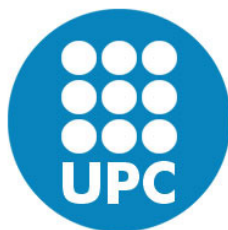


ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author



Universitat Politècnica de Catalunya
Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa
Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals

**BIOFILTRACIÓ DE CONTAMINANTS
GASOSOS EN AIRE:**

**CARACTERITZACIÓ DE PARÀMETRES CLAU
PER L'ESTUDI I MODELITZACIÓ DEL
CREIXEMENT DE BIOMASSA**

Dirigida per:
Xavier Gamisans Noguera i David Gabriel Buguña

Antonio David Dorado Castaño
Tesi doctoral
Manresa, Desembre 2009

XAVIER GAMISANS NOGUERA, catedràtic d'Escola Universitària del Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals de la Universitat Politècnica de Catalunya, i **DAVID GABRIEL BUGUÑA**, professor agregat del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFIQUEN:

Que l'enginyer químic **ANTONIO DAVID DORADO CASTAÑO** ha realitzat sota la nostra direcció el treball titulat: "**Biofiltració de contaminants gasosos en aire: caracterització de paràmetres clau per l'estudi i modelització del creixement de biomassa**", presentat en aquesta memòria i que constitueix la seva Tesi per optar al Grau de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya.

I perquè en prengueu coneixement i consti als efectes oportuns, presentem a l'Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa de la Universitat Politècnica de Catalunya l'esmentada Tesi, signant el present certificat a

Manresa, desembre 2009

Dr. Xavier Gamisans Noguera

Dr. David Gabriel Buguña

*A mis padres
i a la Natàlia,
amb molt d'amor.*

Agraïments

El treball que avui veu la llum és fruit de moltes hores de dedicació realitzades amb molta il·lusió i amb el suport i col·laboració de moltes persones a les que voldria agrair l'aportació que en ell han realitzat.

En primer lloc, vull agrair als meus directors de tesi el seguiment que han realitzat del meu treball al llarg d'aquests quatre anys i mig. Durant tot aquest temps, m'heu contagiats de la vostra passió per la recerca i d'aquesta infinita curiositat per trobar resposta a plantejaments de difícil solució. Bons exemples en són les llarguíssimes reunions per planificar simples experiments que es convertien en llargs períodes experimentals o l'intensiu debat sobre els resultats obtinguts i la seva interpretació. En tot moment m'he sentit recolzat i confiat que per qualsevol cosa podia contar amb la vostra ajuda, fins i tot en aquells moments en que per motius personals o professionals, us heu hagut d'absentar temporalment. Em sento satisfet del tot el que he après.

A en David li vull agrair especialment els missatges d'ànims en tot moment. A en Xavi, la solució a tots els problemes logístics que han anat sorgint i la confiança dipositada en mi en aquest temps, des de la seva proposta per impartir docència en l'Escola, fins a la codirecció de projectes de final de carrera i la participació en tribunals avaluadors. Agraïxo l'oportunitat de fer-me sentir un membre més de la Universitat. En aquest sentiment també hi ha contribuït els membres del Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, dels que he obtingut un enorme suport des del primer dia, estant accessibles en tot moment. A banda de tots els temes relacionats amb el departament, agraïxo sincerament l'ajuda de la Conxita, la Montse i l'Anna en la resolució de tots aquells dubtes científics que escapaven del meu coneixement. El Jordi i la Xesca han estat pràcticament sempre disponibles per ajudar en allò que fes falta en el laboratori. La imaginació del Jordi ha estat de gran utilitat per materialitzar idees de difícil aplicació i fer funcionar allò que sovint no funcionava. Les consultes i temes administratius han estat sempre resoltos amb una eficàcia inigualable per part de la Llúcia i la Júlia, com tothom qui les coneix pot fàcilment imaginar. Tampoc em puc deixar a la gent de manteniment i els del Centre de Càlcul. A mode general, també agraïxo a l'Escola per l'habilitació d'un espai idoni de treball perquè tots els doctorands puguin realitzar la seva feina. Gràcies a fer més amenes les hores de treball a tots els habitants d'aquest espai: Gemma, Ramon, Maria i Ginesta.

A la gent de l'Autònoma he de agrair infinitat de coses també. Començant pel Paco Valero, qui va ser la primera persona qui em va proposar un projecte de recerca que em va permetre conèixer tot aquest món per decidir continuar fins a dia d'avui. Agraïxo a en Javier, qui davant de les meves inquietuds em va oferir l'oportunitat de afegir-me en un projecte que des d'un començament em va captivar, amb un equip humà de gran qualitat i amb l'afegit de poder realitzar la feina a pocs quilòmetres de casa. Com des d'un principi em vas comentar, muntar un laboratori del que inicialment era una magatzem ha portat dificultats innumerables però la

experiència ha estat molt enriquidora. Aquesta tasca no hagués estat mai possible sense l'ajuda i experiència de tots els membres del grup. A en Guillermo li dec la meva iniciació oficial en el món de la modelització amb el temps que em va dedicar. Espero que aquelles hores es veiessin recompensades amb els resultats que vam obtenir conjuntament durant els primers anys. Al Juan Pedro, entre d'altres coses, les consultes de muntatges experimentals, que posteriorment van anar focalitzades al Jero i al Marc, i el recolzament durant el meu primer congrés . Amb el Jero sempre em quedarà el rècord d'aquell gran viatge al projecte europeu a Polònia, enriquidor en molts sentits, sense poder oblidar a la resta de l'equip (Torà i Bartolí). I gràcies també pel material de laboratori regalat, és tot un detall... Amb el Marc, l'experiència d'arribar en cotxe fins a la fira de Lió i descobrir que els hotels de Fórmula 1 no són una bona opció de viatge. A Delft ja en vam aprendre. Gràcies també per la teva hospitalitat a sas illes. A la Rosa, que després d'anys compartits de carrera va ser una gran sort coincidir en el grup per un temps. Al Roger i l'Andrea, dos grans fixatges a nivell professional i personal, disposats sempre a ajudar, i finalment, a l'Armando, que durant la teva estada vam aprendre diversitat de coses amb aquestes idees tant fermes que ningú et podia fer canviar.

Un apartat apart mereixen tots els estudiants que han participat activament en part de la feina realitzada en aquest estudi a través dels seus projectes final de carrera, beques de programes de formació o contractes com a tècnics. Em refereixo a en Josep, l'Eva i el David. Una menció especial vull dedicar a la Gemma i la Ginesta, que durant llarg temps han estat de gran ajuda per avançar la feina necessària. Ambdues també agrair els valuosos temps de descans. Gràcies Ginesta i Anna per revisar part de la memòria. Gràcies Ariadna pel toc artístic amb el dibuix de la portada.

I tots els que esteu fora de la Universitat, que m'heu permès desconnectar per moments de tots els maldecaps de la feina. A la gent de la carrera, Gisela, Miquel, Alicia i Felipe, que després de tant anys, ja faran 10, continuem mantenint el contacte i organitzant periòdicament entretingudes trobades. Sembla que no vaig tenir prou amb aquell inacabable projecte de final de carrera. A la colla d'amics, que tot i que ho intenten, diria que encara no entenen que faig i sempre em pregunten si ja he inventat alguna cosa. Eloi, Sigrid, Cris, Diana, Ramon, Laura, Guillem, Lluís, Mireia, Gemma, Jordi, Montse, Natàlia D. i Anna, m'ho feu passar molt bé en qualsevol cas. I finalment la Natàlia, la més important de tots. Gràcies per comprendre la meva feina i recolzar-me en tot moment, en els bons i dolents. Perdó per les hores intempestives d'arribada a casa i els caps de setmana i vacances sacrificats que esperen ser properament recompensats.

Finalmente agradezco a mis padres todo lo que han hecho por mí. Ellos han estado siempre a mi lado para todo lo que he necesitado y son los principales responsables que hasta día de hoy me haya podido dedicar a lo que realmente me gusta.

Sincerament, gràcies a tots!

Resum

La biofiltració ha esdevingut una alternativa efectiva i econòmica als sistemes tradicionals fisicoquímics de tractament de contaminants gasosos. Les elevades despeses d'operació i el consum energètic associat als tractaments convencionals han accentuat l'atenció en els processos biològics.

En general, un biofiltre consisteix en un reactor empaquetat amb un material de rebliment (orgànic o inorgànic) que esdevé el medi de suport pel creixement dels microorganismes. L'aire a tractar circula a través del llit i els contaminants es transfereixen des del gas a la biopel·lícula per absorció, on posteriorment difonen i es biodegraden simultàniament. D'aquesta manera, en biofiltració, s'aprofita l'activitat metabòlica dels microorganismes per degradar contaminants que esdevenen la font de matèria i energia pel seu creixement.

En biofiltració, la transferència de massa des de la fase gas a la biopel·lícula i la posterior degradació biològica són els principals fenòmens responsables de l'eliminació dels contaminants volàtils en aire. La correcta descripció d'un biofiltre, basada en aquests dos principals processos, es relaciona amb les propietats fisicoquímiques del material de rebliment utilitzat per immobilitzar la biomassa i les condicions d'operació. La modelització de biofiltres ha rebut menys atenció en comparació als treballs experimentals, fet que es relaciona amb la complexitat del procés, que inclou diverses interaccions físiques, químiques i biològiques.

En la present tesi doctoral, en primer lloc, es descriu la problemàtica i s'expliquen els antecedents de l'estudi i les motivacions del mateix (capítol 1). En segon lloc, en un capítol introductori (capítol 2) es descriuen els principals tractaments fisicoquímics per l'eliminació de contaminants gasosos en aire en comparació amb les diferents configuracions dels tractaments biològics. En aquest mateix capítol, es presenten els factors que han estat identificats com a claus en l'operació de biofiltres. Els factors clau permeten descriure els principals mecanismes implicats en els processos de biofiltració, a fi d'incorporar els diferents fenòmens en un model matemàtic que descriu el comportament d'un biofiltre, posant especial atenció en el creixement de biomassa i en les seves conseqüències sobre l'operació. En el capítol 3 es recullen els principals objectius de l'estudi i en el capítol 4 els materials i mètodes utilitzats.

La present tesi doctoral es presenta com a compendi d'un total de 9 articles que s'annexen en l'apartat de resultats (capítol 5) per a la seva posterior discussió general (capítol 6). Els primers 6 articles corresponen a l'estudi experimental dels paràmetres clau en biofiltració i els 3 restants, a la modelització matemàtica dels processos que descriuen el comportament d'un biofiltre.

En l'article "*A comparative study based on physical characteristics of the most suitable packing materials for common situations in biofiltration*" es selecciona el material més adient en funció

de les característiques físiques, que es relacionen amb les principals funcions que el material ha de portar a terme en un biofiltre, sense deixar de banda els criteris econòmics (despesa del material i costos d'operació associat a la utilització del material). L'estudi dels paràmetres clau en biofiltració es realitza comparativament en 10 materials de rebliment comunament utilitzats en biofiltració o potencialment utilitzables per les seves propietats. Entre els materials amb un elevat potencial per ser utilitzats com a material de rebliment en biofiltració, en l'article "*Evaluation of sludge-based carbon as packing material in biofiltration in comparison to classic materials*" s'avalua la reutilització d'un fang procedent d'una estació depuradora d'aigües residuals (tractat prèviament), per eliminar toluè. A banda d'avaluar les principals propietats dels materials en el seus estats naturals, en l'article "*The role of water in performance of biofilters: parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials*" també s'estudia la influència que exerceixen les condicions d'humitat pròpies de la biofiltració en dos paràmetres clau en l'operació: les pèrdues de pressió que experimenta el fluid i les capacitats dels materials per adsorbir el contaminant i esmorteir les possibles fluctuacions de càrrega.

Posteriorment, en l'article "*Evaluation of mass transfer coefficients in biotrickling filters: experimental determination and comparison to correlations*" es caracteritza la transferència de massa a partir d'un procediment experimental senzill i es compara amb els resultats obtinguts amb les correlacions empíriques més utilitzades en els estudis de biofiltració. En l'article "*Development of a kinetic model for elemental sulfur and sulfate formation from the autotrophic sulfide oxidation using respirometric techniques*" també es descriu la transferència de massa, però en aquesta ocasió per un respiròmetre en fase líquida, amb el propòsit de caracteritzar el fenomen en una eina utilitzada habitualment en biofiltració, per la determinació experimental de paràmetres cinètics.

Finalment, una vegada caracteritzats els fenòmens físics implicats, s'estudia la degradació d'un contaminant comú (toluè) i el creixement de biomassa associat des de la inoculació del reactor fins a la colmatació del llit. Els resultats obtinguts es presenten en l'article "*Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads. Part 1: Experimental performance from inoculation to clogging*". El propòsit final és enregistrar l'evolució dels principals paràmetres relacionats amb el creixement de la biopel·lícula per modelitzar el procés d'acumulació de biomassa.

En la segona part de l'estudi es descriuen els principals resultats obtinguts en la modelització del procés de biofiltració partint de la informació experimental obtinguda sobre els paràmetres clau en biofiltració. Per assolir l'objectiu final de modelitzar el creixement de biomassa a l'interior d'un biofiltre es parteix del desenvolupament d'un model bàsic que inclou els principals fenòmens que descriuen el procés de biofiltració. La validesa d'aquest model bàsic, que prediu les concentracions de sortida de contaminant en funció de les característiques del sistema i les condicions d'operació, ha estat satisfactòriament comprovada en la descripció de l'evolució de

poblacions a l'interior d'un biofiltre, tal i com es detalla en l'article "*Modeling of a bacterial and fungal biofilter applied to toluene abatement: kinetic parameter estimation and model validation*". Per altra banda, s'estudia la incorporació de fenòmens addicionals en el model bàsic i es realitza un anàlisi de sensibilitat dels paràmetres del model, per discernir quins són els paràmetres més influents en les prediccions del model. Aquesta part es recull en l'article "*Developing a general diffusion-reaction model applied to gas-phase VOCs removal by biofiltration: parameter analysis and phenomena study*".

Els resultats obtinguts a nivell experimental en l'estudi de paràmetres clau de l'operació d'un biofiltre i la discussió realitzada en la modelització dels fenòmens que descriuen el procés, permet desenvolupar, calibrar i validar un model dinàmic que descriu el comportament d'un biofiltre pel tractament d'un contaminant gasós, incloent el creixement de biomassa. El model dinàmic de creixement prediu el perfil de concentracions en el biofiltre al llarg del temps, al mateix temps que preveu les conseqüències de l'augment del gruix de la biopel·lícula en la progressiva disminució de la porositat del llit i l'increment de les pèrdues de pressió, relacionades a la vegada, amb l'increment de les despeses d'operació i la possible substitució del material per la colmatació del llit. L'ajust satisfactori de les prediccions del model a dades experimentals obtingudes en l'operació d'un biofiltre real a escala laboratori es presenten en l'article "*Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads. Part 2: Model development, calibration and validation*".

Les principals conclusions del treball es presenten en el capítol 7, a la vegada que s'obre la porta a la continuació del treball amb nous estudis (capítol 8).

ÍNDEX

1.	Presentació, motivació i antecedents	5
2.	Introducció	11
2.1.	Contaminació ambiental	13
2.1.1.	Legislació en emissions de contaminants en aire	14
2.1.2.	Tractaments fisicoquímics de contaminants gasosos	17
2.1.2.1.	Tecnologies de transferència de massa	18
2.1.2.2.	Tecnologies de combustió.....	19
2.1.2.3.	Tecnologies de concentració.....	20
2.1.3.	Tractaments biològics de contaminants gasosos.....	23
2.1.3.1.	Biofiltres	23
2.1.3.2.	Tecnologies alternatives.....	26
2.1.4.	Paràmetres que defineixen l'eficàcia del procés de biofiltració	27
2.1.5.	Eliminació biològica de toluè en corrents gasosos	29
2.2.	Factors clau en l'operació d'un biofiltre.....	32
2.2.1.	Materials de rebliment.....	32
2.2.2.	Aportació d'aigua	35
2.2.3.	Aportació de nutrients	37
2.2.4.	Pèrdua de càrrega	38
2.2.5.	Capacitat d'adsorció.....	39
2.3.	Modelització del procés biofiltració.....	42
2.3.1.	Mecanismes implicats en els processos de biofiltració	43
2.3.1.1.	Dispersió axial.....	45
2.3.1.2.	Resistència a la transferència de massa.....	46
2.3.1.3.	Difusió en la biopel·lícula	49
2.3.1.4.	Degradació biològica	50
2.3.1.5.	Limitació per oxigen	51
2.3.2.	Evolució dels models matemàtics	52
2.4.	Creixement de biomassa	55
2.4.1.	Estudis teòrics de creixement de biomassa	56
2.4.1.	Estudis experimentals de creixement de biomassa	57
3.	Objectius	59
4.	Materials i Mètodes	63

4.1.	Materials de rebliment.....	65
4.2.	Caracterització dels materials de rebliment	67
4.3.	Estudi de la reutilització de fang biològic pirolitzat com a material de rebliment	68
4.4.	Determinació de pèrdues de càrrega.....	68
4.5.	Determinació de les capacitats d'adsorció en materials de rebliment.....	71
4.6.	Determinació dels coeficients de transferència de massa en materials de rebliment.....	74
4.7.	Estudi del creixement de biomassa en biofiltració	78
4.8.	Tècniques matemàtiques en la calibració i validació de models matemàtics	83
4.8.1.	Resolució matemàtica	83
4.8.2.	Anàlisi de sensibilitat dels paràmetres d'un model matemàtic	84
4.8.3.	Estimació de paràmetres d'un model	85
4.8.4.	Intervals de confiança en la calibració de models matemàtics.....	85
4.8.5.	Tècniques estadístiques en la validació dels models matemàtics	87
5.	Resultats	89
6.	Discussió general	247
6.1.	Estudi experimental de paràmetres clau en biofiltració	249
6.1.1.	Estudi dels materials de rebliment més adients	250
6.1.1.1.	Propietats fisicoquímiques dels materials de rebliment.....	251
6.1.1.2.	Despesa econòmica dels materials de rebliment	258
6.1.1.3.	Classificació dels materials més adients en biofiltració	260
6.1.1.4.	Estudi de la reutilització de fang biològic pirolitzat com a material de rebliment	263
6.1.2.	Efecte del contingut en aigua en l'operació de biofiltres	264
6.1.2.1.	Efecte de la presència d'aigua en les pèrdues de pressió.....	265
6.1.2.2.	Efecte en la capacitat d'adsorció dels materials	268
6.1.3.	Transferència de massa.....	272
6.1.3.1.	Determinació experimental de coeficients de transferència de massa....	273
6.1.3.2.	Comparació dels coeficients experimentals amb correlacions existents .	275
6.1.3.3.	Calibració d'un model de transferència de massa amb dades experimentals	276
6.1.4.	Creixement de biomassa	278
6.1.4.1.	Seguiment del creixement de biomassa en el tractament de toluè a altes càrregues	280
6.1.4.2.	Recuperació de l'activitat després d'una parada en l'alimentació	282

6.1.4.3.	Producció de biomassa.....	285
6.2.	Modelització matemàtica en la biofiltració de toluè	287
6.2.1.	Desenvolupament d'un model matemàtic bàsic	288
6.2.2.	Estudi de la sensibilitat dels paràmetres d'un model matemàtic bàsic.....	296
6.2.3.	Estudi de la incorporació de fenòmens addicionals en un model matemàtic bàsic	299
6.2.3.1.	Resistència a la transferència de massa per a la fase gas	299
6.2.3.2.	Limitació de l'activitat biològica per oxigen.....	301
6.2.3.3.	Dispersió axial per a la fase gas.....	302
6.2.4.	Calibració i validació d'un model matemàtic amb evolució de poblacions	303
6.2.4.1.	Condicions experimentals	304
6.2.4.2.	Estimació dels paràmetres cinètics	305
6.2.4.3.	Estimació dels intervals de confiança pels paràmetres avaluats.....	308
6.2.4.4.	Validació del model.....	309
6.2.5.	Modelització del creixement de biomassa.....	312
6.2.5.1.	Calibració dels paràmetres cinètics d'un model matemàtic de creixement de biomassa.....	315
6.2.5.2.	Validació d'un model matemàtic de creixement	320
7.	Conclusions	323
8.	Treball futur.....	331
9.	Nomenclatura.....	335
9.1.	Acrònims.....	337
9.2.	Notació matemàtica	337
10.	Bibliografia	343

1. Presentació, motivació i antecedents

L'origen de la present tesi doctoral és fruit del treball d'investigació iniciat pel Dr. Guillermo Baquerizo en el grup de recerca "Tractament de contaminants gasosos i olors" de la Universitat Politècnica de Catalunya en col·laboració amb la Universitat Autònoma de Barcelona. Per altra banda, el coneixement adquirit per diversos membres del grup a la Universitat de Califòrnia, de Riverside (EEUU), en col·laboració amb el Dr. Marc Deshusses, ha permès impulsar el coneixement dels processos de biofiltració pel tractament de contaminants gasosos a nivell experimental i teòric. Amb aquest propòsit, la present tesi doctoral mostra els resultats obtinguts en la caracterització de paràmetres clau per l'estudi i modelització del creixement de biomassa en biofiltració.

La biofiltració ha esdevingut una alternativa efectiva i econòmica als sistemes tradicionals fisicoquímics de tractament de contaminants gasosos. Les elevades despeses d'operació i el consum energètic associat als tractaments convencionals han accentuat l'atenció en els processos biològics.

En general, un biofiltre consisteix en un reactor empaquetat amb un material de rebliment (orgànic o inorgànic) que esdevé el medi de suport pel creixement dels microorganismes. L'aire a tractar circula a través del llit i els contaminants es transfereixen des del gas a la biopel·lícula per absorció, on posteriorment difonen i es biodegraden simultàniament. D'aquesta manera, en biofiltració, s'aprofita l'activitat metabòlica dels microorganismes per degradar contaminants que s'esdevenen la font de matèria i energia pel seu creixement.

Diversos materials de rebliment han estat utilitzats en biofiltració per tractar un ampli ventall de contaminants, com compostos orgànics volàtils, compostos sulfurosos, amoníac, entre d'altres (Kennedy i col. 2001). La selecció adient del material de rebliment utilitzat en un biofiltre és una decisió crítica per poder assolir elevades eficàcies d'eliminació i mantenir una operació òptima durant llargs terminis. Malgrat que la rellevància del material de suport és àmpliament reconeguda, diversos materials de rebliment han estat utilitzats en biofiltració sense que existeixi un acord generalitzat de quin medi de suport és més adient en cada operació. Per aquest motiu es fa necessari definir un procediment d'avaluació dels materials de rebliment en relació a les principals propietats que defineixen les funcions que un medi de suport ha de realitzar en un biofiltre. La selecció del material més adient ha d'incorporar, entre d'altres, l'avaluació del cost del material, la durabilitat i la despesa econòmica de la seva utilització.

Un altre paràmetre clau en l'operació d'un biofiltre és la presència d'aigua, ja que és essencial per mantenir actius els microorganismes responsables de degradar els contaminants. No obstant, el contingut en aigua retingut en el material de rebliment pot afectar dràsticament les propietats físiques dels materials i del llit. En la bibliografia, no existeixen treballs previs que avaluïn l'impacte de l'aigua en les principals característiques dels biofiltres, tals com la

capacitat d'adsorció dels materials (crítica per esmorteir fluctuacions de càrrega de contaminant) o les pèrdues de pressió del llit (relacionat amb el consum energètic).

A banda de caracteritzar els processos que influeixen en la capacitat de degradació dels microorganismes, es fa necessari disposar de la màxima informació possible del procés de transferència del contaminant des de la fase gas a la biopel·lícula. Normalment, els coeficients que defineixen el procés de transferència es calculen per mitjà de correlacions empíriques, malgrat que aquestes equacions van ser definides per materials que avui en dia no s'utilitzen i en condicions d'operació que s'allunyen substancialment de les que es treballen actualment en biofiltració.

Entre els diferents contaminants estudiats per aprofundir en el coneixement dels processos de biofiltració, el toluè ha estat un dels compostos més àmpliament investigat (Matteau i Ramsay 1999, Acuña i col. 1999). Aquest compost es produeix en quantitats industrials, al mateix temps que es reconeix els possibles efectes adversos que pot provocar sobre la salut humana (Murata i col. 1999).

La modelització de biofiltres ha rebut menys atenció en comparació als treballs experimentals, fet que es relaciona amb la complexitat del procés, que inclou diverses interaccions físiques, químiques i biològiques. Malgrat l'elevat nombre de treballs publicats focalitzats en la biofiltració de toluè (200 articles publicats en els últims 5 anys), menys de 20 treballs fan referència a estudis de modelització. La modelització matemàtica esdevé una eina amb un gran potencial per aprofundir en el coneixement dels fenòmens que descriuen el procés, entendre les relacions que s'estableixen entre els paràmetres i el comportament del biofiltre i, en última instància, per dissenyar operacions específiques i optimitzar processos ja establerts.

Al llarg de la història, diversos models simples i complexos han estat desenvolupats per simular la biofiltració de toluè en condicions estacionàries i en condicions dinàmiques (Ottengraf i van der Oever 1983, Shareefdeen i Baltzis 1994, Deshusses i col. 1995, Zarook i col. 1997, Abumaizar i col. 1997, Amanullah i col. 1999, Metris i col. 2001). No obstant, la gran majoria de models dinàmics en biofiltració rarament consideren els processos d'acumulació de biomassa, el que pot donar lloc a conclusions errònies en la predicció del comportament dels reactors sota diferents condicions d'operació, com en el cas del tractament d'altres càrregues de contaminant, on aquest fenomen és predominant. Predir l'acumulació de biomassa a l'interior d'un biofiltre pot ser de gran utilitat per estimar les despeses econòmiques en l'operació a llarg termini d'un biofiltre, ja que el consum energètic per impulsar l'aire a través del llit és un dels principals cost d'operació, i evitar la colmatació del llits per l'excessiu creixement de la biomassa al seu interior, el que suposa un estalvi de neteja o substitució del material de suport.

A més a més, els paràmetres cinètics dels models matemàtics són freqüentment obtinguts de la bibliografia, on les condicions experimentals poden ser considerablement diferents i, per tant, poden variar significativament. Malgrat que la determinació experimental directa tampoc és una tasca trivial, degut a la dificultat de reproduir el sistema experimental, és fa necessari calibrar els models per les condicions experimentals específiques de cada procés.

2. Introducció

2.1. Contaminació ambiental

En els últims anys, la problemàtica de la contaminació ambiental ha augmentat considerablement com a conseqüència, principalment, del creixement industrial. No obstant, la consciència popular envers aquest problema s'ha incrementat al mateix temps que les mesures legislatives han esdevingut més restrictives. L'Organització Mundial de la Salut considera la contaminació atmosfèrica com una de les més importants prioritats mundials en salut (Informe d'Estat de la Salut en el món 2002).

En termes generals es pot considerar que existeix contaminació atmosfèrica quan es detecta en l'aire la presència de substàncies i formes d'energia que alteren la seva qualitat fins al punt de poder comportar risc, danys o molèsties greus per a les persones i béns de qualsevol naturalesa. A part de les fonts antropogèniques, degut als diferents processos productius de l'home, la contaminació ambiental es pot originar a partir de certes manifestacions de la naturalesa (fonts naturals). El medi ambient és sovint capaç de restaurar pels seus propis mitjans la contaminació d'alguns compostos, però en moltes ocasions es mostra incapaç de restaurar de forma natural els desajustos provocats per l'activitat humana.

Les fonts antropogèniques més importants són d'origen industrial, a partir de processos de combustió i emissions de gasos procedents de plantes de tractament d'aigües, compostatge o altres processos de tractament de residus, a banda de les fonts d'origen domèstic, principalment a partir d'aparells tèrmics. Les emissions contaminants més problemàtiques són originades pels compostos orgànics volàtils, que esdevenen catalitzadors en la formació del *smog*, els compostos clorats, que actuen en la degradació d'ozó, i per una altra part, les emissions d'olors, que esdevenen molestes pel conjunt de la població.

En l'actualitat, gran part de les tecnologies convencionals de tractament d'emissions de compostos tòxics i olors estan basades en processos que requereixen una elevada demanda energètica. A més a més, presenten inconvenients relacionats amb la utilització de reactius químics i la generació de subproductes que donen lloc a un encariment dels costos d'operació. La biofiltració s'ha convertit en una alternativa de futur a les tecnologies convencionals de tractament de contaminants gasosos. Durant els últims anys la biofiltració ha emergit com un procés biològic eficient i fiable per tractar l'aire procedent de les emissions contaminants. Aquesta tecnologia ha estat satisfactòriament utilitzada per eliminar un ampli ventall de contaminants com compostos orgànics volàtils, amoníac i compostos sulfurosos entre d'altres (Deviny i col. 1999, Delhomenie i Heitz 2005, Van Groenestijn i Kraakman 2005, Baquerizo i col. 2005). No obstant, el baix nivell de coneixement dels fenòmens que tenen lloc en l'interior del sistema indiquen que el potencial d'aquestes tecnologies es troba encara en vies de ser plenament utilitzat.

2.1.1. Legislació en emissions de contaminants en aire

La contaminació ambiental a Europa es regula i controla per mitjà de convenis internacionals, en els que s'aborden problemes globals com el canvi climàtic, la contaminació transfronterera o la disminució de l'ozó estratosfèric, i per mitjà del compliment de la legislació europea en matèria de qualitat de l'aire i emissions de fonts estacionàries i mòbils. La legislació de la Unió Europea en matèria de qualitat d'aire es defineix en base a la Directiva Marc 96/62/EC (Consell de la Unió Europea) i les disposicions implementades en les directives específiques (Directiva 1999/30/EC, 2000/69/EC, 2002/3/EC, 2004/107/EC, 2008/50/EC) a partir de les quals s'avalua i regula la qualitat de l'aire dels Estats Membres (Trozzi i col. 2008). En aquestes directives es defineixen els principis bàsics d'una estratègia comuna:

- definir i establir els objectius en relació a la qualitat de l'aire per prevenir, reduir o evitar els efectes negatius sobre la salut humana i el medi ambient
- avaluar la qualitat de l'aire en base a criteris i mètodes comuns
- obtenir informació adient referent a la qualitat de l'aire i assegurar la disponibilitat pública
- mantenir la qualitat de l'aire quan sigui bona i millorar-la en la resta de casos.

En conformitat amb la legislació europea, l'avaluació de la qualitat de l'aire es pot realitzar per mitjà de mesures directes i per mitjà de qualsevol tècnica d'estimació, incloent la modelització. En concret, la Directiva Marc recull "qualsevol mètode utilitzat per mesurar, calcular, predir o estimar els nivells de contaminants". Per aquest motiu, les Directives específiques introdueixen avaluacions dels límits per cada contaminant, que han de ser utilitzats per establir quan les mesures són obligatòries i quan altres tècniques es poden utilitzar. En concret es recull:

- límit superior d'avaluació, sota el qual una combinació de mesures i tècniques de modelització poden ser utilitzades per avaluar la qualitat de l'aire
- límit inferior d'avaluació, sota el qual només les tècniques de modelització o tècniques d'estimació objectiva poden ser utilitzades.

Quan les concentracions es troben per sobre el límit superior d'avaluació, les mesures són obligatòries i aquestes poden ser complementades amb altres tècniques. Els valors límits, els valors objectius, els objectius a llarg termini, les alertes i la informació dels límits són establerts amb el propòsit de protegir la salut pública i el medi ambient. També s'especifiquen previsions en l'àmbit de la regulació de la qualitat ambiental a través de la implementació de plans per reduir la concentració dels contaminants i obtenir una millora en la qualitat del medi ambient.

La Directiva de qualitat de l'aire (2008/50/EC) ha estat recentment adaptada com una de les mesures claus resumides en l'Estratègia Temàtica en contaminació ambiental del 2005. El propòsit principal és simplificar la legislació medi ambiental. De fet, fusiona en un únic text els continguts de la Directiva Marc, les tres primeres directives específiques i les decisions del Consell de la Unió Europea. L'objectiu és establir un intercanvi recíproc de dades i informació des de xarxes i estacions individuals de mesures ambientals entre els Estats Membres (Decisió 97/101/EC, i esmenada en la Decisió 2001/752/EC).

La nova directiva no canvia els estàndards de qualitat de l'aire i els principals continguts de la legislació prèvia, però introdueix petits canvis sobre els criteris d'avaluació, les contribucions naturals als nivells de contaminació i les excepcions o derogacions al compliment dels valors límits en condicions particulars. Considerant que la fracció de partícules fines suposa un risc important per a la salut pública, s'introdueixen noves previsions sobre el control i monitoratge de la PM_{2,5} (matèria particulada respirable, inferior a 2,5 µm). El primer propòsit és reduir les concentracions en zones urbanes i monitorar àrees amb poblacions superiors als 100.000 habitants considerant un valor mig en 3 anys. Durant el període 2010-2020 s'ha d'aconseguir una reducció de l'exposició tant elevada com sigui possible. A partir del 2015, la concentració màxima permesa serà de 20 µg·m⁻³. El segon propòsit és establir un valor objectiu de 25 µg·m⁻³ pel 2010 i un límit de 25 µg·m⁻³ pel 2015 en qualsevol lloc, zona urbana o no.

En relació al control de les emissions de contaminants a l'atmosfera, la Directiva 2008/1/EC es defineix com la versió codificada de la Directiva 96/61/EC en la Integració de la Prevenció i Control de la Contaminació de la Unió Europea (IPPC). En aquesta directiva s'estableixen les regles comunes en els permisos obtinguts per les instal·lacions industrials. Es fusiona en un únic text les esmenes anteriors i s'introdueixen alguns canvis lingüístics i algunes adaptacions. També s'inclou que *"un inventari de les principals emissions i fonts responsables seran publicades cada 3 anys per la Comissió a partir de les dades subministrades pels Estats Membres"*. La Directiva és d'aplicació en els següents sectors: indústries energètiques, producció i processat de metalls, indústria minera, indústria química, gestió de residus i altres activitats (polpa, paper i cartrons, fibres tèxtils, adobat de pells, residus animals, escorxadors, productes alimentaris animals i vegetals, llet, cria intensiva d'aviram i porcs, tractament de superfícies i incineració de carbons i grafit).

A nivell estatal, la primera llei de qualitat ambiental data de l'any 1972 ("Ley 38/72, de Protección del Ambiente Atmosférico"). La esmentada llei tenia com a objectiu prevenir, vigilar i corregir les situacions de contaminació atmosfèrica, independentment de les causes que la produïssin. Aquesta llei, presentada com a declaració d'intencions no mencionava casos concrets ni límits d'emissions. L'ampliació d'aquesta llei es troba en el Decret 833/75, on s'estableixen els primers valors de contaminació pels següents contaminants: Cl₂, HCl,

compostos de Fluor, HF, H₂S, sulfur de carboni i partícules sedimentables. La llei en qüestió també recull els nivells d'emissió màxims permesos per a un catàleg d'activitats potencialment contaminants per l'atmosfera.

Des de la primera llei de qualitat ambiental, s'han promulgat una gran quantitat de lleis, tant de caràcter específic referides a processos de producció concrets, com de caràcter més generals per regular contaminants atmosfèrics concrets en unes determinades quantitats. Alguns exemples són el Real Decret 646/1991 que limita les emissions de grans instal·lacions de combustió o el Real Decret 117/2003 que estableix limitacions en les emissions de COV's per l'ús de dissolvents en determinades activitats. En aquest últim Decret es recullen els líndars de consum i els límits d'emissions per un gran grup d'activitats industrials. Posteriorment, el Real Decret 227/2006 complementa el règim jurídic sobre la limitació de les emissions de compostos orgànics volàtils. A diferència de l'anterior Real Decret, es limita el contingut en dissolvents de certs productes que es comercialitzen en el mercat (pintures, vernissos i productes de renovació de l'acabat de vehicles).

En el cas del control de les olors, aquestes constitueixen un factor de contaminació recollida a la Llei 22/1983 i també es consideren a la Llei 3/1998. La primera normativa, tant a nivell estatal com europeu, data de l'any 2001. El baix nivell de legislació en aquest àmbit és degut a la dificultat tècnica per mesurar objectivament els nivells d'olors. En aquest sentit, en 1990 es decideix dins de l'entorn de la Unió Europea, l'elaboració d'una norma per a la determinació de la concentració d'olor. La norma europea prEN 13725:1999 E "*Air quality- Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry*" regula el mètode estàndard de determinació d'olors. L'adaptació a nivell estatal va donar lloc a l'any 2004 a la norma UNE-EN 13725 "*Calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica*" amb l'objectiu d'abordar objectivament els problemes de contaminació ambiental per olors. Aquesta normativa contempla la presa de mostres, la quantificació i el càlcul de les emissions d'olors dels focus. A escala estatal les activitats que produeixen males olors estan sotmeses a la Llei 34/2007 de qualitat de l'aire i protecció de l'atmosfera.

A escala autonòmica, la Taula 2.1 recull la legislació més rellevant en matèria de prevenció i control de la contaminació aprovada pel Parlament de Catalunya, des de la Llei 22/1983 de Protecció de l'Ambient Atmosfèric fins els posteriors decrets aprovats en el mateix àmbit. Alguns d'aquests decrets es focalitzen en les emissions de determinades activitats industrials (ex. Decret 22/1998 aplicat a instal·lacions de torrada i torrefacció de cafè) i d'altres en la declaració de zones de protecció especial que puguin quedar afectades per la presència d'elevades concentracions de contaminants per la concentració d'elevada activitat industrial (ex. Decret 226/2006 pel cas del diòxid de nitrogen i les partícules en suspensió en les comarques del Barcelonès, el Vallès Oriental, el Vallès Occidental i el Baix Llobregat).

Taula 2.1. *Legislació en prevenció i control de la contaminació de l'aire a Catalunya (Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya)*

Llei- Decret	Objectiu	Data de publicació	DOGC.
22/1983	Protecció del l'Ambient Atmosfèric	30/11/1983	Nº 385
323/1994	Regulador de les instal·lacions d'incineració de residus i límits de les seves emissions	16/12/1994	Nº 1986
199/1995	Aprovació dels mapes de vulnerabilitat i capacitat del territori referits a la contaminació atmosfèrica	19/07/1995	Nº 2077
398/1996	Regulador del sistema de plans graduals de reducció d'emissions a l'atmosfera	18/11/1996	Nº 2294
22/1998	Límits d'emissió a l'atmosfera per a instal·lacions de torrada i torrefacció del cafè	10/02/1998	Nº 2575
319/1998	Límits d'emissions per a instal·lacions industrials de combustió i cogeneració	29/01/1999	Nº 2816
170/1999	Reglament provisional de les entitats ambientals de control	01/07/1999	Nº 2921
80/2002	Regulador de les condicions per a la incineració de residus	13/03/2002	Nº 3594
390/2004	Assignació de competències en matèria d'emissions de gasos d'efecte hivernacle	23/09/2004	Nº 4225
226/2006	Declaració de zones de protecció especial de l'ambient atmosfèric pel diòxid de nitrogen i partícules	25/05/2006	Nº 4641
397/2006	Aplicació del règim de comerç de drets d'emissió de gasos amb efecte hivernacle	26/10/2006	Nº 4748
152/2007	Pla d'actuació per a la millora de la qualitat de l'aire en els municipis declarats de protecció especial	12/07/2007	Nº 4924

Referent a la contaminació odorífera en l'àmbit autonòmic, actualment s'està redactant l'esborrany de l'avantprojecte de Llei contra aquest tipus de contaminació. L'objectiu d'aquesta futura llei serà regular les mesures necessàries per a prevenir i corregir la contaminació odorífera que afecta la població.

2.1.2. Tractaments fisicoquímics de contaminants gasosos

Tradicionalment s'han utilitzat diverses tecnologies basades en tècniques fisicoquímiques per reduir la presència d'espècies contaminants en aire i olors. Entre totes les possibilitats disponibles, l'elecció de la tècnica més adient depèn de les condicions d'operació (cabal, concentració, temperatura, humitat i característiques del contaminant). En aquest sentit tenen

un paper fonamental les característiques fisicoquímiques del contaminant, la solubilitat, el nivell de biodegradació i la temperatura d'inflamació (Delhoménie i Heitz 2005).

En la Figura 2.1 es mostra una classificació de les tècniques més utilitzades en el tractament de compostos orgànics volàtils. Els tractaments fisicoquímics (en línia contínua) es poden classificar en 3 grans grups: fenòmens de transferència de massa, processos de combustió i tecnologies per a la concentració dels contaminants. En algunes d'aquestes tècniques la recuperació del contaminant és possible (absorció, adsorció, condensació i tecnologia de membranes) i en altres s'elimina directament (oxidació tèrmica i oxidació fotocatalítica). Els tractaments biològics (línia discontinua) es descriuen en el següent apartat (2.1.3).



Figura 2.1. Classificació de les tecnologies més utilitzades en el tractament de contaminants gasosos en aire.

2.1.2.1. Tecnologies de transferència de massa

Les tecnologies de transferència de massa es fonamenten en el transport del contaminant de la fase gas a una altra fase aquosa o sòlida. Com a resultat s'obté un residu que és necessari tractar si vol ser reutilitzat. Els principals processos basats en la transferència de massa són l'adsorció i l'absorció.

