)		Presión (cmca)	
	Paros		Paros		Paros	
	84 h	96 h	84 h	96 h	84 h	96 h
<b>A<sub>1</sub> inferior</b>	292.5±7.1	230.1±26.6	81±1.1	79±1.3	14	16.7
<b>A<sub>2</sub></b>	260.5±3.0	204.3±27.1	77±0.2	77±1.3	10	7.8
<b>B<sub>1</sub> inferior</b>	228.0±63.0	185.6±31.0	81±5.3	77±2.6	14.2	13
<b>B<sub>2</sub></b>	202.0±42.3	184.0±1.4	76±1.1	73±1.0	1	1

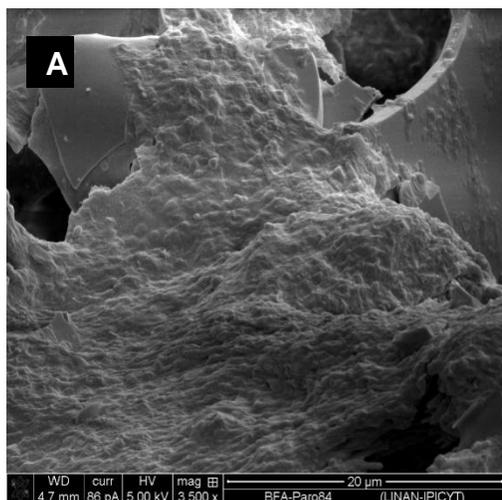
### IV.3.5 Observaciones microscópicas

Por otra parte, en los dos últimos paros (84 h y 96 h) se realizó la observación de la superficie de la perlita mediante Microscopía Electrónica de Barrido para ambos biofiltros. La Figura IV-5 presenta cuatro micrografías de muestras extraídas un día después de realimentar el contaminante. Las Figuras A y B corresponden a imágenes tomadas después del paro de 84 h para el biofiltro “A” y “B”, respectivamente, mientras que las Figuras C y D corresponden a muestras del paro de 96 h, para los biofiltros “A” y “B”, respectivamente.

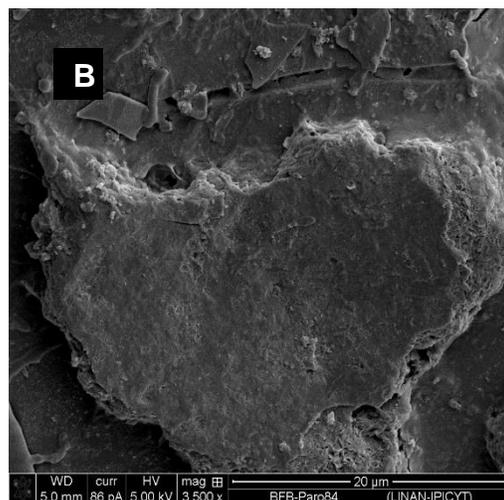
En las Figuras A y C, correspondientes al biofiltro A, se observó una mayor densidad microbiana, con una predominancia bacteriana. Esta biopelícula llega a cubrir en su mayoría las capas delgadas de la perlita, en comparación con lo que se ve en las otras dos Figuras B y D relativas al biofiltro “B”, donde se observan más zonas libres de biomasa.

1) *Después del paro de 84 h*

A) Biofiltro “A”



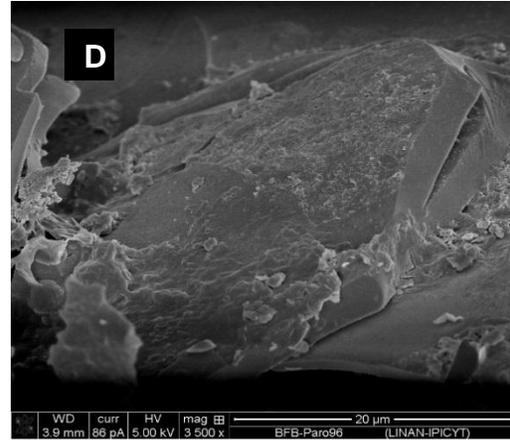
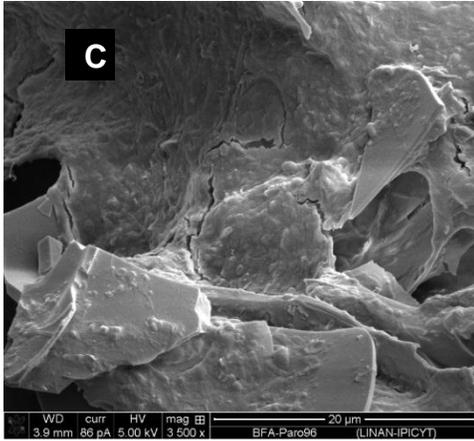
B) Biofiltro “B”



2) Después del paro de 96 h

C) Biofiltro "A"

D) Biofiltro "B"

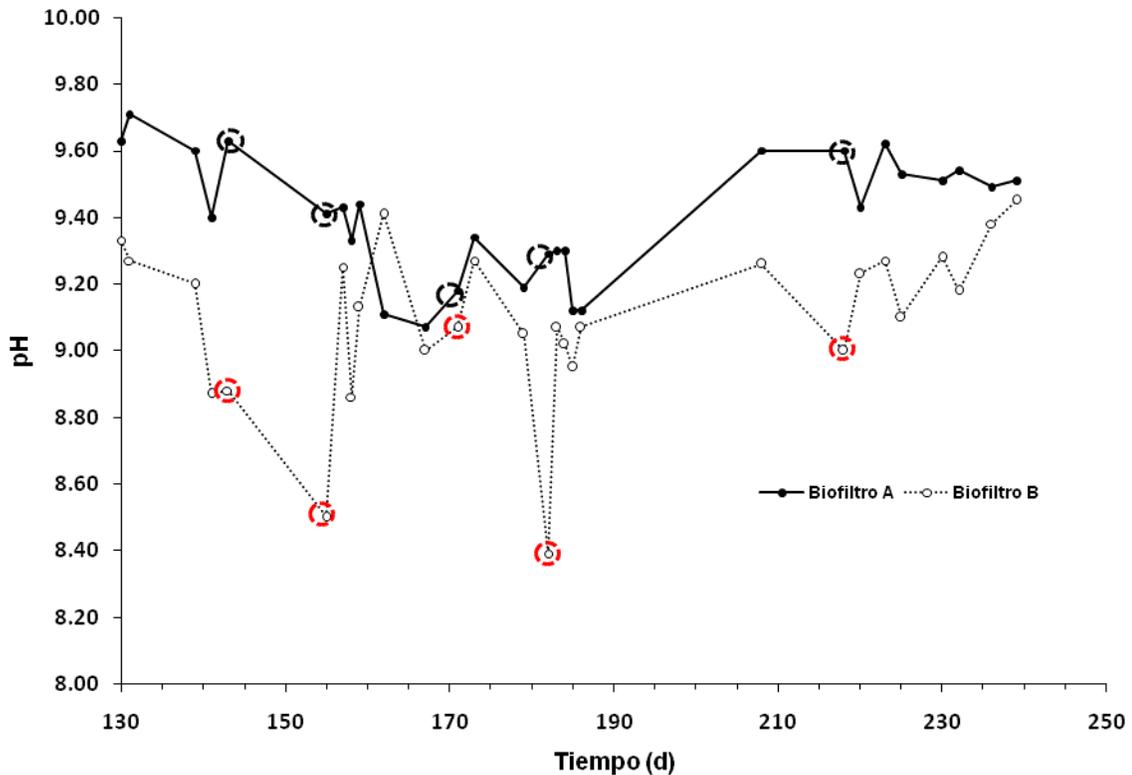


Leyenda en escala: 20 μm.

**Figura IV- 5: Microscopía de la perlita después de los paros de 84 h y 96 h.**

### IV.3.6 Seguimiento del pH y del COT de los lixiviados

Respecto a la evolución del pH y del contenido de carbono orgánico total de los lixiviados se tiene que entre el inicio y el final de toda la prueba de paros puntuales, el pH se mantuvo alrededor de  $9.40 \pm 0.18$  y  $9.10 \pm 0.25$ , para los biofiltros A y B, respectivamente. Como se puede ver en la Figura IV-6, la mayoría del tiempo el pH del biofiltro B fue ligeramente menos básico que el del biofiltro A. Un análisis estadístico, realizado mediante el programa Minitab, en base a una prueba t de Student a partir de los datos de pH, pareados por día, indica que los dos reactores tuvieron un pH significativamente diferente, y que los lixiviados del biofiltro B eran efectivamente menos básicos que los del biofiltro A ( $p < 0.05$ ).



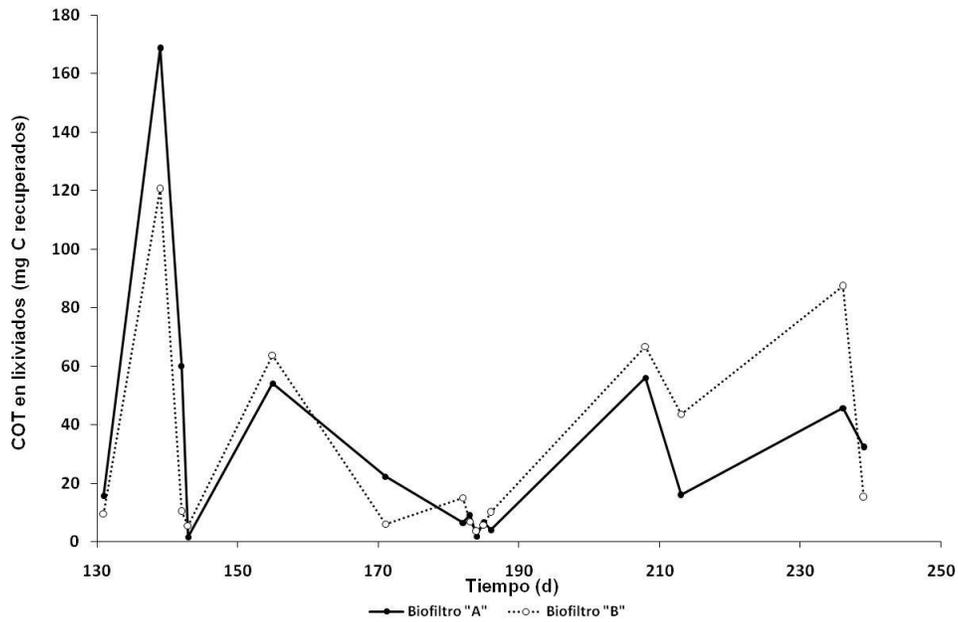
**Figura IV- 6: pH de los lixiviados durante la prueba de paros puntuales**

En promedio, el biofiltro A mostró una menor variación en el valor de pH que antes de los paros de alimentación, con una desviación estándar similar (Tabla IV-1). Por el contrario, para el biofiltro B se observó una ligera disminución de la basicidad a pesar de la presencia del amortiguador de pH a base de fosfatos en la solución mineral que se aportaba diariamente. Esta disminución de la basicidad implica que, en el caso del biofiltro B, se arrastraron más productos ácidos en los lixiviados. De nuevo, esto puede comprenderse por la falta de aireación en contra-corriente durante los paros, lo que favoreció una mayor lixiviación en el lecho del reactor B. Los productos ácidos usualmente generados en los biofiltros corresponden a subproductos de degradación, o a ácidos liberados por las células durante su fase de lisis. En el caso del tolueno, ya se ha observado tal disminución de pH en el caso de un estudio donde ocurrían fluctuaciones en la carga de contaminante [13]. Esta ligera disminución de la basicidad de los lixiviados se debió a subproductos formados durante la eliminación del contaminante, tales como el ácido benzoico [4], y/o a la

pérdida de biomasa inerte tras las fluctuaciones de carga, que generaba residuos ácidos de las células muertas.

En la Figura IV-6, los círculos apuntan los lixiviados que se recogieron justo en un re-arranque, tras un periodo de paro. Así, los círculos marcados resaltan los datos que se obtuvieron exactamente después de terminar los paros de 36, 48, 60, 72 y 96 h. Para los demás paros, los lixiviados no fueron exactamente colectados al momento del re-arranque, sino varios días antes o después. Como se puede observar los lixiviados recolectados justo después del re-arranque fueron los que presentaron una disminución de la basicidad. Esto puede explicarse por el hecho que se produjo en el periodo en el cual se interrumpió la alimentación, y que el pH tendió a regresar a sus niveles anteriores durante los periodos de re-alimentación. Por lo tanto, la ligera disminución de la basicidad generada parece estar ligada con la muerte o lisis celular que ocurre durante los paros.