En l'**adsorció**, el contaminant en fase gas es transfereix a una fase sòlida mitjançant la circulació del corrent gasós a través d'un llit fix o fluiditzat que conté les partícules adsorbents. L'eficàcia del mètode dependrà de la concentració del contaminant, el cabal de gas a tractar, la

naturalesa química del contaminant, el tipus de material adsorbent i la temperatura de treball, entre d'altres. Aquesta tecnologia s'aplica en corrents de gas amb un cabal i càrrega de contaminant moderats. Si l'adsorbent pot ser regenerat, s'anomena adsorció regenerativa. La regeneració de l'adsorbent és limitada. En cas contrari, quan l'adsorbent no pot ser regenerat, es parla d'adsorció no-regenerativa. Els processos d'adsorció es classifiquen en dos tipus en funció de l'interacció entre l'adsorbent i l'adsorbat: adsorció física i quimioadsorció. L'adsorció física és considerada més important en els processos de separació. L'adsorció física es produeix quan les molècules són retingudes sobre la superfície i porus del material per forces de Van der Waals i es caracteritza per una reduïda calor d'adsorció i per un equilibri reversible i ràpid (Ruthven 1984).

En l'**absorció**, el contaminant en fase gas es transfereix a una fase líquida (absorbent) no volàtil. L'efectivitat del procés dependrà principalment de la solubilitat del contaminant en la fase líquida i la presència d'una elevada superfície de transferència. L'aigua és un dels absorbents més utilitzats per criteris econòmics i la relativa facilitat dels tractaments posteriors. Aquesta tecnologia s'aplica en corrents amb cabals mitjans i concentracions de contaminants altes. Concretament, aquests sistemes es dissenyen pel tractament de cabals entre 3400 i 170000 m³·h⁻¹ i un rang de concentracions entre les 500 i 5000 ppm (Khan i Ghoshal 2000). Per aconseguir una eliminació definitiva, es pot utilitzar un tractament complementari o una absorció reactiva, que consisteix en fer reaccionar el contaminant durant la pròpia absorció mitjançant l'addició de certs reactius que eviten el retorn del contaminant a la fase gas. Les columnes d'absorció amb material de rebliment poden ser utilitzades més satisfactòriament amb contaminants poc solubles degut a un temps de residència del líquid i vapor més elevat (superior als 10 s). Les columnes d'absorció per ruixament atomitzat són adients per corrents de gas amb elevada humitat (>50% HR).

2.1.2.2. Tecnologies de combustió

Entre les tecnologies de combustió cal destacar la incineració, l'oxidació catalítica i més recentment, l'oxidació fotocatalítica. La **incineració** és una tècnica àmpliament utilitzada (William i Leed 1997). Aquesta consisteix en la combustió a elevada temperatura del corrent gasós a tractar, transformant el contaminant en aigua i diòxid de carboni. La combustió es produeix quan el contaminant combinat amb aire arriba a la temperatura d'ignició. En funció de si la calor generada en la reacció és suficient per mantenir la combustió, es pot distingir entre combustió directa i incineració tèrmica. En la combustió directa no és necessari una aportació externa per generar la calor necessària i en la incineració tèrmica s'utilitza un combustible extern. Els principals inconvenients de la incineració són els elevats costos d'operació, l'emissió d'òxids de nitrogen i de sofre a l'atmosfera i la necessitat de disposar d'un sistema de control sofisticat. Aquesta tecnologia és viable per tractar corrents moderats amb alta càrrega de

contaminant, ja que en cas contrari, les despeses d'operació la fan econòmicament inviable. Els sistemes es dissenyen per tractar una capacitat entre 1700-850000 m³·h⁻¹ i una concentració de COVs entre 800 i 1000 ppm. Els temps de residència habituals es situen entre els 0.3 i 2 segons i les temperatures de treball entre els 760 i 1200°C (Khan i Goshal 2000). Aquestes elevades temperatures poden produir nivells elevats d'òxids de nitrogen que requereixen d'un tractament posterior.

L'**oxidació catalítica** és un procés destructiu similar a l'oxidació tèrmica però a menor temperatura degut a la presència d'un catalitzador. La temperatura habitual de funcionament es troba entre 250 i 400 °C. Conseqüentment, els sistemes d'oxidació catalítica tenen un menor consum energètic que els d'oxidació tèrmica, al mateix temps que existeix un menor risc de formació de subproductes d'oxidació no desitjats (com CO, NOx i dioxines). En contrapartida, la pèrdua d'eficàcia dels catalitzadors amb el temps comporten un cost addicional al procés, que fan aquests processos menys populars que l'oxidació tèrmica (Khan i Ghoshal 2000). Aquest sistema de tractament es dissenya per una capacitat d'aire entre els 1700 i 170000 m³·h⁻¹. Les concentracions habituals de tractament es troben entre les 800 i 1000 ppm. El sistema catalític opera correctament a baixes concentracions o en operacions cícliques. S'utilitzen normalment per a orificis de ventilació on els cabals i concentracions dels COVs són variables (Ruddy i Caroll 1993). La presència de determinades espècies com els sulfurs, clorurs o sílice poden afavorir una ràpida desactivació del catalitzador.

L'**oxidació fotocatalítica** es basa en la utilització de radiació ultraviolada per oxidar el contaminant. Quan les partícules d'un material semiconductor com el TiO₂ són il·luminades per fotons d'energia superior a les seves energies de banda prohibida ("bandgap"), el material absorbeix els fotons. Els electrons en la banda de valència del material són excitats a la banda de conducció i deixen buits els espais dels electrons en la banda de valència. Els components d'aquest parell activat, quan es transfereixen a través de la interfície poden reduir i oxidar una superfície adsorbent de compostos orgànics (Mo i col. 2009). Els estudis han mostrat com la fotocatalització gas-sòlida pot descomposar una gran varietat de COVs, entre ells l'acetona, el toluè, el formaldehid i el benzè (Wang i col. 2003, Shie i col. 2008).

2.1.2.3. Tecnologies de concentració

Les tecnologies de concentració del contaminant gasós es posen de manifest en els processos de condensació i les tecnologies de membranes. El procés de **condensació** consisteix en la disminució de la temperatura o l'increment de la pressió per tal d'obtenir el contaminant condensat. L'eficàcia d'aquest tractament dependrà de la volatilitat del contaminant. La condensació és més eficient per COVs amb punts d'ebullició per sobre 38°C a concentracions relativament elevades per sobre les 5000 ppm (Khan i Ghoshal 2000). Els COVs amb menor

punt d'ebullició poden requerir una condensació o pressurització excessiva que poden disparar les despeses d'operació. La condensació és viable per cabals moderats de gas residual amb una elevada concentració de contaminant.

La **tecnologia de membranes** és un sistema relativament nou, desenvolupat bàsicament per al tractament de COVs. Inicialment aquesta tècnica va ser utilitzada als anys 60 per processos de dessalinització (Khan i Ghoshal 2000). El procés es basa en la compressió i condensació del corrent de gas a tractar, amb l'objectiu d'aconseguir una fase líquida de la que es poden separar els COVs. El líquid es fa passar per una sèrie de membranes permeables al contaminant, mitjançant un increment de pressió que permet obtenir un corrent net. La tecnologia de membranes és aplicable per corrents moderats amb alta càrrega de contaminant.

Les principals característiques de les tècniques fisicoquímiques més utilitzades es troben resumides en la Taula 2.2. En aquesta taula es descriuen comparativament els fonaments, les característiques, les aplicacions, les limitacions i les despeses econòmiques de les tecnologies més utilitzades en l'eliminació de contaminants gasosos.

Taula 2.2. Fonaments, característiques, aplicacions, limitacions i despesa econòmica de les principals tècniques fisicoquímiques pel tractament de contaminants en aire (adaptat de Delhoménie i Heitz 2005).

Tècnica	Fonament i Característiques	Aplicacions i limitacions	Despesa/(m ³ ·h ⁻¹) aire (any 2005)
Adsorció	<ul style="list-style-type: none"> - Transferir a una fase sòlida - Materials: carbons actius, zeolites i polímers - Doble instal·lació (desorció) 	<ul style="list-style-type: none"> - Conversió 90-99% - Humitat < 50% - Temperatura < 50°C - <i>Pèrdues de pressió</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - Inversió: 10-80 € - Operació: 7-20 €
Absorció	<ul style="list-style-type: none"> - Transferir a una fase líquida - Columnes de plats, bombolleg, de reblliment, atomitzadors. - Solvents: aigua, HC d'elevat punt d'ebullició, amines, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> - Conversió 90-98% - Possible recuperació - <i>No adient per baixes solubilitats</i> - <i>Producció d'aigües residuals</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - Inversió: 10-45 € - Operació: 15-80 €
Incineració	<ul style="list-style-type: none"> - Oxidació tèrmica del COV - 760<Temperatura<1200°C - 0.3<Temps residència<2 s - [COV]<25% del límit explosió 	<ul style="list-style-type: none"> - Conversió 98-99.5% - Possible recuperació de l'energia - <i>Despeses elevades</i> - <i>Emissió de gasos tòxics</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - Inversió: 7-300 € - Operació: 15-100 € (depèn de la recuperació d'energia)
Oxidació catalítica	<ul style="list-style-type: none"> - Oxidació tèrmica del COV catalitzada - 300<Temperatura<650°C - 0.07<Temps residència<1 s - Vida del catalitzador: 2 anys 	<ul style="list-style-type: none"> - Conversió 90-99% - Menor requeriment energètic i emissions - <i>Desactivació i tractament del catalitzador</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - Inversió: 15-170 € - Operació: 7-50 € (depèn si el catalitzador està fix o fluiditzat)
Condensació	<ul style="list-style-type: none"> - Lliqüefacció per refredament o compressió - Punt d'ebullició del COV >38°C 	<ul style="list-style-type: none"> - Conversió 50-99% - Recuperació COV - <i>Problemes amb dipòsits de gebre</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - Inversió: 7-50 € - Operació: 15-80 €
Membranes	<ul style="list-style-type: none"> - Separació per membrana semipermeable - Materials: polímers, ceràmics - Compressió prèvia a la separació 	<ul style="list-style-type: none"> - Conversió: 50-98% - Concentració 5-100 vegades - <i>Pèrdues de pressió</i> - <i>Manteniment de les membranes</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - (No disponible)
Oxidació fotocatalítica	<ul style="list-style-type: none"> - Oxidació completa per oxidants oxigenats - Possible utilització de fotocatalitzadors - Operació a T ambient 	<ul style="list-style-type: none"> - Conversió: 90-98% - Despesa energètica moderada - <i>No adient per compostos halogenats</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - (No disponible)

2.1.3. Tractaments biològics de contaminants gasosos

La primera aplicació en l'aprofitament de l'activitat dels microorganismes per eliminar contaminants en fase gasosa data de mitjans del segle XX. Bach (1923) va proposar per primera vegada la utilització de llits de terres amb presència de microorganismes per controlar les emissions odoríferes de processos de tractament d'aigües i compostatge. Aquesta idea va ser primerament desenvolupada a Europa, a Alemanya i als Països Baixos i posteriorment als Estats Units d'Amèrica (Pomeroy 1957). No obstant, no ha estat fins les últimes dècades que les tecnologies biològiques han estat considerades una alternativa competitiva als tractaments convencionals. A més a més, el desenvolupament de tècniques de disseny avançat i models matemàtics iniciats per Ottengraf (1986) han focalitzat els esforços per avançar en el coneixement dels processos implicats en aquestes tecnologies. Les tècniques biològiques més populars es presenten i classifiquen en la Figura 2.2.

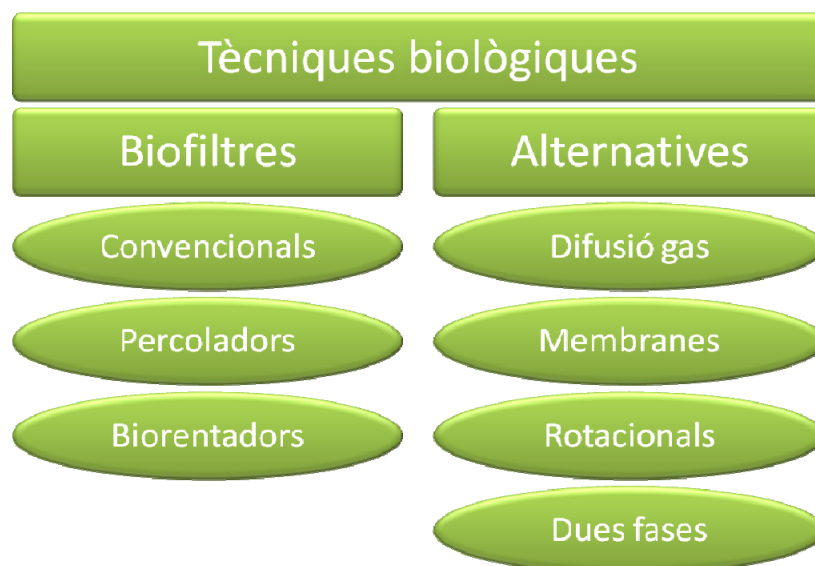


Figura 2.2. Classificació de les tècniques biològiques més populars pel tractament de contaminants en aire.

2.1.3.1. Biofiltres

En termes generals, un **biofiltre convencional** (Figura 2.3) consisteix en un reactor empaquetat amb un material de rebliment (generalment orgànic) que serveix de suport pel creixement d'una biopel·lícula. El corrent d'aire passa a través del llit fix i el contaminant és transferit des de la fase gasosa a la biopel·lícula per absorció. En la biopel·lícula, la difusió i la biodegradació tenen lloc simultàniament. D'aquesta manera, en la biofiltració, s'utilitza l'activitat metabòlica dels microorganismes per degradar contaminants que esdevenen la font d'energia pel seu creixement. El corrent d'entrada s'humidifica prèviament en una columna d'humidificació i el

reactor es rega en discontinu periòdicament per assegurar unes condicions òptimes per l'activitat dels microorganismes. Aquest tipus de configuració és especialment adient pel tractament de compostos hidrofòbics o poc solubles en aigua amb una constant de Henry superior a 1 (Kennens i col. 2009). Per contra, al no existir una fase líquida constant, aquesta configuració no es recomana en el tractament de contaminants que acidifiquin notablement el medi, com per exemple en el cas dels compostos clorats.

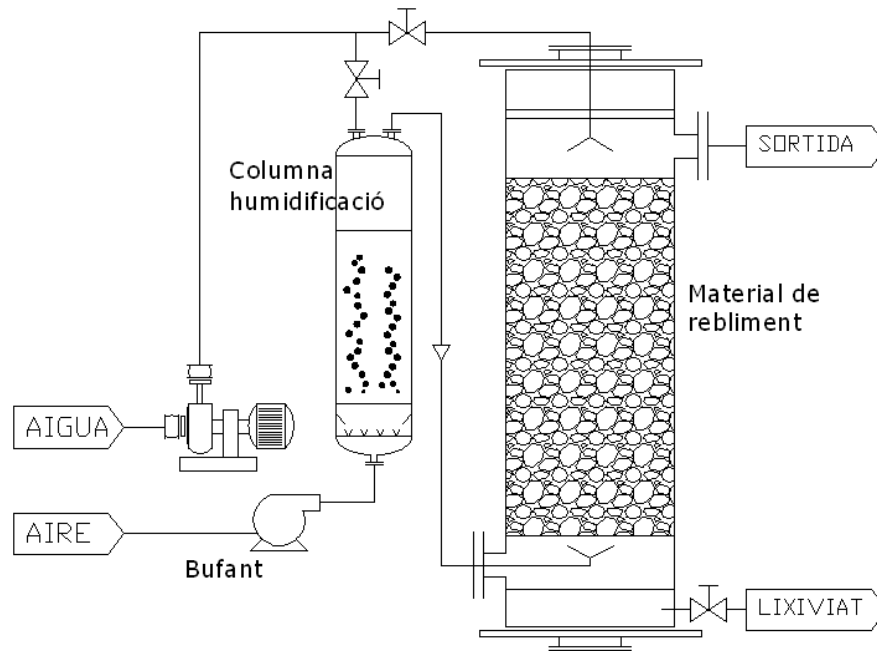


Figura 2.3: Esquema d'un biofiltre convencional.

Existeixen altres sistemes biològics pel tractament de contaminants gasosos. Els **biofiltres percoladors** (Figura 2.4) es diferencien dels biofiltres convencionals per l'existència d'una fase líquida que contínuament és recirculada a través del llit. Per aquest motiu no és necessari una columna d'humidificació per saturar l'aire d'entrada degut a que la fase líquida coexisteix a l'interior del reactor. A més a més, el material de suport de la biopel·lícula és generalment sintètic (materials ceràmics, espuma de poliuretà, entre d'altres). Els biofiltres percoladors són més complexos de construir i operar però permeten tractar càrregues més grans de contaminant i no presenten problemes d'inhibició per acumulació dels productes de la degradació biològica, com pot succeir en els biofiltres convencionals (Yang i Allen 1994). Per contra, poden presentar un creixement excessiu de la biomassa més fàcilment que en biofiltres (Kennens i Thalasso 1998).

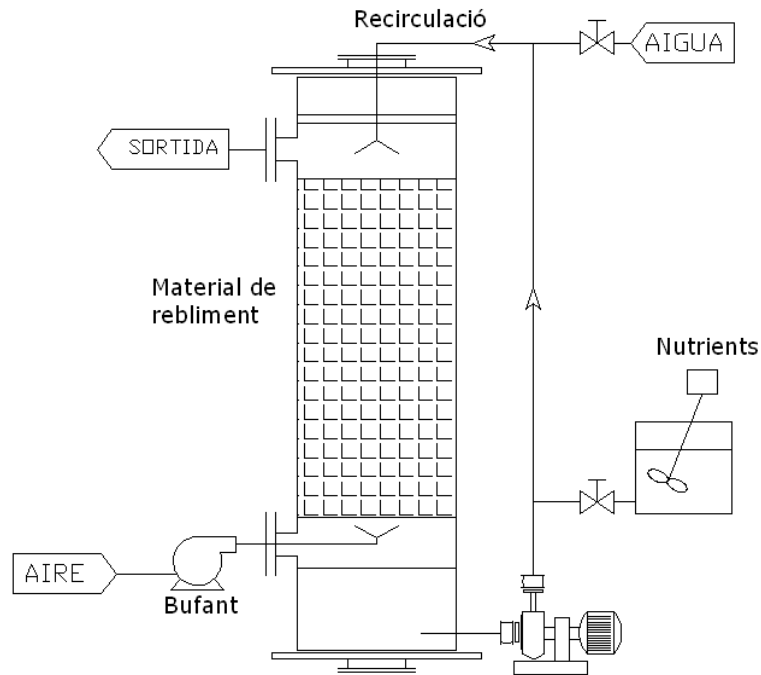


Figura 2.4. Esquema d'un biofiltre percolador.

Per una altra part, els **bioorientadors** (Figura 2.5) esdevenen un sistema alternatiu que permet superar els problemes anteriorment descrits. En aquest sistema s'independitza en dues operacions unitàries el sistema de tractament: una columna d'absorció, amb o sense rebliment, on el contaminant és transferit de la fase gas a una fase líquida; i un reactor de mescla on es produeix la degradació biològica. Aquest procés permet un major control del pH, la temperatura, el balanç de nutrients i l'eliminació de productes del metabolisme dels microorganismes. Aquest sistema no és apropiat per contaminants poc solubles ja que la seva eficàcia depèn de la transferència en la columna d'absorció. Per aquest motiu es recomana pel tractament de contaminants amb constants de Henry inferiors a 0.01 (Kennes i Thalasso 1998). Els bioorientadors han estat utilitzats per tractar contaminants que no poden ser eliminats mitjançant altres sistemes (Parker i col. 1998). En comparació als biofiltres convencionals i percoladors, els bioorientadors poden operar a majors càrregues volumètriques de contaminants, fins a 8 vegades superiors que en biofiltració (Kennes i Veiga 2001). No obstant, el nombre de bioorientadors a escala industrial que es troben és relativament baix en comparació als biofiltres convencionals i percoladors (Kennes i col. 2009). La primera planta a escala industrial va ser instal·lada a una fundició alemanya en els anys 70 per l'eliminació d'amines, fenols, formaldehids i olors dels gasos residuals (Van Groenestijn 2005).

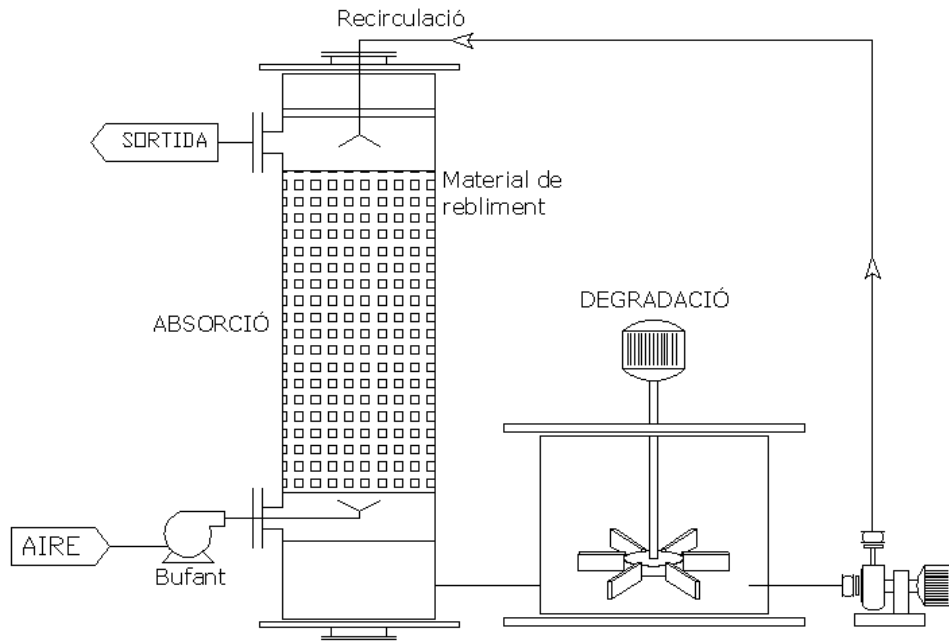


Figura 2.5. Esquema d'un sistema de bioentador.

2.1.3.2. Tecnologies alternatives

Recentment, altres configuracions basades en la capacitat de degradació dels microorganismes per l'eliminació de contaminants gasos estan sent desenvolupades com a alternatives a les anteriorment descrites. La difusió de gas en reactor de biomassa suspesa, els bioreactors de membrana, els biofiltres rotacionals i els bioreactors de dues fases en són els més destacats.

La **difusió de gas en reactor de biomassa suspesa** és una alternativa als bioentadors, on l'aire a tractar s'introdueix directament als tancs amb la biomassa en suspensió. Aquesta variant pot ser de gran utilitat en el tractament simultani d'aigües i gasos aconseguint reactors de menor alçada amb menors requeriments d'energia (Bielefeldt 2001).

En els **bioreactors de membrana**, una membrana separa la fase gas on es troben els contaminants que cal eliminar (aquests contenen la font de carboni) i una fase líquida on s'aporten els nutrients pel creixement dels microorganismes immobilitzats en la membrana pel costat de la fase aquosa. A diferència del que succeeix als biofiltres convencionals on el contaminant es transfereix directament de la fase gas a la biopel·lícula, en els bioreactors de membrana, la membrana crea una resistència addicional a la transferència de massa. No obstant, aquesta configuració és de gran utilitat en ambients tancats on és de vital transcendència evitar la pèrdua de biomassa per arrossegament de l'aire (Hartmans i col.

1992). Els principals inconvenients associats a aquesta tecnologia són: el relatiu elevat cost de les membranes, la falta d'estabilitat i l'excés de creixement de biomassa.

Els **biofiltres rotacionals** han estat adaptats dels bioreactors rotacionals en el tractament d'aigües on durant dècades han estat utilitzats. En aquest tipus de configuració, un tanc hermètic conté discs enllaçats normalment fabricats de poliestirè, PVC o polietilè disposats sobre una safata. Els discs estan relativament pròxims per maximitzar l'àrea disponible i giren a una velocitat constant. Parts dels discs es troben submergits en una solució líquida de nutrients mentre la resta de superfície del disc està en contacte amb el contaminant en fase gas que circula a través del sistema. Una biopel·lícula es desenvolupa progressivament en la superfície dels discs giratoris, alternant la exposició a la solució de nutrients i a l'aire i contaminant. Part de la biomassa és gradualment despresa dels discs i apareix en suspensió en la fase aquosa, on eventualment es separa per mitjà d'un clarificador o sedimentador. El principal avantatge d'aquest sistema és l'absència de la colmatació pròpia dels biofiltres convencionals (Kennes i col. 2009).

Finalment els **bioreactors de dues fases** afegeixen una nova fase orgànica per l'eliminació dels contaminants poc solubles en aigua. Aquesta segona fase acostuma a ser oli de silicona (Kennes i col. 2009). La segona fase pot ser afegida en una configuració en bioreactor (Arriaga i col. 2006) o en una configuració de biofiltre percolador (Bailón i col. 2009). Els principals avantatges que es proporcionen amb la utilització d'una segona fase orgànica són:

- una força impulsora constant i lenta procedent de la fase orgànica concentrada a la fase aquosa on el contaminant és degradat gradualment,
- els microorganismes no s'exposen a elevades concentracions de contaminant que puguin ser inhibidores ja que aquests es troben en la fase aquosa,
- permet l'eliminació de concentracions elevades i pics
- és adient per compostos poc solubles en aigua

En algunes situacions específiques, la incorporació d'una segona fase orgànica ha registrat un increment en l'eliminació del contaminant entre el 25-240% (Hekmat i Vortmeyer 2000).

2.1.4. Paràmetres que defineixen l'eficàcia del procés de biofiltració

El comportament d'un biofiltre pel tractament d'emissions gasoses es defineix a partir d'un conjunt de paràmetres de disseny. Com que la biofiltració engloba varies ciències com la química, la microbiologia, la física, la dinàmica de fluids i les matemàtiques, molta de la terminologia utilitzada prové d'aquests camps.

Temps de residència del llit buit (EBRT, *Empty Bed Residence Time*): és el temps necessari per a què un cabal d'aire travessi el volum total del llit sense considerar que existeix un volum ocupat pel reblliment.

$$EBRT = \frac{V_R}{Q_g} \quad (2.1)$$

On *EBRT* és el temps de residència del llit buit en seg, min...; V_R és el volum del reactor buit en l, m³...; Q_g és el cabal volumètric de gas en l·min⁻¹, m³·h⁻¹...

Càrrega volumètrica del contaminant (LOAD): correspon al cabal màssic que s'introdueix en el reactor per unitat de volum del reactor.

$$LOAD = \frac{C_{IN} \cdot Q_g}{V_R} \quad (2.2)$$

On *LOAD* és la càrrega volumètrica del contaminant en g·m⁻³·h⁻¹; C_{IN} és la concentració de contaminant a l'entrada en g·m⁻³; Q_g és el cabal volumètric de gas en m³·h⁻¹; V_R és el volum del reactor buit en m³.

Eficàcia d'eliminació (*RE*, *Removal Efficiency*): correspon a la fracció de contaminant eliminada pel biofiltre, expressat com un tant per cent. Aquest paràmetre no és un bon descriptor del comportament d'un biofiltre ja que varia amb la concentració de contaminant, el cabal d'aire i la grandària del llit i per tant només reflexa les condicions específiques en les que el paràmetre és mesurat.

$$RE = \frac{C_{IN} - C_{OUT}}{C_{IN}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

On *RE* és l'eficàcia d'eliminació en %; C_{IN} és la concentració de contaminant a l'entrada en g·m⁻³; C_{OUT} és la concentració de contaminant a la sortida en g·m⁻³.

Capacitat d'eliminació (*EC*, *Elimination capacity*): correspon a la massa de contaminant degradada per unitat de volum del reactor i per unitat de temps.

$$EC = \frac{(C_{IN} - C_{OUT}) \cdot Q_g}{V_R} \quad (2.4)$$

On *EC* és la capacitat d'eliminació en g·m⁻³·h⁻¹; C_{IN} és la concentració de contaminant a l'entrada en g·m⁻³; C_{OUT} és la concentració de contaminant a la sortida en g·m⁻³; Q_g és el cabal volumètric de gas en m³·h⁻¹; V_R és el volum del reactor buit en m³.

2.1.5. Eliminació biològica de toluè en corrents gasosos

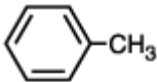
El toluè és un producte industrial químic que s'obté a nivell mundial en un ordre de magnitud al voltant del milió de tones per any. Aquest compost és àmpliament utilitzat com a solvent industrial. A més a més, esdevé la matèria primera per a la producció de fàrmacs, productes químics per l'agricultura, polímers, explosius i molts altres productes d'ús diari (Smith 1990). El toluè és presentat com un compost de gran interès industrial ja que es el precursor de la síntesi d'altres compostos com el tri-nitro-toluè (TNT), la cloroamina-T, la sacarina i molts productes de cosmètica (Rene i col. 2005). No obstant, diversos estudis científics han demostrat que el toluè pot provocar efectes adversos contra la salut humana. Fins i tot a baixes concentracions, s'ha trobat que el toluè és carcinogen, provoca danys al fetge i als ronyons i paralitza el sistema nerviós central (Murata i col. 1999, Liang i Liao 2007). Les principals propietats fisicoquímiques del toluè es presenten en la Taula 2.3.

Els productes més habituals que s'obtenen a partir del toluè són el benzè, l'àcid benzoic, el fenol, el benzaldehid, explosius diversos, colorants, productes farmacèutics, adhesius, detergents, monòmers per fibres sintètiques, sacarines, saboritzants i perfums. El toluè s'addiciona als combustibles com a antidetonant i com a solvent a les pintures, revestiments, resines, i com a diluent en laques nitrocel·lulòsiques i substàncies adhesives. El toluè és obtingut per destil·lació fraccionada dels olis lleugers procedents de la destil·lació del quitrà d'hulla i per síntesi catalítica de les fraccions de petroli riques en cicloalcans.

Diversos estudis s'han centrat en el tractament de toluè per mitjà del procés de biofiltració. Les bases de dades reflecteixen que durant els últims 5 anys, els treballs publicats en aquest camp han estat superiors als 200 estudis. No obstant, l'eliminació d'altres càrregues de toluè comporta importants dificultats operacionals. Diversos autors han publicat que concentracions elevades de toluè poden tenir un efecte perjudicial en les velocitats de biodegradació ja que a elevades concentracions el toluè pot ser tòxic per a la microflora activa, és a dir, que la velocitat de biodegradació pot ser inhibida per altes concentracions del reactant (Krailas i col. 2000, Delhoménie i col. 2005).

Els microorganismes dominants presents en un sistema de biofiltració són principalment bacteris i fongs. Depenent de l'operació del biofiltre, els microorganismes es poden desenvolupar segons les seves capacitats per adaptar-se a l'ecosistema (García-Peña i col. 2001). Sota condicions favorables, els bacteris són la població dominant, tot i que els fongs poden ser també presents. Per un altra part, els fongs creixen a un ritme inferior als bacteris però són capaços de degradar una àmplia varietat de contaminants i es poden desenvolupar en unes condicions més adverses (Cox i col. 1997; van Groenestijn i col. 2004).

Taula 2.3. Propietats fisicoquímiques del toluè (Perry i Green 1997)

Fórmula estructural	
Fórmula empírica	C ₇ H ₈
Pes molecular	92.14
Punt d'ebullició	110.62°C
Pressió de vapor	28.5 hPa a 20°C
Punt de fusió	-94.99°C
Índex de refracció	1.4969 a 20°C
Densitat	0.8669 g·mL ⁻¹ a 20°C 0.8623 g·mL ⁻¹ a 25°C
Constant dielèctrica	2.38 a 25°C
Moment dipolar	0.31 D a 20°C
Índex de polaritat (P')	2.4
Viscositat	0.59 cP a 20°C
Tensió superficial	28.53 dyn/cm a 20°C
Solubilitat en aigua	0.052% a 25°C
Punt d'ignició	535 °C
Punt d'inflamabilitat	4°C
Límit inferior d'explosió	1.1%
Límit superior d'explosió	7.1%

L'eliminació de toluè per mitjà de la biofiltració ha estat àmpliament estudiada utilitzant biofiltres inoculats amb bacteris en un rang ampli de condicions d'operació (Morales i col. 1994, Severin i col. 1993, Sorial i col. 1994, Matteau i col. 1997, Acuña i col. 1999). Diversos materials de rebliment i condicions d'operació han estat emprades per estudiar el comportament d'un biofiltre per l'eliminació de toluè. Les capacitats d'eliminació publicades en aquests biofiltres inoculats amb bacteris inclouen des dels 9 als 25 g·m⁻³·h⁻¹. Majors capacitats d'eliminació han estat publicades posteriorment (60-110 g·m⁻³·h⁻¹), utilitzant carbó actiu o compost actiu com a materials de rebliment (Medina i col. 1995, Matteau i Ramsay 1997, Ortiz i col. 1998). Entre els treballs que han registrat capacitats d'eliminació més elevades destaquen Delhoménie i col. (2005) que va assolir una EC màxima de 135 g·m⁻³·h⁻¹, a una concentració d'entrada al voltant dels 4 g·m⁻³ en un biofiltre empaquetat amb compost com a material de rebliment. A la mateixa

concentració de contaminant, Zilli i col. (2000) van poder eliminar una càrrega màxima de $242 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ inoculant el biofiltre amb una soca específica de microorganismes degradadors de toluè (*Acinetobacter*) amb un EBRT de 28 s.

Recentment, la biofiltració basada en l'activitat de degradació dels fongs ha estat satisfactòriament aplicada al tractament de compostos, tant lleugerament hidrofòbics com altament hidrofòbics, sent uns clars exemples el toluè, l'hexà i l' α -pirè (van Groenestijn i Liu 2002, Spigno i col. 2003, Aizpuru i col. 2005, Maestre i col. 2007). En el cas del toluè, els resultats publicats demostren que els biofiltres que operen amb fongs són capaços d'obtenir majors capacitats d'eliminació que els reactors que operen amb bacteris. Weber i Hartmans (1996) van obtenir una capacitat d'eliminació de $45 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ operant amb fongs en comparació a la capacitat de $28 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ de l'operació amb bacteris. Així mateix, Maestre i col. (2007) van estudiar el comportament de quatre materials de reblliment inoculats amb llots actius d'una estació depuradora d'aigües residuals. Es va obtenir un augment de l'eficàcia d'eliminació ($RE > 80\%$) i una capacitat d'eliminació fins a $95 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ quan el biofiltre va evolucionar de fongs a bacteris amb una acidificació simultània del medi. García-Peña i col. (2001) i Woertz i col. (2001) van obtenir eficàcies d'eliminació fins al 95% amb una capacitat d'eliminació per toluè dins del rang de $258\text{-}270 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, el que suposa entre 2 i 7 vegades superior que les capacitats d'eliminació típiques publicades per biofiltres basats en l'operació amb bacteris quan es comparen càrregues d'entrada similars.

Diverses hipòtesis han estat defensades per explicar el millor comportament dels biofiltres basats en fongs en comparació amb els biofiltres que treballen amb poblacions bacterianes. L'operació amb fongs presenta diversos avantatges basats principalment en una millor capacitat de tolerar condicions àcides i baixa humitat (Nikolova i Nenov 2005, Estévez i col. 2005, Moe i col. 2004). Addicionalment, es creu que les micelles dels fongs són capaces d'absorbir els contaminants directament de la fase gas que les superfícies planes de biopel·lícula en el cas dels compostos hidrofòbics (van Groenestijn i col. 2001, Vergara-Fernández i col. 2006). A més a més, ha estat recentment suggerit que l'afinitat dels contaminants hidrofòbics, a partir dels coeficients de partició entre l'aire i la biopel·lícula, és superior en una biomassa de fongs que en una biopel·lícula de bacteris (Arriaga i Revah 2005, Vergara-Fernández i col. 2006). Per contra, com a desavantatge, els bacteris són uns microorganismes més àmpliament estudiats i permeten un millor control de l'operació del biofiltre.

2.2. Factors clau en l'operació d'un biofiltre

2.2.1. Materials de rebliment

Els biofiltres utilitzen un medi sòlid porós per donar suport als microorganismes amb l'objectiu que puguin accedir als contaminants que circulen a través del flux de gas. Els materials de rebliment utilitzats varien enormement en les seves característiques ja que les partícules poden ser materials orgànics, sòlids inorgànics naturals, o materials totalment sintètics. Per altra banda, les partícules poden ser llises o poden tenir formes complexes i microporus interns que creen una àrea de superfície enorme per a l'adsorció. Alguns materials de rebliment posseeixen un cultiu de microorganismes, mentre que altres són estèrils depenent de la seva procedència. La majoria dels materials de suport en biofiltració inclouen diverses proporcions de residus biològics (compost, torba i terra) i agents portadors inerts als quals se'ls subministra un cultiu bacterià apropiat, solució també per regular el pH i sals minerals. Existeixen, a més a més, els materials de rebliment avançats, que impliquen una mescla complexa, a vegades amb agents patentats. No obstant, també es treballa amb biofiltres de baix cost que es troben simplement empaquetats amb terres.

La naturalesa del material de rebliment és un factor clau per l'èxit de l'aplicació del biofiltre ja que afecta en la freqüència en la que el medi és substituït, influeix en l'activitat dels microorganismes i es relaciona amb les pèrdues de pressió (Devinny i col. 1999). A més a més, les partícules del material de suport varien en grandària, afectant a característiques importants del medi com la resistència al flux d'aire o l'àrea superficial efectiva de la biopel·lícula. Si la grandària dels pelets és molt petita es creen àrees superficials grans, el que suposa un bon intercanvi de matèria però també es crea una gran resistència al flux de gas. Per contra, si la grandària de les partícules de suport és molt gran, s'afavoreix la circulació del flux de gas però es redueix el número de punts actius per l'activitat dels microorganismes (Delhoménie i col. 2002b). Adu i Otten (1996) van remarcar que la grandària de les partícules és un paràmetre més influent que el propi de flux de gas en el comportament del biofiltre.

Els materials de rebliment utilitzats en biofiltració han de complir un conjunt d'especificacions per tal d'assegurar l'ambient més adient pel creixement dels microorganismes i la circulació del gas a través del material. Alguns autors publiquen revisions sobre les característiques més importants dels materials de suport, entre elles, l'àrea específica superficial, la porositat del material, la densitat, la capacitat de retenció d'aigua i la disponibilitat de nutrients (Bohn 1996, Janni i col. 2001).

A banda dels descrits extensament en la bibliografia, per tal d'escollir el material de rebliment més adient en cada tractament existeixen un seguit d'aspectes que poden ajudar en l'elecció.

El **contingut d'aigua** del material de rebliment també és un paràmetre important a tenir en compte. El material ha de presentar característiques que ajudin a mantenir el contingut d'aigua a nivells que permetin el desenvolupament dels microorganismes, que permetin emmagatzemar quantitats grans d'aigua i fer-la immediatament disponible durant períodes de sequera. En general és desitjable tenir materials de rebliment amb una capacitat de retenció d'aigua elevada. Els materials orgànics típics poden retenir entre un 40 i un 80% d'aigua (en pes) quan estan saturats (Swanson i Loehr 1997). Si les condicions d'operació assequen el llit, alguns composts que són inicialment hidròfils es poden convertir en hidrofòbics.

El **contingut de matèria orgànica** del material, en molts casos, pot resultar un factor clau ja que els biofiltres poden estar exposats a emissions discontinues de contaminants a causa de qualsevol rotació de procés o per parades de la planta. En absència de contaminant, els materials que tenen més contingut orgànica, poden servir als microorganismes per obtenir una font de carboni, mentre que els materials inorgànics no proporcionen energia al cultiu.

Referent al **pH del medi**, per a la majoria dels cultius bacterians, un pH proper a la neutralitat és la condició òptima. El valor de pH normal per a materials de rebliment es situa entre 6 i 8, encara que en alguns casos, com en el tractament de compostos reduïts de sofre, es pot observar un pH de treball dins el rang d'acidesa (entre 2 i 4) sense que suposi una pèrdua important del rendiment d'eliminació del contaminant (Furusawa i col. 1984, Webster i col. 1996).

La **porositat** del llit empaquetat és un factor a tenir en compte ja que en depèn la densitat del cultiu microbià i per tant la capacitat d'absorció del contaminant. En la majoria dels casos, un llit filtrant homogeni amb una porositat d'un 40 a 80% assegura un flux de gas òptim i una pèrdua de càrrega baixa. El material de rebliment hauria de garantir una superfície per a la transferència massica de contaminant i també per a la fixació microbiana. Per això, les partícules de suport haurien de ser relativament petites (diàmetre d'1 a 5 cm) (Devinny i col. 1999).

La **capacitat de fixació bacteriana** és una característica important en el sentit que el material de suport hauria de tenir propietats adequades perquè els bacteris puguin ser immobilitzats amb facilitat i en grans quantitats. Estudis previs han demostrat que els materials de suport que són aspres, porosos i hidròfils són colonitzats més ràpidament per microorganismes que aquells que no ho són (Durham i col. 1994). Les superfícies rugoses proporcionen llocs que protegeixen els organismes de qualsevol força externa com el rec. Els porus que són prou grans per a ubicar microorganismes es poden convertir en refugis en els quals els microorganismes sobreviuen a condicions adverses, preparades per recolonitzar la superfície quan les condicions milloren.

També cal destacar que un òptim material de suport ha de disposar d'unes **propietats mecàniques** adients a la seva funció. L'estructura de llits filtrants hauria de romandre estable amb el temps i no obstruir-se o compactar-se a causa de la descomposició del material. Per exemple, els llits de compost tenen una densitat baixa, de 300 a 500 kg m⁻³ (mullat), però es compacten fàcilment i per aquest motiu es limiten a alçades d'entre 1 i 1.5 metres (Devanny i col. 1999). Els materials inorgànics com el carbó actiu poden proporcionar llits més alts. Una alçada gran és interessant ja que permet tractar més cabal de contaminant amb un reactor que ocupa menys espai.

Finalment, el **cost del material** i la vida del mateix són dos criteris a tenir en compte. El material de rebliment hauria de tenir una vida útil superior als 2 anys. La substitució del material és necessària quan el rendiment d'absorció de contaminant cau per sota el límit acceptable o quan la pèrdua de càrrega augmenta fins al punt de no permetre l'operació.

Entre els materials de suport utilitzats en treballs previs, el compost, la torba, la terra i els derivats de la fusta són els més comunament utilitzats mentre que el GAC, la perlita, les boles de vidre, els anells de ceràmica i l'escuma de poliuretà són alguns dels materials sintètics o inerts que han estat estudiats (Kennes i col. 2001). Entre els materials de suport més utilitzats en biofiltració es troba el compost. Aquest material posseeix de forma natural una gran diversitat i densitat de microorganismes, disposa d'unes bones propietats de retenció d'aigua, un pH neutre i un contingut orgànic adequat. La pèrdua de càrrega que ocasiona la circulació del gas a través d'aquest medi es semblant a la d'altres materials com la torba però la compactació és el seu principal defecte. Per aquest motiu, el compost es barreja normalment amb altres materials de suport (fusta, perlita, entre d'altres). Cada fabricant utilitza un compost diferent, però els estudis no indiquen que el rendiment del biofiltre depengui del tipus de compost.

La torba és un material de suport, de naturalesa àcida i hidrofòbica que comporta un difícil control de la humitat. La torba no conté una població gran de microorganismes i exigeix una inoculació prèvia a la seva utilització, per exemple amb fang activat procedent d'una estació depuradora d'aigües residuals. És un material amb menys quantitat de nutrients que el compost i, per tant, pot ser necessari el subministrament de nutrients a través d'una preparació inicial o un reg periòdic d'una solució de nutrients durant el seu funcionament.

La terra s'utilitza com a medi de suport en biofiltració perquè és econòmica i generalment disposa d'una població microbiana indígena gran. Els primers biofiltres es construïen a partir d'una perforació gran en el sòl, introduint canonades de distribució a la base, i omplint l'espai de terra (Pomeroy 1957). No obstant, es important considerar que la terra és hidròfila i és difícil de rehidratar en el cas de que s'assequi. Els filtres amb rebliment de terra tenen pèrdues de

càrrega grans i sovint desenvolupen camins preferents per al flux de gas, aïllant porcions del biofiltre. Un altre desavantatge d'aquest material de suport és la gran grandària que han de tenir a causa de la seva ineficiència.

El carbó actiu s'utilitza com a material de filtració i també com a suport pels microorganismes en biofiltres. Es pot utilitzar qualsevol mida de partícula, però les partícules entre 0.3 i 0.5 cm són les més comunes. El carbó actiu granulat té propietats estructurals excel·lents, una mida de partícula uniforme i una bona resistència a ser compactat. A més a més, disposa d'una gran capacitat de retenció d'aigua i proporciona una bona superfície pel cultiu microbià. No obstant, alguns carbons són fortament bàsics i han de ser neutralitzats per proporcionar un pH adequat.

L'escorça o trossos de fusta són utilitzats en diverses proporcions, principalment com agents estructurants, mesclats amb altres materials de rebliment. No obstant també es poden utilitzar com a material de rebliment per a un biofiltre. En aquest últim cas, és necessari un subministrament de nutrients amb regularitat. Moltes escorces i fustes contenen substàncies antibiòtiques que l'arbre sintetitza per protegir-se de malalties i, tot i que no s'ha investigat, pot ser que algunes d'aquestes substàncies interfereixin en el funcionament del biofiltre.

Altres materials que han estat estudiats com a materials de suport pel creixement en biofiltració són: la roca volcànica, les fulles de pi, l'escuma de poliuretà, la fibra de coco i materials plàstics en diferents formes estructurals.

2.2.2. Aportació d'aigua

La presència d'aigua en un biofiltre és un dels requisits més importants per evitar rendiments baixos d'operació. Al voltant del 75% dels problemes registrats en el camp de la biofiltració són conseqüència d'un control deficient del contingut en humitat dels llits (Sun i col. 2002). Per aquest motiu, els biofiltres industrials es dissenyen generalment amb una unitat prèvia d'humidificació que garanteixi la saturació en aigua del corrent d'aire a tractar (Figura 2.3).

Els materials de rebliment en un biofiltre han d'acumular quantitats d'aigua suficients per mantenir actius els microorganismes, és a dir, elevades capacitats de retenció d'aigua (WHC, *water holding capacity*) i que aquesta estigui disponible durant llargs períodes de sequera, és a dir, elevades retentivitats d'aigua (WR, *water retentivity*). L'aigua dissol els components químics que constitueixen essencials pels microorganismes i esdevé el medi on les cèl·lules microbianes creixen. No obstant, la presència d'aigua afecta la transferència del contaminant i l'oxigen necessari en el pas del gas al líquid o la biopel·lícula (Deviny i col. 1999). A més a més, un contingut excessiu d'aigua en un biofiltre pot dificultar la seva operació a causa de l'increment de pèrdues de càrrega i la creació de zones anaeròbies (Heather i Michael 1997). Altres inconvenients associats a l'excés d'aigua en un biofiltre són: l'augment de

contrapressions i reducció dels temps de residència degut a l'espai de porus ocupat per l'aigua, rentat de nutrients del material de suport i producció de lixiviats resistents i àcids amb necessitat de post-tractament (Swanson i Loehr 1997).

La rellevància del contingut en humitat per assolir una operació òptima en un biofiltre es troba també estretament relacionada amb la quantitat i tipus de comunitats microbianes presents en el material de suport (Sun i col. 2002). Existeixen diversos treballs que ressalten que és possible obtenir una capacitat de degradació major, a menors temps d'operació, amb continguts d'aigua inicials més importants (Bohn i Bohn 1999, Sakuma i col. 2009, Rene i col. 2009), Cox i col. (1996) varen estudiar l'eliminació d'estirè amb biofiltració utilitzant perlita com a material de suport. En aquest estudi es va posar de manifest que un contingut mínim del 40% en humitat era necessari per mantenir la màxima capacitat d'eliminació de l'estirè. Auria i col. (1998) varen estudiar el tractament d'etanol en un biofiltre de torba a diferents continguts d'aigua inicials observant que quan els materials s'assecaven del 70% al 60%, la capacitat d'eliminació decreixia sobtadament de 27 a 4 g·m⁻³·h⁻¹.

Quan un biofiltre s'asseca es dona lloc a importants problemes estructurals com ara la compactació, la proliferació de camins preferents en la circulació del gas, la generació de partícules fines i conseqüentment, la pèrdua d'activitat biològica (Maestre i col. 2007). Van Lith i col. (1997) van proposar un criteri per avaluar el risc d'assecamment d'un biofiltre depenent de les condicions d'operació. El criteri mostra que l'assecamment és més propens en biofiltres que treballen a baixos temps de residència o altes concentracions de contaminant. Altres treballs il·lustren com el problema d'assecamment es pot manifestar tot i disposar d'un aire d'entrada amb un 100 % d'humitat (Sakuma i col. 2006). La gran majoria de vegades el problema d'assecamment té lloc a l'entrada del biofiltre. Per aquest motiu es recomana operar en flux descendent i evitar el problema mitjançant ruixadors.

Per altra part, el consum d'aigua en qualsevol operació de tractament s'ha d'optimitzar, especialment en els llocs on l'aigua és un bé escàs. Una gestió correcta del consum d'aigua és necessària per aconseguir el mínim impacte ambiental. En les zones seques de gran part de l'àrea Mediterrània, l'ús de l'aigua en les diferents aplicacions, provoca un important estrès en les comunitats biològiques dels corrents fluvials, en comparació a rius situats al nord d'Europa (Prenda i Gallardo-Mayenco 1999).

Adicionalment, en la biofiltració d'alguns contaminants molt comuns com ara l'amoniac, un control òptim del reg és imprescindible per prevenir l'excessiva acumulació d'espècies nitrogenades que podrien arribar a inhibir l'activitat dels bacteris nitrificants i, per tant, disminuir l'eficàcia d'eliminació dels bioreactors (Baquerizo i col. 2005, Chen i col. 2005). L'acumulació d'inhibidors pot ser reduïda canviant la freqüència i quantitat de reg. Malgrat que la EC

disminueix com a conseqüència d'un subministrament deficient en aigua (Gabriel i col. 2007), un excés de reg podria incrementar la fracció d'amoniac recuperada com a amoni (Baquerizo i col. 2009).

2.2.3. Aportació de nutrients

La composició del medi de suport és un factor important que determina l'eficàcia d'eliminació d'un biofiltre. Un material de rebliment adient ha de contenir un ampla varietat de nutrients que siguin assimilables pel creixement microbià (Kennes i col. 2001). Els microorganismes immobilitzats en els materials de suport, a banda d'utilitzar el contaminant com a font d'energia i matèria per créixer, requereixen nutrients minerals i elements traça per mantenir una operació òptima durant un temps prolongat. Per aquest motiu, el nitrogen, el fòsfor, el potassi, el sofre i elements traça són normalment subministrats periòdicament amb el reg durant l'operació. No obstant, treballs previs han demostrat que els materials de rebliment que contenen alguns macronutrients i micronutrients exhibeixen una millor eliminació com a conseqüència d'un ambient més adient a les condicions de creixement dels microorganismes (Sakuma i col. 2006). En aquest últim treball no es va detectar cap pèrdua de la resistència mecànica dels materials per la utilització dels nutrients del mateix. Els materials de rebliment orgànics, com el compost, generalment aporten un ampla quantitat de nutrients de forma disponible per a la biomassa (Leson i Winer 1991).

En un dels seus estudis, Corsi i Seed (1995) van observar un augment en l'eficàcia d'eliminació de l'hexà del 50 al 99% com a conseqüència d'afegir nitrat de potassi en el medi. La mateixa observació es va obtenir en el tractament de toluè. Hwang i Tang (1997) afirmen que un nivell adient de nitrogen disponible és un dels factors més crítics per mantenir una eliminació elevada en biofiltres empaquetats amb compost destinats al tractament de COVs. En aquest sentit, Maestre i col. (2007) van trobar que l'addició de fosfat i amoni en el reg conduïa a una millora substancial de l'eficàcia de eliminació del toluè. Els investigadors hipotetitzen que la recirculació de nutrients succeeix una vegada el nitrogen afegit és suficient pels requeriments microbians (Morgenroth i col. 1995). Les formes més habituals d'incorporar el nitrogen i fòsfor addicional en solució són amb l'addició de NH_4NO_3 i de K_2HPO_4 (Hodge i col. 1991).

Per contra, altres treballs demostren que els materials de rebliment inerts, com la perlita, poden ser utilitzats en biofiltres convencionals sense la necessitat d'afegir continuadament nutrients en el reg (van Groenestijn i col. 1995). Prado i col. (2002) van concloure que tant el contingut en aigua com el contingut en nutrients es mantenen a nivells suficientment alts durant com a mínim un mes, sense la necessitat d'aportar nutrients addicionals. La capacitat de retenció de l'aigua, que depèn exclusivament del material de suport, actua com a reserva de nutrients pels microorganismes quan el reg amb nutrients addicionals es subministra esporàdicament. En el

mateix treball es suggereix que la disminució de l'addició d'elements traça repercuteix seriosament sobre l'eficàcia d'operació d'un biofiltre.

2.2.4. Pèrdua de càrrega

Les pèrdues de càrrega (ΔP), o la diferència de pressió entre l'entrada i sortida del biofiltre, poden ser utilitzades com a una mesura indirecta del grau de compactació d'un llit o l'acumulació de biomassa i aigua en el seu interior. La disminució de la permeabilitat del llit es veu directament reflexada en la mesura d'aquest paràmetre. La pèrdua de pressió és un paràmetre operacional molt important ja que repercuteix directament en els requeriments energètics per conduir l'aire a tractar a través del biofiltre. Aquests requeriments energètics són una part substancial de les despeses d'operació i la principal part de les despeses elèctriques d'un bioreactor, per part del compressor o bufant que impulsa l'aire (Gabriel i col. 2004). Per aquest motiu, una part important del consum elèctric és funció de la porositat, el contingut en humitat i l'estructura del llit filtrant (Devanny i col. 1999). A més a més, les despeses es poden incrementar si la progressiva compactació del llit no es detecta a temps, causant una fallida de la planta i la conseqüent substitució del material de rebliment (Delhoménie i col. 2003).

En biofiltració, les pèrdues de pressió típiques en operació es troben entre 20 i 100 Pa·m⁻¹ (Morgan-Sagastume i col. 2001). Generalment, els biofiltres empacats amb compost i sorra operen amb pèrdues de pressió per sota els 500 Pa (5 cm de columna d'aigua) i 1500 Pa (15 cm de columna d'aigua), respectivament (Bohn 1996).

Les pèrdues de pressió en un llit fix han estat descrites mitjançant diverses expressions matemàtiques semiempíriques. En la majoria de treballs, les pèrdues de pressió es descriuen per la coneguda expressió d'Ergun (Ergun 1952) segons es defineix en l'equació 2.5.

$$\frac{\Delta P}{H_c} = a_E \cdot \frac{\mu_g v_0 (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + b_E \cdot \frac{\rho v_0^2 (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \quad (2.5)$$

On ΔP és la pèrdua de pressió en Pa; H_c és l'alçada del llit en m; μ_g és la viscositat de l'aire en Pa s; v_0 és la velocitat superficial en m s⁻¹; ε és la porositat del llit; d_p és el diàmetre esfèric equivalent de la partícula en m; a_E és el primer paràmetre de l'equació d'Ergun i b_E és el segon paràmetre de l'equació d'Ergun.

Els paràmetres a_E i b_E estan relacionats amb el factor de fricció. Alguns autors han ajustat satisfactòriament dades experimentals a l'equació d'Ergun adaptant els coeficients de l'expressió per mitjà d'un factor de correcció (Delhoménie i col. 2003). Altres autors han utilitzat una relació específica degut a la heterogeneïtat del material i la dificultat per modelar les pèrdues de pressió amb la clàssica expressió d'Ergun. Macdonald i col. (1979) van incorporar

la rugositat de les partícules del llit en les seves expressions. Comiti i Renaud (1989) van proposar un model aplicable en règim de flux laminar lineal i no lineal considerant la tortuositat del llit i la superposició entre partícules segons l'expressió 2.6.

$$\frac{\Delta P}{H} = 2\tau^2 \mu \gamma v_0 A_{vd}^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{f}{2} \cdot \rho \tau^3 A_{vd} v_0^2 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (2.6)$$

On γ és el factor de forma del porus; A_{vd} és l'àrea superficial dinàmica de les partícules en m^{-1} i pot ser diferent de l'àrea superficial geomètrica si les partícules es superposen mútuament; f és el factor de fricció i τ és la tortuositat definida com el quocient entre la longitud del camí principal del fluid i l'alçada total del llit.

2.2.5. Capacitat d'adsorció

La influència del procés d'adsorció en l'operació d'un biofiltre és complexa ja que depèn de varis factors com el medi, els contaminants i els microorganismes (Alexander 1994). En biofiltració cal considerar tant l'adsorció del contaminant en el material de rebliment com l'absorció en la fase aquosa i en la biopel·lícula. El fenomen d'absorció/adsorció és funció del contingut en humitat del material i la naturalesa del medi. En el cas de condicions d'entrada intermitents, la capacitat d'adsorció i absorció del contaminant en el medi exerceix un paper important en atenuar els pics de concentració que influeixen molt negativament en l'efectivitat de l'eliminació dels contaminants (Devinny i col. 1999). Les concentracions elevades de contaminant poden ser tòxiques pels microorganismes immobilitzats en el reactor, provocant la inactivació del sistema. Una desorció ràpida pot mantenir els microorganismes actius i les velocitats de degradació altes, tot i que les concentracions a l'entrada caiguin sobtadament. D'aquesta manera es redueix l'estrès en les poblacions microbianes fins que les concentracions tornen a augmentar. A més a més, estrictament, per una operació segura, els biofiltres s'haurien de dimensionar per absorbir els possibles màxims de concentració, el que incrementaria notablement les despeses d'inversió.

La determinació de la capacitat d'adsorció d'un material en sec permet descriure el comportament de les zones no colonitzades per la biomassa en un biofiltre en operació, a la vegada que caracteritza el material per ser utilitzat prèviament al biofiltre com a amortidor de càrregues intermitents a l'entrada. Moe i Li (2005) es van centrar en l'ús d'una columna de carbó actiu situada a l'entrada d'un biofiltre per superar les limitacions d'adsorció una vegada el biofiltre es troba en operació. Altres estudis realitzats en el mateix àmbit recullen que una fluctuació entre 0 i $1000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ de toluè pot de créixer fins a un valor mig i constant de $300 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ mitjançant la utilització de carbó actiu com a material de rebliment. Conseqüentment, aquesta entrada esmorteïda és completament degradada en un biofiltre (Weber i col. 1995).

Altres autors en la bibliografia han destacat la importància de l'adsorció en el procés de biofiltració (Amanullah i col. 2000). Els estudis demostren que combinant l'acció biològica dels microorganismes amb la capacitat d'adsorció del medi filtrant, és possible millorar l'actuació global d'un biofiltre (Janni i col. 2001, Devigny i col. 1999).

Les capacitats d'adsorció dels materials es descriuen per mitjà d'expressions matemàtiques, anomenades isoterms, la determinació dels paràmetres de les quals, aporten informació sobre el tipus de relació i l'afinitat que s'estableix entre l'adsorbent i l'adsorbat. Entre les diverses isoterms que existeixen per descriure la relació d'equilibri de fases entre el fluid que conté el contaminant i el material que l'adsorbeix, se'n destaquen aquelles més rellevants. Les isoterms es classifiquen en funció si contenen 2 paràmetres (Freundlich, Langmuir i Dubinin-Radushkevich) o si en contenen 3 (Radke-Prausnitz, Brunauer-Emmett-Teller i Redlich-Peterson).

Entre les isoterms que contenen 2 paràmetres, l'isoterma de Freundlich (1907) s'obté assumint que l'energia d'interacció entre el contaminant i el material adsorbent es distribueix en la superfície, agrupant en una zona aquells punts que tenen la mateixa energia d'adsorció. En cada zona d'energia, cada lloc actiu del material només adsorbeix una única molècula de contaminant (Do i Wang 1998). Pel contrari, en el model de Langmuir (1918), s'assumeix que la superfície és homogènia i per tant, l'energia d'interacció entre el contaminant i el material adsorbent és constant en tots els punts actius. L'adsorció sobre la superfície és localitzada, per tant, cada lloc actiu pot acomodar una única molècula (Ruthven i col 1984). L'equació de Langmuir (equació 2.7) és el model teòric més simple per descriure l'adsorció monocapa. L'equació de Freundlich (equació 2.8), popularment utilitzada en sistemes en fase gas considerant una superfície heterogènia, és una de les primeres equacions empíriques utilitzades per descriure l'equilibri gas-sòlid.

$$q = k_1 \frac{k_2 \cdot C_e}{1 + k_2 \cdot C_e} \quad (2.7)$$

$$q = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.8)$$

On q és la concentració de l'espècie adsorbida en el material en mg g^{-1} de lit; K_f és el primer paràmetre de l'equació de Freundlich en $(\text{m}^3 \text{g}^{-1})^n$; C_e és la concentració d'equilibri de l'espècie en la fase gas en mg m^{-3} ; n és el segon paràmetre de Freundlich; k_1 és la capacitat màxima d'adsorció del material en mg g^{-1} i k_2 és la inversa de la constant d'equilibri d'adsorció en mg m^{-3} .

L'equació de Dubinin i Radushkevich (1947) (equació 2.9) ha estat àmpliament utilitzada per descriure l'equilibri d'adsorció de components individuals en carbons actius. Aquest model considera l'heterogeneïtat de les energies de superfície i es pot escriure segons la següent expressió lineal:

$$\ln q = \ln q_m - B \cdot E^2 \quad (2.9)$$

On B és una constant que es relaciona amb l'energia d'adsorció, E és l'energia mitja d'adsorció definida com l'energia lliure transferida d'1 mol de solut des de l'infinit de la superfície del adsorbent i es determina segons l'expressió 2.10.

$$E = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (2.10)$$

Si la magnitud del paràmetre E es troba entre 90 i 180 kJ·g⁻¹ de contaminant, es considera que el procés es regeix per la via de la quimiosorció, mentre que per valors de E inferiors a 90 kJ·g⁻¹ de contaminant, el procés d'adsorció és de naturalesa física (Mohan i col. 2006).

Referent a les isoterms descrites per tres paràmetres, l'equació de Radke-Prausnitz (1972) (expressió 2.11) expressa la capacitat d'adsorció com una funció explícita de la concentració d'equilibri. Aquest model es troba basat en consideracions termodinàmiques.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{a_{RP} \cdot C_e} + \frac{1}{b_{RP} \cdot C_e^\beta} \quad (2.11)$$

On a_{RP} (m³ g⁻¹) i b_{RP} ((m³ g⁻¹)^{1/β}) són les constants de Radke-Prausnitz i β és un exponent adimensional. Per $\beta = 0$, l'equació 2.11 reduïx a l'equació de Langmuir (expressió 2.7).

L'equació àmpliament coneguda de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (1938), (expressió 2.12) és utilitzada com a tècnica d'anàlisi per determinar l'àrea específica de materials. Aquesta isoterma és una extensió de la teoria de Langmuir aplicada a una adsorció multicapa on la teoria de Langmuir es pot aplicar en cada una de les capes. La precisió de la teoria és limitada a pressions baixes on els adsorbents tendeixen a ser fortament heterogenis i a elevades pressions on la condensació capil·lar es pot donar (Livingston 1947).

$$q = \frac{B \cdot Q \cdot C_e}{(C_s - C_e)[1 + (B - 1)(C_e/C_s)]} \quad (2.12)$$

On B és una constant relacionada amb l'energia d'interacció amb la superfície, Q és el número de mols del solut adsorbits per unitat de pes d'adsorbent en formar una monocapa completa en la superfície i C_s és la constant de saturació del solut en g m^{-3} .

L'expressió de Redlich-Peterson (expressió 2.13) ha estat àmpliament utilitzada en la descripció de l'adsorció de metalls pesants i compostos orgànics en fase líquida. En l'expressió s'incorpora les característiques de les isoterms de Langmuir i Freundlich en una única equació.

$$q = \frac{a_{RE} \cdot C_e}{1 + b_{RE} \cdot C_e^{n_{RE}}} \quad (2.13)$$

On a_{RE} ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$) i b_{RE} ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)^{1/n} són les constants de l'isoterma de Redlich-Peterson i n_{RE} és un exponent, el valor del qual es comprèn entre 0 i 1. Existien dos comportaments límits: el comportament de Langmuir per $n_{RE} = 1$, i $b = K_2$ i la forma de la llei de Henry per $n_{RE} = 0$. A concentracions d'adsorbent elevades, l'expressió 2.13 es transforma en l'isoterma de Freundlich, expressió 2.8 amb $K_F = a/b$ i $1/n = 1 - n_{RE}$.

Finalment, una combinació de les isoterms expressades anteriorment es proposada en l'equació 2.14.

$$q = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e^{1/n_C}}{1 + b \cdot C_e^{1/n_C}} \quad (2.14)$$

On q_m , b_C i n_C són els paràmetres constants de la isoterma.

2.3. Modelització del procés biofiltració

La biofiltració s'ha convertit en els últims anys en una alternativa atractiva als mètodes convencionals fisicoquímics per tractar les emissions de contaminants en l'aire i les olors. No obstant, la modelització en biofiltres ha estat menys desenvolupada que la recerca experimental degut a la complexitat de descriure els principals processos que tenen lloc en el sistema i la falta d'acord global en els paràmetres físics, químics i biològics dels models.

Els següents són objectius habitualment perseguits en modelització de processos:

- organitzar les dades experimentals
- entendre les relacions entre els paràmetres del model i l'eliminació del contaminant
- dissenyar equips en funció d'una operació específica
- predir el comportament sota unes condicions donades

- realitzar una optimització dels processos

Existeixen diversos treballs publicats focalitzats en models matemàtics que descriuen el procés d'eliminació de contaminants gasosos mitjançant sistemes de biofiltració. Entre la bibliografia present es poden trobar tant models matemàtics simples com models complexos depenent de si s'utilitzen per emular la reducció de contaminant sota condicions estacionàries o sota condicions dinàmiques (Ottengraf i Van den Oever 1983, Shareefdeen i Baltzis 1994, Zarook i col. 1997, Abumaizar i col. 1997, Amanullah i col. 1999, Metris i col. 2001). La gran majoria dels estudis realitzats en modelització es centren en models que consideren simplement condicions estacionàries, tot i que en l'operació real d'un biofiltre es treballa habitualment en condicions dinàmiques. Els models matemàtics que es troben en la bibliografia contemplen tant l'eliminació simple d'un contaminant, com la eliminació d'una mescla, tot considerant la interacció que pot existir entre els diferents compostos (Deshusses i col. 1995, Zarook i col. 1997, Amanullah i col. 1999, Morales i col. 2003, Álvarez-Hornos i col. 2009).

2.3.1. Mecanismes implicats en els processos de biofiltració

Entre la gran majoria de treballs publicats en el camp de la modelització existeix un acord generalitzat referent a la descripció dels principals fenòmens que formen part del procés de biofiltració (Devinny i Ramesh 2005).

El contaminant és introduït a través de l'aire a unes velocitats que s'assumeixen poden ser descrites com a flux laminar. La dispersió pot succeir degut a la tortuositat del porus del material. No obstant, una vegada la biomassa ha crescut en aquests porus, queden fora de l'abast del camí de circulació del gas. El contaminat es transfereix de la fase gas a la biopel·lícula on difon i és degradat per l'acció dels microorganismes que utilitzen el contaminant com a font d'energia i matèria pel seu creixement. Els contaminants també poden ser adsorbits pel material si en zones determinades el gruix de la biopel·lícula és prim o inexistent. L'adsorció del contaminant en el material de reblliment procedent de la biopel·lícula serà present també en el cas que els contaminants siguin altament solubles i es trobin a altes concentracions. En aquest cas, es pot donar que el gruix de la biopel·lícula no és suficient per esgotar la presència dels contaminants. Els productes resultants de la reacció es transfereixen novament a la fase gas procedents de la biopel·lícula. En el cas d'una oxidació completa, aquests productes són CO₂ i aigua. Aquests fenòmens es troben representats esquemàticament en la Figura 2.6.

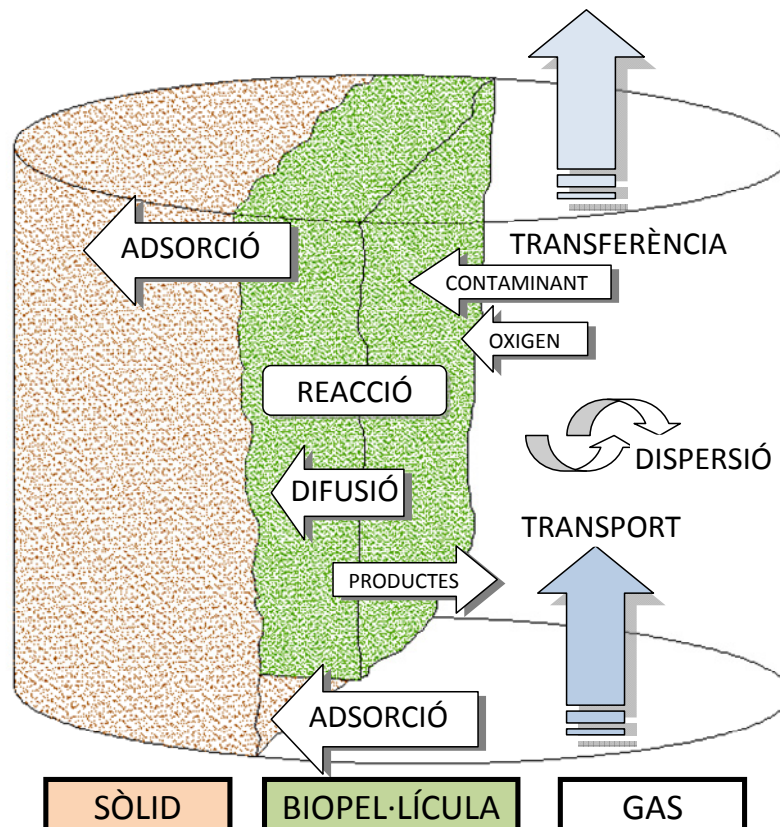


Figura 2.6. Principals fenòmens descrits en el procés de biofiltració.

La majoria de models de biofiltració han estat definits considerant únicament els fenòmens bàsics que tenen lloc en el procés (principalment transferència de matèria, difusió i bioreacció). Aquests models són coneguts com models de difusió-reacció. La modelització en biofiltració ha evolucionat des dels models simples en estat estacionari utilitzant cinètiques simples (Ottengraf i van der Oever 1983) a models dinàmics complexes que consideren fenòmens detallats de transport i bioreacció (Shareefdeen i col. 1993, Deshusses i col. 1995, Baltzis i col. 1997). En els últims anys, Deviny i Ramesh (2005) han revisat els esforços realitzats en el camp de la biofiltració per incrementar el grau de coneixement d'aquests sistemes. L'estudi de Deviny i Ramesh (2005) es centra en els diferents fenòmens inclosos en els models i la seva descripció matemàtica. La falta d'un model matemàtic definitiu s'explica per la falta d'informació fiable sobre els diversos paràmetres del model (Li i col. 2002, Bhat i col. 2006).

Referent a la incorporació de nous fenòmens, en primer lloc, diversos estudis han corregit les desviacions obtingudes respecte la consideració del règim en flux pistó de la fase gas a partir de la incorporació d'un terme de dispersió axial (Hogde i Deviny 1995, Zarook i col. 1997, Amanullah i col. 1999, Spigno i col. 2004, Bhat i col. 2006). Un altre factor, la resistència a la transferència de massa en la fase gas, ha estat utilitzat per descriure el comportament tant en biofiltres convencionals com en biofiltres percoladors (Li i col. 2002). Els coeficients de

transferència han estat àmpliament utilitzats per modelitzar el transport entre la fase gas i la biopel·lícula o entre el gas/biopel·lícula i la interfase del sòlid (Hogde i Devinny 1995; Amanullah i col. 1999).

Per una altra part, en altres treballs es destaca que l'oxigen o la concentració de nutrients en la biopel·lícula pot limitar la velocitat de degradació i, per tant, s'afegeixen termes de tipus Monod en una cinètica per multi-substrats. Molts treballs reconeixen la biodegradació del contaminant com un factor clau en l'operació d'un biofiltre (Devinny i Ramesh 2005) motiu pel qual, una representació acurada de la cinètica de degradació en el model matemàtic és important. Els primers treballs utilitzaven una cinètica d'ordre zero o primer ordre, depenent de la concentració del contaminant, per descriure la biodegradació. Actualment, la cinètica de tipus Monod és la més àmpliament utilitzada per l'oxidació biològica del contaminant tot i que altres expressions han estat utilitzades per descriure episodis d'inhibició (Baquerizo i col. 2005, Spigno 2004, Deshusses i col. 1995, Nguyen i col. 1997).

Alguns autors han definit alguns paràmetres clau en els models de biofiltració a partir d'anàlisis de sensibilitat. La influència dels paràmetres com l'àrea específica superficial, el coeficient de partició, el coeficient de difusió i la velocitat màxima de degradació han estat estudiats en diversos treballs (Deshusses i col. 1995, Amanullah i col. 1999, Li i col. 2002, Baquerizo i col. 2005). No obstant, l'impacte d'altres paràmetres del biofiltre (gruix de la biopel·lícula, limitació de l'oxigen i dispersió en la fase gas) és en alguns casos contradictori. A més a més, els anàlisis han estat normalment realitzats utilitzant paràmetres adimensionals en els quals és difícil establir els límits on els paràmetres poden ser més sensibles. Malgrat la gran quantitat d'informació referent a anàlisis de sensibilitat dels paràmetres d'un biofiltre, no existeix encara en la bibliografia un estudi sistemàtic de l'impacte dels paràmetres essencials en biofiltració.

2.3.1.1. Dispersió axial

La dispersió és el fenomen pel qual les partícules del contaminant que es mouen en una direcció determinada reboten successivament amb les partícules de la fase a través de la qual es mouen fins a perdre una direcció privilegiada de moviment. Aquest fenomen es veu potenciat per l'aparició de camins preferents i zones mortes en el material per on no circula el gas. Els fluxos en els eixos o dimensions no axials (per exemple, radial) són freqüentment descartats, generant models en una dimensió que no consideren gradients de concentració radials. Alguns autors consideren la dispersió axial en els seus models descrits segons l'equació 2.15 (Amanullah i col. 1999, Hodge i Devinny 1995).

$$\frac{\partial C_g}{\partial z} = D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} \quad (2.15)$$

On D_g és el coeficient de dispersió en la fase gas en $m^2 s^{-1}$.

Referent a la incorporació del coeficient de dispersió per corregir les desviacions de la consideració de flux pistó, s'han obtingut diferents conclusions. Zarook i col. (1997) van concloure, a partir d'un anàlisi de sensibilitat variant el número de Peclet, que la consideració de règim en flux pistó és bastant qüestionable ja que el flux necessita ser determinat experimentalment a partir d'estudis de distribució de temps de residència. Spigno i col. (2004) van remarcar que els coeficients de dispersió obtinguts a partir de correlacions empíriques varien considerablement d'aquells determinats experimentalment. A partir d'un anàlisi de sensibilitat va concloure que el coeficient de dispersió i la velocitat màxima de creixement són els paràmetres més influents del model. No obstant, altres treballs posteriors, tant experimentals com teòrics, han demostrat que l'efecte de la dispersió axial és pràcticament insignificant, excepte per biofiltres que operen a cabals elevats, és a dir, a temps de residència de l'ordre d'uns pocs segons (Hodge i Divinny 1995).

2.3.1.2. Resistència a la transferència de massa

La transferència de massa es produeix quan dues fases es posen en contacte a través d'una superfície amb diferent concentració d'una espècie. La velocitat de la transferència de massa, des de la fase més concentrada a la menys concentrada, depèn de la diferència de concentracions entre les dues fases, que esdevé la força impulsora del procés. La teoria de la doble pel·lícula considera que prop de la interfície d'aquestes dues fases es pot produir una resistència a la transferència de massa com a conseqüència del règim de circulació dels fluids que es troben en contacte.

Són pocs els treballs que consideren la resistència a la transferència de massa en la fase gas per descriure l'eliminació de contaminants per biofiltració (Li i col. 2002). Generalment, els estudis de modelització utilitzen un coeficient de transferència de massa pel transport de la fase gas a la biopel·lícula (Hodge i Devinny 1995, Hwang i col. 1997, Amanullah i col. 1999, Baquerizo i col. 2005).

La transferència de massa des de la fase gas a la biopel·lícula, considerant una resistència en la fase gas es determina, a partir del coeficient individual de transferència de massa k_g segons l'equació 2.16.

$$N_{g-b} = k_g (C_g - C_g^*) \quad (2.16)$$

On k_g és el coeficient individual de transferència de massa en $m h^{-1}$; C_g és la concentració del contaminant en la fase gas en $g m^{-3}$; C_g^* és la concentració del contaminant en la interfase de la fase gas en $g m^{-3}$ en equilibri amb la concentració en la fase líquida. L'esquema dels perfils

de concentració entre la fase gas i la biopel·lícula quan es considera resistència a la transferència de massa en la fase gas es troba representat en la Figura 2.7.

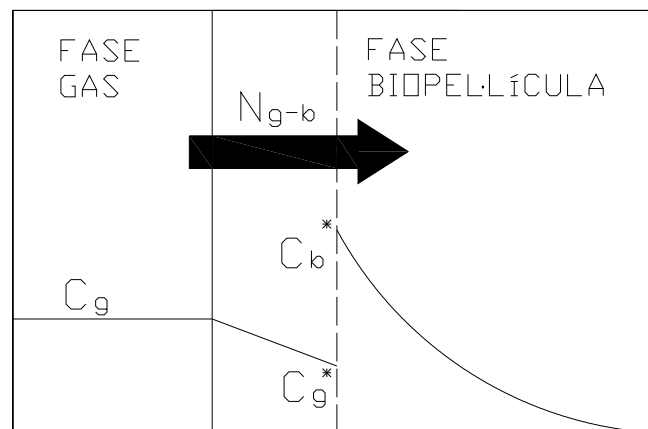


Figura 2.7. Perfil de concentracions entre la fase gas i la biopel·lícula considerant la resistència en la fase gas.

L'expressió més utilitzada pel càlcul del coeficient de transferència de massa (equació 2.17) es donada per la correlació empírica d'Onda (1968).

$$k_g = 5.23 \cdot a \cdot D_g \cdot \left(\frac{Q_g \cdot \rho_g}{S \cdot a_w \cdot \mu_g} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g \cdot D_g} \right)^{1/3} (a \cdot d_p)^{-2} \quad (2.17)$$

On a és l'àrea superficial específica del material de suport en m^{-1} ; D_g és el coeficient de dispersió de l'aire i igual a $2.85 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$; Q_g és el cabal d'aire en $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$; ρ_g és la densitat de l'aire en kg m^{-3} ; S és l'àrea de la secció de pas del reactor en m^2 ; a_w és l'àrea superficial humida (o biocapa activa) per unitat de volum en m^{-1} ; μ_g és la viscositat del gas en $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$; i d_p és el diàmetre nominal de les partícules de material en m.

Alguns autors no consideren diferències entre a i a_w , ja que es considera que la biopel·lícula es comporta igual que una fase líquida i que el material de rebliment es troba completament cobert per la biopel·lícula. No obstant, alguns autors han utilitzat factors de correcció en l'equació 2.17 per tal d'incloure les característiques del biofiltre, considerant les propietats físiques del material de suport (Mpanias i Baltzis 1998, Bolles i Fair 1982). En aquest sentit, els valors del coeficient de transferència de massa poden variar significativament.

En l'equació d'Onda els coeficients són calculats a partir de les propietats fisicoquímiques del contaminant, les característiques del reactor i el material de rebliment i diversos paràmetres operacionals. No obstant, aquestes i altres correlacions empíriques van ser creades per

materials de rebliment específics que avui en dia, en alguns casos, ni tant sols s'utilitzen. Per aquest motiu, és possible que les correlacions tradicionals empíriques no siguin adients pels materials de rebliment actuals que s'utilitzen en biofiltració. Basant-se en aquest raonament, alguns autors han incorporat en l'expressió factors de correcció (Mpanias i Baltzis 1998). En aquest punt, és important destacar que totes les correlacions existents han estat desenvolupades en rentadors químics operant en unes condicions notablement diferents a les pròpies de la biofiltració.

Per altra banda, les baixes velocitats de circulació de la fase gas i líquida que s'assoleixen en un procés de biofiltració no deixen clares en quina de les dues fases predomina la resistència a la transferència de massa. Com es destaca en el treball de Kim i Deshusses (2008a), les velocitats en un biofiltre convencional i un biofiltre percolador difereixen considerablement d'aquelles obtingudes en els rentadors químics. Aquesta afirmació posa de manifest els dubtes en la utilització de les correlacions derivades dels rentadors químics en els sistemes de biofiltració. Les principals expressions empíriques utilitzades per estimar els coeficients de transferència individuals de massa es mostren en la Taula 2.4.

Wang i col. (2009) van realitzar un resum dels models trobats en la bibliografia basats en coeficients de transferència de massa i àrees interfacials efectives. Els autors van concloure que calia realitzar una recerca més profunda en aquest camp ja que encara hi ha una falta de coneixement en els processos complexos que envolten el fenomen de transferència gas-líquid.

Fins al moment, Kim i Deshusses (2008b) són els únics que han realitzar un estudi específic en el camp de la biofiltració. En el seu treball es van dissenyar uns experiments específics per avaluar experimentalment els coeficients de transferència de massa del gas i el líquid. El seu estudi cobreix una varietat de materials, especialment inorgànics en un rang variat de condicions d'operació. A partir d'aquests experiments es proposa una correlació empírica basada en la correlació d'Onda.

Taula 2.4. Correlacions empíriques per a la determinació de coeficients individuals de transferència de massa

Autors	Correlacions	
Van Krevelen i Hoftijzer	$k_G = 0,2 \frac{D_G}{d_c} \left(\frac{\rho_G v_z}{\mu_G a_p} \right)^{0,8} Sc^{1/3}$	(2.18)
	$k_L = 0,015 \frac{D_L}{[\mu_L^2 / (\rho_L^2 g)]^{1/3}} \left(\frac{\rho_L u_L}{a_e \mu_L} \right)^{2/3} Sc^{1/3}$	(2.19)
Shulman i col.	$k_G = 1,195 u_G \left[\frac{d_p \rho_G v_z}{\mu_G (1 - \varepsilon)} \right]^{-0,36} Sc^{-2/3}$	(2.20)
	$k_L = 25,1 \frac{D_L}{d_p} \left[\frac{d_p \rho_L u_L}{\mu_L} \right]^{0,45} Sc_L^{0,5}$	(2.21)
Onda	$k_G = 5,23 \frac{D_G}{d_p^2 a_p} \left(\frac{\rho_G Q_G}{S \mu_G a_p} \right)^{0,7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{1/3}$	(2.22)
	$k_L = \frac{0,0051}{(a_p d_p)^{-0,4}} \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_L u_L}{a_e \mu_L} \right)^{2/3} Sc_L^{-0,5}$	(2.23)
Kim i Deshusses	$\log(k_G a_w) = \log C_2 + i_2 \log U_G$	(2.24)
	$\log(k_L a_w) = \log C_3 + i_3 \log U_L$	(2.25)

2.3.1.3. Difusió en la biopel·lícula

La difusió és un procés físic irreversible en el que un component s'introdueix en un medi en el que inicialment estava absent donant lloc al transport del component impulsat per la diferència de concentracions. Generalment aquest procés es descriu per la llei de Fick. En la descripció del procés de difusió a través de la biopel·lícula es considera que els coeficients de difusió són iguals a aquells determinats en medi aquós, ja que l'aigua és el principal component de la biopel·lícula. No obstant, alguns autors han plantejat que la difusivitat en la biopel·lícula pot ser diferent a la de l'aigua degut a la presència de cèl·lules i polisacàrids, els quals redueixen la

superfície disponible per a la difusió, dificultant el transport del contaminant en l'interior de la biopel·lícula. En aquests treballs és freqüent trobar correlacions per avaluar la difusivitat del contaminant en la biopel·lícula, la gran majoria basades en l'expressió desenvolupada per Fan i col. (1990) en la qual, la difusivitat en la biopel·lícula és funció de la difusivitat del contaminant en l'aigua i la densitat de biomassa (equació 2.26).

$$D = D_w \left[1 - \frac{0.43X^{0.92}}{11.19 + 0.27X^{0.99}} \right] \quad (2.26)$$

On D_w és el coeficient de difusivitat del contaminant en aigua en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ i X és la concentració de biomassa en g m^{-3} .