Por otro parte, la cantidad de COT lixiviada durante el experimento fue similar en ambos reactores, si se considera todo el periodo de estudio, es decir, durante los 129 días ( $501 \pm 42$  mg de C para el biofiltro A y  $469 \pm 36$  mg de C para el biofiltro B). Sin embargo, si únicamente se calcula el carbono lixiviado a partir del día 143 de operación, es decir después del tercer paro, se obtiene una tendencia diferente, con  $330 \pm 29$  mg de C lixiviado en el biofiltro B contra solamente  $255 \pm 20$  mg en el biofiltro A. Como se puede ver en la Figura IV-7, que reporta la masa de carbono orgánico recogida en los lixiviados a lo largo del tiempo, se lixivió notablemente más COT en el biofiltro B que en el otro reactor, a partir del día 143. Esto puede relacionarse con el hecho que las diferencias de remoción entre reactores se empezaron a notar para los paros de mayor duración ( $> 36$  h).



**Figura IV-7: COT presente en los lixiviados**

En un estudio de biodegradación de tolueno en un quimiostato, realizado por Muñoz *et al.* [14], se observó un incremento en la concentración de COT tras un periodo de paro de alimentación, y de aireación del sistema de ocho horas, debido a la excreción de materia orgánica celular (metabolitos, producto de lisis celular). Así, los resultados de COT corroboran lo que se discutió anteriormente, indicando que la configuración del biofiltro B (sin aire durante los paros) favoreció la eliminación de biomasa inactiva y de subproductos que pueden llegar a ser inhibitorios. Cabe señalar que una vez arrancado un sistema y establecida su población microbiana, la pérdida de biomasa no suele ser un problema mayor, y que al contrario permite aumentar a largo plazo la eficiencia y la vida útil de los sistemas de biofiltración, evitando la generación de biopelículas demasiado espesas, con zonas inactivas [6].

La mayor recuperación tras las interrupciones de alimentación en el biofiltro B parece estar directamente relacionada con la ausencia de aire durante el periodo de inanición. Así, el biofiltro B se recuperaba más rápido y mejor tras los paros de alimentación, porque tenía una mayor capacidad para deshacerse de los residuos generados durante los periodos de paros, tanto lixiviando más productos ácidos (pH

ácido), como más materia orgánica (COT) al no ser retenido por la presencia de aire como fue el caso con el biofiltro A. Se favoreció el arrastre de estos productos debido a aspectos netamente físicos, como el frenado de la lixiviación por el aire. Otra razón puede haber coadyuvado a la mayor recuperación del biofiltro B, tras los paros. Está relacionada con el hecho de que en ausencia de aire, pudo mantenerse una mayor reserva de sustrato remanente dentro del reactor durante el periodo de paro.

#### **IV.3.7 Desorción de tolueno y CO<sub>2</sub>.**

Cabe señalar que se suele intuir que se recupera mejor la remoción del sistema si se sigue alimentando aire durante los paros, dado que se piensa que una privación simultánea de aire y de alimento puede matar muchos microorganismos [1]. En la realidad, ya se ha observado que la disponibilidad de oxígeno no suele ser un factor crucial en el decaimiento de la biomasa, y que el oxígeno casi nunca es limitante [6]. En general, no se reportan limitaciones de oxígeno en procesos de biofiltración, dado que se tienen biopelículas delgadas y no muy altas concentraciones de contaminante [6].

En este estudio, se reporta una mayor recuperación del reactor cuyas interrupciones de alimentación se llevaron a cabo sin aireación. Como se mencionó anteriormente, esto puede relacionarse con la dirección del flujo de aire, sin embargo, otra de las diferencias posibles reside en que, en el reactor mantenido sin sustrato pero con aire, este de cierta manera, pudo haber arrastrado vapores de sustrato o de sub-productos, eliminando parte del carbono remanente disponible para el consumo microbiano. Es posible que la distribución del aire proporcionado al biofiltro "A" haya liberado tolueno o subproductos de su degradación que, si no fueran arrastrados por un flujo de aire, servirían como fuente de carbono que pudieran tomar como reserva los microorganismos a la hora del periodo de inanición. Para comprobar lo anterior, se midió por cromatografía de gases, únicamente para el biofiltro "A" (biofiltro con suministro de aire durante los paros), la concentración de tolueno y la producción de CO<sub>2</sub> en la salida del reactor. En la Tabla IV-11, a modo de

ejemplo, se exponen los datos obtenidos para la producción de CO<sub>2</sub> durante el paro de 48 h. En este caso, se puede observar que 30 min antes del paro, se observa una PCO<sub>2</sub> de 123.9 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, registrando una CE de 54.6 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> con una mineralización mayor al 50 %.

Media hora después de desconectar el flujo de contaminante del sistema, y de dejarlo sólo con un flujo de aire, se empezó a medir la producción de CO<sub>2</sub> en la salida del reactor. Las mediciones fueron continuas durante las 48 h de paros como se observa en la Figura IV-8. En la primera medición (a los 30 min.), se tuvo una importante producción de CO<sub>2</sub> de 97.6 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, tiempo después a las 24 h del periodo de paro, el biofiltro “A” aún registraba una notable producción de CO<sub>2</sub>. Antes de finalizar el periodo de inanición a las 45 h, se detectó una producción de CO<sub>2</sub> cada vez menor de 29.4 .gm<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup> (Tabla IV-11).