2.3.1.4. Degradació biològica

Al llarg dels anys s'han utilitzat diverses expressions cinètiques per modelar la degradació biològica en biofiltració pel tractament de compostos orgànics volàtils. Per altes concentracions de contaminant, la taxa de creixement és pràcticament constant de manera que la cinètica es pot aproximar a una expressió d'ordre zero (Ottengraf i Van der Oever 1983). En cas contrari, per valors reduïts de la concentració de contaminant, la degradació és lineal amb respecte a la concentració, considerant una cinètica de primer ordre (Hodge i Deviny 1995). No obstant, quan el model inclou un grau suficient de detall com per mostrar perfils de concentració dins la biopel·lícula, expressions cinètiques del tipus Monod són més completes per representar les condicions extremes de la biopel·lícula: cinètiques d'ordre zero en l'interfase gas-biopel·lícula i cinètiques de primer ordre en les capes més profundes de la biopel·lícula.

Altres cinètiques també han estat utilitzades per modelar la degradació biològica del contaminant, com és el cas de la cinètica de tipus Haldane per modelar la inhibició de contaminants presents en la biopel·lícula (Morales i col. 2003). No obstant, en la majoria de treballs publicats en el camp de la biofiltració, la velocitat específica de consum de contaminant és descrit per una cinètica de tipus Monod (equació 2.27).

$$r = v_{\max} \frac{C_b}{K_S + C_b} \quad (2.27)$$

On K_S és la constant de semisaturació o constant d'afinitat en g m^{-3} i v_{\max} és la velocitat de creixement volumètrica màxima en $\text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ descrit segons l'equació 2.28.

$$v_{\max} = \mu_{\max} \frac{X}{Y_P} \quad (2.28)$$

On μ_{max} és la velocitat específica de creixement màxima en h^{-1} , X és la densitat de biomassa en $g\ m^{-3}$ i Y_P és el coeficient de rendiment de la biomassa pel substrat en $g\ biomassa\ g^{-1}\ substrat$.

L'expressió cinètica volumètrica és generalment utilitzada en la modelització de biofiltres degut a la dificultat de determinar la densitat de la biomassa en el sistema amb l'ús d'una tècnica que no sigui destructiva i sense modificar les condicions experimentals.

2.3.1.5. Limitació per oxigen

Un altre aspecte a considerar en la cinètica de biodegradació és la inclusió de l'oxigen com a substrat limitant en la reacció. En alguns casos, i degut a la baixa solubilitat de l'oxigen, aquest pot ser un factor limitant per l'eliminació de contaminants en el biofiltre. Per tal d'incorporar la limitació de l'oxigen en un model matemàtic és necessari plantejar per l'oxigen els balanços de matèria descrits pel contaminant com un altre component del sistema. L'expressió cinètica per descriure el consum d'oxigen en la biopel·lícula és descrit generalment per una cinètica de tipus Monod (equació 2.29).

$$r_O = \frac{\mu_{max} X}{Y_O} \frac{C_{b,O}}{K_{S,O} + C_{b,O}} \quad (2.29)$$

On μ_{max} és la velocitat de creixement específica màxima en h^{-1} , X és la densitat de la biopel·lícula en $g\ m^{-3}$; Y_O és el coeficient de rendiment per l'oxigen ($g\ biomassa\ g^{-1}\ oxigen$); K_{SO} és la constant de semisaturació per l'oxigen en $g\ m^{-3}$.

Si existeix limitació per oxigen, és a dir, si la concentració d'oxigen pot afectar la velocitat de degradació del contaminant, l'expressió matemàtica utilitzada per descriure el procés continua sent una cinètica de tipus Monod amb un terme afegit que considera la concentració d'oxigen en la biopel·lícula segons l'expressió 2.30.

$$r = v_{max} \frac{C_b}{K_S + C_b} \cdot \frac{C_{b,O}}{K_{S,O} + C_{b,O}} \quad (2.30)$$

Shareefdeen i col. (1993) van establir alguns criteris per determinar els casos en que la limitació per oxigen havia de ser considerada en la expressió cinètica a partir d'un estudi realitzat per Williamson i McCarty (1976). Es va demostrar que la biofiltració de metanol es veu afectada per la disponibilitat d'oxigen en la majoria de condicions d'operació que van ser testades.

2.3.2. Evolució dels models matemàtics

La modelització de biofiltres comença als anys 80 basada en el concepte de llit fix amb la peculiaritat de disposar de partícules recobertes d'una capa biològicament activa anomenada biopel·lícula (Ottengraf i Van Den Oever 1983). L'estudi proposa un model en estat estacionari considerant un model de flux pistó per la circulació del contaminant en el gas a través del llit. L'eliminació del contaminant de la fase gas és per absorció seguida d'una difusió simultània i una degradació d'ordre zero en la biopel·lícula. Les equacions del model van ser resoltes analíticament i verificades amb experiments independents per l'eliminació de toluè, etil acetat, butil acetat i butanol. Actualment, amb un increment del poder de computació, els models han esdevingut més complexos com a conseqüència d'una major capacitat per resoldre un número superior d'equacions.

Posteriorment, Shareefdeen i col. a l'any 1993 van descriure un model basant-se en suposicions semblants a les del model d'Ottengraf amb diferències en l'expressió cinètica. Es considera una doble limitació per substrat de carboni i oxigen i s'assumeix que almenys un dels substrats (metanol o oxigen) s'esgota abans d'assolir tota la profunditat de la biopel·lícula. Els valors dels paràmetres del model són en alguns casos determinats experimentalment i d'altres cercats en treballs previs pel tractament de vapors de metanol.

Anys després, Shareefdeen i Baltzis (1994), com a extensió del seu propi model, inclouen el fenomen d'adsorció del contaminant en el material de rebliment i consideren per primera vegada el recobriment parcial del material de suport per part de la biopel·lícula. Aquesta suposició implica considerar un contacte directe entre el gas i el material de suport, el qual es descriu per mitjà d'una isoterma d'adsorció de Freundlich. Les equacions del model es resolen per mitjà d'aproximacions numèriques tot i considerant un estat quasi estacionari. Els paràmetres del model són determinats a partir de l'ajust d'experiments realitzats en un biofiltre pel tractament de benzè i toluè i experiments preparats fora del biofiltre amb medi propi del sistema o biomassa en suspensió. Aquest és el primer model que considera en la definició de les expressions matemàtiques una geometria cilíndrica enlloc de la geometria plana uniforme. Els resultats demostren que la difusió de l'oxigen pot ser l'etapa limitant en casos de tractament de compostos polars.

Com a ampliació del treball anterior, Hodge i Deviny (1995,1997) utilitzen un model amb dispersió axial per a la fase gas i un model de dispersió lineal per aproximar la transferència de massa a la interfase. Com a simplificació, consideren la biopel·lícula i el suport com una única fase representada per una única concentració.

El següent treball remarcable en la modelització de biofiltres va ser presentat per part de Deshusses i col. (1994, 1995). És el primer model que descriu el comportament dinàmic d'un biofiltre i inclou detalls sobre els processos de difusió en l'interior de la biopel·lícula. Com a diferència significativa, es considera el tractament simultani de diversos contaminants (metilètil cetona i metilisobutil cetona) i la interacció entre ells en la cinètica de degradació. Els paràmetres del model són calibrats en un conjunt d'experiments dissenyats específicament per aquest objectiu i validats en experiments independents (Deshusses i col. 1995). La difusió del contaminant en la biopel·lícula és modelat com 4 reactors en sèrie uniformement agitats i s'assumeix que l'oxigen es troba en excés i no existeix adsorció del contaminant en el material de suport.

Més tard, Zarook i col. (1997), extenen el model anteriorment publicat incloent l'existència d'heterogeneïtat en la biopel·lícula formada en el material de rebliment. No obstant, considera l'adsorció menyspreable i es centra en l'operació en estat estacionari. En el mateix any, Abumaizar i col. (1997) estudien l'eliminació de benzè, toluè, etilbenzè i xilè observant l'efecte de l'addició de carbó actiu granulat (GAC) en el comportament d'un biofiltre. En un model en estat estacionari, assumeix que la biodegradació succeeix també en la fase d'adsorció instantàniament, de manera que en aquesta fase, el pas limitant és la difusió del contaminant en la xarxa de porus del material de suport. Finalment aquell any, Nguyen i col. (1997) modifica el mètode de resolució de les equacions diferencials parcials no lineals mitjançant la utilització d'un mètode implícit de diferències finites amb una precisió de primer ordre en el temps i una precisió de segon ordre en l'espai.

L'aportació més interessant en el camp de la modelització del creixement de biomassa és realitzada per part d'Alonso i col. (1998) amb el desenvolupament d'un model en el que la biopel·lícula creix a una velocitat constant en la superfície del material de suport, el qual consisteix en un conjunt d'esferes regulars de la mateixa grandària.

Posteriorment, Amanullah i col. (1999) estudien i comparen diferents models matemàtics dinàmics disponibles en la bibliografia i demostren que són necessaris models complexos i realistes per millorar el coneixement sobre la biofiltració. Es conclou que els aspectes més importants a considerar en la modelització són els patrons de flux pels fluids, la cinètica de biodegradació, detalls en la transferència de massa entre les diferents fases i el paper del material de rebliment.

Algunes modificacions dels models bàsics es van presentar posteriorment, com la de Métris i col. (2001), que utilitzen un model simplificat del mètode de Shareefdeen per modelar xocs de càrrega d'entrada a partir del seguiment de les emissions de diòxid de carboni, com a eina per a la mesura dels paràmetres cinètics.

En el camp del creixement de biomassa, després de l'aportació realitzada per Alonso i col. (1998), Schwarz i col. (2001) incorporen en la modelització els possibles canvis en el règim de circulació de l'aire ocasionats per l'acumulació de biomassa i al mateix temps, l'efecte de l'alteració de la circulació de l'aire en el creixement de la biopel·lícula.

Considerant altres fenòmens, Morales i col. (2003) és un dels pocs treballs que estudia la dinàmica de l'evaporació, presentant un model per predir la velocitat d'evaporació local, descrita com una expressió empírica en funció de la velocitat màxima. Spigno i col. (2004) presenta un model matemàtic amb variables adimensionals en estat estacionari que facilita l'estudi de sensibilitat de les variables del model per a la degradació de fenol, el qual es descriu a partir d'un balanç de matèria considerant la dispersió axial.

A partir dels treballs previs, Deviny i Ramesh (2005) realitzen una revisió de l'expressió dels fenòmens considerats en els diferents models publicats en el camp de la biofiltració. S'estudia la modelització de la circulació del gas, la transferència entre fases, la difusió en la biopel·lícula i el creixement biològic. S'arriba a la conclusió que la major incertesa es troba en la determinació dels coeficients de difusió en la biopel·lícula pels diferents contaminants, habitualment considerats iguals als coeficients en l'aigua. Per una altra part, la suposició que la biopel·lícula és uniforme al llarg del reactor es discuteix a partir de l'observació de la irregularitat per microscòpia de punt focal.

Baquerizo i col. (2005) incorporen la modelització de la fase líquida per un biofiltre en el tractament d'amoníac a partir del seguiment en el lixiviat dels compostos generats en el procés de nitrificació considerant les inhibicions biològiques corresponents. Afegeix la concentració de protons com a variable d'estat (Baquerizo i col. 2007) millorant les prediccions del model degut a la important influència del pH en les constants d'inhibició i en l'equilibri de les espècies implicades.

Posteriorment, Vergara-Fernandez i col. (2008) van focalitzar el seu estudi en el tractament de compostos hidrofòbics per mitjà de biofiltres inoculats amb fongs específics. En aquest treball es descriu el creixement dels filaments dels fongs a partir d'obtenir els valors dels paràmetres amb experiments independents i validar els resultats en experiments en laboratori.

Altres autors han centrat el seu treball en l'estudi de cinètiques de degradació diferents a la cinètica de Monod. Álvarez-Hornos i col. (2009) han presentat un model dinàmic per descriure l'eliminació de toluè i acetat d'etil considerant un cinètica de tipus Haldane incloent la limitació d'oxigen, la inhibició per altes concentracions de substrat i la inhibició creuada entre substrats.

Recentment, Shareefdeen i col. (2009) han desenvolupat un model teòric no isotèrmic per avaluar els efectes de la temperatura en l'operació d'un biofiltre. El model prediu com

l'eliminació de toluè s'incrementa quan l'entrada i temperatura ambiental s'incrementen. Concretament, un increment de 5°C dona lloc a un increment del 20% en el tant per cent d'eliminació de toluè.

Els principals treballs de modelització en l'eliminació de contaminants gasosos per biofiltració es presenten de manera esquematitzada i resumida en el cronograma de la Figura 2.8.

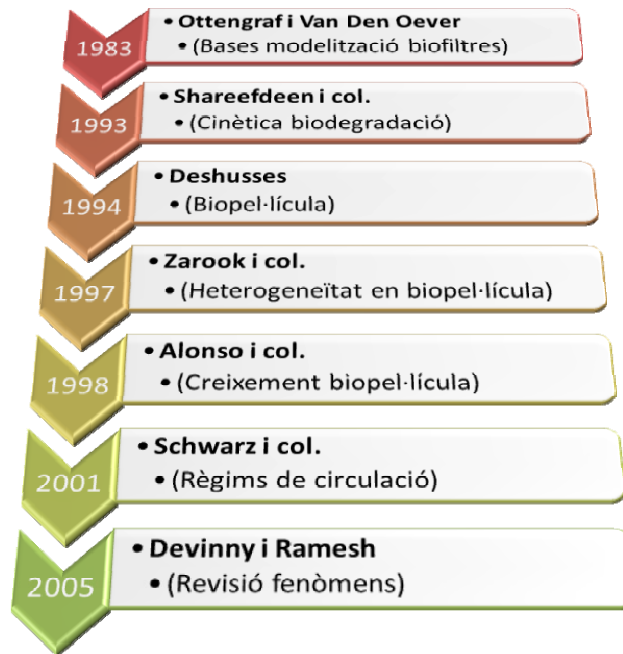


Figura 2.8. Cronograma dels principals estudis de modelització en l'eliminació de contaminants gasos per biofiltració.

2.4. Creixement de biomassa

En biofiltració s'aprofita la capacitat metabòlica dels microorganismes immobilitzats sobre els materials de rebliment per degradar els contaminants en fase gas. Els microorganismes utilitzen els contaminants amb dos propòsits: contribuir en el creixement de nou material cel·lular (via anabòlica) i obtenir una font d'energia sintetitzada a través del sistema respiratori (via catabòlica). El procés ideal de biofiltració mineralitza els compostos tòxics COVs a productes inorgànics (CO₂, H₂O entre d'altres) i minimitza la formació i acumulació de material biològic, fenomen afavorit per l'increment de les càrregues de contaminant (Delhoménie i col. 2003).

L'acumulació de biomassa és un dels paràmetres més crítics que necessiten ser controlats en un biofiltre per assolir llargs temps d'operació. L'excés de biomassa a l'interior d'un bioreactor incrementa significativament les pèrdues de pressió. Si l'increment de pressió esdevé important

pot arribar a provocar el rentat parcial de la biomassa o forçar a la substitució del material de suport. Addicionalment, l'excés de biomassa a l'interior d'un biofiltre implica un increment de les despeses d'operació (degut a l'increment en els requeriments energètics per impulsar l'aire a través del biofiltre), al mateix temps que afecta a la capacitat d'eliminació del sistema, com a conseqüència d'una reducció de l'àrea específica i la porositat. No menys important és la proliferació de camins preferents que poden donar lloc a una distribució no uniforme de la biomassa (Devinny i col. 1999). Estudis previs, han observat que sota condicions termofíliques, l'acumulació de la biomassa és més baixa que en condicions mesofíliques (Mohammad i col. 2007). Es creu que les altes temperatures poden afavorir la caiguda de la biomassa (Kennes i col. 2009).

2.4.1. Estudis teòrics de creixement de biomassa

Els estudis teòrics i experimentals demostren que l'àrea superficial i la fracció buida del llit decreixen a mesura que augmenta el gruix de la biopel·lícula, a la vegada que poden aparèixer camins preferents degut a una distribució no uniforme de la biomassa (Alonso i col. 1998, Song i col. 2002). A més a més, propietats de la biopel·lícula, com pot ser la fracció de degradació dels microorganismes, canvien amb l'increment de biomassa (Schwarz i col. 2001).

Alguns estudis han relacionat l'increment en les pèrdues de pressió amb el creixement de la biopel·lícula i la colmatació per biomassa (Hodge i col. 1992). D'altra banda, s'ha estudiat l'efecte de l'acumulació de biomassa en les pèrdues de pressió en el cas de biofiltres percoladors tractant corrents gasosos (Sorial 1997).

Existeixen molts treballs publicats en el tractament d'aigües en els que s'intenta descriure el comportament transitori de l'acumulació de biomassa i la colmatació dels llits (Iliuta i Larachi 2004). Per contra, són pocs els treballs que estudien aquests aspectes en el camp dels tractaments de gasos. No obstant, en la última dècada, alguns investigadors han descrit el paper dels microorganismes i el comportament transitori de l'acumulació de biomassa en biofiltració. Deshusses i col. (1995) van desenvolupar un model dinàmic de degradació multisubstrat per predir la concentració del contaminant en estat no estacionari assumint una densitat de biopel·lícula constant.

Alonso i col. (1998) proposà un model de biotracament de gasos que incorpora el creixement de biomassa i prediu el gradient en la biopel·lícula. El model considera dues fases en el sistema, un procés quasi estacionari, una població uniforme en tot el llit, un únic substrat limitant però no considera la desactivació de la biomassa. El model recalca la importància dels canvis en l'àrea superficial i el gruix, els quals són particularment importants quan la biodegradació és controlada per la difusió en la biopel·lícula. En el punt de contacte entre les

esferes, les superfícies de biomassa de cada esfera són bloquejades pel creixement de biomassa de les altres i s'esdevenen fragments de biomassa inactius. Al mateix temps, el creixement de la biopel·lícula redueix la grandària dels porus i omple alguns d'ells. L'àrea de contacte és calculada com a funció del radi de les esferes i el gruix de biomassa. Aquest mètode ha estat adoptat també per Morgan-Sagastume i col. (2001) i Song i Kinney (2002).

Posteriorment, Okkerse i col. (1999) van desenvolupar un model dinàmic per descriure la degradació de contaminants volàtils acidificants en un biofiltre percolador, l'acumulació de massa resultant en el sistema i la distribució en la llargada de la columna. El model considera la inhibició per la producció d'àcid i diferencia entre la biomassa activa i la inactiva.

Més tard, Schwarz i col. (2001) van desenvolupar un model en xarxa per descriure el comportament dels biofiltres. El model descriu l'evolució de l'estructura de porus en el llit amb l'ajuda d'una xarxa de porus intercomunicada. Les pèrdues de biomassa no són considerades i les pèrdues de pressió van ser calculades utilitzant l'equació de Poiseuille simplificada, que no considera els efectes de l'entrada del flux en els porus. Es considera una quadrícula cúbica de porus i es determina el diàmetre aleatòriament a partir d'una distribució de grandària de porus. Una cinètica de tipus Monod és considerada per calcular el creixement de la biopel·lícula en cada porus.

Més recentment, Xi i col. (2006) desenvolupà un model simple per estimar el temps d'operació estable d'un biofiltre per diferents càrregues d'entrada de compostos orgànics volàtils basat en resultats experimentals a partir de la consideració d'acumulació de biomassa. No obstant, el treball més recent en la descripció del creixement de biomassa en biofiltració es troba en el treball de Vergara-Fernández i col. (2008). En aquest treball es determina l'increment en l'àrea de transport pel creixement de les micel·les cilíndriques filamentoses d'una població fúngica i la seva relació amb l'eliminació de n-hexà en condicions estacionàries. L'increment de l'àrea de les micel·les explica la millora en l'eficàcia d'eliminació en comparació als biofiltres inoculats amb bacteris. Per altra banda es va observar que en aquest tipus de sistemes les limitacions en la transferència són més importants que la biodegradació.

2.4.1. Estudis experimentals de creixement de biomassa

L'evolució del diòxid de carboni és una bona mesura de l'activitat de la biomassa i la degradació del substrat, ja que una determinació experimental més acurada és difícil d'obtenir. Métris i col. (2001) van demostrar que el CO_2 pot ser un indicador cinètic, sense suposar un estrès pel sistema, en condicions transitòries i en condicions estacionàries en biofiltració. Fang i Govind (2006) van monitorar i analitzar la producció de CO_2 durant la respiració endògena i va estudiar la resposta de la biomassa, mitjançant la producció de CO_2 , a dosis de contaminants

purs o en mescles en un biofiltre operant en discontinu. Altres treballs que realitzen un seguiment de la producció de CO₂ per avaluar el comportament del biofiltre són: Lu i col. (2002), Christen i col. (2002), Delhoménie i col. (2002a), Cai i col. (2005), Jorio i col. (2005), García-Peña i col. (2005) i Xi i col. (2006), entre d'altres.

Existeixen altres alternatives pel seguiment del creixement de biomassa. Entre elles, la monitorització de l'increment de pèrdues de càrrega o el seguiment de l'increment de pes en els reactors, en són les més acceptades. Entre els treballs que realitzen un seguiment de les pèrdues de càrrega per avaluar l'acumulació de biomassa en el sistema cal destacar: Adu i Otten (1996), Deront i col. (1998), Delhoménie i col. (2002a) i Morgan-Sagastume i col. (2006). Finalment, altres treballs, realitzen anàlisis externs extraient part de la biomassa del biofiltre tot i que aquesta tècnica comporta l'inconvenient d'un possible canvi en el comportament i en la població del biofiltre després de cadascuna de les extraccions. Els paràmetres que s'avaluen en aquest cas són els sòlids volàtils en suspensió i totals, el carboni total o el recompte de cèl·lules (Alvárez-Hornos i col. 2007, Hwang i col. 2008).

3. Objectius

El principal objectiu de la present tesi és descriure i modelitzar el creixement de biomassa i els principals fenòmens que tenen lloc en l'operació d'un biofiltre pel tractament de contaminants gasosos en aire. El model matemàtic dinàmic ha de permetre predir el comportament d'un biofiltre i l'evolució dels paràmetres que es relacionen amb el creixement de biomassa a partir de les característiques i condicions d'operació. El principal objectiu és desglosat en els següents objectius parcials:

1. Caracteritzar els principals paràmetres de materials de rebliment comunament utilitzats en biofiltració, o menys comuns però potencialment aplicables, en relació a les principals funcions que un medi de suport ha de realitzar en un biofiltre, a fi de disposar d'una ampli banc d'informació de les principals propietats dels materials.
2. Establir un criteri de selecció dels materials de rebliment més adients, en funció de les propietats fisicoquímiques del material i les característiques de l'operació, tot comprovant la validesa del material en el tractament per biofiltració d'un contaminant gasós.
3. Avaluar la influència que exerceix la presència d'aigua en les pèrdues de pressió i les capacitats d'adsorció dels materials de rebliment en les condicions pròpies d'operació d'un biofiltre, per incorporar les correccions adients en la modelització matemàtica.
4. Desenvolupar una expressió matemàtica que permeti descriure de manera senzilla la transferència de massa d'un contaminant des del corrent gasosos fins a la biopel·lícula, tot comprovant si les correlacions empíriques més utilitzades prediuen el comportament observat experimentalment.
5. Descriure la transferència de massa en un respiròmetre en fase líquida, utilitzat com a eina habitual en biofiltració per a la determinació experimental de paràmetres cinètics.
6. Observar el comportament d'un biofiltre en el tractament d'un contaminant comú des de la inoculació del llit fins a la seva colmatació com a conseqüència de l'acumulació de biomassa, monitorant els principals paràmetres que es relacionen amb el creixement de la biomassa.
7. Desenvolupar un model matemàtic que contempli els principals fenòmens que descriuen el procés de biofiltració, calibrant i validant el model en un biofiltre amb evolució de poblacions microbianes.
8. Analitzar la sensibilitat dels paràmetres del model matemàtic i avaluar la incorporació de fenòmens addicionals en el model.

9. Desenvolupar, calibrar i validar un model matemàtic que incorpori el creixement de biomassa en les seves expressions i que a l'hora predigui l'evolució de la porositat del llit, l'increment de les pèrdues de pressió i el pes total del biofiltre al llarg del temps.

4. Materials i Mètodes

4.1. Materials de rebliment

El grup de materials de rebliment avaluats en el present estudi, el formen un total de 10 materials de suport comunament utilitzats en biofiltració pel tractament de compostos volàtils en aire i altres materials no tant comuns, però potencialment utilitzables. Per tal de disposar d'una mostra àmplia de diferents tipus de medis de suport, es trien els rebliments més representatius entre els materials orgànics i entre els materials inorgànics o sintètics. Els materials orgànics considerats (Figura 4.1) són la fibra de coco, les fulles de pi, la torba barrejada amb bruc i el compost procedent dels fangs actius d'una estació depuradora d'aigües residuals (Manresa i Sant Joan de Vilatorrada, Barcelona).

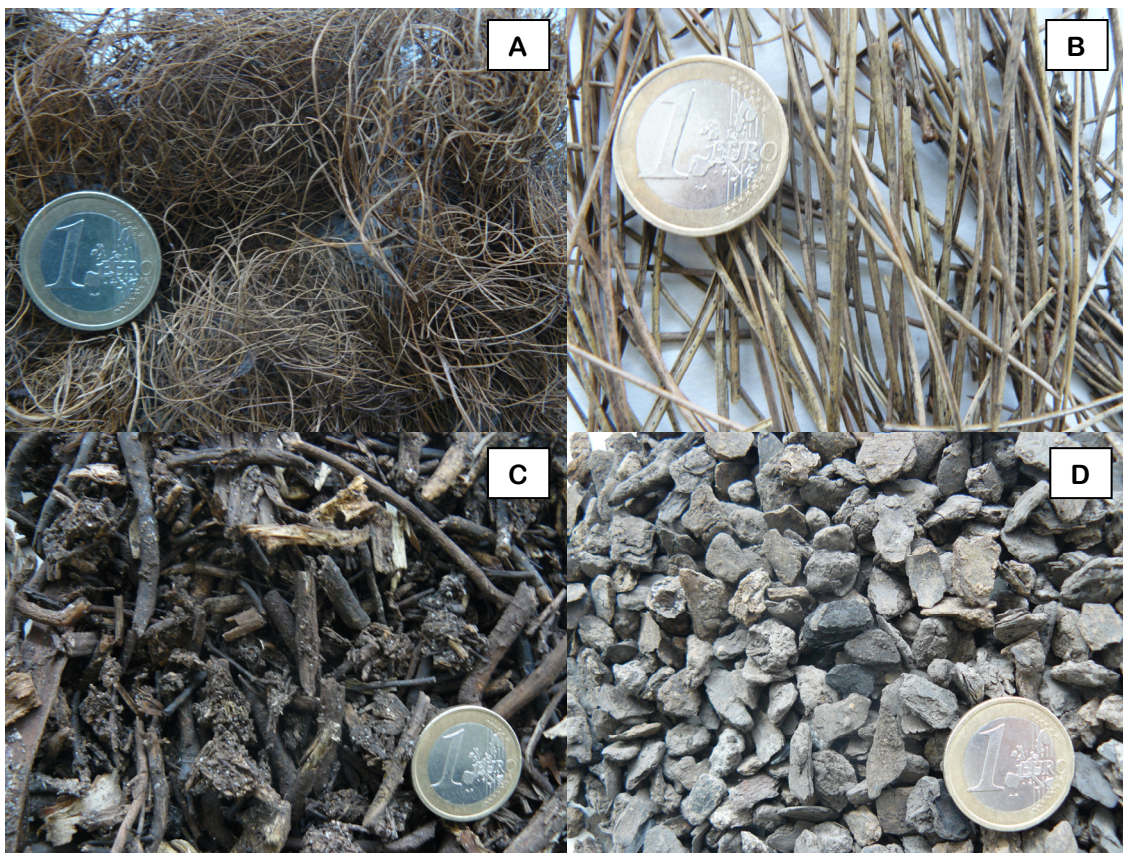


Figura 4.1. Materials de rebliment orgànics avaluats en el present estudi. A: fibra de coco; B: fulles de pi; C: torba amb bruc; D: compost.

Pel que fa als rebliments inorgànics o sintètics (Figura 4.2), els materials estudiats són l'espuma de poliuretà (PUF, *polyurethane foam*), lignit (carbó immadur) procedent de les mines de Mequinensa (Saragossa), greda volcànica d'aplicació comuna en jardineria, i un material híbrid constituït per un nucli d'argila recoberta d'una fina capa de compost. A més a més, dos carbons de característiques diferents són inclosos en l'estudi: un carbó actiu comercial (CAC) AP-460 subministrat per l'empresa Chemviron Carbon (Regne Unit) i un carbó procedent de

fang de depuradora (SBC, *sludge based carbon*) subministrat pel *Department of Civil and Environmental Engineering* de l'*Imperial College* de Londres (Regne Unit) i la Universitat de Nantes (França). El material SBC és produït a partir d'un fang precursor, resultat del tractament secundari anaerobi d'una planta de tractament d'aigües residuals. El carbó SBC és el resultat d'una carbonització a 600°C durant 1 hora amb nitrogen.

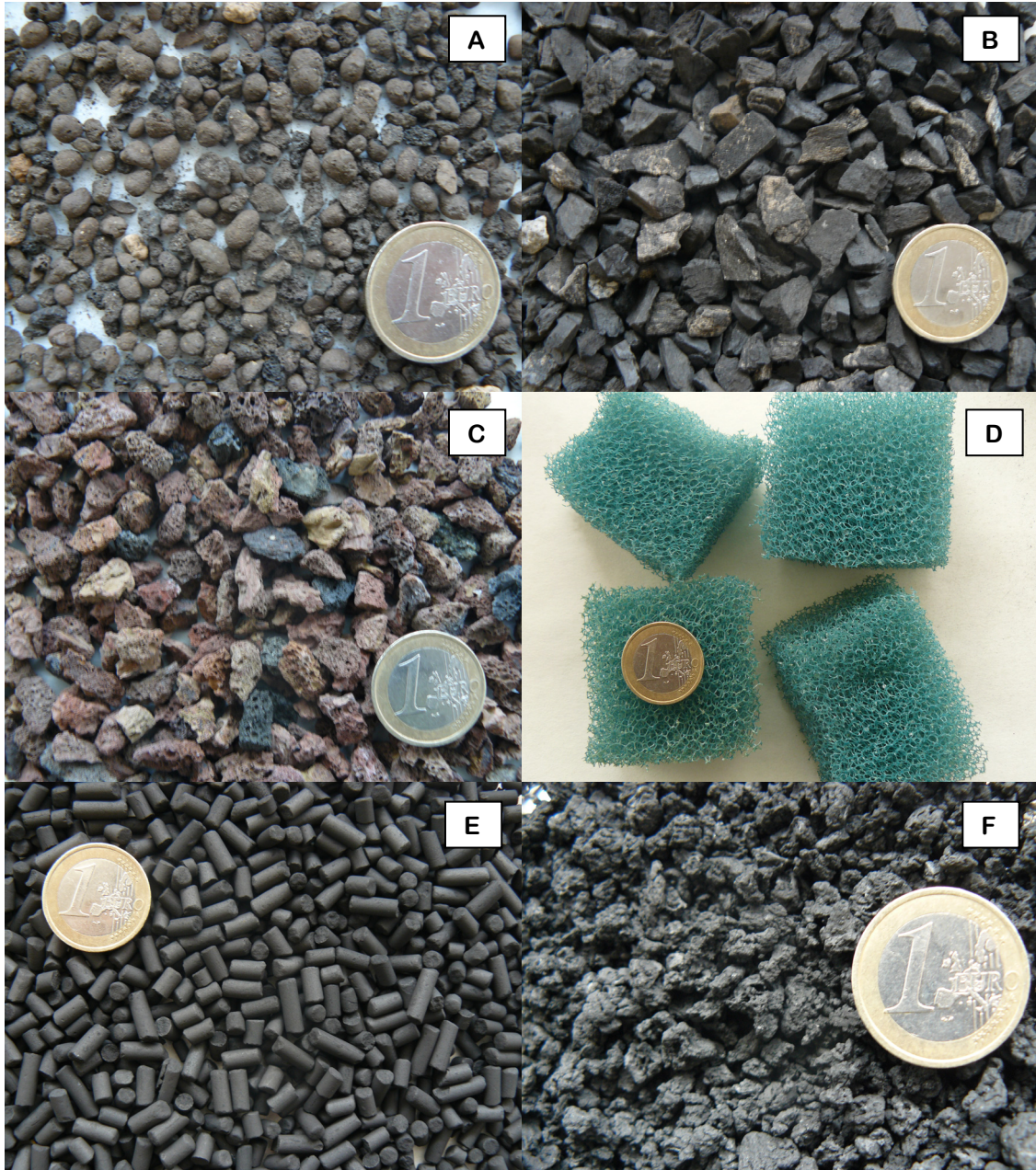


Figura 4.2. Materials de rebliment inorgànics i sintètics avaluats en el present estudi.
A: material híbrid; B: lignit; C: roca volcànica; D: escuma de poliuretà; E: carbó actiu comercial; F: carbó procedent de fang.

4.2. Caracterització dels materials de rebliment

Els mètodes analítics utilitzats en la caracterització dels materials de suport s'escullen en relació als mètodes estàndards d'anàlisi de materials. Alguns d'aquests mètodes són de reconeguda aplicació en la caracterització d'aigües i aigües residuals (American Public Health Association 1980), en la determinació de volums, pesos i retenció d'aigua de materials saturats en aigua (American Society for Testing and Materials 1990), i mètodes per a la caracterització de productes de compostatge i compost (Leege i Thomson, U.S. Compost Council 1995).

Les propietats comparades són aquelles que avaluen les principals funcions que ha d'exercir un material de rebliment en un sistema de biofiltració. Les propietats són: àrea superficial específica, densitat del material, anàlisi elemental, contingut en fòsfor extractable, contingut en matèria orgànica, humitat, capacitat de retenció de l'aigua, retentivitat de l'aigua, pH, conductivitat, capacitat tampó del lixiviat i rugositat del material.

L'àrea superficial específica i la densitat del material es determinen mitjançant la tècnica d'adsorció de Brunauer, Emmett i Teller (BET) en un aparell Micromeritics, model Tristar 3000. Aquesta tècnica avalua la superfície i densitat dels materials considerant l'espai buit que constitueixen els microporus dels materials. L'anàlisi elemental es realitza per combustió en condicions estàndards utilitzant sulfanilàmida com a estàndard (EA-1108 ThermoFisher Scientific). El fòsfor extractable es determina per espectrometria d'emissió òptica, per plasma acoblat inductivament (ICP, *Inductively Coupled Plasma*) en un analitzador multicanal en condicions estàndards (Thermo Jarell-Ash model 61E Polyscan). La rugositat de la superfície, avaluada per determinar la capacitat potencial del material per immobilitzar la biomassa segons la seva estructura, s'observa per mitjà d'un microscopi d'escaneig electrònic (Jeol JSM-840). Les determinacions de l'àrea específica, la densitat del material, l'anàlisi elemental i el fòsfor dels materials de rebliment es realitza al Servei Científicotècnics d'anàlisi extern de la Universitat de Barcelona.

La humitat i el contingut en matèria orgànica dels materials de rebliment es determinen per assecament i combustió segons els procediments estàndards. La capacitat de retenció de l'aigua es mesura fent degotar aigua sobre el material humit constantment durant 100 minuts i determinant els canvis de pes. La retentivitat de l'aigua es mesura mantenint el material humit en contacte constant amb un corrent d'aire sec circulant a través del llit a una velocitat superficial de $12 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (EBRT = 60 s) i mesurant les pèrdues de pes del llit (Hirai i col. 2001). El muntatge experimental per determinar la retentivitat dels materials es mostra en l'element 3 de la Figura 4.3. Finalment, la conductivitat, el pH i la capacitat tampó es determinen pel lixiviat del material, submergint els materials en aigua durant 1 hora en condicions controlades de temperatura i agitació (20°C i 70 rpm). El *hold-up* dinàmic (DHU, *dynamic hold-up*), definit com

la quantitat de líquid continguda en un llit quan es produeix una aportació continuada d'aigua, s'expressa com el tant per cent d'aigua en el llit buit (v/v) i es mesura pels canvis de nivell amb un mesurador òptic en un circuit tancat.

4.3. Estudi de la reutilització de fang biològic pirolitzat com a material de rebliment

El material elaborat amb fang de depuradora pirolitzat (SBC, *sludge based carbon*) s'utilitza a mode d'exemple com a material de rebliment en el tractament d'un corrent gasós contaminat amb toluè. L'objectiu és avaluar si les propietats fisicoquímiques del material es relacionen amb el comportament observat del biofiltre. La viabilitat de la reutilització d'aquest subproducte com a medi de suport en biofiltració pot ser de gran interès.

L'estudi de l'eliminació de toluè es porta a terme en una planta a escala laboratori constituïda per una columna de clorur de polivinil (PVC, *Polyvinyl chloride*) amb un diàmetre intern de 8.6 cm i una alçada de 90 cm. El reactor s'empaca amb una mescla de material SBC i fibra de coco, en una relació 1:1 (v/v) fins a una alçada de 50 cm, donant lloc a un volum total de 2.9 L. La fibra de coco s'utilitza com a element estructurant. El biofiltre s'inocula amb 1 L de fang actiu procedent d'una EDAR amb una concentració de 0.5 g SST L⁻¹. Per evitar el trencament del material, la inoculació es realitza submergint el material en el cultiu durant 28 hores. L'aire d'entrada circula a través de dues columnes en sèrie fins a incrementar la humitat relativa d'entrada al 90%. El cabal de gas es manté a 425 L h⁻¹, corresponent a un EBRT de 25 s. Les mostres de gas es recullen en els punts de mostreig situats a l'entrada i sortida del reactor mitjançant bosses Tedlar®. Les concentracions de toluè es mesuren per triplicat utilitzant un cromatògraf de gasos (series 6890N GC, Agilent Technologies) equipat amb una columna capil·lar (HP-5, Agilent technologies) i un detector FID.

4.4. Determinació de pèrdues de càrrega

La mesura de la pèrdua de pressió originada pel material de rebliment en la circulació del gas és un indicatiu del grau de compactació del llit i es relaciona amb els requeriments energètics de la planta. La circulació d'un corrent d'aigua a través del llit en les condicions d'operació d'un biofiltre pot incrementar la despesa econòmica que originàriament provoca el material de rebliment en el seu estat natural.

Els experiments per determinar les pèrdues de pressió en la circulació del fluid generades pels diferents materials de rebliment es porten a terme en una planta a escala laboratori (Figura 4.3). El llit on es realitza l'estudi consisteix en una columna de PVC amb un diàmetre intern de 4.6 cm i una alçada de 70 cm. L'aire comprimit, a l'entrada de la planta es condueix per dos

circuits diferents. En el primer circuit, el corrent d'aire passa a través d'una columna d'aigua per tal d'incrementar la humitat relativa i en el segon, el corrent d'aire arriba completament sec al llit fix. Aquests dos circuits permeten avaluar les pèrdues de pressió en condicions habituals d'humitat d'un biofiltre i d'un sistema completament sec, respectivament.