**Tabla IV-11: Producción de CO<sub>2</sub> durante el paro de 48 h**

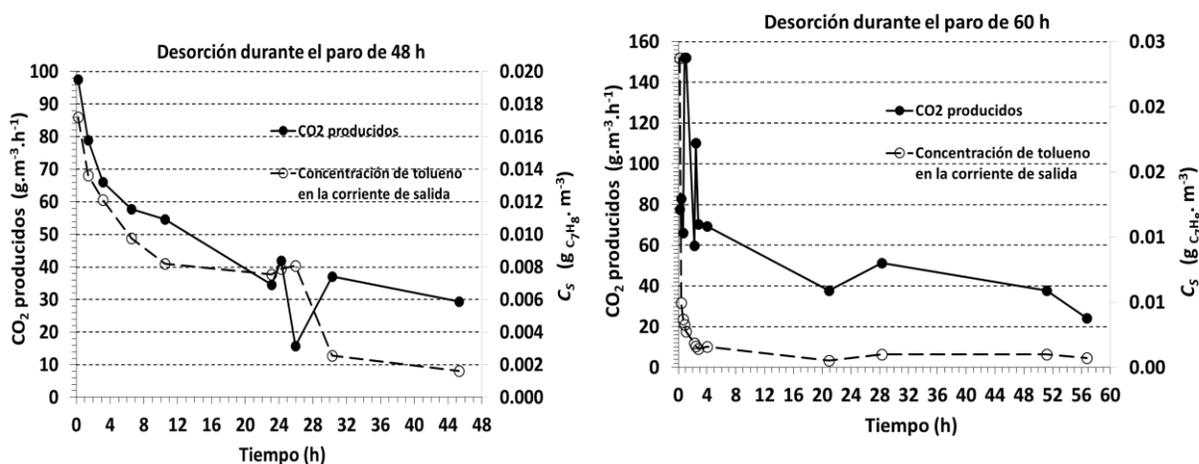
<b>Día: 153-con alimento</b>			
	PCO <sub>2</sub> (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	CE (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Mineralización (%)
<b>30- min antes del paro (con C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)</b>	123.9	54.6	67.7
<b>PCO<sub>2</sub> (g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>) durante el paro de 48 h -sin alimento</b>			
	Día:153(30-min)	Día: 154 (24 h)	Día: 155 (45 h)
<b>30-min, 24-h, 45-h tras el inicio del paro</b>	97.6	34.6	29.4
<b>Día: 155-con alimento</b>			
	PCO <sub>2</sub> (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	CE (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Mineralización (%)
<b>1-h después de conectar el sistema (con C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)</b>	63	29.1	64.4

La desorción de tolueno medida a la salida del reactor, para varias duraciones de paros de alimentación fue insignificante, dado que las concentraciones medidas tenían tendencia a disminuir conforme se incrementaba el tiempo en que se había parado la administración del contaminante. Para los paros de 48 y 60 h, las

concentraciones se mantuvieron siempre inferiores a  $0.03 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ , es decir menores al 3 % de la concentración introducida antes de los paros, como se ilustra en la Figura IV-8.

1) Desorción durante el paro de 48 h.

2) Desorción durante el paro de 60 h.



Mediciones para el biofiltro "A"

Figura IV-8: Desorción de tolueno y  $\text{CO}_2$  durante los paros de 48 h y 60 h

Se sabe que el tiempo de desorción de un COV es el mismo que su tiempo de adsorción [15], por consiguiente, el tiempo de las mediciones fue suficiente para permitir la desorción de todo el tolueno que se pudo desorber, y la cantidad de tolueno liberada fue mínima.

A pesar de esto, durante el comienzo del siguiente paro (72 h), un pico de tolueno remanente fue observado a los 30 y 60 min, en fase gaseosa a la salida del reactor. Este hecho ya fue observado en el caso de otro biofiltro que trataba tolueno durante un paro, utilizando espuma de poliuretano como material de relleno. Los autores indicaron que el contaminante se puede almacenar en el soporte, por un cierto tiempo, sin ser destruido [10]. En el presente estudio, de manera complementaria, el gas se analizó mediante cromatografía acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), pero no se detectaron productos de degradación,

que no sean CO<sub>2</sub>. Esto se debió posiblemente a la polaridad de los subproductos derivados del tolueno (por ejemplo el ácido benzoico, el catecol, y el benzaldehído), que pueden más bien encontrarse en fase líquida, en los lixiviados y a la poca cantidad de tolueno remanente durante el paro (Figura IV.8).

Una explicación acerca de la producción de CO<sub>2</sub> detectada durante los paros de 48 h y 60 h, puede ser que éste haya sido producto de la degradación de bacterias muertas y que productos de su hidrólisis sirvieran como sustrato para los microorganismos vivos durante el periodo de inanición. Así también, parte del CO<sub>2</sub> detectado fue producto de la respiración endógena que los microorganismos en sí realizan. Cabe señalar que en otro trabajo se notó que la respiración endógena tiende a bajar cuando se interrumpe el suministro de tolueno, probablemente debido a que los microorganismos pasan de un metabolismo muy activo (de crecimiento) a un metabolismo más bajo (de mantenimiento) [6].

Para el biofiltro “B”, que se mantuvo sin flujo de aire durante los paros, no se liberaba tolueno a la salida del reactor, dado que éste no podía ser arrastrado por ninguna corriente de aire. Por lo tanto, los microorganismos mantenían un metabolismo más activo durante los periodos de paros, al tener más fuentes de reservas para seguir consumiendo. Sin embargo, la medición en la concentración de tolueno que sí se liberaba a la salida del biofiltro “A” durante los paros, indicó que esta pérdida de sustrato volátil fue muy diminuta.

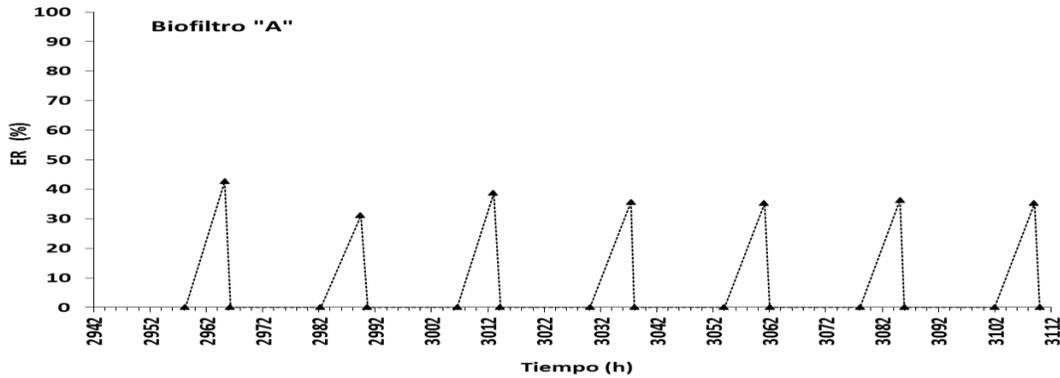
#### IV.4 Paros sistemáticos nocturnos

En este apartado se presentan los resultados experimentales correspondientes a la respuesta de los dos biofiltros tras la reanudación de la alimentación de contaminante después de los paros nocturnos. Los dos biofiltros se pararon al mismo tiempo, ambos sistemas recibieron carga de contaminante sólo 8 h/día, mientras permanecían 16 h apagados, con la diferencia que el biofiltro A permanecía con flujo de aire libre de contaminante, y que el biofiltro B no.

Los datos fueron obtenidos en la última semana de operación del reactor, es decir entre los días 240 y 246. La Figura IV-9 reporta la eficiencia de remoción de los dos biofiltros tras diversos paros nocturnos. Los valores de remoción y la producción de CO<sub>2</sub> obtenidos están reportados en la Tabla IV-12. De acuerdo con los resultados, se pueden observar diferentes tendencias en los dos biofiltros, tras la reanudación del suministro de contaminante.

Como se esperaba, durante las ocho horas con alimentación, el biofiltro "A" eliminó menores cantidades de tolueno que el reactor B, dado que este biofiltro ya se veía afectado por los paros anteriores, y que al finalizar la prueba de paros puntuales únicamente trataba alrededor de un 45.4±6.7 % del tolueno entrante (Tabla IV-4). El primer día de aplicación de los paros nocturnos (7 h después de conectar los reactores), la ER del biofiltro "A" fue de un 42 %, siendo este el valor más alto obtenido durante la última semana de experimentación (CE de 23.8 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>, y producción de CO<sub>2</sub> de 53.5 g.m<sup>-3</sup>.h<sup>-1</sup>). Para los días siguientes, el biofiltro "A" se mantuvo con una ER entre 31 y 38 % Figura IV-9 (1), así mismo, la CE y la producción de CO<sub>2</sub> se mantuvieron en un estado casi estable. Sin embargo, se puede notar una cierta caída en la remoción al segunda día de aplicar el paro nocturno y tras un periodo muy corto de adaptación, el biofiltro A recobró la remoción que tenía al finalizar la prueba de paros puntuales. Para el biofiltro "B", después de cada paro nocturno, el sistema mostró una remoción casi completa del tolueno Figura IV-9(2).

1) Biofiltro "A": Biofiltro con suministro de aire durante los paros nocturnos



2) Biofiltro "B": Biofiltro sin suministro de aire durante los paros nocturnos

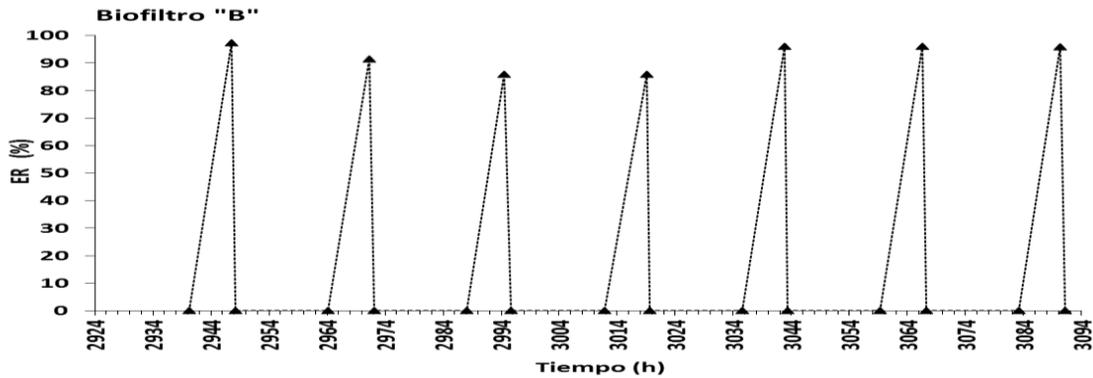


Figura IV-9: Eficiencias de remoción con alimentación intermitente

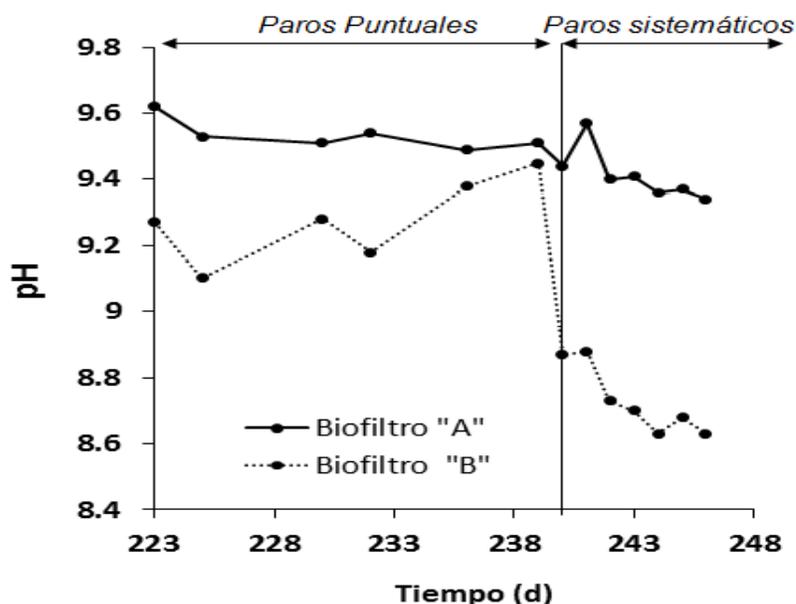
En la Tabla IV-12, se puede observar que la mayor eliminación registrada en el biofiltro B, respecto al biofiltro A, está relacionada con una mayor producción de CO<sub>2</sub>. Como en el caso del biofiltro A, se puede notar un periodo con una remoción ligeramente menor (días 243 y 244), tras el cual se recupera el sistema, logrando alcanzar la remoción que mantuvo antes de la aplicación de paros nocturnos. Una vez más, el biofiltro "B" fue capaz de soportar periodos de inanición, esta vez sistemáticos y de 16 h de duración, manteniendo una mayor capacidad en la eliminación del contaminante, como se puede observar en la Tabla IV-12.