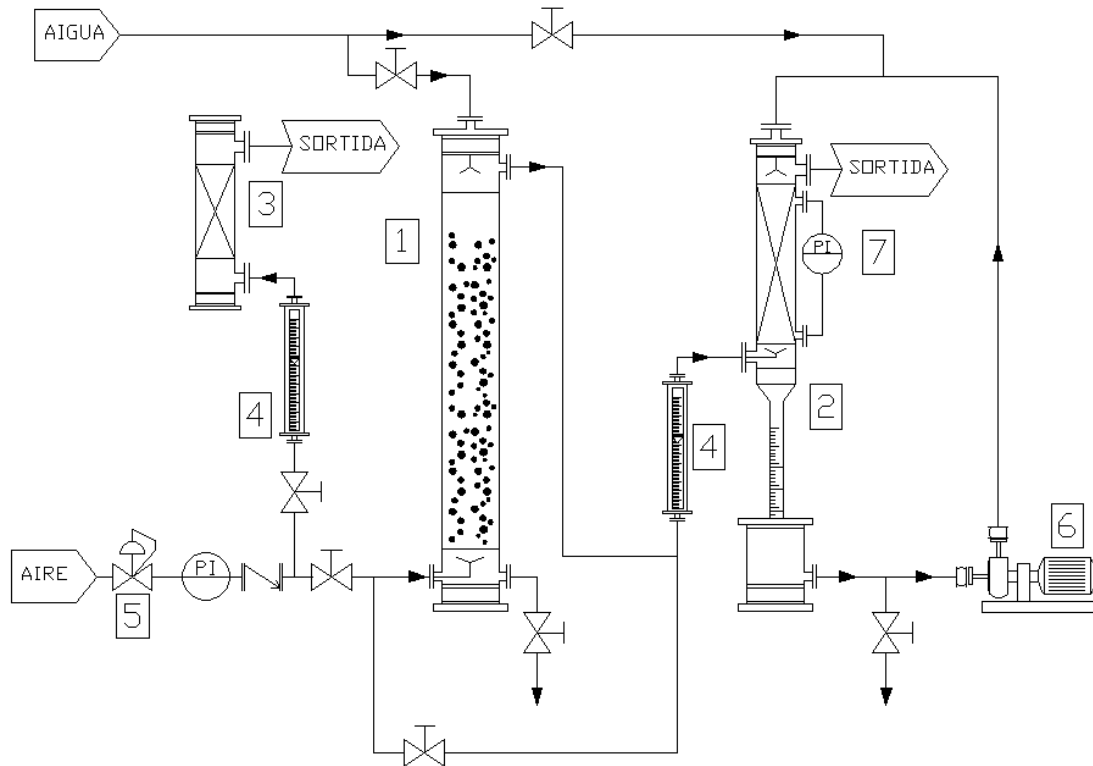


Figura 4.3: Esquema de la planta a escala laboratori per determinar les pèrdues de càrrega amb materials de rebliment. 1: columna d'humidificació; 2: llit fix per l'estudi de pèrdues de càrrega; 3: llit fix per l'estudi de retentivitat de l'aigua; 4: rotàmetres; 5: regulador de pressió; 6: bomba peristàltica; 7: mesurador digital de pressió diferencial.

La pressió de l'aire d'entrada es regula i mesura per mitjà d'un regulador de pressió (Norgren Excelon), des d'una pressió d'entrada de 8 bars fins una pressió de sortida de 0,4 bars, i el cabal de gas mitjançant un rotàmetre (Tecfluid 2100). El corrent d'aire es subministra en flux ascendent mentre que l'aigua de xarxa es distribueix des de la part superior del llit per mitjà d'una bomba peristàltica (Magdos LT-10). El hold-up dinàmic es determina mitjançant un sensor òptic de nivell situat en el fons del llit. Finalment, les pèrdues de pressió es determinen a través de dos mesuradors de pressió digital utilitzats en funció del límit de detecció i la precisió (0.01 mmH₂O i 1 mmH₂O, respectivament) (Testo 512-20hPa i Testo 506-200 hPa) (Figura 4.4). Les proves prèvies, en la mesura de les pèrdues de pressió, es van realitzar amb un manòmetre de tub en forma d'U amb aigua.

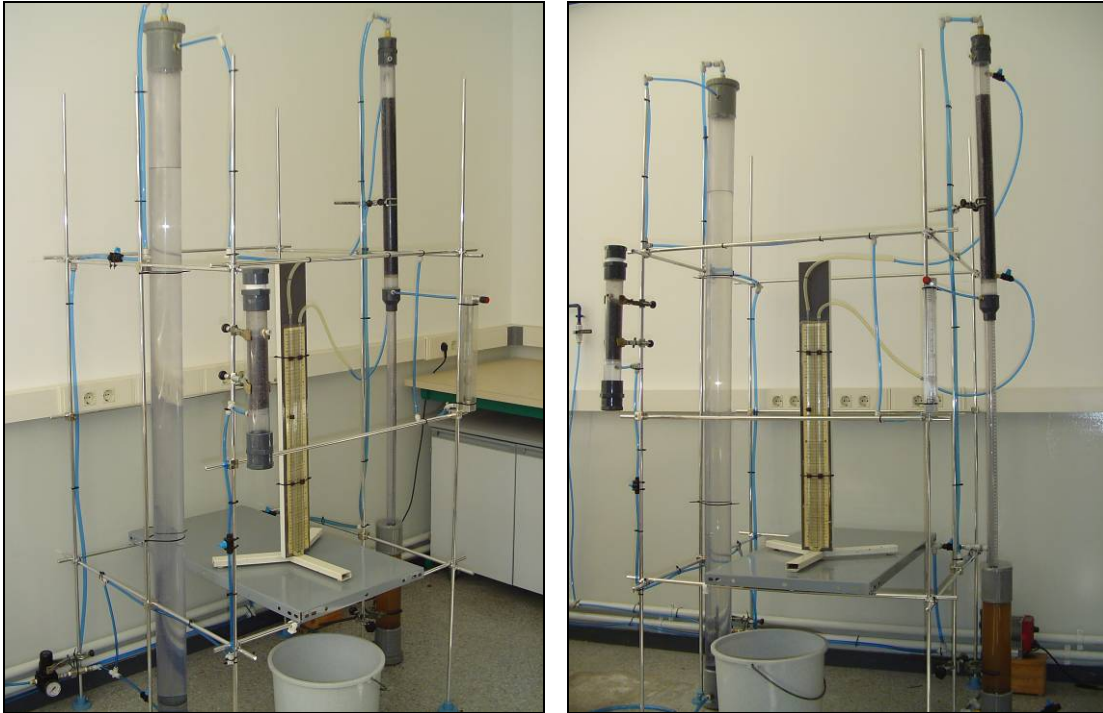


Figura 4.4: Fotografia del muntatge experimental per l'estudi de pèrdues de càrrega en materials de rebliment utilitzats en biofiltració.

Els experiments per determinar les pèrdues de pressió es realitzen a 7 cabals d'aire, 5 nivells de hold-up dinàmic i 3 porositats diferents pels 10 materials de rebliment. Els cabals d'aire es seleccionen en el rang per obtenir un temps de residència comú en l'operació amb biofiltres (entre 5 i 40 segons). Les velocitats superficials estudiades es seleccionen per representar un rang ampli de velocitat típiques en el tractament de gasos contaminants per mitjà de bioreactors (fins a $350 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$). El hold-up dinàmic es regula per mitjà d'una bomba peristàltica evitant els possibles episodis d'inundació. La porositat es selecciona a partir de les diferents grandàries de partícula o els diferents graus de compactació, depenent del tipus de material, com per exemple, la fibra de coco o les fulles de pi. La grandària de les partícules del material, i per tant, les porositats dels llits, es seleccionen per assegurar una relació entre el diàmetre de columna i el diàmetre de partícula superior a 10 i d'aquesta manera, minimitzar els efectes de paret en la circulació de fluid. Els resultats es representen en gràfics de superfície per observar simultàniament la influència dels paràmetres operacionals en les pèrdues de pressió.

4.5. Determinació de les capacitats d'adsorció en materials de rebliment

En biofiltració, cal considerar tant l'adsorció del contaminant en el material de rebliment com l'absorció en els porus d'aigua i en la biopel·lícula. El fenomen absorció/adsorció és funció del contingut en humitat del material i la naturalesa del medi.

Per determinar la capacitats d'adsorció dels materials de rebliment és necessari descriure les corbes de ruptura, les quals representen l'evolució de la concentració a la sortida del llit quan s'aplica un esglaió de concentració en el corrent d'entrada. El procediment escollit en la realització dels experiments es basa en l'anàlisi frontal (Vente i col. 2005). La Figura 4.5 mostra un exemple de la representació gràfica obtinguda pel material SBC utilitzant aquest procediment d'anàlisi. En aquesta figura es mostren els canvis en la concentració d'entrada en cada un dels passos (línea en discontinu) i l'evolució de les concentracions de contaminant a la sortida (línea en continu). El procediment en escala (*staircase method*) permet estalviar temps en l'obtenció dels resultats experimentals, ja que per determinar cada corba de ruptura no és necessari desadsorbir el material prèviament, a diferència dels mètodes clàssics (*step serie methods*). Finalment, en l'últim canvi, un corrent d'aire net es fa circular a través de la columna fent disminuir la concentració de sortida, per verificar el balanç de massa a partir de la desorció del llit.

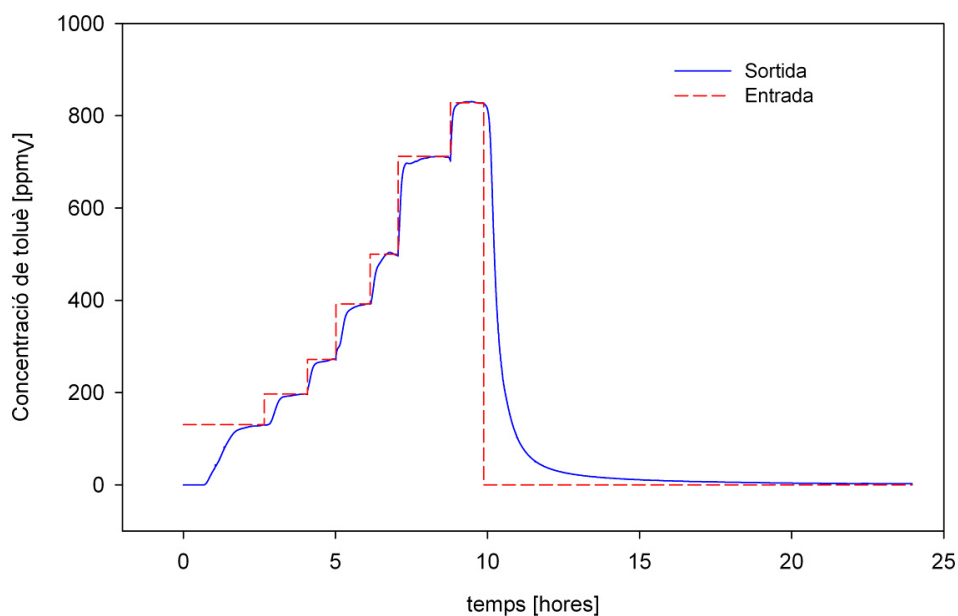


Figura 4.5. Corbes de ruptura obtingudes per anàlisi frontal en l'adsorció de toluè en un llit empacat amb material SBC.

La quantitat de toluè adsorbida en cada pas es calcula mitjançant l'equació 4.1.

$$q_j = q_{j-1} + \frac{1}{1000 \cdot \rho_m \cdot V_C \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot (Q_g \int_{t_{j-1}}^{t_j} (C_{gj} - C_g(t)) dt - \varepsilon \cdot V_b \cdot C_{gj}) \quad (4.1)$$

On q_j és la quantitat de toluè adsorbida en cada pas j en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de llit; q_{j-1} és la quantitat en el pas previ al pas j en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de llit; ρ_m és la densitat en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ de llit; V_C és el volum de llit en m^3 ; ε és la porositat del llit; Q_g és el cabal d'aire en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; t_j és el temps en el pas j en s; t_{j-1} és el temps en el pas previ al pas j en s; C_{gj} és la concentració d'entrada en el pas j en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ i $C_g(t)$ és la concentració de sortida en cada instant de temps en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

A partir de la determinació experimental de les corbes de ruptura es descriuen les isoterms d'adsorció per entendre millor la interacció que s'estableix entre el solut i l'adsorbent. Amb aquest procediment, les isoterms es determinen a partir dels temps per assolir el punt de ruptura realitzant canvis escalonats en les concentracions d'entrada.

Per a determinar les capacitats d'adsorció de toluè dels materials en condicions seques i en condicions humides es realitza una modificació en el muntatge de determinació de pèrdues de càrrega. En el sistema anteriorment descrit (apartat 4.4), s'incorpora un bomba peristàltica que bombejava aire en un flascó rentador de gasos (250 mL) contenint toluè líquid (PANREAC 99.5 %) per assegurar una concentració coneguda en l'entrada del llit (Figura 4.6). A la sortida del llit es monitora la concentració de toluè en el gas, per mitjà d'un detector de fotoionització portàtil (Photovac 2020 Pro Plus) connectat a un ordinador per enregistrar les dades mitjançant una interfase RS232 (Figura 4.7). El cabal d'aire es va mesurar i controlar en aquesta ocasió amb un cabalímetre màssic (Bronkhorst High-Tech, Netherlands).

Les concentracions d'entrada de toluè s'escullen en relació als treballs publicats en el camp de la biofiltració de COVs (entre 100 i 1000 ppm) (Deviny i col. 1999). Prèviament a la realització dels experiments, i per tal d'assegurar que no existeix creixement de microorganismes que poguessin interferir en les mesures d'absorció/adsorció, els materials de rebliment s'esterilitzen ruixant-los amb azida sòdica a una concentració del 10% en pes (Pagans i col. 2007).

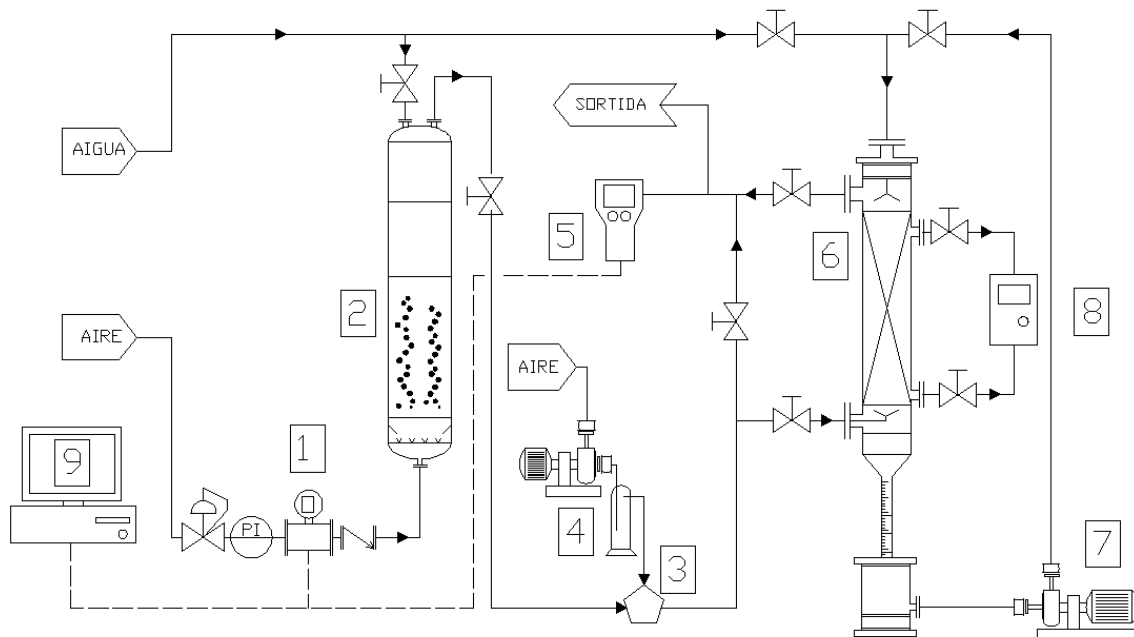


Figura 4.6. Esquema del muntatge experimental per a la determinació de capacitats d'adsorció de materials de rebliment en condicions seques i humides. 1: cabalímetre màssic; 2: columna d'humidificació; 3: cambra de mescla; 4: injecció de toluè; 5: detector de fotoionització; 6: llit fixe; 7: bomba de dosificació; 8: mesurador de pressió diferencial, 9: ordinador.



Figura 4.7: Fotografia del muntatge experimental per l'estudi de capacitats d'absorció i adsorció dels materials de rebliments en biofiltració.

4.6. Determinació dels coeficients de transferència de massa en materials de rebliment

Entre els procediments existents per a la determinació de coeficients de transferència de massa en llits fixes, el mètode descrit per Heymes i col. (2006) s'utilitza i adapta per la seva simplicitat. La determinació experimental dels coeficients de transferència de massa es realitza en una planta a escala laboratori (Figura 4.8) consistent en una columna de PVC de 4.7 cm de diàmetre intern i 67 cm d'alçada. El cabal de gas es subministra per mitjà d'un controlador de cabal màssic (Bronkhorst High-Tech, Netherlands) i es condueix a una columna d'humidificació situada abans de l'entrada del llit. (Figura 4.9). Els cabals de gas s'ajusten per a obtenir un temps de residència (EBRT) entre els 6 i 100 s. Un corrent d'aire secundari s'impulsa per una bomba peristàltica (Mod L/S, Masterflex) a un rentador de gasos contenint toluè pur (Panreac 99.5%). Els dos corrents de gasos es barregen i la mescla de gas resultant s'alimenta a l'entrada del reactor en mode ascendent.

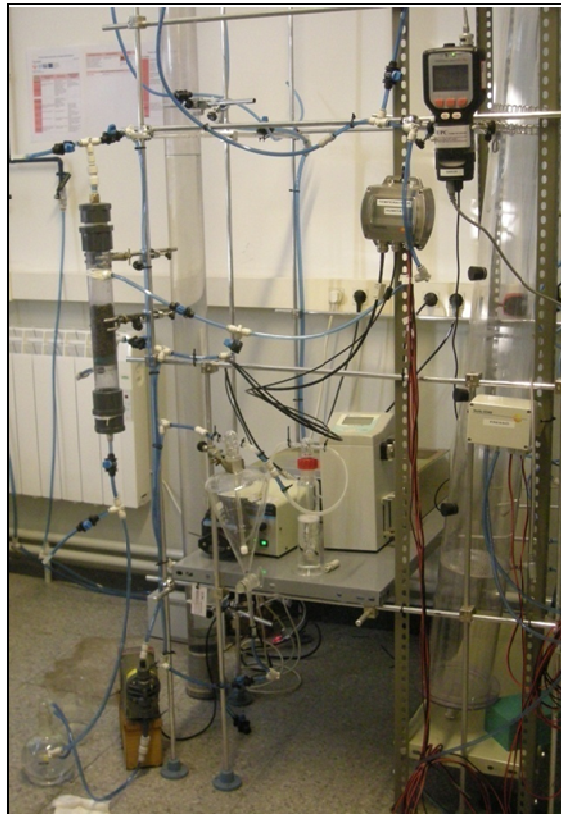


Figura 4.8. Fotografia del muntatge experimental per a la determinació de coeficients de transferència de massa en llits fixes.

Les concentracions de toluè en aire es mesuren a l'entrada i sortida del reactor per mitjà d'un detector de fotoionització (Photovac 2020). El detector es connecta a l'ordinador a través del

port RS232 per l'adquisició contínua de les dades. L'aigua es distribueix per un ruixador d'aigua d'alta precisió basat en un conus buit (Bete WL1) localitzat en la part superior de la columna. El líquid s'emmagatzema en un tanc petit (capacitat 1 L) i es recircula per una bomba peristàtica de membrana (Magdos LT-10). La concentració de toluè en la fase aquosa es monitorea mitjançant un mostreig a l'entrada i sortida del llit a intervals regulars de temps. El contingut de toluè en aigua es determina amb un espectrofotòmetre UV-VIS (Perkin-Elmer) amb una longitud d'ona entre les 255 i 265 nm.

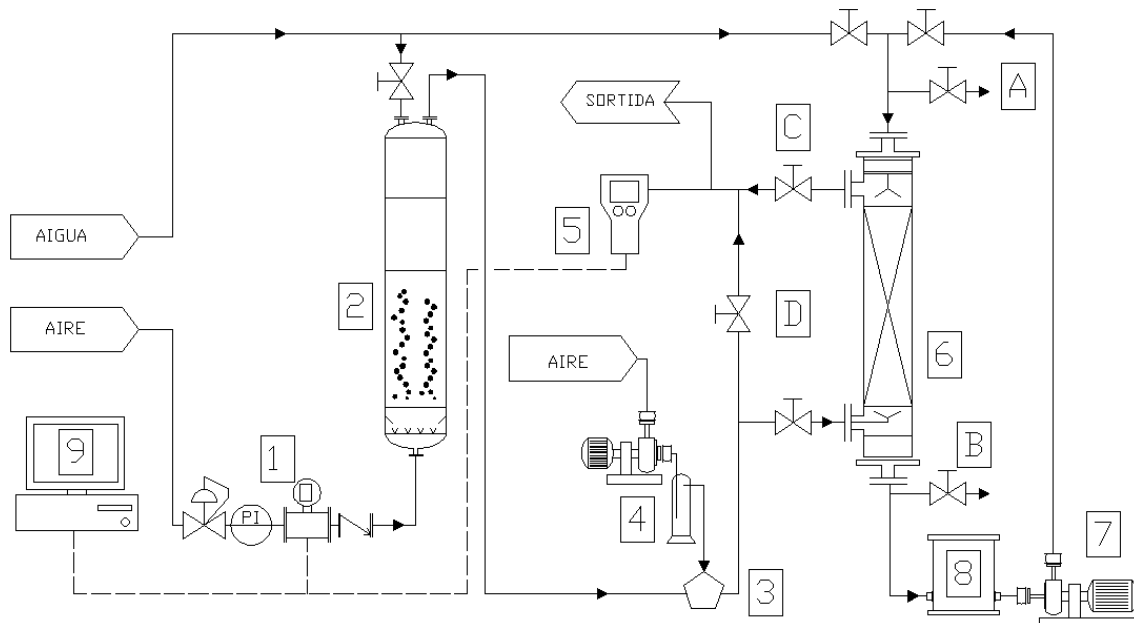


Figura 4.9. Esquema experimental de la planta a escala laboratori per determinar els coeficients de transferència de massa. 1: controlador massiu; 2: columna d'humidificació; 3: cambra de mescla; 4: injecció de toluè; 5: detector de COVs; 6: llit fix; 7: bomba peristàtica; 8: tanc d'emmagatzematge; 9: ordinador de control; A: mostreig de l'entrada de líquid; B: mostreig de la sortida de líquid; C: mostreig de la sortida de gas; D: mostreig de l'entrada de gas.

Les àrees específiques superficials disponibles per a la transferència de massa són obtingudes a partir del fabricant dels materials o per la mesura directa de les seves dimensions. En aquest cas, la següent equació es utilitza:

$$a = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\phi \cdot D_p} \quad (4.2)$$

On ε és la porositat del llit, ϕ és el factor d'esfericitat de les partícules del material, D_p és el diàmetre mitjà de les partícules de material en m.

Per tal de minimitzar els errors més comuns trobats en els estudis de determinació de coeficients de transferència de massa, el procediment experimental contempla les consideracions de Hoffmann i col. (2007):

- Els experiments es realitzen a una temperatura de 23 ± 2 °C. La temperatura és contínuament monitoritzada per assegurar unes condicions quasi isotèrmiques.
- Els materials de rebliment utilitzats en l'estudi es tamissen per a obtenir una relació de diàmetre de columna i partícula per sobre de 10.
- El corrent d'entrada a la columna és prèviament humidificat per evitar l'evaporació i per tant, la transferència de massa interfacial del solvent.
- Un plat de distribució de gas d'aproximadament $150 \text{ forats} \cdot \text{m}^{-2}$ i un ruixador d'alta eficàcia s'utilitzen per obtenir una distribució uniforme del gas i del líquid.
- Les concentracions de toluè aplicades en els experiments ($1000\text{-}2000 \text{ ppm}_v$) són prou elevades per assegurar que es produeix transferència de massa al llarg de tota l'alçada del llit.
- La pressió absoluta durant els experiments es manté a 1.2 bars.

El sistema actua com una columna d'absorció diferencial en la qual, la fase aquosa es contínuament recirculada des del fons de la columna fins a la part superior. A l'inici de l'experiment s'incorpora en el sistema una quantitat coneguda d'aigua pura i la bomba de membrana es connecta per garantir que els materials es troben completament humits. La velocitat de la fase líquida es manté en un valor aproximat de 2 m h^{-1} , valor típic dels biofiltres percoladors. Una vegada es considera que el hold-up dinàmic del llit és constant, una mescla de toluè i aire es fan passar per la columna en flux ascendent. Les velocitats de gas testejades corresponen a EBRT típics, tant en biofiltres convencionals com en biofiltres percoladors (entre 6 i 100 s). La concentració de toluè es monitora contínuament en la línia de circulació del gas, tant a l'entrada com a la sortida de la columna. La concentració de toluè a la fase líquida es mesura a partir de l'extracció de mostres cada 5 min. Cada experiment finalitza quan les concentracions de líquid i de gas es mantenen constants (considerant acceptable una oscil·lació del $\pm 5\%$ del valor final).

Les dades experimentals s'utilitzen per verificar el balanç de massa en la columna. La Figura 4.10 mostra la nomenclatura i el concepte de doble pel·lícula utilitzats en aquest estudi, on es considera la resistència a la transferència de massa en les dues fases, ja que no hi ha indicis suficients per considerar que en biofiltres percoladors, alguna d'aquestes resistències pot ser menyspreable. A partir d'aquestes consideracions, s'obté el balanç de massa del sistema descrit (equació 4.3, 4.4), utilitzant el concepte de coeficient de transferència global del gas i del líquid (K_G i K_L) (Heymes i col. 2006).

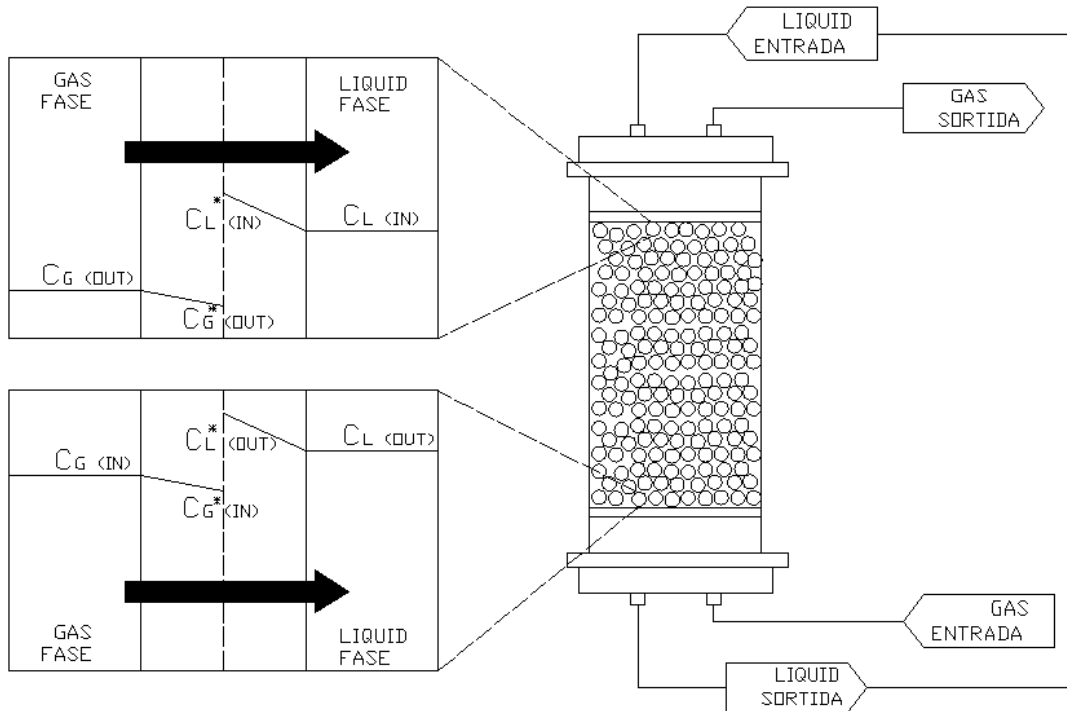


Figura 4.10. Diagrama conceptual de la transferència de massa interfacial al llarg de l'alçada d'un lit.

$$Q_g (C_{g,in} - C_{g,out}(t)) = K_L a V_C \frac{\left(\frac{C_{g,in}}{H} - C_{L,out}(t) \right) - \left(\frac{C_{g,out}(t)}{H} - C_{L,in}(t) \right)}{\ln \left(\frac{\frac{C_{g,in}}{H} - C_{L,out}(t)}{\frac{C_{g,out}(t)}{H} - C_{L,in}(t)} \right)} \quad (4.3)$$

$$Q_g (C_{g,in} - C_{g,out}(t)) = K_g a V_C \frac{(C_{g,in} - HC_{L,out}(t)) - (C_{g,out}(t) - HC_{L,in}(t))}{\ln \left(\frac{C_{g,in} - HC_{L,out}(t)}{C_{g,out}(t) - HC_{L,in}(t)} \right)} \quad (4.4)$$

La constant d'equilibri de Henry (H) es considera constant al llarg dels experiments, ja que la temperatura es va mantenir pràcticament constant, tal com s'ha explicat prèviament. El balanç, que utilitza el concepte de mitja logarítmica de concentracions, permet avaluar els coeficients de transferència de massa globals ($K_g a$ or $K_L a$) a partir de les dades experimentals obtingudes abans d'assolir l'estat estacionari. Amb aquest objectiu, es linealitzen les expressions 4.3 i 4.4 segons es mostra a continuació:

$$Q_g (C_{g,in} - C_{g,out}(t)) = K_L a f_1(C) \quad (4.5)$$

$$Q_g (C_{g,in} - C_{g,out}(t)) = K_g a f_2(C) \quad (4.6)$$

On:

$$f_1(C) = V_C \frac{\left(\frac{C_{g,in}}{H} - C_{L,out}(t) \right) - \left(\frac{C_{g,out}(t)}{H} - C_{L,in}(t) \right)}{\ln \left(\frac{\frac{C_{g,in}}{H} - C_{L,out}(t)}{\frac{C_{g,out}(t)}{H} - C_{L,in}(t)} \right)} \quad (4.7)$$

$$f_2(C) = V_C \frac{(C_{g,in} - HC_{L,out}(t)) - (C_{g,out}(t) - HC_{L,in}(t))}{\ln \left(\frac{C_{g,in} - HC_{L,out}(t)}{C_{g,out}(t) - HC_{L,in}(t)} \right)} \quad (4.8)$$

Per determinar el coeficient de transferència de massa en fase gas en un respiròmetre en fase líquida s'utilitza un tanc agitat ($V_L=0.3$ L) amb un corrent continu d'aire ($Q_g=1.1$ L h⁻¹) regulat per un cabalímetre màssic (Bronhorst, NL). La temperatura es manté a 30°C. La concentració de sulfur es mesura amb un elèctrode selectiu utilitzant un elèctrode Ag/AgCl com a referència (Thermo Electron Co).

4.7. Estudi del creixement de biomassa en biofiltració

Amb l'objectiu de realitzar un seguiment del creixement de la biomassa en l'interior d'un reactor biològic es dissenya una planta a escala laboratori, determinant els principals paràmetres que poden ser mesurats per aquest propòsit (Figura 4.11). Els paràmetres mesurats són:

- L'increment de pes degut al creixement de la biopel·licula i la retenció d'aigua, mesurat per una cèl·lula de càrrega per tracció que permet deixar penjat el reactor sense la necessitat de moure ni extreure el biofiltre del muntatge.
- Diòxid de carboni produït i consum d'oxigen com a conseqüència de l'activitat metabòlica dels microorganismes.
- Pèrdues de càrrega en la circulació del gas a través del llit.
- Eliminació de toluè, essencialment funció de la capacitat de degradació dels microorganismes i la quantitat de biomassa present.
- Contingut de matèria orgànica del lixiviat.

Els experiments es realitzen en una planta a escala laboratori, constituïda per una columna de PVC amb un diàmetre intern de 14.5 cm i una alçada d'1 m (Figura 4.12), donant lloc a un volum total de 16.5 L. L'aire comprimit es fa circular a través d'una columna d'humidificació per incrementar la humitat relativa del corrent fins el 80%. La pressió de l'aire d'entrada i el cabal del fluid es controlen i mesuren per mitjà d'un regulador de pressió (Norgren Excelon) i un cabalímetre màssic (Bronhorst F-201CV), respectivament. El cabal del flux de gas s'ajusta a 28 L·min⁻¹ per obtenir un temps de residència (EBRT) de 35 s. La distribució uniforme del reg es garanteix amb un ruixador d'alta eficàcia basat en conus buit (Bete WL1). Una bomba peristàtica (Magdos LT-10) subministra l'aigua a la part superior del llit. La concentració d'entrada s'assoleix dispensant toluè pur (Panreac 99.5%) per mitjà d'una microbureta automàtica (Crison 2S-D) que es mescla amb el corrent d'aire humit. El corrent de sortida del biofiltre es fa passar per un llit de carbó actiu per assegurar que qualsevol resta de contaminant no eliminada en el bioreactor quedi retinguda.

El reactor s'empaca amb una mescla d'un material híbrid, basat en unes esferes irregulars d'argila recobertes d'una capa fina de compost, i esferes d'argila sense el recobriment, en una relació 1:4 (per motius de disponibilitat dels materials).

La inoculació del reactor es realitza recirculant durant 24 h amb 5 L de fang actiu procedents d'una estació depuradora d'aigües residuals municipal (Sant Salvador de Guardiola, Barcelona) amb un contingut d'1 g SST L⁻¹. Després del temps emprat en la inoculació del llit, la mesura insignificant dels SST en els lixiviats indica que la immobilització de biomassa en el suport ha estat satisfactòria.

Els paràmetres que permeten seguir el creixement de la biomassa es monitoren en 5 punts de mostreig situats al llarg de l'alçada del biofiltre, per tal d'obtenir perfils de concentració de propietat durant l'operació. Els punts de mostreig, etiquetats des de l'entrada fins a la sortida com A, B, C, D i E, es troben separats per una distància de 25 cm. L'operació del biofiltre s'avalua en termes de capacitat d'eliminació (EC) (g toluè·m⁻³ reactor·h⁻¹), la qual es calcula des de l'entrada del biofiltre per a cada punt de mostreig (primer quart, des d'A fins a B; segon quart, des d'A fins a C; tercer quart, des d'A fins a D i el biofiltre complet, des d'A fins a E).

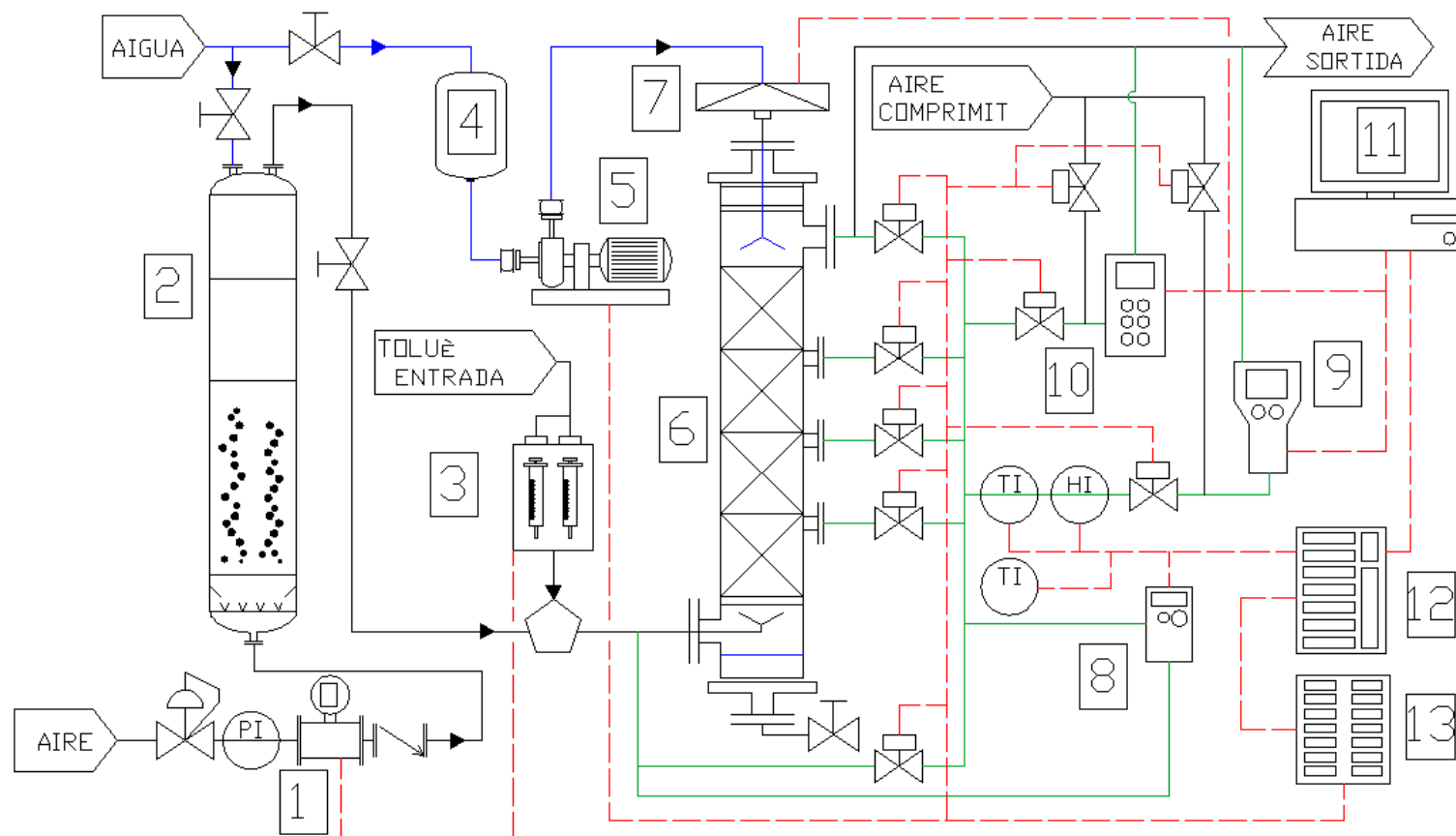


Figura 4.11. Esquema de la planta a escala laboratori pel seguiment del creixement de biomassa: 1: cabalímetre màssic; 2: columna d'humidificació; 3: microbureta; 4: tanc de nutrients; 5: bomba peristàtica; 6: biofiltre; 7: balança; 8: transmissor de pressió diferencial; 9: detector VOC's; 10: analitzador CO₂/O₂; 11: ordinador; 12: adquisició de dades; 13: relés. Línees: discontinua vermell: elèctrica; verd: mostra; blau: aigua; negre: procés.



Figura 4.12. Fotografia del muntatge experimental pel seguiment del creixement de biomassa en biofiltració

Adicionalment, es mesura la temperatura ambiental per assegurar que l'operació sigui quasi isotèrmica (Pt-100-4, Wika).

Les concentracions de toluè en aire es mesuren en els punts de mostreig mitjançant un detector de fotoionització (Photovac 2020). El detector es connecta a través del port RS232 a un ordinador per recollir contínuament les dades. No obstant, durant diverses setmanes, és necessari recollir les mostres de gas amb bosses Tedlar. En aquest cas, les concentracions de toluè es mesuren per triplicat en cada port utilitzant un cromatògraf de gasos (Perkin Elmer Clarus 400) equipat amb una columna capil·lar (N65110C0, Perkin Elmer) i un detector de ionització de flama (FID).

El pes del biofiltre es mesura contínuament per mitjà d'una plataforma de pes (Mettler Toledo X32001L). Les concentracions de diòxid de carboni i oxigen es mesuren per mitjà d'un analitzador de gas (Maihak S710) a partir de mesures d'infraroig (IR) amb un mòdul NDIR per les mesures de CO₂ i un mòdul amb sensor paramagnètic per les mesures d'O₂. Les pèrdues de pressió es determinen mitjançant un transmissor de pressió diferencial (Testo 6342) amb un

senyal de sortida 4-20 mA. La temperatura i humitat de la línia es mesuren al mateix temps amb un transmissor industrial (Hygrotest 650 HP).

El reactor es troba equipat amb un sistema d'adquisició de dades en línia de les propietats mesurades (concentracions de toluè, CO₂, consum d'O₂, pressió diferencial, pes, humitat, temperatura de la línia i temperatura ambient), el qual es troba regulat per mitjà d'un conjunt d'electrovàlvules programades temporalment que permeten mostrejar contínuament els 5 punts distribuïts en la llargada del reactor. Un sistema de control estructurat amb un programa de registre de dades i control de supervisió (SCADA) permeten automatitzar la planta pilot. El sistema també s'utilitza per regular les addicions d'aigua del reg per poder mantenir un contingut d'humitat adient, subministrar els nutrients necessaris pels microorganismes i rentar la biomassa morta i els subproductes de la degradació del toluè. La solució de nutrients es ruixa diàriament en dos torns, a una volum de 700 mL per cada reg, mitjançant una bomba de dosificació de diafragma (Alldos, Primus 221). La solució de nutrients es compon de KH₂PO₄ (1 g L⁻¹), K₂HPO₄ (1 g L⁻¹), NH₄Cl (1 g L⁻¹), NaCl (1 g L⁻¹), MgSO₄ (0.2 g L⁻¹), CaCl₂ (0.02 g L⁻¹) i elements traça (1 mL L⁻¹) (Maestre i col. 2007). L'excés de solució (lixiviats) es recull manualment a la base del biofiltre cada dia per mesurar el pH del medi (Crison), i el contingut en nitrogen total mitjançant un espectrofotòmetre de longitud d'ona visible (Lange LCK238). Els SST es mesuren en els lixiviats filtrant la mostra (Millipore AP40) i mesurant la diferència de pes del filtre després d'assecar-se a l'estufa (103-105°C). Les principals característiques de la planta i les condicions d'operació del biofiltre es resumeixen en la Taula 4.1.

Taula 4.1. Característiques de la planta i condicions d'operació per l'estudi de creixement de biomassa.