**Tabla IV- 12: Valores obtenidos después de los paros nocturnos.**

Días	Biofiltro "A"		Biofiltro "B"	
	CE (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	PCO <sub>2</sub> (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	CE (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	PCO <sub>2</sub> (g.m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )
240	23.8	53.5	57.1	149.1
241	17.6	48.3	54.1	131.2
242	23.7	45.1	46.6	98.7
243	20.7	54.1	47.8	132.3
244	22.7	46.2	59.0	148.0
245	23.1	46.2	55.9	134.4
246	23.0	60.9	56.2	101.8

Nota: Mediciones obtenidas siete horas después de volver a conectar los sistemas.

En los experimentos de los paros puntuales anteriores, destacó la menor basicidad de los lixiviados del biofiltro B, el cual se mantuvo sin aireación. Para ver cómo se comportaban ambos sistemas con una mayor frecuencia de paros, se decidió monitorear el pH diariamente durante el corto periodo experimental de los paros sistemáticos nocturnos. Este seguimiento se muestra en la Figura IV-10, donde a manera comparativa, también se reporta el pH del periodo comprendido entre los días 223 y 239, que corresponde al periodo de paros puntuales.



**Figura IV-10: Seguimiento del pH de los lixiviados durante los paros nocturnos**

Como se puede ver en la Figura anterior, durante el periodo del día 240 al día 246, los lixiviados del biofiltro “B” presentaron menos basicidad que los del biofiltro A. Esto se puede atribuir al incremento en la frecuencia de los paros, aumentando así la intensidad de las perturbaciones y con ello la “inestabilidad” del sistema, liberación de sub-productos ácidos, así como mayor lisis celular. Cabe destacar que al final de los paros nocturnos, la cantidad de biomasa del biofiltro “B” ( $196.8 \text{ mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{perlita seca}}$ ) siguió siendo inferior a la del biofiltro “A” ( $213.8 \text{ mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{perlita seca}}$ ). En cierto modo, esta disminución de la basicidad presentada en el biofiltro “B” es ventajosa para el sistema, ya que al recoger más residuos ácidos producidos por lisis celular arrastra más biomasa muerta, y se genera una biopelícula menos densa, pero más activa.

Cabe señalar que el volumen de lixiviado recogido en la semana fue mayor en el caso del biofiltro B (520 mL) con respecto al del biofiltro A (428 mL). Esto confirma la hipótesis anterior que relacionaba la falta de aire a contra-corriente durante los paros, con un mayor lixiviado y un mejor escurrimiento de sub-productos ácidos de degradación o de biomasa inactiva. Una vez más estos datos permiten explicar la mejor recuperación observada en el caso de un biofiltro que le fue impuesto paros de alimentación de tolueno, y para el cual no se mantuvo la aireación a contra-corriente, favoreciendo así la “limpieza interna” del filtro.

Pocas investigaciones han evaluado el efecto de la generación de contaminantes de manera intermitente a corto plazo (es decir, la generación sistemática de contaminantes durante sólo una parte del día, o de la semana) en el rendimiento de los biorreactores [16], [17]. Sin embargo, Zamir *et al.* [18], demostraron que es factible alimentar de manera intermitente un biofiltro, logrando buenas eficiencias de remoción (por ejemplo con tolueno 10 horas por día, y las 14 horas restantes sin contaminante ni aireación). Por otro lado, varios estudios han comparado las eficiencias con una alimentación continua y una alimentación intermitente. Así, Lee *et al.* [16] han demostrado que, tras un periodo inicial de una semana en el cuál se veían diferencias de remoción, un biofiltro alimentado

únicamente durante 8 horas por día a la semana, y no alimentado el fin de semana, lograba la misma capacidad de eliminación de los contaminantes (tolueno y benceno) que un biofiltro idéntico pero alimentado de manera continua. En otro estudio, Álvarez-Hornos *et al.* [2] confirmaron estos resultados, al no poder observar una diferencia significativa entre un biofiltro que trataba tolueno de manera continua y el mismo biofiltro operado únicamente 16 h por día. Estos resultados confirman plenamente los obtenidos en el estudio actual, en el cuál no se observó diferencia de remoción, tras aplicar una alimentación de 8 h por día, en vez de una alimentación continua, durante una semana.

## **IV.5 Conclusión**

Los datos presentados en esta parte del estudio mostraron que las interrupciones de alimentación de corta duración no afectan ni la remoción ni la actividad biológica de los sistemas. Incluso, una alimentación intermitente (de 8 h por día) no parece tener mayor incidencia sobre el desempeño del sistema.

Sin embargo, para paros de alimentación de mayor duración, se puede llegar a observar efectos muy marcados en la eficiencia de remoción, sin lograr nunca recobrar la remoción inicial, en particular en el caso de un biofiltro para el cual se mantuvo la aireación a contra-corriente durante el paro. Así, para interrupciones de alimentación mayores a un día y medio (36 horas), conviene no seguir alimentando el aire durante el corte de sustrato. Entre más prolongado es el paro, más afectado se verá el biofiltro si éste sigue operando con flujo de aire a contra-corriente y sin contaminante. Esto se debe a que un flujo de aire a contra-corriente no permite la adecuada lixiviación de los productos ácidos que se lleguen a generar durante la fase de perturbación metabólica de los microorganismos originada por el paro. Así, un punto crítico durante un periodo de inanición no parece ser tanto la falta de sustrato en sí, sino la acumulación de productos ácidos y sub-productos originados por el paro. Por lo tanto, se recomienda seguir el riego con solución nutritiva durante el paro, y no aplicar flujo de aire a contra-corriente. La aireación a contra-corriente es

poco conveniente dado que impide que el sistema se “limpie” al evitar la adecuada lixiviación de los residuos generados y de los productos ácidos, esto a su vez, favorece la acumulación de biomasa inactiva, las altas caídas de presión, y desestabiliza el sistema a largo plazo. Además al no aplicar un flujo de aire durante un periodo de inanición permite el ahorro de energía al mantener todos los equipos apagados, principalmente el generador de aire.

## IV.6 Referencias bibliográficas

1. Elmrini, H.; Kerdous, F.; Jorio, H.; Heitz, M. **Biofiltration of air contaminated with toluene.** *Environ. Technol.* 22 (2001)927-940.
2. Álvarez-Hornos, F.J.; Gabaldón, C.; Martínez-Soria, V.; Marzal, P.; Peña-Roja, J.M. **Biofiltration of toluene in the absence and the presence of ethyl acetate under continuous and intermittent loading.** *J Chem Technol Biotechnol.* 83(2008) 643–653.
3. Woertz, J.R.; Kinney, K. A.; McIntosh, N.D.P.; Szaniszló, P. J. **Removal of toluene in a vapour-phase bioreactor containing a strain of the dimorphic black yeast *Exophiala lecanii-corni*.** *Biotechnol. Bioeng.* 75(2001)550-558.
4. Maestre, J.P.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. **Fungal biofilters for toluene biofiltration : evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions.** *Chemosphere.* 67 (2007)684-692.
5. Martín, J. and Loehr, R.C. **Effect of Periods of Non-Use on Biofilter Performance.** *J. Air Waste Manage. Assoc.* 46:6 (1996)539-546.
6. Cox, H.H.J. and Deshusses. **Effect of Starvation on the Performance and Re-acclimation of Biotrickling Filters for Air Pollution Control.** *Environ. Sci. Technol.* 36(2002)3069-3073.
7. Lee, E. H.; Ryu, H.W. and Cho, K.S. **Removal of benzene and toluene in polyurethane biofilter immobilized with *Rhodococcus* sp EH831 under transient loading.** *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 5656-5663.
8. Rene, E. R.; Spackova, R.; Veiga, M. C.; Kennes, C. **Biofiltration of mixtures of gas-phase styrene and acetone with the fungus *Sporothrix variegatus*.** *J. Hazard. Mater.* 184(2010)204-214.
9. Damborský, J.i.; Damborská M.; Pistek V.; **Sporulation as an effective strategy for the survival of bacteria in a biofilter with discontinuous operation.** *Biotechnol. Lett.* 21 (1999)835-838.
10. Irvine, R. L.; Moe W. M. **Period biofilter operation for enhanced performance during unsteady-state loading conditions.** *Water science and technology.*43 (2001)231-239.
11. Wright, F. **Transient response of vapor-phase biofilters.** *Chem. Eng. J.* 113 (2005)161-173.

12. Kim, D.; Cai, z.; Sorial, G.A. **Behavior of trickle-bed air biofilter for toluene removal: effect of non-use periods.** *Environ. Prog.* 24(2005)155-161.
13. Sun, D.; Li, J.; Xu, M.; An, T.; Sun, G.; Guo, J. **Toluene Removal Efficiency, Process Robustness, and Bacterial Diversity of a Biotrickling Filter Inoculated with Burkholderia sp. Strain T3.** *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 18(2013)125-134.
14. Muñoz, R.; Díaz, L.F.; Bordel, S.; Villaverde, S. **Response of Pseudomonas putida F1 cultures to fluctuating toluene loads and operational failures in suspended growth bioreactors.** *Biodegradation.* 19(2008) 897-908.
15. Franco, M.; Chairez, I.; Poznyak, T. Poznyak, A. **BTEX decomposition by ozone in gaseous phase.** *J. Environ. Manage.* 95(2012) s55-s60.
16. Lee, E. H.; Ryu, H.W. and Cho, K.S. **Removal of benzene and toluene in polyurethane biofilter immobilized with Rhodococcus sp EH831 under transient loading.** *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 5656-5663.
17. Qi, B. y Moe, W.M. **Performance of low biofilter treating a paint solvent mixture: continuous and intermittent loading.** *J. Hazard. Mater.* 135(2006) 303-310.
18. Zamir, S.M.; Halladj, R.; Nasernejad, B. **Removal of toluene vapors using a fungal biofilter under intermittent loading.** *Process Saf. Environ Prot.* 89 (2011) 8-14.

---

## **Capítulo V**

### *Conclusiones generales y recomendaciones*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Capítulo V. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES.....	152
V.1    Conclusiones.....	152
V.2    Recomendaciones y perspectivas .....	156

## Capítulo V. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

*El objetivo del presente trabajo fue evaluar la repetibilidad del proceso de biofiltración, así como el rendimiento de dos biofiltros ante paros de alimentación. Para ello se retoman brevemente los principales resultados obtenidos. Posteriormente, se emiten ciertas recomendaciones y perspectivas para trabajos futuros.*

### V.1 Conclusiones

Durante la primera parte del estudio, que se centró en verificar la repetibilidad del proceso de biofiltración, monitoreando dos reactores idénticos, se hicieron las observaciones siguientes.

- El arranque de un biofiltro no requiere forzosamente la aclimatación previa del inóculo

En ambos biofiltros, se utilizó lodo de una planta de tratamiento de aguas, como inóculo. Estos lodos fueron inoculados al reactor el mismo día de su recolección, sin ninguna forma de tratamiento. Pese a la falta de aclimatación al contaminante a tratar, se obtuvo muy rápidamente una alta remoción biológica, alcanzando eliminaciones comparables a las reportadas en la literatura. Esto indica que, para contaminantes biodegradables como el tolueno, no es siempre necesario efectuar un enriquecimiento microbiano previo. El hecho de no necesitar realizar una aclimatación previa permite un sustancial ahorro de tiempo y de espacio.

- El riego con solución nutritiva juega un papel primordial

Durante los primeros días de operación, se probaron diferentes modalidades de riego. Se pudo observar que un aumento en la frecuencia del riego tuvo una influencia positiva sobre la remoción. Por lo tanto, en un sistema de biofiltración, resulta particularmente relevante realizar un riego con solución nutritiva, optimizando

el aporte para mantener una humedad favorable para los microorganismos, así también evitaría posibles deficiencias en nutrientes. Además el hecho de realizar un riego puede permitir la lixiviación de desechos de la biodegradación (biomasa inactiva o sub-productos), “renovando” el medio filtrante.

Por otra parte, como se observó en ambos reactores, el aumento temporal en el aporte de solución nutritiva puede ayudar a restablecer la remoción en momentos críticos en los que se observa una notable disminución de eficiencia.