Alçada llit =	100 cm
Diàmetre llit =	14,5 cm
Volum =	16.5 L
Cabal aire =	28 L.min ⁻¹
EBRT =	35 sec
Porositat llit =	0,38
Material de suport =	material híbrid
Inòcul =	fang actiu
Temperatura =	23 °C

4.8. Tècniques matemàtiques en la calibració i validació de models matemàtics

4.8.1. Resolució matemàtica

La modelització matemàtica d'un biofiltre convencional es sustenta en l'aplicació dels balanços de matèria en les diferents fases del sistema (gas, biopel·lícula i sòlid). Si es descriu el comportament dinàmic del sistema, per predir la resposta del biofiltre en condicions no estacionàries, les expressions resultants són un sistema d'equacions diferencials en l'espai i el temps. Mentre que en els models en estat estacionari només estan involucrades dues dimensions (alçada del llit i gruix de la biopel·lícula), en el cas de models dinàmics, el temps s'afegeix com una nova dimensió. Diverses tècniques han estat utilitzades per resoldre les equacions del model. En condicions estacionàries, els mètodes analítics s'han utilitzat per resoldre el sistema d'equacions diferencials, expressant la concentració en fase gas amb expressions algebraïques (Ottengraf i Van der Oever 1983, Abumaizar i col. 1997, Metris i col. 2001). Habitualment, el conjunt d'equacions diferencials parcials es reduït a un sistema d'equacions ordinàries per mitjà de tècniques de diferències finites o amb l'ajuda de mètodes de col·locació ortogonal (Tang i col. 1996, Amanullah i col. 1999). En altres estudis es distingeix entre l'espai i els processos estacionaris en el biofiltre considerant un estat quasi estacionari per la biopel·lícula (Shareefdeen i Baltzis 1994, Zarook i col. 1997, Alonso i col. 1998). Aquest procediment redueix la complexitat matemàtica però fa necessària un gran esforç de càlcul per obtenir la solució del model.

En tots els procediments de càlcul és necessari definir un nombre de punts en la reixa o punts de col·locació per discretitzar l'alçada del reactor i el gruix de la biopel·lícula. Normalment no s'explica el procediment de com es troben aquests valors. Només Li i col. (2002) porta a terme una verificació numèrica quan el model és resolt tant numèricament com analíticament.

En el present estudi, s'utilitza l'aproximació de Deshusses i col. (1995), on el conjunt d'equacions diferencials parcials obtingudes en la fase gas i la biopel·lícula es discretitzen en l'alçada del llit i en la profunditat de la biopel·lícula (Figura 4.13). Existeix una discretització òptima de l'espai a partir del qual, el model prediu els mateixos resultats sense la necessitat d'un major esforç de càlcul i temps. El compliment d'aquesta suposició implica que la consideració que la fase gas es comporta com un conjunt de reactors agitats en sèrie, és certa.

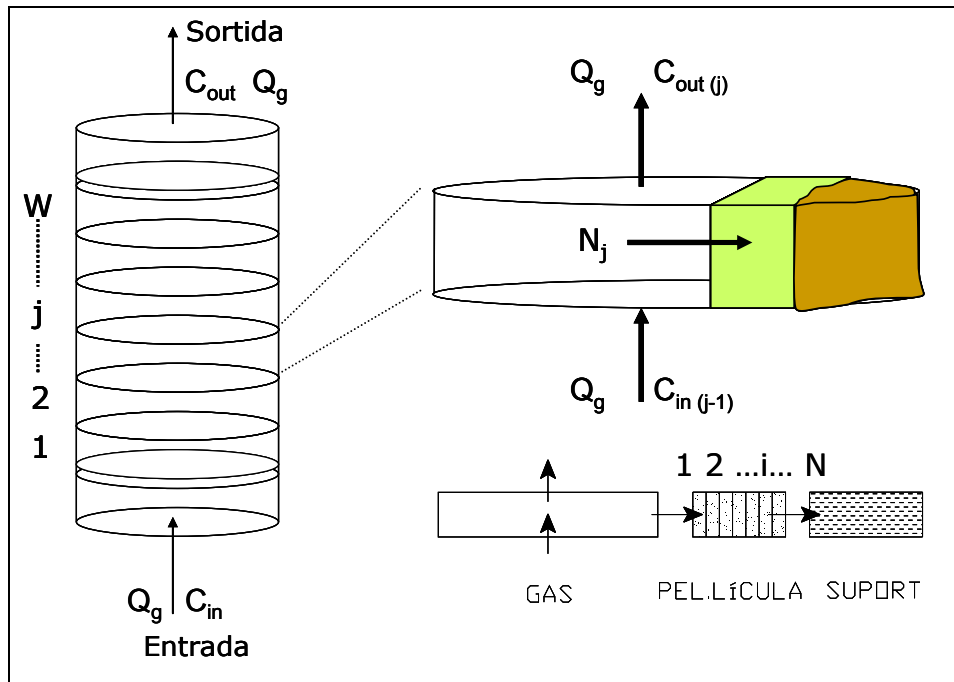


Figura 4.13: Discretització de l'alçada del reactor (W) i el gruix de la biopel·lícula (N).

El sistema d'equacions diferencials resultants del plantejament dels balanços de matèria es resol per mitjà d'un programari matemàtic (MATLAB 6.3) que ofereix un entorn de desenvolupament integrat (IDE) amb un llenguatge de programació propi (llenguatge M). Un mètode d'ordre variable s'utilitza per resoldre les equacions diferencials de tipus stiff (solució numèrica inestable) basat en les fórmules de diferenciació numèrica (NDF's), les quals són, generalment, més eficients que les fórmules de retrodiferenciació conegudes com el mètode de Gear.

4.8.2. Anàlisi de sensibilitat dels paràmetres d'un model matemàtic

Per tal de determinar la influència de cada paràmetre dins del model es necessari realitzar un anàlisi de sensibilitat. En el present estudi, les variables d'estat escollides per realitzar l'anàlisi són la capacitat d'eliminació (EC , *elimination capacity*) i la concentració de sortida del biofiltre (C_{OUT} , *outlet concentration*).

La sensibilitat dels paràmetres es determina per mitjà d'un increment o disminució d'un 10% en el valor dels paràmetres i comparant els canvis relatius de les variables d'estat amb el canvi relatiu del valor del paràmetre (equació 4.9).

$$S = \frac{\frac{\Delta V}{V_d}}{\left| \frac{\Delta R}{R_d} \right|} \quad (4.9)$$

On ΔV és la diferència entre la variable simulada sota les noves condicions i el valor de la variable en les condicions inicials (V_d); ΔR és la diferència entre el valor del paràmetre canviant un 10% el seu valor i el valor del paràmetre per defecte (R_d).

4.8.3. Estimació de paràmetres d'un model

Per iniciar el procés de calibració, s'assignen valors inicials als paràmetres a estimar en concordança amb valors cercats a la bibliografia. Les concentracions de sortida que prediu el model són comparades amb les concentracions de sortida mesurades experimentalment i les desviacions entre aquestes dues dades són utilitzades per obtenir uns nous valors dels paràmetres a estimar. Els valors dels paràmetres estimats són obtinguts a partir de minimitzar la funció objectiu (OF) donada en l'equació 4.10 per cada període simulat.

$$OF = \sqrt{\sum_{i=1}^N [y(\theta_1, \theta_2) - y^*]^2} \quad (4.10)$$

On y és el valor de la variable de sortida predita pel model; θ_1 i θ_2 són els paràmetres desconeguts a estimar (en aquest cas, els paràmetres cinètics); y^* és la variable de sortida mesurada experimentalment en la fase gas en $g\ m^{-3}$, i N és el número total de dades disponibles.

L'estimació dels paràmetres es realitza per un algorisme de MATLAB basat en una minimització no lineal multidimensional (Nelder-Mead). Aquest és un mètode directe de cerca que no utilitza gradients numèrics o analítics.

L'interval de temps utilitzat en la rutina numèrica es fixa en 1 hora, el qual és significativament inferior que l'interval de temps de les dades experimentals (normalment superior a 24 hores). Com que les concentracions de toluè de l'entrada i el cabal de gas canvien al llarg de l'operació del biofiltre, es considera una interpolació lineal per l'interval comprès entre dues dades experimentals consecutives.

4.8.4. Intervals de confiança en la calibració de models matemàtics

Els intervals de confiança dels paràmetres estimats es determinen per mitjà d'un mètode numèric basat en la Matriu d'Informació de Fisher (FIM) (Mehra 1974, Dochain i Vanrolleghem

2001). La matriu FIM es troba relacionada amb la quantitat i qualitat de la informació obtinguda dels experiments i considera la sensibilitat dels paràmetres optimitzats i la mesura de l'error de les dades experimentals.

Si es possible assumir que no existeix soroll en la mesura de les dades i el model es troba ben definit, la inversa de la matriu FIM proporciona la matriu de covariància a partir de la qual, es pot obtenir la incertesa en l'estimació dels paràmetres del model. A més a més, com que la sensibilitat dels paràmetres és calculada a partir del model, la FIM també depèn de l'estructura del model.

La matriu FIM es calcula a partir de la següent expressió:

$$FIM = \sum_{k=1}^N \overline{Y_{\theta}^T(k)} \overline{Q_k Y_{\theta}(k)} \quad (4.11)$$

On N és el nombre de mesures; Y_{θ} és la funció de sensibilitat; Q_k és la matriu de pes per equilibrar l'efecte de la classe de mesura (inversa de la covariància en l'error de la mesura de la variable de sortida); θ és el paràmetre estimat en l'ajust; k és un determinat punt; y és la variable de sortida.

La funció de sensibilitat determina com influeixen les variacions dels paràmetres en el resultat final del model i es determina mitjançant l'equació 4.12.

$$Y_{\theta}^y = \frac{\partial y(t, \bar{\theta})}{\partial \theta} (k) \quad (4.12)$$

Per facilitar el càlcul de la funció de sensibilitat es possible realitzar una aproximació de les derivades parcials per mitjà de diferències finites tal com es defineix en l'equació 4.13.

$$Y_{\theta}^y = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{y(t, \bar{\theta} + \Delta\theta) - y(t, \bar{\theta} - \Delta\theta)}{2\Delta\theta} \quad (4.13)$$

A continuació es mostra l'expressió final de la matriu FIM pel cas d'un ajust de dos paràmetres (θ_1 i θ_2) mitjançant una única variable de sortida (y_1) (equació 4.14 i 4.15).

$$FIM = \sum_{k=1}^N \begin{bmatrix} a(k) & b(k) \\ c(k) & d(k) \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

$$FIM = \begin{bmatrix} Y_{\theta_1}^{y_1}(k, \bar{\theta}_0) \\ Y_{\theta_2}^{y_1}(k, \bar{\theta}_0) \end{bmatrix} \cdot [\overline{Q_1}(k)] \cdot \begin{bmatrix} Y_{\theta_1}^{y_1}(k, \bar{\theta}_0) & Y_{\theta_2}^{y_1}(k, \bar{\theta}_0) \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

On $Y_{\theta_1}^{y_1}(k, \bar{\theta}_0)$ és la funció de sensibilitat pel paràmetre 1 en el valor de la variable de sortida 1;
 $Y_{\theta_2}^{y_1}(k, \bar{\theta}_0)$ és la funció de sensibilitat pel paràmetre 2 en el valor de la variable de sortida 1;
 $\bar{Q}_1(k)$ és la matriu de pes per a la variable de sortida 1.

A partir de l'avaluació de la matriu FIM es pot calcular l'error estàndard en l'estimació dels paràmetres segons l'equació 4.16.

$$\sigma(\theta_i) = \sqrt{COV(i,i)} \quad \text{on } COV = FIM^{-1} \quad (4.16)$$

Aquesta propietat ha estat àmpliament utilitzada en l'estudi de la identificabilitat pràctica dels models en el camp del tractament d'aigües (Dochain i Vanrolleghem 2001, Guisasola i col. 2006) però no s'ha utilitzat mai en la modelització pel tractament de contaminants gasosos per biofiltració, el que suposa una important novetat en aquest camp.

4.8.5. Tècniques estadístiques en la validació dels models matemàtics

En la validació del model es comprova si l'estimació dels paràmetres realitzada en el procés de calibració permet al model predir el comportament del sistema en diferents condicions. La validació es basa en una comparació entre les dades experimentals obtingudes en el procés d'estudi i els resultats que prediu el model que descriu el mateix procés. Per tal de determinar si les prediccions s'adeqüen al comportament real es realitza un test estadístic basat en el valor de l'estadístic t de Student per dades aparellades.

Per iniciar el procés, es defineixen dues hipòtesis inicials: la hipòtesi nul·la (H_0) i la hipòtesi alternativa (H_a) (equació 4.17, 4.18). Si es compleix la hipòtesi alternativa significa que es pot considerar que les dues mostres no són iguals, en cas contrari, s'afirma que no es pot rebutjar la hipòtesi nul·la i per tant, podem considerar que les dues mostres que es comparen són estadísticament iguals. Aquestes hipòtesis estan definides per una prova per dos extrems.

$$H_0: \quad (\mu_1 - \mu_2) = D_0 \quad (4.17)$$

$$H_a: \quad (\mu_1 - \mu_2) \neq D_0 \quad (4.18)$$

On $\mu_{1,2}$ és la mostra 1 i la mostra 2 respectivament; D_0 és la diferència ideal entre les mostres en el cas d'hipòtesi nul·la. Si es desitja que les mostres siguin iguals, el seu valor s'igualaria a 0.

Per poder discernir entre quina de les dues hipòtesis es compleix, es realitza l'estadística de prova que consisteix en el càlcul del paràmetre t (equació 4.19).

$$t = \frac{\lambda - D_0}{s_d / \sqrt{n}} \quad (4.19)$$

On λ és la mitjana de diferències entre les concentracions del model i les concentracions experimentals; s_d és la desviació estàndard; n és el número de dades experimentals.

Finalment, es compara el valor del paràmetre t calculat amb el valor de t_α tabulat en funció dels graus de llibertat i el nivell de significança (α). A partir de les comparació entre els dos valors, el criteri per poder refusar la hipòtesi nul·la (H_0) es defineix pel cas de dos extrems en l'equació 4.20.

$$|tt| > t_{\alpha/2} \quad (4.20)$$

On tt és la t -test calculada amb l'equació 4.18; t_α és el t tabulat en funció de N (grau de llibertat) i α (nivell de significança).

No obstant, és important destacar que per tal d'aplicar el test estadístic les dades comparades han de seguir un conjunt de supòsits:

- La distribució de freqüències relatives de la població de diferències és aproximadament normal.
- Les diferències aparellades es seleccionen aleatòriament de la població de diferències.

Per tal de determinar si la distribució de freqüències és aproximadament normal s'aplica un test de normalitat, com el test de Anderson-Darling (equació 4.21).

$$f_n(\lambda, s_d) = \frac{1}{s_d \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-(x-\lambda)^2 / 2s_d^2} \quad (4.21)$$

On f_n és la densitat de la normal; λ és la mitjà de les dades; s_d és la desviació estàndard i x és la variable considerada.

6. Discussió general

6.1. Estudi experimental de paràmetres clau en biofiltració

En biofiltració, la transferència de massa des de la fase gas a la biopel·lícula i la posterior degradació biològica són els principals fenòmens responsables de l'eliminació dels contaminants volàtils en aire. La correcta operació d'un biofiltre, basada en aquests dos principals processos, es relaciona amb les propietats fisicoquímiques del material de rebliment utilitzat per immobilitzar la biomassa. Entre els paràmetres més crítics del material de rebliment es troben aquells que influeixen en la velocitat amb el que el contaminant es transfereix a la biopel·lícula, com l'àrea superficial o la porositat i aquells que repercuteixen en l'activitat dels microorganismes immobilitzats, com el contingut en nutrients i la capacitat de retenció d'aigua.

En l'article "*A comparative study based on physical characteristics of the most suitable packing materials for common situations in biofiltration*" es selecciona el material més adient en funció de les característiques físiques, que es relacionen amb les principals funcions que el material ha de portar a terme en un biofiltre, sense deixar de banda els criteris econòmics (despesa del material i costos d'operació associat a la utilització del material). L'estudi dels paràmetres clau en biofiltració es realitza comparativament en 10 materials de rebliment comunament utilitzats en biofiltració o potencialment utilitzables per les seves propietats. Entre els materials amb un elevat potencial per ser utilitzats com a material de rebliment en biofiltració, en l'article "*Evaluation of sludge-based carbon as packing material in biofiltration in comparison to classic materials*" s'avalua la reutilització d'un fang procedent d'una estació depuradora d'aigües residuals (tractat prèviament), per eliminar toluè. A banda d'avaluar les principals propietats dels materials en el seus estats naturals, en l'article "*The role of water in performance of biofilters: parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials*" també s'estudia la influència que exerceixen les condicions d'humitat pròpies de la biofiltració en dos paràmetres clau en l'operació: les pèrdues de pressió que experimenta el fluid i les capacitats dels materials per adsorbir el contaminant i esmorteir les possibles fluctuacions de càrrega.

Posteriorment, en l'article "*Evaluation of mass transfer coefficients in biotrickling filters: experimental determination and comparison to correlations*" es caracteritza la transferència de massa en un reactor de llit empaquetat a partir d'un procediment experimental senzill i es compara amb els resultats obtinguts amb les correlacions empíriques més utilitzades en els estudis de biofiltració. Per altra banda, en l'article "*Development of a kinetic model for elemental sulfur and sulfate formation from the autotrophic sulfide oxidation using respirometric techniques*", la transferència de massa es descriu en un respiròmetre en fase líquida per poder posteriorment desenvolupar un model que descriu la capacitat de degradació d'una població microbiana, com a eina habitual en la determinació experimental de paràmetres cinètics en sistemes de biofiltració.

Finalment, una vegada caracteritzats els fenòmens físics implicats, s'estudia la degradació d'un contaminant comú (toluè) i el creixement de biomassa associat des de la inoculació del reactor fins a la colmatació del llit. Els resultats obtinguts es presenten en l'article "*Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads. Part 1: Experimental performance from inoculation to clogging*". El propòsit final és enregistrar l'evolució dels principals paràmetres relacionats amb el creixement de la biopel·lícula per modelitzar el procés d'acumulació de biomassa.

6.1.1. Estudi dels materials de rebliment més adients

La primera decisió a prendre en la posada en funcionament d'un sistema de biofiltració és la selecció del material de rebliment més adient a les característiques de l'operació que permeti mantenir una operació òptima durant un llarg període. Malgrat que la importància del medi de suport és àmpliament reconeguda, una gran diversitat de materials de rebliment han estat utilitzats en biofiltració, en un ampli ventall de condicions d'operació, sense que existeixi un acord generalitzat de quin material de rebliment és més adient. La gran majoria d'estudis publicats que avaluen materials de suport per biofiltració es focalitzen en el seguiment de l'operació d'un únic material (Moe i col. 2004, Álvarez-Hornos i col. 2008, Jiang i col. 2008) o en la comparació de l'eficàcia d'eliminació de diferents materials de rebliment operant sota unes mateixes condicions (Hirai i col. 2001, Maestre i col. 2007). En general, tot i que aquests estudis conclouen que les elevades eficàcies d'eliminació en biofiltres estan clarament relacionades amb les propietats dels materials de rebliment, o no s'avaluen minuciosament les característiques fisicoquímiques d'aquests o no es relacionen amb les característiques pròpies de l'operació.

Entre els materials de rebliment naturals més àmpliament utilitzats i estudiats s'avaluen el compost, la torba amb bruc, la fibra de coco i les fulles de pi. Els materials inorgànics o sintètics avaluats són l'escuma de poliuretà, la roca volcànica, el lignit, un carbó actiu comercial (CAC) i un material híbrid basat en un nucli d'argila recobert d'una capa de compost. Addicionalment, un carbó obtingut a partir de la pirolització d'un fang de depuradora (SBC, *sludge based carbon*) s'inclou en l'estudi com a material potencialment susceptible de ser utilitzat com a material de suport en biofiltració.

Per assolir grans velocitats de transferència de massa és requereixen superfícies específiques elevades; mentre que per mantenir una activitat òptima dels microorganismes immobilitzats són importants els elevats continguts en nutrients orgànics i inorgànics i una capacitat de retenció d'aigua i retentivitat elevades. Altres propietats dels materials de suport també s'han de considerar en la selecció del material més adient, com una elevada capacitat d'adsorció, recomanable per tamponar les possibles càrregues intermitents dels contaminants, o el cost

econòmic en la utilització del material a partir de les pèrdues de pressió que provoquen. La importància relativa de les propietats dels materials de rebliment pot ser diferent depenent de les característiques del sistema i la seva operació. Per aquest motiu, en el present treball es defineix una funció que permet classificar comparativament els materials de rebliment més adients a situacions específiques considerant diversos paràmetres simultàniament. A continuació es mostren els resultats més rellevants publicats en l'article "*A comparative study based on physical characteristics of the most suitable packing materials for common situations in biofiltration*".

6.1.1.1. Propietats fisicoquímiques dels materials de rebliment

L'anàlisi elemental realitzat en els 10 materials de suport avaluats, permet determinar la capacitat potencial dels materials per proporcionar al medi els macronutrients, com el nitrogen o el fòsfor, necessaris pel creixement de la biomassa. Els resultats de l'anàlisi elemental dels materials (Taula 6.1) mostra com el SBC és clarament el material amb el contingut més elevat en nitrogen i fòsfor (3.4% i 6.6%, respectivament). Aquest fet es relaciona amb l'origen primari del material SBC, obtingut per piròlisi d'un fang procedent d'una estació depuradora d'aigües residuals (Smith i col. 2009). De la mateixa manera, el compost procedent d'un fang actiu d'una estació depuradora, és el material orgànic amb el contingut més elevat en nutrients. En aquest sentit, és àmpliament reconegut que el compost i la majoria de materials orgànics disposen de suficient nitrogen i fòsfor per desenvolupar un cultiu actiu en el procés de biofiltració (Devinny i col. 1999). No obstant, l'addició de nutrients externs en biofiltres amb medi orgànic ha estat en varies ocasions presentat com una tècnica eficient per millorar l'operació dels biofiltres (Song i col. 2003, Maestre i col. 2007). Per aquest motiu, la biodisponibilitat dels nutrients pel creixement dels microorganismes pot jugar un paper important en l'optimització de l'operació dels biofiltres.

També és rellevant destacar que el carbó immadur (lignit) presenta una concentració significativa de sofre (8.8%), fet que provoca que aquest material sigui de baixa qualitat per ser utilitzat com a combustible (formació d'òxids de sofre). El compost també presenta un contingut relativament elevat de sofre. Per contra, com era d'esperar, el contingut de nutrients en els materials inorgànics i sintètics és pràcticament inexistent, amb l'excepció del material híbrid, que presenta un cert contingut en fòsfor (0.13%), que només pot ser explicat per la presència del compost fixat en la superfície. La roca volcànica presenta un contingut lleugerament superior de fòsfor (0.18%), probablement pel pretractament del material, pensat per aplicacions en jardineria.

Per altra banda, el contingut en matèria orgànica, és a dir, la part no mineral del material, constitueix una font alternativa de substrat pels microorganismes quan aquests no poden

utilitzar el contaminant (parades de l'alimentació, rotació de procés o càrregues intermitents) (Devanny i col. 1999). Entre els materials orgànics analitzats, la fibra de coco i les fulles de pi mostren el contingut més elevat en matèria orgànica (superior al 85% en pes). El contingut en matèria orgànica del lignit (prop del 80%) denota la naturalesa immadura del material.

Taula 6.1. Composició elemental dels materials de rebliment expressats en % en pes i el % de matèria mineral.

Materials	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	P (%)	Matèria mineral (%)
Fibra de coco	1,17	45,05	6,18	0,12	0,03	8,38
Fulles de pi	0,56	45,18	6,10	0,05	0,02	13,29
Torba amb bruc	1,26	21,99	2,56	0,15	0,05	33,77
Compost	2,68	33,86	4,63	0,63	1,45	46,44
Material híbrid	0,34	2,45	0,18	0,19	0,13	97,43
Roca volcànica	0,00	0,40	0,00	0,00	0,18	99,37
CAC	0,47	85,81	0,62	0,26	0,04	14,42
SBC	3,39	38,54	0,49	0,00	6,60	54,56
Lignit	0,85	44,37	4,06	8,81	0,01	20,31
PUF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

La capacitat que tenen els materials de rebliment per mantenir unes condicions d'humitat idònies per a la biomassa, és una propietat crucial per evitar la proliferació d'àrees seques que poden reduir el creixement dels microorganismes i, per tant, reduir les eficàcies d'eliminació. El contingut en humitat òptim per l'activitat microbiana es situa prop de la capacitat de retenció d'aigua del material (WHC, *water holding capacity*) segons va publicar Bohn (1996). Per aquest motiu, la WHC ha de ser analitzada conjuntament amb la humitat del material, que depèn de les condicions naturals en la que aquests es troben. No obstant, els dos paràmetres s'han d'analitzar conjuntament amb la retentivitat de l'aigua, que expressa la facilitat del material de rebliment per mantenir l'aigua en la seva estructura, independentment de la quantitat d'aigua retinguda.

La Taula 6.2 mostra com els materials orgànics proporcionen unes capacitats de retenció d'aigua dins de l'interval típic (40-80%), sent els valors més elevats per a la fibra de coco, la torba amb bruc i les fulles de pi. No obstant, la fibra de coco i les fulles de pi mostren retentivitats baixes, indicant que la quantitat d'aigua retinguda pot ser fàcilment perduda si les condicions d'operació afavoreixen l'assecamment del llit, com a conseqüència per exemple, d'un corrent d'entrada amb baixa humitat o una temperatura elevada. Entre els materials inorgànics,

és interessant destacar que la WHC relativament alta de l'escuma de poliuretà (PUF, *polyurethane foam*) pot ser explicada per la seva estructura de porus obert (400 porus m^{-1}), el que permet l'acumulació de gotes d'aigua en els seus macroporus. Aquesta observació és consistent amb la baixa retentivitat d'aigua que presenta l'escuma. En aquest sentit, els materials SBC i CAC mostren les retentivitats més elevades, el que pot ser interessant en termes de preservació d'aigua en sistemes pobres en humitat però greument perjudicial per l'absorció de contaminants altament hidrofòbics.

Pel que fa a l'àrea específica superficial, com era d'esperar, el CAC és identificat com el material amb un valor més elevat ($950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mentre que el compost és el material que presenta més superfície específica entre els medis orgànics ($2.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Com que el carbó SBC no ha estat completament activat, l'àrea superficial ($85.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) és significativament menor que la del carbó actiu comercial. No obstant, és important destacar que l'àrea mostrada en la Taula 6.2 correspon a l'àrea total del material, incloent els microporus. Els porus interns difícilment es trobaran disponibles en les condicions normals d'operació d'un biofiltre, ja sigui per la presència d'aigua procedent dels regs i la condensació o pel creixement de biomassa en la superfície externa del material. La presència de microporus es confirma a partir de l'observació microscòpica de la rugositat de la superfície per mitjà d'un microscopi electrònic d'escaneig (Figura 6.1, 6.2). Aquesta observació remarca la necessitat d'avaluar les propietats dels materials en les condicions en les que es troben en un biofiltre en operació.

Els materials de reblliment orgànics, com el compost, presenten una rugositat superficial important que pot ser de gran ajuda per a la fixació dels microorganismes en la superfície. Pel contrari, l'escuma de poliuretà mostra una superfície completament plana amb una ampliació de 1000 magnituds. No obstant, tot i que la superfície de l'escuma no afavoreix la immobilització de la biomassa, l'estructura de porus oberts del material permet capturar l'aigua i la biopel·lícula entre les seves fibres sintètiques i assolir elevades eficàcies d'eliminació, com a quedat clarament demostrat en estudis previs realitzats en aplicacions industrials (Gabriel i Deshusses 2004).

Taula 6.2. Propietats físiques dels materials de rebliment.

Materials	Superfície (m ² g ⁻¹)	Humitat (%)	Adsorció** (m ^g g ⁻¹)	WHC (g ^g ⁻¹)	Retentivitat (% h ⁻¹)	Conductivitat (μS)	pH	Cap. tampó (ml SO ₄ ²⁻ l ⁻¹)
Fibra de coco	1.68	6.62	0.07	3.90	-8.01	315	5.93	33
Fulles de pi	0.50	7.79	0.05	1.51	-17.62	216	6.90	120
Torba amb bruc	1.43	6.97	0.02	1.80	-2.77	338	5.13	20
Compost	2.82	7.83	0.08	0.68	-2.41	470	7.24	128
Material híbrid	0.76	37.62	0.02	0.58	-1.75	226	5.72	13
Roca volcànica	0.62	0.06	0.00	0.18	-0.97	33	7.21	33
CAC	950	4.81	223	0.39	-0.73	40	6.90	43
SBC	85.6	0.90	0.21	0.34	-0.73	87	8.20	78
Lignit	5.99	4.85	0.03	0.28	-1.73	205	6,51	45
PUF	0.02	NA*	0.00	1.56	-17.35	NA*	NA*	NA*

* NA: no aplicable

** en condicions humides

El pH òptim del medi de suport depèn del contaminant tractat i de les característiques del ecosistema microbià. No obstant, els canvis de pH generalment provoquen un important estrès en els microorganismes i acaben repercutint en la correcta operació del biofiltre. Els episodis d'inhibició poden ser controlats utilitzant un medi amb una elevada capacitat tampó o el que és el mateix, una alta capacitat per afrontar els canvis de pH (Devinny i col. 1999). Els materials de rebliment estudiats (Taula 6.2) presenten un pH prop de la neutralitat o lleugerament àcid (pH \approx 5 per a la torba amb bruc), excepte en el cas del SBC (prop de 8). La capacitat tampó, en tots els casos, es troba per sota els $130 \text{ ml SO}_4^{-2} \text{ l}^{-1} 0.01 \text{ N}$. Els baixos valors de pH registrats, s'expliquen per la producció de compostos orgànics àcids durant la descomposició natural de la matèria orgànica. En tots els casos, la capacitat tamponadora del material no és suficient per a la biofiltració de gasos residuals que contenen càrregues significatives de contaminant que produeixen subproductes àcids, com per exemple en l'oxidació microbiana del H_2S .

Adicionalment, la conductivitat iònica dels lixiviats és significativament inferior pels carbons i la roca volcànica, el que indica que els compostos extractables, com els diversos ions que poden actuar com micronutrients, no són presents en grans quantitats. Pel contrari, aquests resultats mostren com els materials orgànics o els proveïts d'una capa orgànica, com el material híbrid, poden ser més favorables a una biofiltració sense l'addició externa de nutrients.

La caracterització dels paràmetres físics més rellevants dels materials de rebliment permet disposar d'un banc de dades a fi de poder modelitzar el procés de biofiltració considerant les característiques pròpies del material de suport utilitzat. No obstant, la diversitat de materials de rebliment utilitzats és molt més àmplia que els materials considerats en aquest estudi. Per aquest motiu, s'obre la possibilitat d'ampliar l'estudi a altres materials de rebliments comunament utilitzats o a l'aparició de nous materials prèviament no avaluats.

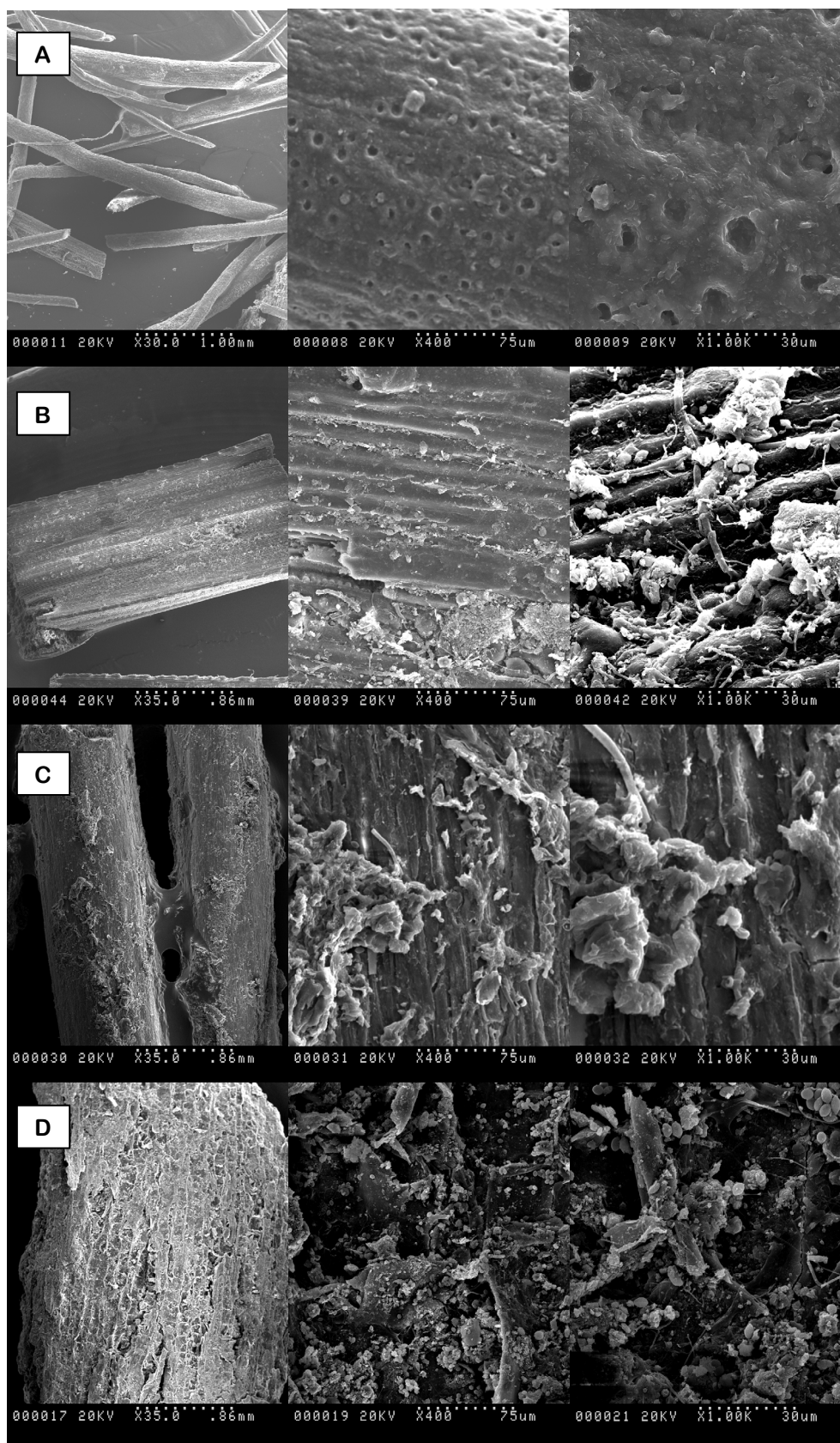


Figura 6.1 Observació microscòpia: a) fibra de coco; b) fulles de pi; c) torba amb bruc; d) compost

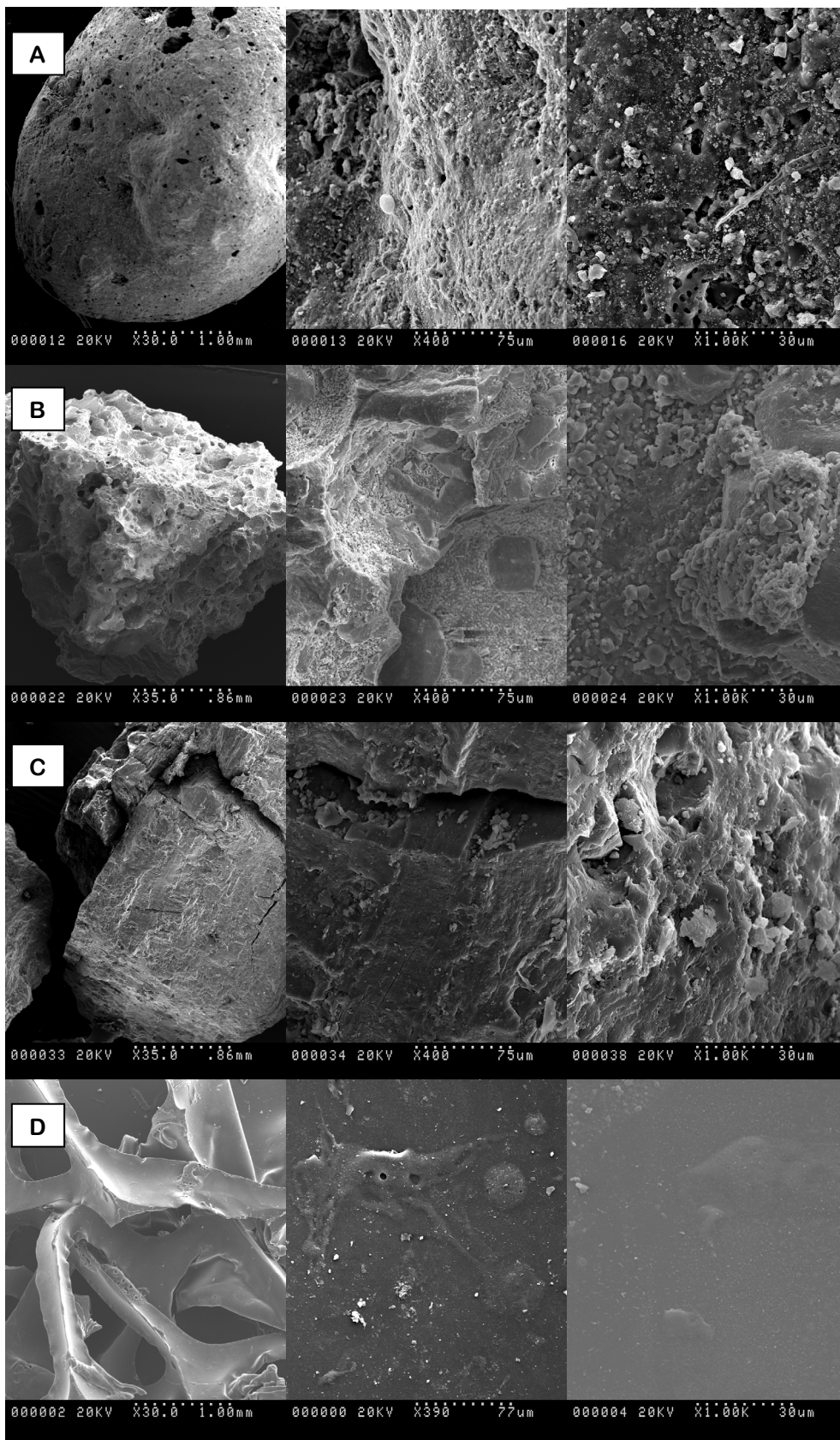


Figura 6.2 Observació microscòpia: a) material híbrid; b) roca volcànica; c) lignit; d) PUF

6.1.1.2. Despesa econòmica dels materials de rebliment

A banda de les característiques físiques dels materials, la selecció d'un medi de suport o un altre comporta unes despeses associades que a nivell de viabilitat econòmica cal considerar. El preu d'adquisició dels materials de rebliment provoca un impacte significatiu en la despesa econòmica global del procés, no només pel gran volum normalment requerit per a la construcció de biofiltres, sinó també per la substitució periòdica dels materials de rebliment com a conseqüència de la durabilitat limitada dels mateixos. El cost de substitució del material és un dels principals factors que influeixen en les despeses d'inversió (Prado i col. 2009a). La Taula 6.3 mostra el preu de compra dels materials de rebliment segons els preus del mercat espanyol l'any 2009.

Com era d'esperar, els materials sintètics són més cars que els materials naturals, per exemple, 475 € m⁻³ de llit pel CAC i 35 € m⁻³ per les fulles de pi. No obstant, la durabilitat estimada dels materials sintètics és generalment superior que la durabilitat dels materials orgànics, ja que disposen d'una resistència mecànica i química superior que evita la compactació dels llits i la degradació a curt termini (Bohn 1996).

Els resultats mostren com l'escuma de poliuretà presenta el cost anual estimat més econòmic per operar en una unitat de biofiltració, seguit del compost, la roca volcànica i el lignit (des de els 2 fins als 5 € m⁻³ any⁻¹).

Taula 6.3. Preu del cost dels materials de rebliment, durabilitat estimada i cost anual, segons el mercat espanyol a l'any 2009.

Materials	Cost material (€·m ⁻³)	Durabilitat (anys)	Cost anual (€·m ⁻³ ·any ⁻¹)
Fibra de coco	200-240	2	100-120
Fulles de pi	25-35	2	12-17
Torba amb bruc	40-50	2	20-25
Compost	5-10	2	2-5
Material híbrid	300-360	15	20-24
Roca volcànica	40-50	15	3-4
CAC	450-500	10	45-50
SBC	70-90	10	7-9
Lignit	40-50	10	4-5
PUF	25-35	15	2-3

Per tal de determinar els requeriments energètics per impulsar el gas a tractar a través del llit, es determinen les pèrdues de pressió que ocasionen els materials de rebliment. Les necessitats energètiques per fer circular el gas són una part important de les despeses d'operació i la part principal del consum elèctric de la planta (Gabriel i Deshusses 2004).

En el present estudi, les pèrdues de pressió es determinen en els materials completament secs per avaluar la despesa econòmica intrínseca en la utilització del material i en les condicions d'humitat pròpies d'un biofiltre en operació. Els resultats demostren que les pèrdues de pressió intrínseques dels materials es troben per sota els $3 \text{ cm H}_2\text{O m}^{-1}$ de llit en tots els casos (Taula 6.4). Els resultats es troben en concordança amb els rangs típics de pèrdues de càrrega en llits fixes (Devanny i col. 1999) i es correlacionen correctament amb la porositat del llit, excepte per l'escuma de poliuretà, el material híbrid i el carbó actiu comercial. L'escuma exhibeix una elevada porositat de llit com a resultat de la seva estructura de porus obert. No obstant, altres estudis previs també la relacionen amb elevades pèrdues de càrrega intrínseques (Gabriel i Deshusses 2003a).

Taula 6.4. Pèrdues de pressió i despesa elèctrica pels materials de rebliment secs i en condicions d'humitat.

Materials	ε	$\Delta P \text{ sec}^*$	Cost elèctric sec ($\text{€}\cdot\text{m}^{-3}\text{any}^{-1}$)	DHC (% v/v)	$\Delta P \text{ humit}^*$	Cost elèctric humit ($\text{€}\cdot\text{m}^{-3}\text{any}^{-1}$)
Fibra de coco	0,96	16,0	0,2817	25	20,9	0,2909
Fulles de pi	0,91	18,0	0,2854	8	18,3	0,2860
Torba amb bruc	0,88	20,0	0,2892	27	24,9	0,2984
Compost	0,75	18,2	0,2858	17	19,2	0,2877
Material híbrid	0,65	19,0	0,2873	44	29,5	0,3071
Roca volcànica	0,73	29,1	0,3063	18	31,7	0,3112
CAC	0,76	7,8	0,2662	23	8,6	0,2677
SBC	0,56	30,2	0,3084	58	200,0	0,6279
Lignit	0,58	28,8	0,3057	18	31,6	0,3110
PUF	0,90	27,1	0,3025	11	28,7	0,3056

* $\text{mm H}_2\text{O m}^{-1}$

Les pèrdues de pressió dels materials de rebliment en estat natural es veuen lleugerament incrementades quan els medis de suport es troben en les condicions d'humitat pròpies de l'operació (Taula 6.4), excepte pel SBC, que reté grans quantitats d'aigua per l'elevada capacitat de retenció i la baixa porositat del llit. La caiguda de pressió s'incrementa entre un 5 i

un 30% respecte les condicions dels materials secs, sense que aquest fet impliqui un gran impacte en el cost del consum d'energia de la planta, com es mostra en la Taula 6.4.

El consum d'electricitat es calcula considerant un cost del quilowatt-hora de 0.08 € kWh⁻¹ (preu local) i per mitjà de l'expressió empírica $P \text{ (kW)} = 3.64 \cdot 10^{-4} \cdot Q \text{ (m}^3 \text{ h}^{-1}\text{)}$ (Prado i col. 2009a). L'increment del consum elèctric com a conseqüència de les pèrdues de pressió mesurades s'estimen a partir del balanç d'energia mecànica: $P \text{ (W)} = \Delta P \text{ (N m}^{-2}\text{)} \times Q \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$.

Els resultats del cost anual del material i el consum energètic en operació mostren com una correcta elecció del material de rebliment comporta importants implicacions en les avaluacions econòmiques de la planta de tractament. A mode d'exemple, tractar un corrent d'aire de 100,000 m³ h⁻¹ en un biofiltre empaquetat amb carbó actiu comercial, comporta un estalvi de 36,000 € si es compara amb un biofiltre empaquetat amb SBC.

6.1.1.3. Classificació dels materials més adients en biofiltració

A partir de la determinació dels paràmetres descrits en els apartats anteriors, és possible classificar els materials de rebliment des del més adient fins al menys adient, en relació a cadascun dels paràmetres analitzats (Taula 6.5). La classificació permet posicionar cada medi de suport entre un valor de 0% (el menys adient) i un valor del 100% (el més adient) per cada una de les propietats.

En general, el percentatge d'idoneïtat dels materials es troba distribuït homogèniament en tot el rang, a excepció de l'àrea específica i la capacitat d'adsorció, en el que els percentatges entre el carbó actiu i la resta de materials són extremadament diferents.

Els resultats destaquen que el SBC és el material més adient per operar en un biofiltre en relació al seu contingut en nitrogen i fòsfor, mentre que el carbó actiu és el més adient considerant la superfície específica, la retentivitat d'aigua, les pèrdues de pressió i la capacitat d'adsorció. Per aquest motiu, els carbons es mostren com els materials de rebliment més adients, tot i que amb diferència també són els materials més cars, fet que pot dificultar el seu ús a escala industrial respecte a altres materials més econòmics, com el compost.

Els resultats demostren que el material més adient per empaquetar un biofiltre depèn de les característiques de l'operació específica i l'emplaçament del biofiltre. Aquest fet implica que un material pot ser perfectament adient en unes determinades condicions però completament inapropiat en altres.

Taula 6.5. Grau d'adequació dels materials de rebliment pels principals paràmetres que caracteritzen els materials.

Materials	Contingut nitrogen	Contingut fòsfor	Superfície específica	WHC	Retentivitat	Capacitat tampó	Adsorció	ΔP	Cost
Fibra de coco	34,51	0,39	0,03	97,12	56,87	25,49	0,01	93,57	0,00
Fulles de pi	16,52	0,29	0,00	4,79	0,00	94,12	0,00	94,93	87,56
Torba amb bruc	37,17	0,69	0,05	82,04	87,92	15,69	0,00	91,48	81,85
Compost	79,06	21,95	0,21	61,53	90,02	100,00	0,02	94,46	98,41
Material híbrid	10,03	1,91	0,10	100,00	93,96	9,80	0,01	89,08	80,90
Roca volcànica	0,00	2,76	0,09	21,11	98,54	25,49	0,00	87,93	98,92
CAC	13,86	0,61	100,00	47,45	100,00	33,33	100,00	100,00	56,63
SBC	100,00	100,00	3,12	0,00	99,96	60,78	0,03	0,00	94,23
Lignit	25,07	0,15	0,74	36,73	94,03	35,29	0,02	87,98	98,03
PUF	0,00	0,00	0,00	16,09	1,56	0,00	0,00	89,50	100,00

Per comparar el grau d'adequació entre els diferents materials de rebliment en situacions comunes en biofiltració, es defineix una funció simple que avalua diverses propietats simultàniament. En aquest estudi es proposa una funció definida per 4 paràmetres, a partir dels resultats de la Taula 6.5. Entre els 4 paràmetres variables, 2 d'ells són comuns en tots els casos d'estudi proposats: les pèrdues de pressió en materials humits i el cost anual del material. Un material pot ser molt interessant d'utilitzar per les seves propietats en una aplicació específica però econòmicament no viable pel cost del material i de la seva utilització. Els altres dos paràmetres es decideixen en funció del coneixement existent del procés, sent el paràmetre principal el paràmetre amb major impacte en el cas d'estudi, i el paràmetre secundari, aquell que juga un paper important en el cas en qüestió. En aquest sentit, els valors de la funció s'obtenen afegint un 45% del grau d'adequació del paràmetre principal, un 25% del paràmetre secundari, un 15% de les pèrdues de pressió i un 15% del cost anual. Lògicament, la distribució dels percentatges depèn d'una decisió subjectiva. No obstant, un anàlisi de sensibilitat dels percentatges en els resultats finals confirmen que els resultats de la classificació final no es veuen significativament modificats en un rang ampli de combinacions. Per exemple, atorgant la mateixa importància als dos primers paràmetres (35%), el valor final obtingut per cada material varia una mitjana del 9% però les posicions finals de la classificació es mantenen idèntiques que en la consideració prèvia.

En l'article "*A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration*" es mostra a mode d'exemple la classificació dels materials de rebliment més adients pel cas de dos escenaris específics: un biofiltre operant a càrregues intermitents de contaminant i un biofiltre que tracta un aire amb baixa humitat. La mateixa metodologia es pot utilitzar per avaluar altres situacions comunes en biofiltració, com el tractament d'un contaminant hidrofòbic (principalment influenciat per l'àrea de contacte), l'acidificació deguda a la producció de subproductes àcids del metabolisme microbià (elevades capacitats tamponadores), o el reg sense aportació de nutrients addicionals (importància del contingut de nutrients del material). Els resultats obtinguts en tots els casos només poden ser interpretats de manera qualitativa, tot i que sota una mateix criteri, poden posicionar els materials entre els més adients i menys adients per empaçar un biofiltre en una operació específica. Evidentment, la validació final de la idoneïtat del material passa per comprovar el seu comportament en el tractament d'un contaminant a escala real o escala laboratori. Per aquest motiu, a mode d'exemple, es comprova en el següent apartat la validesa d'un dels materials de suport estudiats, el material SBC, en el tractament d'un corrent gasós contaminant amb toluè, relacionant els resultats obtinguts amb les característiques fisicoquímiques avaluades en el material.

6.1.1.4. Estudi de la reutilització de fang biològic pirolitzat com a material de rebliment

Entre els diferents materials de rebliment analitzats, s'estudia el comportament del fang biològic pirolitzat (SBC, *sludge based carbon*) per l'interès que desperta la reutilització d'un subproducte comú en el tractament d'aigües residuals, com a material de rebliment d'un biofiltre. Les propietats fisicoquímiques del material analitzades en els apartats anteriors, indiquen que l'elevada superfície específica, el contingut en nutrients, l'elevada retentivitat d'aigua i la capacitat d'adsorció fan d'aquest material un medi de suport potencialment adient per ser utilitzat en un sistema de biofiltració convencional.

En la Figura 6.3 es mostra el comportament del material com a medi de suport en el tractament de toluè durant 80 dies d'operació. El creixement i la immobilització de la biomassa en el material, s'avaluen inoculant un biofiltre a escala laboratori amb fang actiu d'una EDAR i estudiant l'eliminació de toluè en un reactor empaquetat amb el material, barrejat amb fibra de coco (1:1, v:v) com a estructurant.

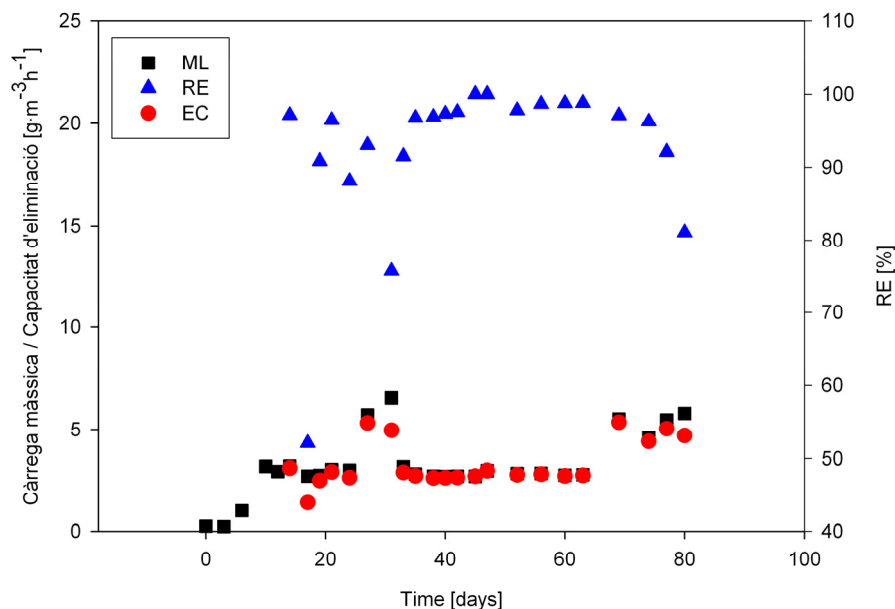


Figura 6.3. Eficàcia d'eliminació de toluè, capacitat d'eliminació i càrrega massissa utilitzant SBC com a material de rebliment en una planta a escala laboratori.

El cabal d'aire es fixa en 425 L h^{-1} (EBRT de 25 s), donant lloc a una càrrega d'entrada de toluè entre els 3 i $6 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. El comportament del biofiltre s'analitza en termes de capacitats d'eliminació. Durant els primers 10 dies, en l'etapa de posada en marxa, el material es troba bàsicament adsorbint toluè i la biomassa immobilitzada s'aclima a les noves condicions imposades. A partir del dia 14, s'assoleix una RE pràcticament constant del 90%, corresponent a una EC entre els 2.5 i $5 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Els resultats demostren com les característiques físiques del material, especialment l'elevada àrea específica i la capacitat de retenció d'aigua, són de gran ajuda per desenvolupar i mantenir una biomassa activa sobre la superfície del material en un temps d'aclimatació relativament curt. En aquesta primera fase, mentre la biomassa s'està adaptant a les condicions d'operació, el toluè, abans de ser metabolitzat per la biomassa, s'adsorbeix en el material, reduint la presència de contaminant a la sortida del biofiltre. A més a més, el fet que el biofiltre es regui amb aigua de xarxa, sense aportació addicional de nutrients, demostra que el contingut en nutrients del material (Taula 6.1) pot contribuir al creixement i manteniment de la biomassa immobilitzada.

En el dia 69, la càrrega d'entrada de toluè s'incrementa de 3 a 5 g m⁻³ h⁻¹ i la RE es manté pràcticament constant al 90% durant els següents dies. Segons la capacitat d'adsorció determinada (Taula 6.2), el material SBC és capaç d'adsorbir aquesta quantitat de càrrega durant un interval de temps entre 1 i 4 dies. Per aquest motiu, els resultats conclouen que el biofiltre empaquetat amb el fang pirolitzat disposa de certa capacitat d'esmoreir els canvis de càrrega a l'entrada. Per contra, el material presenta elevades pèrdues de pressió que incrementen les despeses d'operació però que poden ser minimitzades barrejant el material amb altres medis o millorant la resistència mecànica del material. Les elevades eficàcies d'eliminació enregistrades durant tota l'operació mostren el fang pirolitzat com un material de suport excel·lent per fixar, créixer i mantenir activa la biomassa responsable de degradar el toluè, com un contaminant exemple, entre els compostos orgànics volàtils presents habitualment en molts corrents residuals de gas. Per contra, el material presenta una baixa resistència mecànica, fet que repercuteix en les elevades pèrdues de pressió enregistrades. Per aquest motiu caldria millorar les propietats dels materials en el procés de post-tractament del fang o utilitzar una mescla amb materials estructurants, a fi de poder ser utilitzat en biofiltració durant llargs períodes d'operació. Els resultats es mostren en més detall en l'article "*Evaluation of sludge-based carbon as packing material in biofiltration in comparison to classic materials*".

6.1.2. Efecte del contingut en aigua en l'operació de biofiltres

Tot i que els materials de rebliment presenten unes propietats determinades en estat natural, aquestes es poden veure substancialment modificades quan s'introdueixen en un biofiltre que opera en condicions elevades d'humitat. La influència que exerceix l'aigua en els factors clau en l'operació de biofiltres ha estat generalment poc estudiada en la bibliografia. Morgan-Sagastume i col. (2001) mostren que la pèrdua de pressió del medi filtrant depèn en gran mesura de l'estructura i composició del medi, el cabal de gas i el contingut en humitat del medi. Una humitat excessiva en l'interior d'un biofiltre pot incrementar tant la caiguda de pressió com la resistència a la transferència de massa, donant lloc a la creació de zones anaeròbiques (Campbell i Connor 1997). Com s'ha comentat anteriorment, un increment en les pèrdues de

pressió comporta una implicació immediata en el cost econòmic d'operació. A banda de l'efecte de l'aigua en les pèrdues de pressió, la capacitat d'adsorció del material és un dels paràmetres que es veu més afectat per la presència d'aigua en el llit. Disposar d'una capacitat d'adsorció elevada en el medi és molt favorable per disminuir les fluctuacions de contaminant i reduir l'estrès al que es veuen sotmesos les poblacions de microorganismes. La influència negativa de l'aigua en la capacitat d'adsorció es veu agreujada en el tractament de compostos hidrofòbics i en l'ús de materials amb elevades capacitats de retenció d'aigua.

En l'estudi de l'efecte de la presència d'aigua "*The role of water in performance of biofilters: parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials*" es caracteritzen les pèrdues de pressió i les capacitats d'adsorció en les condicions d'humitat habituals en l'operació de biofiltres, amb el propòsit final d'obtenir unes expressions que relacionin el contingut en aigua amb el valor esperat d'aquests paràmetres pels 10 materials de rebliment analitzats.

6.1.2.1. Efecte de la presència d'aigua en les pèrdues de pressió

Les mesures de pèrdua de pressió s'expressen en gràfics de superfície per observar simultàniament la influència de la velocitat del gas, el *hold-up* dinàmic i la porositat del llit pels 10 materials de rebliment. La Figura 6.4 mostra els resultats obtinguts per la fibra de coco (Figura 6.4A) i el compost (Figura 6.4B) com exemples del comportament dels materials de rebliment orgànics, i l'escuma de poliuretà (Figura 6.4C) i el material híbrid (Figura 6.4D) com exemples del comportament dels materials no orgànics. Els gràfics de superfície per a la resta de materials es troben a l'article "*The role of water in the performance of biofilters: parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials*".

Els resultats mostren com la velocitat del gas és el paràmetre que més influència exerceix en les pèrdues de pressió per a tots els materials. A mesura que augmenta el contingut d'aigua a l'interior del llit, la caiguda de pressió augmenta com a conseqüència d'una major resistència a la circulació del gas. L'efecte de la presència d'aigua en la caiguda de pressió es veu accentuada a porositats de llit elevades, en la majoria de materials, per la disponibilitat d'un major volum per ser ocupat per la fase aquosa.

En els materials orgànics, els resultats revelen petites diferències entre tots els materials de rebliment a les diferents porositats testades i, en general, la pèrdua de pressió es troba per sota els 250 mm H₂O m⁻¹ en tots els casos. Com a excepció, la torba amb bruc mostra una resistència major (fins a les 350 mm H₂O m⁻¹) per un *hold-up* dinàmic més elevat, en relació a una elevada capacitat de retenció d'aigua del material i una elevada retentivitat. La pèrdua de pressió més petita, entre tots els materials orgànics, es troba en la fibra de coco, el que concorda amb l'elevada porositat del llit obtinguda en la utilització d'aquest material. En aquest

sentit, alguns autors han suggerit que les pèrdues de pressió són més importants en medis amb partícules granulars que en materials fibrosos (Morgan-Sagatume i col. 2001). En general, els materials orgànics mostren una elevada WHC (Taula 6.2), el que provoca un increment del volum del material per la capacitat d'absorbir aigua. Aquest fet, comporta que la secció lliure per la circulació del fluid sigui menor i la pèrdua de pressió augmenti. Pel mateix motiu, el rang de *hold-up* dinàmics possibles, que no provoquin la inundació del llit, és més estret en els materials orgànics que en la resta de materials.

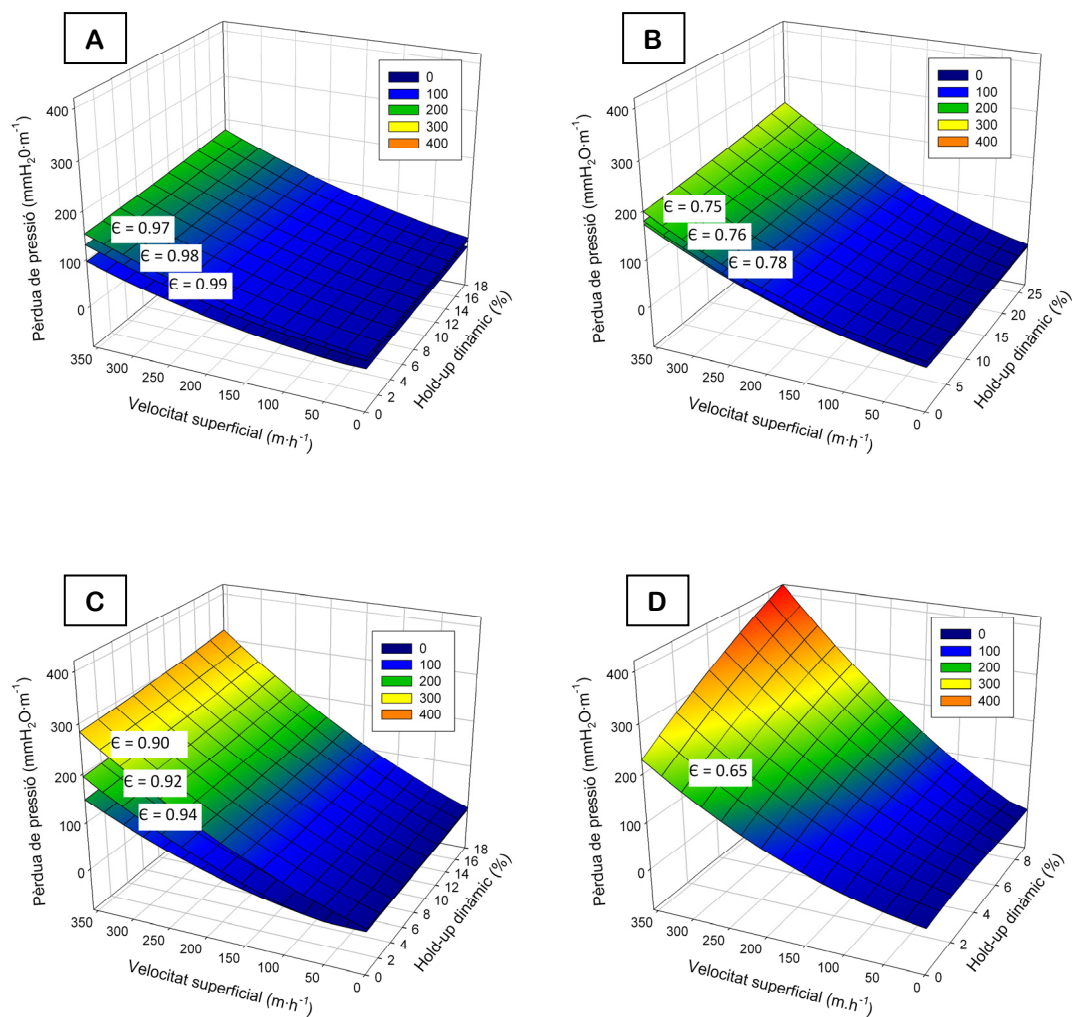


Figura 6.4. Influència dels paràmetres operacionals en les pèrdues de pressió per:
a) fibra de coco; b) compost; c) PUF; d) material híbrid

Pel que fa als materials no orgànics, les pèrdues de pressió són més elevades en el rang d'estudi, que les determinades pels materials orgànics. Els materials mostren diferències apreciables en els diferents graus de porositat testats. La influència de la presència d'aigua és

més pronunciada a elevats cabals de circulació del gas. La pèrdua de pressió més petita entre els materials no orgànics i els materials orgànics, es determina pel carbó actiu (per sota els 100 H₂O m⁻¹). Aquest fet es relaciona amb la forma regular de les partícules i la grandària de les mateixes. En aquest sentit, alguns autors han destacat que els gradients de pressió o els factors de fricció són més petits en boles esfèriques que en materials amb formes irregulars (Chung i col. 1998). En el material híbrid, com a conseqüència de la menor grandària de les partícules, la baixa porositat del llit provoca que l'aigua tingui més dificultats per percolar, repercutint directament en la caiguda de pressió registrada.

Les pèrdues de pressió en un llit fix han estat descrites per diverses equacions semi-empíriques, entre les quals, la més utilitzada és l'equació d'Ergun (1952). Amb l'objectiu de parametritzar les pèrdues de pressió i poder estimar el cost d'operació associat, es defineix una equació d'Ergun modificada que contempla en la seva expressió, el contingut en aigua del llit (*hold-up* dinàmic).

En aquest estudi, els paràmetres a_E i b_E de l'equació d'Ergun (equació 2.5) s'ajusten per regressió lineal en funció del material, la porositat i el *hold-up* dinàmic del llit. En tots els casos, el coeficient de correlació es troba per sobre el 0.990, indicant que la linealitat entre els paràmetres operacionals i les pèrdues de pressió és satisfactòria. Els paràmetres a_E i b_E , s'ajusten com a funció del *hold-up* dinàmic en el llit segons l'equació 6.1, per determinar la relació que descriu l'efecte de l'aigua en l'estimació de les pèrdues de pressió en les condicions pròpies de la biofiltració.

$$\frac{\Delta P}{H} = (n + m \cdot DHU) \cdot \frac{\mu v_0 (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + (n' + m' \cdot DHU) \cdot \frac{\rho v_0^2 (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \quad (6.1)$$

On DHU és el *hold-up* dinàmic (*dynamic hold-up*) (% en volum), n_D és l'ordenada a l'origen de la funció lineal del paràmetre a_E amb el DHU, m és el gradient pel paràmetre a_E , n'_D és l'ordenada a_E l'origen pel paràmetre b_E i m' el gradient de b_E .

La Taula 6.6 recull l'efecte de l'aigua en cada material en relació als paràmetres ajustats de l'equació 6.1. Els paràmetres n i n' de l'equació modificada d'Ergun, no són dependents del contingut en aigua dins del llit i només mostren l'efecte de la porositat i les característiques físiques dels materials en les pèrdues de pressió estimades. En canvi, els valors dels paràmetres m i m' aporten informació directe sobre l'efecte de l'aigua en el material de reblliment. Els valors més elevats del paràmetre m , és a dir, el gradient del DHU, es determina per l'escuma de poliuretà, el compost i el material híbrid, indicant que aquests materials es veuen més afectats per la presència d'aigua, en comparació a la resta. En el cas del paràmetre

b_E , relacionat amb la rugositat del material, la dependència del DHU és marcadament inferior per a la majoria de materials de suport, en comparació al paràmetre a_E .

Els resultats mostren quins materials es veuen més afectats per la presència d'aigua i per tant, en quins d'ells és necessari un control més acurat dels regs, per evitar un consum energètic excessiu en la circulació de l'aire a través del llit. Els elevats coeficients de regressió obtinguts, demostren que es possible expressar una equació d'Ergun modificada incorporant l'efecte de l'aigua en les prediccions, per diversos materials de rebliment, en un rang ampli d'operació. A mode d'exemple, els resultats obtinguts poden ser de gran utilitat per incorporar el fenomen de caiguda de pressió en els models clàssics de biofiltració i per calcular el cost econòmic per fer circular un corrent d'aire a través d'un biofiltre en funció del contingut en humitat de l'operació.

6.1.2.2. Efecte en la capacitat d'adsorció dels materials

La determinació de les capacitats d'adsorció en les condicions d'humitat de l'operació permet obtenir informació de la naturalesa de la interacció entre el contaminant, el material de rebliment i la fase aquosa. El fenomen d'adsorció en biofiltració ha estat rarament considerat tot i que juga un paper important en la biofiltració (Weber i Hartmans 1995, Amanullah i col. 2000, Kim i col. 2006).

En aquest estudi, l'adsorció de toluè s'avalua en els 10 materials de rebliment, quan aquests es troben en condicions naturals i quan els materials es troben en les condicions d'humitat pròpies de l'operació d'un biofiltre. Les capacitats d'adsorció dels materials secs permeten avaluar el comportament de les zones del material no colonitzades per la biomassa i la possibilitat d'utilitzar els materials previs a l'entrada del biofiltre, per esmorteir pics de càrrega. Els resultats obtinguts poden ajudar a millorar el coneixement envers aquest fenomen de cara a incorporar les expressions d'equilibri entre el gas i el material de suport en la modelització del procés.

A mode d'exemple, en la Figura 6.5 es mostren les quantitats experimentals de toluè adsorbides en els materials de rebliment en condicions seques i humides per dos materials orgànics (compost i fibra de coco) i dos materials inorgànics (material híbrid i carbó actiu). Les capacitats d'adsorció de la resta de materials es troben incloses en l'article "*The role of water in the performance of biofilters: parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials*".

Com era d'esperar, les capacitats d'adsorció del CAC i el SBC són substancialment superiors a les quantitats de toluè adsorbides en la resta de materials de rebliment. En el cas del fang pirolitzat, la quantitat de contaminant adsorbida és el doble a altes concentracions de contaminant i fins a 6 vegades superior a baixes concentracions. En el cas del carbó actiu comercial, l'increment, en comparació a la resta de materials, arriba a ser 500 vegades

superior. Aquesta elevada capacitat d'adsorció s'explica, en part, per l'elevada àrea superficial detectada en la caracterització dels materials ($950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivament) en comparació a la resta de medis de suport (entre 0.02 i $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

L'observació més rellevant en la Figura 6.5 és el decreixement dràstic de la capacitat d'adsorció en tots els materials de reblliment quan aquests es troben en les condicions d'humitat obtingudes en operació (a excepció de la fibra de coco, on la diferència és mínima). La caiguda de la capacitat d'adsorció degut a la presència d'aigua en l'interior del llit es troba al voltant del 60% respecte els valors registrats en els materials secs, amb una variació de fins al 90% en alguns materials, com el compost. La pel·lícula d'aigua sobre els materials de suport crea una resistència addicional a la transferència de massa, especialment rellevant en el cas d'un component hidrofòbic, com el toluè. Per tant, les concentracions del contaminant en la interfície líquid-sòlid dels materials humits són menor que les concentracions de la interfície gas-sòlid dels materials secs. Com que la difusió en la fase líquida és més lenta que la difusió en la fase gas, el toluè és difícilment adsorbit en temps de contacte curts. A més a més, estudis previs demostren que l'aigua competeix pels llocs actius d'adsorció quan un biofiltre es posa en funcionament (Loy i col. 1997). Per aquest motiu, els avantatges dels materials amb elevades capacitats d'adsorció disminueixen en biofiltració quan els materials es troben completament humits. No obstant, si una columna de carbó es situa abans del biofiltre, la presència d'aigua es prevé i es possible assolir una concentració estable tamponada per poder ser tractada en el biofiltre (Moe i Li 2005). Per una altra banda, en el cas del carbó actiu comercial, la capacitat d'adsorció només decreix un 8% respecte el material sec, el que concorda amb la baixa capacitat de retenció d'aigua determinada en la caracterització (Taula 6.2).

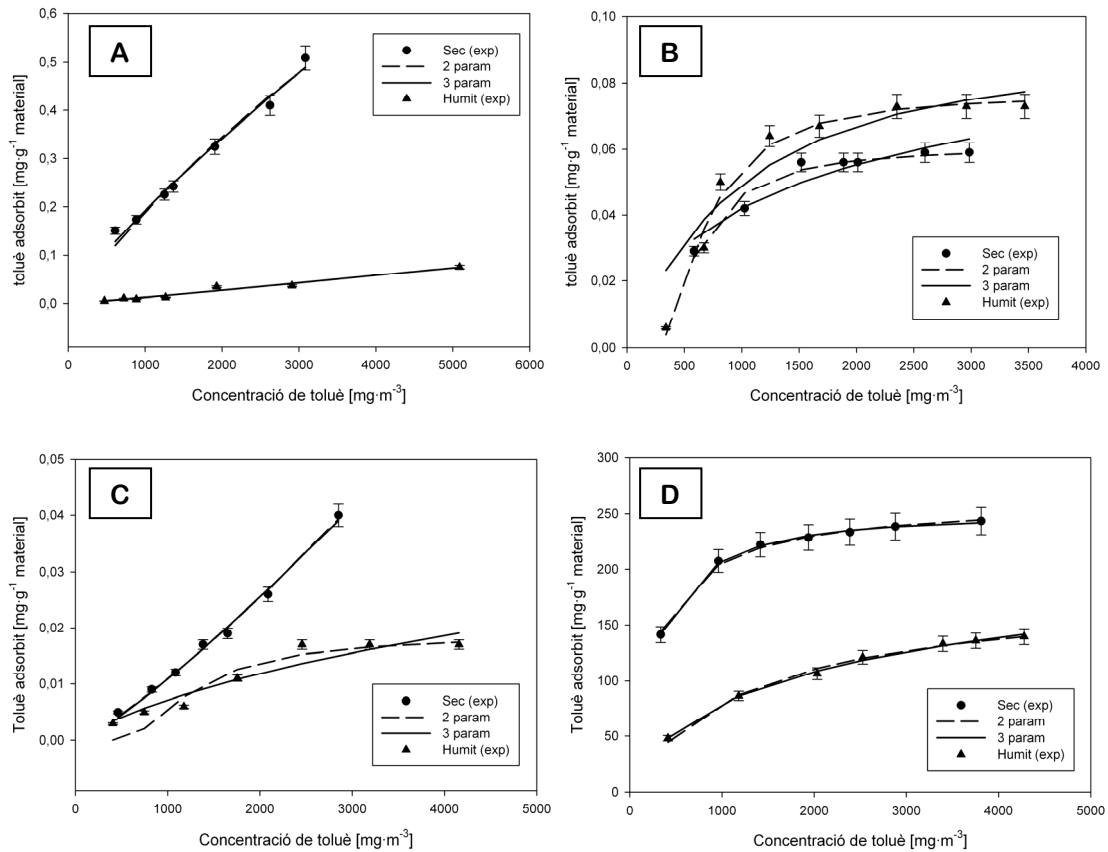


Figura 6.5. Dades experimentals i isoterms que millor ajusten de 2 i 3 paràmetres per: a) compost; b) fibra de coco; c) material híbrid, d) CAC

En el present treball també es determinen les isoterms i els seus paràmetres amb l'objectiu d'interpretar el tipus de interacció que s'estableix entre el contaminant i el material de suport, alhora que permet disposar d'expressions matemàtiques que poden ser incorporades en el sistema d'equacions que descriu el procés de biofiltració en la modelització.

En l'article "The role of water in the performance of biofilters: parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials" es mostren les estimacions dels paràmetres de les isoterms per ajust no lineal per cada un dels materials de reblliment quan aquests estan secs i quan es troben en les condicions d'humitat de l'operació, respectivament. En la Figura 6.5 es mostren les quantitats de toluè adsorbides en els materials de suport mesurades experimentalment a 22°C en condicions seques i humides. En la mateixa figura es mostren les isoterms amb dos i tres paràmetres que millor ajusten pel compost, la fibra de coco, el material híbrid i el carbó actiu comercial segons els valors mínims de la funció objectiu i l'interval de confiança. Les representacions per a la resta de materials es poden trobar en l'article anteriorment presentat.

En general, en els estudis realitzats en aquest camp, l'estimació dels paràmetres de les isoterms es basa en aconseguir el menor valor de la funció objectiu (diferència entre els valors experimentals i predits per la isoterma) sense considerar l'error associat en l'estimació. En el present estudi, s'incorpora una estimació de l'interval de confiança en l'ajust dels paràmetres basat en la matriu de Fisher. Malgrat que diverses isoterms poden ajustar perfectament les dades experimentals (valors baixos de la funció objectiu), els immensos intervals de confiança associats en determinades ocasions mostra que es poden presentar certs problemes d'identificabilitat (Mehra 1974). Els intervals de confiança més grans es troben en les isoterms amb 3 paràmetres ja que el número de combinacions possibles per ajustar les prediccions del model a les dades experimentals són més elevades. Per aquest motiu, els paràmetres estimats mostren una sensibilitat baixa en les isoterms. La identificabilitat pràctica pot ser important depenent dels valors dels paràmetres i les diferències de magnitud entre ells. Els intervals de confiança també depenen del número de mesures experimentals realitzades (en aquest cas, 7 concentracions d'entrada) i l'error experimental associat a la mesura (5% del valor).

En el cas de la isoterma de Radke-Prausnitz, el model prediu satisfactòriament la quantitat de toluè adsorbida en la majoria de materials però a canvi d'intervals de confiança molt amplis. Els grans intervals són explicats per la diferència de magnitud entre el paràmetre β , amb valors pròxims a 0, i els valors elevats de la resta de paràmetres. No obstant, la isoterma BET mostra el cas més accentuat de problemes d'identificabilitat en l'estimació dels paràmetres de les isoterms. La diferència de magnitud entre els paràmetres de l'expressió és més marcada que en la resta d'isoterms. La incertesa en els valors dels paràmetres no permet assegurar una única solució. En aquest sentit, considerant el grau de confiança en l'estimació, les isoterms de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich i Redlich-Peterson són les més adients per ajustar les dades experimentals i interpretar la influència de l'aigua en l'adsorció del toluè sobre els materials de rebliment més comuns.

La interpretació dels paràmetres de les isoterms ens permet obtenir informació sobre el tipus d'interacció que s'estableix entre el contaminant i el material amb i sense la presència de l'aigua. Referent als paràmetres de Freundlich, els valors estimats de n són més petits en el fang pirolitzat i en el carbó actiu que en la resta de materials. La isoterma d'adsorció es desvia del comportament lineal, per tant, s'aproxima a una isoterma rectangular o irreversible. Les concentracions han de caure a un valor extremadament baix abans les molècules puguin ser desadsorbides de la superfície. El valor d'aquest paràmetre és major en cada material quan existeix la presència d'aigua, el que denota que la presència d'humitat en el llit debilita l'afinitat existent entre el contaminant i el material de rebliment. Els valors més baixos del paràmetre n es troben en el compost, la fibra de coco i les fulles de pi, així com en els carbons. En condicions d'humitat, les màximes afinitats, segons el paràmetre n , segueix el mateix grau comparatiu que en els materials secs. El valor més baix és obtingut per la roca volcànica.

L'ajust dels paràmetres de les isoterms mostren com les afinitats interpretades a partir dels paràmetres de les isoterms de Langmuir (valor de K_2) també són més elevades pel fang pirolitzat i el carbó actiu tot obtenint un interval de confiança acceptable, per sota el 10% del valor del paràmetre. Referent al paràmetre K_1 , que es relaciona amb la capacitat màxima d'adsorció del material, el carbó actiu presenta el valor màxim, com era d'esperar.

La isoterma de Dubinin-Radushkevich també ajusta les dades experimentals amb un estimació acurada dels paràmetres en un ventall de materials ampli (intervals de confiança per sota el 7%). La determinació del paràmetre E per les condicions experimentals (un valor màxim de 7 KJ g^{-1} a la concentració de gas més gran) demostra que la interacció entre el contaminant i la superfície del material es basa en unió física, més que no en un enllaç de característiques químiques (Volesky 2003). Els valors màxims de B , relacionats amb l'energia d'adsorció, són novament obtinguts pel compost, el fang pirolitzat i el carbó actiu. Aquest paràmetre decreix significativament en condicions humides en tots els materials de rebliment sense excepció. És evident que la presència d'aigua en el llit debilita la interacció que s'estableix entre el contaminant i les superfícies dels materials.

Els resultats previs són parcialment millorats per mitjà de la isoterma de Redlich-Peterson. Segons la interpretació dels seus paràmetres, n_{RE} és pròxim a 0 en condicions seques, el que implica que mostra un comportament similar a la llei de Henry, excepte pel cas del fang pirolitzat. En canvi, el paràmetre n_{RE} s'incrementa fins assolir la unitat amb la presència d'aigua en la majoria de materials, és a dir, segueix el comportament de la isoterma de Langmuir. Per tant, les capacitats d'adsorció dels materials, en el mateix rang de concentracions en la fase gas, es saturen abans per la presència d'aigua. La interpretació de la isoterma revela com l'aigua es converteix en un competidor dels llocs actius del material. Queda per tant demostrat, que es redueix la quantitat total de contaminant adsorbida pels materials i l'afinitat entre el contaminant i el material quan en el llit es troba la presència d'aigua.

6.1.3. Transferència de massa

Les característiques físiques dels materials de rebliment tenen una repercussió immediata en el procés de transferència de contaminant des de la fase gas a la biopel·lícula, on posteriorment el contaminant és degradat. La transferència de massa es descriu per mitjà dels coeficients de transferència, els quals són generalment obtinguts a partir de correlacions empíriques que han estat definides per sistemes de tractament fisicoquímics, que difereixen significativament de les condicions d'operació pròpies de la biofiltració. Per aquest motiu, amb l'objectiu de modelitzar el procés de transferència en un biofiltre, és necessari definir un procediment senzill que permeti avaluar els coeficients de transferència de massa en materials de rebliment, en funció de les característiques principals dels sistemes de biofiltració. El mètode proposat en aquest

estudi “*Evaluation of mass transfer coefficients in biotrickling filters: experimental determination and comparison to correlations*” permet la utilització del mateix contaminant que ha de ser biodegradat (en aquest cas toluè) enlloc dels sistemes típics de reacció àcid-base, com per exemple, utilitzant diòxid de carboni i hidròxid sòdic.

A banda de caracteritzar la transferència de massa que es produeix en un llit empaquet en funció de les característiques del material de rebliment i les condicions d'operació, la descripció del fenomen físic de transferència de massa és de vital importància en el procediment de determinació experimental de paràmetres cinètics mitjançant tècniques respiromètriques. Aquesta part de l'estudi s'inclou en l'article “*Development of a kinetic model for elemental sulfur and sulfate formation from the autotrophic sulfide oxidation using respirometric techniques*”.

6.1.3.1. Determinació experimental de coeficients de transferència de massa

Per definir un procediment que permeti avaluar els coeficients de transferència de massa es treballa amb 3 materials de rebliment comuns en els processos de biofiltració: el material híbrid, la roca volcànica i l'escuma de poliuretà (Kennes i col. 2001). Com que el sistema proposat es basa en una configuració de biofiltre percolador, ja que existeix una fase líquida que es recirculada constantment, es trien els materials més adients a aquest tipus de configuració, els materials inorgànics o sintètics. El mateix procediment es realitza per les anelles Dixon (material d'acer inoxidable), per comparar els resultats obtinguts amb un material comunament utilitzat en torres d'absorció. Els materials seleccionats cobreixen un ventall ampli de superfícies específiques i porositats de llit (paràmetres clau en la transferència de massa). A la vegada, com que el toluè presenta un caràcter moderadament hidrofòbic, la capacitat de retenció d'aigua juga també un paper important en la capacitat d'absorció dels materials de rebliment.

En el procediment experimental per determinar els coeficients de transferència de massa globals a partir de les mesures directes en la fase gas i la fase líquida recirculada al llarg del temps, s'obtenen valors de coeficients de regressió elevats ($r^2 > 0.95$ en tots els casos). Aquests valors confirmen que les equacions del balanç de massa (equacions 4.3-4.8) representen satisfactòriament el comportament de la columna. Els valors experimentals obtinguts pels coeficients globals de transferència de massa per a la fase gas ($K_G a$) es mostren en la Figura 6.6. Els valors dels coeficients per a la fase líquida es poden obtenir immediatament a partir dels valors en fase gas i el coeficient de Henry (equació 6.2).