➤ La CE puede verse afectada tras la aplicación de una carga elevada

Como ya lo indicaron ciertos autores, se confirmó que la exposición a altas cargas de contaminante durante un periodo de tiempo prolongado, puede afectar la eficiencia del sistema de biofiltración. Así, para ambos reactores, no se logró recuperar inmediatamente la eficiencia inicialmente obtenida a una carga de  $60 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ , tras un periodo de exposición a cargas más elevadas (hasta  $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ). Conviene entonces precisar el concepto de capacidad de eliminación, indicando que este no debe de tomarse como un valor de referencia inmutable, sobre todo para reactores que son operados muy por encima de sus cargas críticas. En general, las altas cargas de contaminante pueden acelerar el deterioro en el rendimiento del biofiltro debido a una rápida acumulación de biomasa, o de sub-productos. Por lo tanto, conviene operar los reactores por debajo de un valor de carga, con el fin de mantener una cierta estabilidad en la operación del biofiltro.

➤ El tratamiento por biofiltración presenta buena repetibilidad

Durante 129 días, se operaron dos biofiltros, en las condiciones lo más parecidas posibles. A pesar de la complejidad de estos sistemas, y de la multitud de procesos implicados en su operación, se demostró que los dos reactores tuvieron un comportamiento estadísticamente similar. Así, para los dos biofiltros, cada uno de los siete parámetros monitoreados (carga de entrada, capacidades de eliminación,

contenidos de biomasa y de humedad en los soportes, producciones de CO<sub>2</sub>, contenido de carbono orgánico y pH de los lixiviados), mostró ser estadísticamente repetible.

Cabe destacar que la capacidad de eliminación, principal parámetro que determina la eficiencia del biofiltro sólo varió de un 8.5 % entre los reactores a lo largo del tiempo, lo que permite asegurar una cierta fiabilidad del proceso de biofiltración.

Durante la segunda etapa del trabajo, en el cual se aplicaron paros de alimentación, se probaron dos modalidades diferentes de paros (con y sin aireación, es decir, el aire a través del lecho filtrante). Destacaron los siguientes puntos.

- La duración del paro y el mantenimiento de la aireación a contra-corriente, aumentan el tiempo de recuperación

Para cada una de las configuraciones observada por separado (con y sin aireación), se observó que el tiempo necesario para recobrar el estado estacionario después de un paro (es decir estabilizar la eficiencia de remoción) depende fuertemente de la duración del paro de alimentación. De esta manera, entre más tiempo permanece el biofiltro sin alimento, más tiempo se requiere para volver a arrancar y estabilizar su remoción.

Por otra parte, las condiciones del paro también influyen fuertemente. Así, el mantener el filtro con un flujo de aire ascendente durante los paros siempre requirió mayores tiempos de recuperación, en comparación con el biofiltro que no recibió aire.

- Mantener el flujo de aire a contra-corriente durante el paro disminuye la eficiencia de remoción al re-arranque

Además de la diferencia en los tiempos de recuperación, los dos biofiltros tuvieron comportamientos diferentes tras reanudar la alimentación después de los paros. Para el biofiltro mantenido sin aire, no se observó un impacto marcado de las interrupciones de sustrato. Sin embargo, para el bioreactor que siempre se mantuvo bajo un flujo de aire, la eficiencia de remoción disminuyó progresivamente, hasta que el reactor trató alrededor de 50% menos contaminante que el sistema mantenido sin aire durante el paro.

- Un flujo de aire a contra-corriente no permite una adecuada lixiviación de los productos de desechos durante el periodo de paro.

Los microorganismos se ven perturbados durante los periodos de inanición, y acumulan sub-productos de degradación y productos ácidos asociados con una mayor muerte o lisis celular. Se observó que el mantener un flujo de aire a contra-corriente en un biofiltro, durante el paro de alimentación, impide una adecuada lixiviación de estos productos ácidos que llegan a acumularse en el lecho filtrante. Más aún, la acumulación de ácido y de biomasa inactiva en el lecho puede llegar a causar daños irreversibles, generando importantes y duraderas disminuciones de la remoción. Además de la generación del proceso metabólico de los microorganismos, esto puede generar excesos de biomasa, evitando que el sistema se limpie.

- Los biofiltros demostraron tener cierta robustez durante paros de alimentación

Durante los paros nocturnos sistemáticos de una semana se pudo observar que el hecho de alternar 8 h de alimentación con 16 h sin alimentación no afectó la eficiencia de los reactores. Así, ambos reactores se mantuvieron al mismo nivel de remoción que antes de aplicar la semana de alimentación intermitente. Esto confirma

que los sistemas de biofiltración pueden operar de manera discontinua, alternando periodos de por ejemplo 16 h sin alimento.

Por otra parte, al observar la respuesta del reactor mantenido sin aire durante los paros más largos, se pudo evidenciar que la biofiltración bajo las condiciones aplicadas en este estudio, es un sistema robusto que puede soportar periodos sin alimentación, de hasta cuatro días.

## **V.2 Recomendaciones y perspectivas**

Se demostró que la biofiltración es un proceso repetible. Por lo tanto, ya no resulta imprescindible manejar réplicas de reactores. Sin embargo quedaría por estudiar si el proceso es reproducible, es decir si se pueden obtener fácilmente las mismas eficiencias con operadores y lugares diferentes.

A nivel práctico, para asegurar cierta estabilidad de remoción en un biofiltro, es importante mantener un riego periódico, lo cual aporta los nutrientes necesarios y evita el secado del lecho. Así también, cuando el sistema no está en buenas condiciones, se recomienda intentar recobrar el rendimiento del reactor, incrementando temporalmente el riego mineral, a fin de favorecer la lixiviación de productos y biomasa excedentes.

En el caso de que el reactor deba de quedarse sin alimentación por menos de cuatro días, se sugiere cortar el suministro de aire. Sin embargo, es importante recalcar el hecho de que se requieren estudios adicionales en cuanto a paros de alimentación, y en particular observar lo que ocurriría con la aplicación de un flujo de aire descendente. Además, sería necesario experimentar con mayores tiempos sin alimentación, para conocer el tiempo máximo que pueden permanecer los reactores sin sustrato.

Finalmente, resultaría interesante identificar los microorganismos antes y después de las interrupciones de alimentación, para observar si los paros inducen diferencias poblacionales. También sería útil estudiar las actividades enzimáticas y determinar cómo son alteradas.

Quedan así muchas áreas de oportunidad para trabajos futuros. En particular, se sugiere ampliar el uso de herramientas estadísticas en los estudios de biofiltración, y en otros estudios de bioremediación ambiental, dado que facilitan la interpretación de los datos.