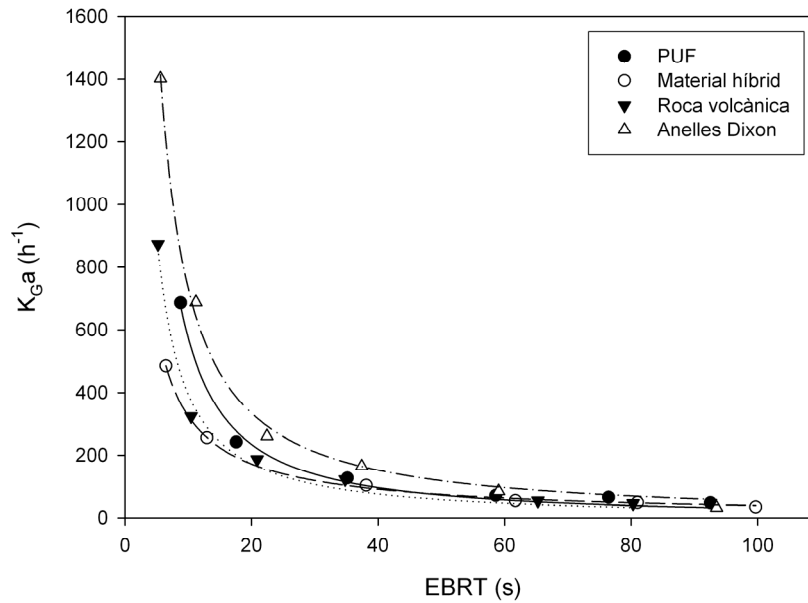


Figura 6.6. Coeficients globals de transferència de massa experimentals.

Els resultats mostren com les diferències entre els valors obtinguts pels diferents materials de rebliment a temps de residència (EBRT) superiors a 40 s, són mínimes. Pel contrari, a temps inferiors a 20 s, la selecció del material comporta resultats significativament diferents. Aquesta observació es troba en concordança amb la dinàmica del fluid a l'interior de la columna. Un increment del cabal de gas (o disminució del EBRT) comporta també un increment de la turbulència en l'interior del llit empaquet. La turbulència millora la transferència interfacial de massa i llavors, el coeficient global s'incrementa dràsticament.

$$\frac{1}{HK_Ga} = \frac{1}{K_La} = \frac{1}{k_La} + \frac{1}{Hk_Ga} \quad (6.2)$$

Les anelles Dixon mostren el valor del coeficient de transferència més elevat, seguit de l'escuma de poliuretà i la roca volcànica. El material híbrid presenta la resistència a la transferència més gran, el que pot ser explicat per la baixa porositat de llit assolida amb aquest material (0.38). No obstant, seria d'esperar que a menor porositat, la velocitat intersticial s'incrementés i la transferència del contaminant millorés.

La diferència pràcticament inexistent entre els valors dels coeficients a temps de residència elevats, està relacionat amb el fet que sota aquestes condicions la difusió de toluè en la fase gas és probablement el fenomen predominant en el procés global de transferència de massa. En aquest cas, ni la resistència en la fase líquida ni les característiques del material afecten l'operació global. Conseqüentment, menysprear la resistència en la fase gas a elevats temps de residència en els estudis de modelització pot ser una font important d'error.

Les dades experimentals poden ser descrites per mitjà d'una expressió senzilla que relaciona inversament els valors dels coeficients amb els temps de residència (equació 6.3).

$$K_G a = b_1 E B R T^{b_2} \quad (6.3)$$

La Taula 6.6 mostra els valors dels coeficients b_1 i b_2 per regressió no lineal dels 4 materials de reblliment estudiats. Els valors de $K_G a$ obtinguts a partir de l'expressió 6.3 descriuen correctament les dades experimentals representades en la Figura 6.6. Els coeficients de correlació obtinguts permeten afirmar que la utilització d'aquesta expressió senzilla és perfectament adient per la descripció de la relació entre la dinàmica del fluid i la transferència de massa. Per una altra part, és interessant destacar com en tots els materials de reblliment, l'exponent b_2 és situa prop del valor -1, indicant una relació inversa comuna en tots els materials.

Taula 6.6. Coeficients empírics per a la determinació de coeficients globals de transferència de massa.

Material		b_1	b_2	r^2
PUF	$K_L a$	1726	-1,08	0,986
	$K_G a$	6370	-1,08	0,986
Material híbrid	$K_L a$	802,6	-0,95	0,994
	$K_G a$	2941	-0,95	0,994
Roca volcànica	$K_L a$	1216	-1,04	0,991
	$K_G a$	4456	-1,04	0,991
Anelles Dixon	$K_L a$	4081	-1,29	0,986
	$K_G a$	14949	-1,29	0,986

6.1.3.2. Comparació dels coeficients experimentals amb correlacions existents

Els valors dels coeficients de transferència de massa determinants experimentalment es comparen amb els valors predits per les correlacions empíriques més utilitzades en l'anàlisi de fenòmens de transport (Taula 2.4) . La correlació d'Onda (1968), àmpliament utilitzada en biofiltres i biofiltres percoladors, assumeix que l'àrea humida és l'àrea efectiva de la interfície gas-líquid. Van Kervelen i Hoftijzer (1948) obté els paràmetres de transferència unint reacció química gas-líquid i absorció per diferents materials de reblliment. Shulman i col. (1955) realitza una recerca intensiva en la caracterització de columnes empacades. Finalment, Kim i

Deshusses (2008b), elaboren una correlació derivada de la correlació d'Onda pensada específicament per biofiltres però utilitzant sistemes de reacció àcid-base.

Els coeficients individuals obtinguts a partir de les correlacions empíriques es comparen amb els valors dels coeficients globals obtinguts experimentalment, a partir d'una conversió segons l'expressió 6.2. En l'article "*Evaluation of mass transfer coefficients in biotrickling filters: experimental determination and comparison to correlations*" es mostra una comparació entre els valors experimentals i els coeficients de transferència de massa globals obtinguts per mitjà de les correlacions en cada un dels materials de rebliment. Els resultats mostren clarament que la correlació de Shulman i col. sobreestima el coeficient de transferència mesurat, especialment pel cas del material híbrid. A més a més, aquesta correlació sembla poc sensible als canvis de temps de residència, fet que s'explica pel baix valor que prenen els coeficients de transferència a la banda del líquid, és a dir, la resistència principal es localitza en el líquid. Com que els experiments estan realitzats a cabals de líquid constants, la majoria de correlacions prediuen un comportament constant als canvis de cabal de gas (canvis en el EBRT). No obstant, la correlació de Van Krevelen i Hoftijzer sembla descriure moderadament bé el comportament dels experiments realitzats, tot i que la diferència entre els valors és fa més accentuada a temps de residència petits.

Els resultats demostren com els coeficients predits per les correlacions es troben sobreestimats en relació als valors obtinguts experimentalment. Si es menysprea la resistència en la fase líquida, la comparació entre els coeficients és només lleugerament millor. Aquest fet confirma que la determinació experimental dels coeficients de transferència globals descrits en l'apartat 6.1.3.1. és la millor manera de representar la transferència de massa en sistemes de biofiltració.

6.1.3.3. Calibració d'un model de transferència de massa amb dades experimentals

En biofiltració, la caracterització de la transferència de massa també és un procés de vital importància en els sistemes de determinació experimental de paràmetres cinètics a través de tècniques respiromètriques. L'ajust matemàtic del coeficient que defineix la transferència de massa en un respiròmetre en fase líquida és el pas previ i necessari per poder utilitzar aquesta metodologia per a la determinació dels paràmetres que defineixen la capacitat de degradació dels microorganismes del sistema. En l'article "*Development of a kinetic model for elemental sulfur and sulfate formation from the autotrophic sulfide oxidation using respirometric techniques*" es realitza la calibració del coeficient global de transferència de massa pel sulfur d'hidrogen, per desenvolupar posteriorment un model que descriu la selectivitat en la formació de dos productes (sulfat i sofre) a partir de l'oxidació del contaminant. Les tècniques respiromètriques en fase líquida són més habituals d'utilitzar en compostos com el sulfur

d'hidrogen, que presenten un volatilitat menor que el compost utilitzat com a contaminant model en la present tesi doctoral, el toluè.

La determinació dels paràmetres cinètics en un respiròmetre en fase líquida es realitza a partir del seguiment del consum d'oxigen dissolt, quan la biomassa en suspensió es alimentada amb un pic del contaminant. En aquest cas es considera que els paràmetres són reproduïbles al comportament del llit quan la biomassa es troba immobilitzada sobre el material de suport. Diversos treballs de modelització utilitzen la determinació experimental dels paràmetres cinètics mitjançant aquesta metodologia (Gilbert i col. 2005, Guisasaola i col. 2006, Muñoz i col. 2008). Una de les operacions a realitzar, prèvia a la determinació dels coeficients cinètics, és caracteritzar la velocitat amb la que es transfereix el contaminant des de la fase gas al líquid i a la inversa. Per estudiar aquest fenomen, el respiròmetre és alimentat amb un pols de contaminant i es realitza un seguiment de la concentració de l'espècie en la fase líquida al llarg del temps, sense la presència de biomassa i amb un corrent d'aire constant (procés de "stripping"). Les equacions que descriuen el procés i permeten modelar l'evolució de les concentracions del contaminant en les dues fases, com a resultat de l'aplicació del balanç de matèria, es detallen en les expressions 6.4 i 6.5.

$$\frac{dH_2S(g)}{dt} = \frac{V_L}{V_G} K_L a_{H_2S} \left[\left(\frac{S_{H_2S}(L)}{1 + 10^{(pH-pk1)} + 10^{[2pH-(pk1+pk2)]}} \right) - \frac{H_2S(g)}{H} \right] - \left(\frac{Q_g}{V_G} H_2S(g) \right) \quad (6.4)$$

Amb la condició inicial: $t = 0$ $H_2S(g) = 0$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{H_2S}(L)}{dt} = \\ = - \left[1 + 10^{(pH-pk1)} + 10^{[2pH-(pk1+pk2)]} \right] K_L a_{H_2S} \left[\left(\frac{S_{H_2S}(L)}{1 + 10^{(pH-pk1)} + 10^{[2pH-(pk1+pk2)]}} \right) - \frac{H_2S(g)}{H} \right] \end{aligned} \quad (6.5)$$

Amb la condició inicial: $t = 0$ $S_{H_2S} = S_{H_2S}(in)$

On $H_2S(g)$ és la concentració de sulfur d'hidrogen en mM, t és el temps mesurat en min, V_L és el volum líquid del respiròmetre en L, V_G és l'espai de gas del respiròmetre en L, $K_L a_{H_2S}$ és el coeficient global gas-líquid pel sulfur d'hidrogen en h^{-1} , $S(H_2S)$ és la concentració de sulfur dissolt en mM, $pk1$ i $pk2$ són les constants de dissociació del sulfur (7.1 i 13.6), H és la constant de Henry pel sulfur (0.41 mM gas mM^{-1} líquid), Q_g és el cabal volumètric d'aire en $L h^{-1}$, $S(H_2S)(in)$ és la concentració inicial de sulfur en mM.

En la Figura 6.7 es mostra l'ajust obtingut pel coeficient de transferència de massa del sulfur d'hidrogen en fase gas ($1.2 \pm 0.1 \text{ h}^{-1}$). Es comprova en aquest cas, que davant un pols de 0.1 mM de sulfur, l'evolució de la concentració queda perfectament descrita per les prediccions del model i per tant, es pot afirmar que l'estructura del model preveu el comportament observat del fenomen físic. La incorporació del coeficient de transferència de massa obtingut en el model matemàtic cinètic permet posteriorment descriure satisfactòriament l'evolució de les concentracions dels productes de la reacció biològica, tal i com es mostra en l'article citat a l'inici de l'apartat. D'aquesta manera, el model que descriu la transferència de massa entre les dues fases pot ser utilitzat de forma general, en la determinació experimental de la capacitat de degradació d'una comunitat microbiana davant les característiques d'un determinat contaminant, mitjançant l'ús d'un respiròmetre en fase líquida.

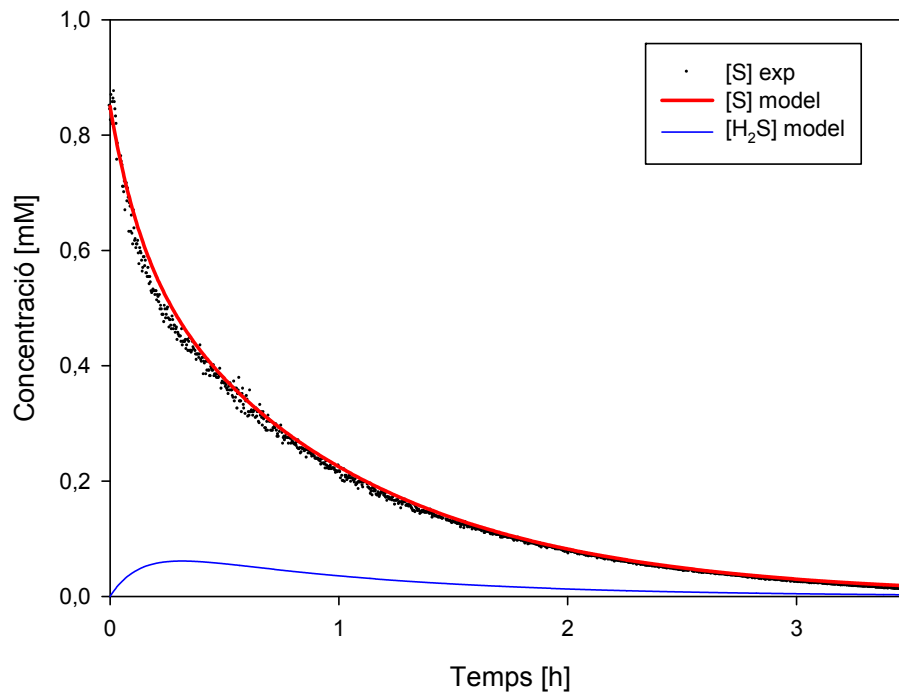


Figura 6.7. Evolució de la concentració de sulfur en fase líquida i en fase gas i les prediccions del model per un impuls 1 mM de sulfur.

6.1.4. Creixement de biomassa

Una vegada caracteritzats els fenòmens físics que tenen lloc en el procés de biofiltració en funció de les característiques del material de rebliment i les condicions d'operació, s'estudia el procés de degradació del contaminant en la biopel·lícula i el conseqüent creixement de la mateixa. Amb aquest propòsit, es dissenya i construeix un biofiltre a escala laboratori per

tractar elevades càrregues de toluè i monitoritzar l'operació des de la inoculació fins a la colmatació del reactor. L'acumulació de biomassa és un paràmetre crític en l'operació d'un biofiltre ja que incrementa les pèrdues de pressió a l'interior del llit, donant lloc al rentat parcial de la biomassa o a la parada de la planta per a la substitució o neteja del material de reblliment. A més a més, la capacitat d'eliminació disminueix al mateix temps que les despeses econòmiques s'incrementen. La informació obtinguda en el seguiment del procés permet quantificar i entendre millor el mecanisme d'acumulació de biomassa a l'interior d'un biofiltre amb l'objectiu final de modelitzar aquest fenomen de capital importància. La gran majoria de treballs de modelització en biofiltració consideren un acumulació de biomassa constant, tot i que les observacions experimentals es desviïn d'aquesta consideració. Per aquest motiu, es fa necessari desenvolupar un sistema experimental que permeti recopilar dades sobre l'evolució que experimenten els principals paràmetres que es veuen influenciats pel creixement de biomassa, amb la finalitat de calibrar i validar un model que incorpori el fenomen. Els resultats obtinguts en l'operació d'un biofiltre en el tractament d'altres càrregues de toluè es detallen en l'article "*Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads. Part 1: Experimental performance from inoculation to clogging*".

L'operació del biofiltre s'avalua en termes d'eficàcia d'eliminació (RE, *removal efficiency*) i capacitat d'eliminació (EC, *elimination capacity*) durant 120 dies en 3 períodes específics: la posada en marxa i operació estacionària, la parada de l'alimentació i la posada en funcionament novament de la planta després de la parada. Les principals característiques de cada un dels períodes estudiats es resumeix en la Taula 6.7.

Taula 6.7. Característiques dels períodes estudiats en l'estudi experimental del creixement de biomassa.

	Períodes			
	Posada en marxa	Operació estacionària	Sense alimentació	Reinici d'operació
Inici	Dia 1	Dia 4	Dia 56	Dia 77
Final	Dia 3	Dia 55	Dia 76	Dia 120
C_{IN}*	400 ppm	1000 ppm	0 ppm	700 ppm
LOAD*	200 g·m ⁻³ ·h ⁻¹	600 g·m ⁻³ ·h ⁻¹	0 g·m ⁻³ ·h ⁻¹	390 g·m ⁻³ ·h ⁻¹
RE*	100%	99,50%	-	99%
EC*	200 g·m ⁻³ ·h ⁻¹	597 g·m ⁻³ ·h ⁻¹	-	386 g·m ⁻³ ·h ⁻¹

* valors mitjans durant els períodes

6.1.4.1. Seguiment del creixement de biomassa en el tractament de toluè a altes càrregues

Es decideix treballar a altes càrregues de contaminant per afavorir el creixement de biomassa en l'interior del biofiltre i obtenir d'aquesta manera variacions significatives dels principals paràmetres influenciats per l'acumulació de biomassa. Entre els diferents materials de rebliment estudiats es tria el material híbrid ja que les propietats avaluades en els anteriors apartats (6.1.1) mostren el material com un medi de suport ideal per avaluar el creixement de biomassa sobre la seva superfície sense la interacció d'altres fenòmens involucrats en el procés. La forma regular de les seves partícules també és de gran ajuda per simplificar la posterior descripció dels fenòmens que es troben presents en un biofiltre.

En la posada en funcionament del biofiltre, després de 72 hores d'operació, amb una càrrega d'entrada de $200 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ i un temps de residència de 35 segons, s'assoleix una eficàcia d'eliminació prop del 97% només a la meitat del total de l'alçada del reactor (Figura 6.8). Aquesta ràpida posada en marxa, que rarament ha estat recollida en la bibliografia, pot ser explicada per la ràpida adaptació dels microorganismes a les característiques del contaminant. Morales i col. (1998) assolixen un període d'adaptació de 21 hores amb un pic de concentració de toluè de $190 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ amb un biofiltre inoculat amb bacteris específics per degradar toluè. No obstant, aquest pic decreix seguidament fins a un valor estacionari de $8 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$.

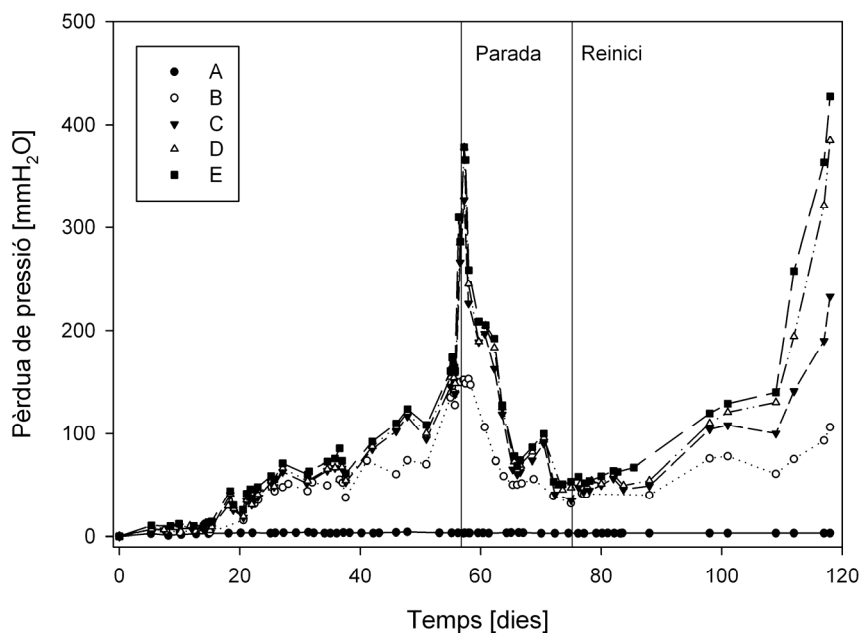


Figura 6.8. Evolució de la pèrdues de pressió al llarg de l'operació a l'entrada (A), primer mòdul (B), segon mòdul (C), tercer mòdul (D) i sortida del reactor (E).

Posteriorment al període d'adaptació de la biomassa, la càrrega d'entrada s'incrementa fins als $600 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ i l'activitat metabòlica proporciona resposta en tot el biofiltre, assolint valors d'eficàcies d'eliminació al voltant del 99.5% en el corrent de sortida després de 2 dies d'operació. L'activitat dels microorganismes es manté pràcticament constant a la mateixa capacitat d'eliminació durant 45 dies, fins que el llit queda colmatat per l'excessiu creixement de la biomassa en les forçades condicions d'operació (Figura 6.9). Durant aquest període, alguns mòduls dels biofiltre mostren capacitats d'eliminació superiors als $1000 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. Altres treballs amb capacitats d'eliminació tant elevades no s'han trobat en la bibliografia.

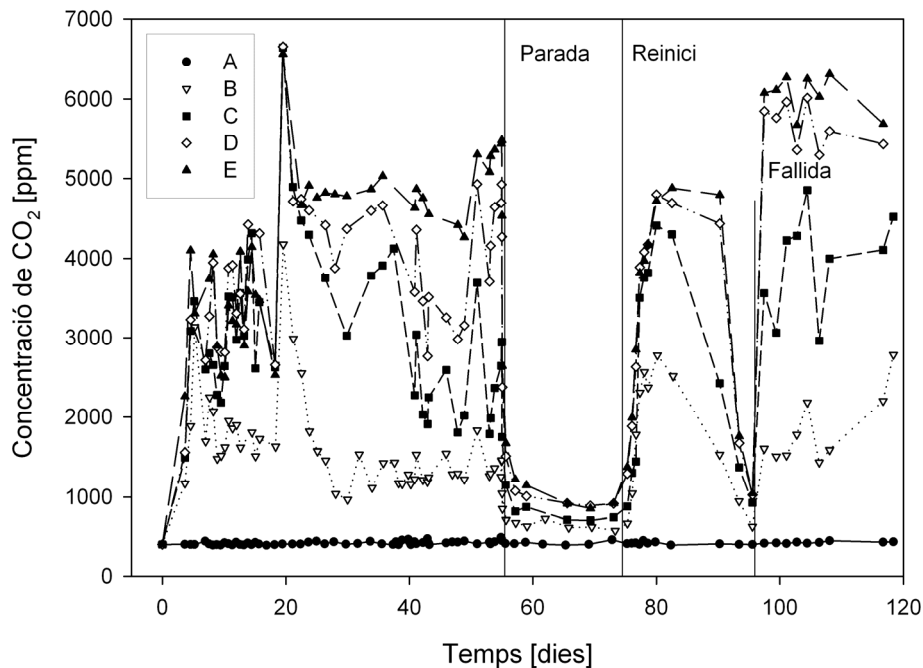


Figura 6.9. Evolució de la concentració de CO_2 al llarg de l'operació a l'entrada (A), primer mòdul (B), segon mòdul (C), tercer mòdul (D) i sortida del reactor (E).

Entre el dia 20 i 21, la càrrega d'entrada de contaminant es veu incrementada sobtadament $67 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ i les concentracions en el port B i C s'incrementen proporcionalment amb aquest augment, indicant que el primer i segon mòdul es troben biològicament limitats, enlloc de estar limitats per la transferència de contaminant. Pel contrari, en el tercer i quart mòdul, la biomassa immobilitzada en el material de suport és capaç de copsar l'increment de càrrega, indicant que la capacitat de degradació de les zones no és el procés limitant.

Referent a la producció de CO_2 , una mitjana de $1290 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ es mesura durant l'operació estacionària. Similarment, el consum d'oxigen determinat es situa al voltant dels $1130 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. És important destacar, que els dos paràmetres relacionats amb l'activitat de la biomassa es mostren sensibles als canvis en les condicions d'entrada. L'evolució del CO_2 i l' O_2 demostren

una vegada més, que els primer mòduls, prop de l'entrada del biofiltre, són els més actius de tot el biofiltre. Aquesta dada es utilitzada en el càlcul del rendiment de producció de biomassa (calculada més endavant).

Durant el període d'operació estacionària, el pH dels lixiviats recollits decreix fins a un valor per sota les 3 unitats, indicant que certa activitat fúngica s'està desenvolupant. Es creu que la davallada de pH es relaciona amb la producció de subproductes àcids en la degradació del toluè, com l'àcid benzoic (Prenafeta-Boldú i col. 2001). Generalment, els biofiltres inoculats amb fongs assoleixen capacitats d'eliminació superiors, tot i que en aquest cas, la capacitat d'eliminació màxima del biofiltre $1280 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ és molt superior als valors màxims de $290 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ obtinguts en biofiltres inoculats amb soques de fongs específics (Aizpuru i col. 2005).

Finalment, com es mostra en la Figura 6.7, l'eficàcia d'eliminació del biofiltre decreix sensiblement des del dia 42, al mateix temps que les pèrdues de pressió del sistema assoleixen valors per sobre els $100 \text{ H}_2\text{O m}^{-1}$ (Figura 6.9). Durant l'operació de la planta, les pèrdues de pressió s'incrementen ràpidament en un interval de temps curt, el que es conseqüència directa del ràpid creixement de la biomassa capaç d'eliminar grans càrregues de contaminant. L'excés de biomassa en l'interior del biofiltre prolifera les zones mortes i conseqüentment, la disminució de l'eficàcia d'eliminació en l'operació. Addicionalment, les pèrdues de pressió es veuen més afectades a mesura que creix la biomassa ja que la baixa porositat del llit provoca la retenció de més quantitat d'aigua de reg i per tant, de una caiguda de la pressió del fluid que hi circula. En el dia 55, la pèrdua de pressió mesurada es situa prop dels $40 \text{ cm H}_2\text{O m}^{-1}$ i la percolació del reg és pràcticament impossible. Des d'aquest moment, l'alimentació de contaminant es para i el reg i recollida de lixiviat es mantenen, donant lloc al segon període d'estudi.

6.1.4.2. Recuperació de l'activitat després d'una parada en l'alimentació

El despreniment de la biomassa del material de rebliment s'incrementa notablement durant el període de parada de l'alimentació (des del dia 56 fins al 76), el que es relaciona amb la davallada de les pèrdues de pressió enregistrades (fins a $5 \text{ cm H}_2\text{O m}^{-1}$) i l'increment de sòlids en suspensió totals (SST) i contingut en nitrogen en els lixiviats. El nitrogen total (sense contemplar el nitrogen dels nutrients del medi) s'utilitza per estimar el despreniment de biomassa segons una composició estàndard de la biomassa ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$). La ràpida disminució de les diferències de pressió entre l'entrada i la sortida demostren que el reg intensiu utilitzat conjuntament amb una parada del subministrament del contaminant és una tècnica efectiva per rentar l'excés de biomassa, com ha estat observat en altres estudis (Delhoménie i col. 2003, Álvarez-Hornos 2009).

En el període de parada de l'alimentació, malgrat l'entrada de contaminant es troba tancada, la producció de diòxid de carboni assoleix un valor de $70 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, el que indica que la biomassa no està completament inactiva després de 20 dies de parada. Es suposa que la matèria orgànica del material de reblliment, la biomassa immobilitzada, la incorporació de nutrients addicionals amb el reg i els subproductes de la degradació del toluè són suficients per mantenir parcialment activa la biomassa. El pH del medi, durant aquest període, recupera la neutralitat com a conseqüència del manteniment dels regs i la disminució de l'activitat metabòlica.

En la posada en funcionament de la planta després de la llarga parada de 20 dies, el biofiltre és progressivament alimentat amb un càrrega d'entrada de toluè de $390 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. Immediatament, després de poques hores, l'eficàcia d'eliminació es situa novament prop del 99%, indicant que la biomassa no es troba completament inactiva aclimatant-se ràpidament a les noves condicions. En el dia 95 es produeix una fallida en l'alimentació del contaminant però l'operació ràpidament es recupera, mostrant que el biofiltre és capaç de copsar les càrregues intermitents sense veure's afectat substancialment en el seu rendiment.

En aquest període, després de 45 dies d'operació, les pèrdues de pressió enregistrades arriben als $40 \text{ cm H}_2\text{O m}^{-1}$. El temps relativament curt per assolir aquest valor màxim acceptable de pèrdues de pressió s'explica, en part, per la disminució en la freqüència de regs (1L cada 3 dies). A banda de les pèrdues de pressió, els altres paràmetres relacionats amb l'acumulació de biomassa, com la producció de CO_2 o el consum d' O_2 , mostren una evolució consistent amb els resultats. Addicionalment, el pes total del biofiltre s'incrementa durant el primer període fins als 5500 g, decreix seguidament 1000 g en el període de parada de l'alimentació i assoleix en la posada en funcionament posterior, un increment final respecte l'inici de 6000 g. És important destacar, en aquest punt, que l'increment de pes no es deu només al creixement de biomassa, sinó també a l'increment de l'aigua retinguda com a conseqüència d'una disminució en la porositat del llit durant l'operació.

L'elevada capacitat d'eliminació del biofiltre es demostra també en la Figura 6.10 on la EC es representa en funció de la càrrega orgànica d'entrada, en els diferents mòduls del biofiltre. A partir d'aquests resultats, és evident que la capacitat màxima d'eliminació es troba en el primer i segon mòdul i la resta de mòduls es troben prop del 100% de l'eficàcia d'eliminació. En el rang de les càrregues orgàniques d'entrada del tercer i quart mòdul, el biofiltre només es troba limitat per la disponibilitat del contaminant, és a dir, per la transferència i la difusió. Com es mostra en la figura, a baixes càrregues de contaminant, existeix una relació lineal entre la velocitat d'eliminació i la càrrega d'entrada, indicant que el toluè és completament eliminat. No obstant, amb un increment de la càrrega subministrada en els primers mòduls, la velocitat d'eliminació s'incrementa més lentament fins assolir una càrrega crítica constant de $1280 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. En aquest últim cas, el procés limitant és la degradació biològica. Per aquest motiu, a l'entrada del

reactor, la càrrega és més elevada però el creixement també i s'assoleixen les majors capacitats d'eliminació. No obstant, la limitació detectada en els primers mòduls permet mantenir una biomassa activa en tot el biofiltre, amb l'objectiu de mesurar perfils de concentració de tots els paràmetres relacionats amb el creixement de biomassa per modelitzar el procés.

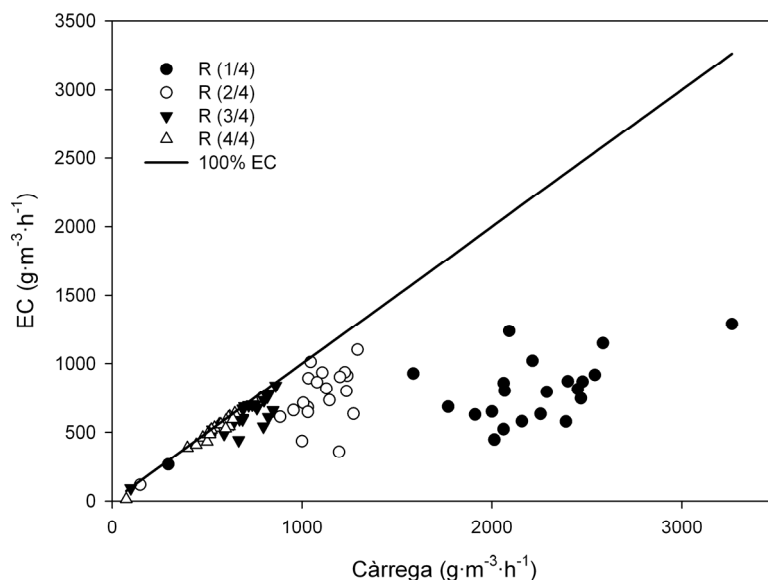


Figura 6.10. Capacitat d'eliminació en front a la càrrega volumètrica durant l'operació del biofiltre.

Capacitats d'eliminació tant elevades no han estat publicades anteriorment. Alguns autors indiquen que a càrregues superiors a $1000 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, el toluè es converteix en inhibitori per l'activitat bacteriana i la capacitat d'eliminació cau (Zilli i col. 2000). No obstant, aquestes referències no consideren l'efecte quan existeix activitat fúngica. En el present estudi es demostra que capacitats d'eliminació superiors es poden assolir. Els resultats obtinguts en aquest estudi suposen un increment d'un 430-490% els millors resultats publicats per l'eliminació de toluè, $215 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ per Acuña i col. (1999) i $242 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ per Zilli i col. (2000). L'èxit de l'operació en el biofiltre s'explica, en part, pels avantatges que ofereix el material de reblliment, descrits anteriorment en l'apartat 6.1.1, a partir de les propietats fisicoquímiques del medi de suport, especialment per garantir un contingut en aigua adients per a l'activació de la biomassa i una elevada retentivitat de l'aigua. El contingut en nutrients i matèria orgànica de la capa de compost de part de la superfície del material també en pot ser parcialment responsable. Per contra, la resistència a la transferència de massa determinada amb aquest material és relativament alta a temps de residència curts (apartat 6.1.3). L'acurat control automàtic de les condicions d'operació de la planta també és un factor decisiu per l'excel·lent operació del biofiltre, com la humitat, els regs, l'addició de nutrients i la temperatura.

Lògicament, el tractament de càrregues tant elevades de contaminant es troba lligat a un creixement excessiu de la biomassa, que en aquest estudi ha portat a la colmatació del llit en 55 dies. No obstant, una tècnica adient de rentat de la biomassa acumulada, pot portar al tractament d'elevades càrregues de contaminant durant llargs períodes d'operació.

6.1.4.3. Producció de biomassa

Les dades experimentals obtingues en l'operació del biofiltre a altes càrregues permeten avaluar la fracció de contaminant utilitzada per produir biomassa. L'eliminació de toluè en un biofiltre és una reacció bioquímica, catalitzada per microorganismes. En el cas d'una oxidació completa del toluè a diòxid de carboni i aigua en la fase gas, la quantitat de CO_2 produïda en massa hauria de ser 3.35 vegades la quantitat de toluè consumida (equació 6.6).



La Figura 6.11 presenta l'evolució del diòxid de carboni com a funció de la capacitat d'eliminació. L'alineació de la sèrie de dades mostra com la quantitat de diòxid de carboni produïda es correlaciona correctament amb la quantitat de toluè oxidada, considerant que una producció tant elevada (superior a $2500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) no ha estat assolida anteriorment en la biodegradació del toluè per biofiltració. Una relació dels coeficients estequiòmètrics de la reacció d'oxidació del toluè es pot obtenir a partir del pendent de la regressió lineal ($1.7723 \text{ g CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ toluè}$). La diferència entre la relació obtinguda a partir de les dades experimentals i la relació de coeficients teòrica s'explica per l'ús del contaminant com a font de carboni pel creixement microbià. A més, com la biodegradació té lloc en el biofilm humit, el CO_2 produït és pot acumular com una de les seves espècies en solució, HCO_3^- , H_2CO_3 o CO_3^{2-} (Jorio i col. 1998). Per una altra part, la possible biodegradació del material de suport es considera també negligible en comparació a la resta de fenòmens.

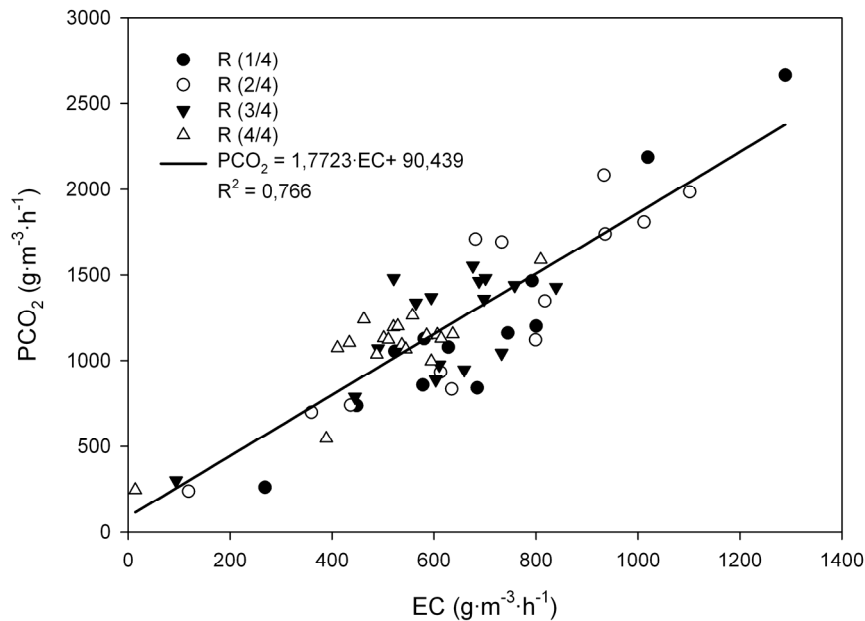
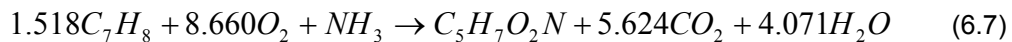


Figura 6.11. Producció de diòxid de carboni en front de la capacitat d'eliminació i correlació entre les dades.

En relació als resultats obtinguts, l'oxidació del toluè, en presència d'una font de nitrogen (representada com amoníac) mostra una relació estequiomètrica en la producció de biomassa (considerant una composició general), aigua i diòxid de carboni com es mostra en l'expressió 6.7.



Els resultats mostren com el 53% del toluè és efectivament convertit a compostos minerals; la fracció restant del 47% indica que el toluè introduït es utilitza per produir biomassa, obtenint un coeficient de 0.8092, definit com g biomassa sintetitzada g^{-1} de substrat consumit. El valor de l'ordenada a l'origen ($90.44 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) es deu a la respiració de les espècies microbianes establertes en el material de rebliment i que no participen en la biodegradació del toluè i a l'oxidació de matèria orgànica procedent del material, de restes de contaminant o de subproductes susceptibles de ser oxidats. Com es pot observar, aquesta quantitat és mínima en comparació als resultats obtinguts durant l'operació estacionària.

Comparativament, Delhoménie i col. (2002a) publiquen valors de producció de CO_2 més elevats ($2.3 \text{ g } CO_2\cdot g^{-1} \text{ toluè}$) en un biofiltre empaquetat amb compost, donant lloc a una mineralització del 69%. Similarment, Álvarez-Hornos i col. (2006) obtenen una conversió del 74% en l'oxidació del toluè a CO_2 en un llit empaquetat amb torba. No obstant, aquests estudis treballen amb càrregues inferiors de contaminant, 140 i $180 \text{ g toluè}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivament,

indicant que a càrregues de contaminant superiors, la proporció de producció de biomassa es veu afavorida a expenses de la mineralització del contaminant. El valor obtingut de rendiment del contaminant per a la producció de biomassa, és una dada imprescindible per a la modelització del creixement de biomassa en un biofiltre. Per altra banda, l'estudi de l'acumulació de biomassa en una planta real pel tractament d'un contaminant comú, permet entendre amb més profunditat el mecanisme implicat en el procés i com afecta als paràmetres clau de l'operació (increment de la pèrdua de pressió i disminució de la porositat del llit). Un model que consideri el creixement de biomassa, a banda de descriure l'eficàcia d'eliminació del procés, ha de ser capaç de predir els canvis en aquests paràmetres clau.

6.2. Modelització matemàtica en la biofiltració de toluè

En el segon bloc de la discussió general es descriuen els principals resultats obtinguts en la modelització del procés de biofiltració partint de la informació experimental obtinguda sobre els paràmetres clau en biofiltració. Per assolir l'objectiu final de modelitzar el creixement de biomassa a l'interior d'un biofiltre es parteix del desenvolupament d'un model bàsic que inclou els principals fenòmens que descriuen el procés de biofiltració. La validesa d'aquest model bàsic, que prediu les concentracions de sortida de contaminant en funció de les característiques del sistema i les condicions d'operació, ha estat utilitzat satisfactòriament per descriure l'evolució de poblacions a l'interior d'un biofiltre, tal i com es detalla en l'article "*Modeling of a bacterial and fungal biofilter applied to toluene abatement: kinetic parameter estimation and model validation*". Per altra banda, s'estudia la incorporació de fenòmens addicionals en el model bàsic i es realitza un anàlisi de sensibilitat dels paràmetres del model, per discernir quins són els paràmetres més influents en les prediccions del model. Aquesta part es recull en l'article "*Developing a general diffusion-reaction model applied to gas-phase VOCs removal by biofiltration: parameter analysis and phenomena study*".

Els resultats obtinguts a nivell experimental en l'estudi de paràmetres clau de l'operació d'un biofiltre i la discussió realitzada en la modelització dels fenòmens que descriuen el procés, permet desenvolupar, calibrar i validar un model dinàmic que descriu els comportament d'un biofiltre pel tractament d'un contaminant gasós, incloent el creixement de biomassa. El model dinàmic de creixement prediu el perfil de concentracions en el biofiltre al llarg del temps, al mateix temps que preveu les conseqüències de l'augment del gruix de la biopel·lícula en la progressiva disminució de la porositat del llit i l'increment de les pèrdues de pressió, relacionades a la vegada, amb l'increment de les despeses d'operació i la possible substitució del material per la colmatació del llit. L'ajust de les prediccions del model a dades experimentals obtingudes en l'operació d'un biofiltre real a escala laboratori es presenten en l'article "*Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads. Part 2: Model development, calibration and validation*".

6.2.1. Desenvolupament d'un model matemàtic bàsic

El desenvolupament del model matemàtic bàsic es realitza considerant els fenòmens més rellevants que tenen lloc durant el procés de biofiltració (l'advecció, l'absorció, la difusió i la biodegradació). El model teòric, resultat del plantejament dels balanços de matèria en la fase gas i en la biopel·lícula, permet predir l'eficàcia d'eliminació que s'assoleix en un biofiltre convencional per tractar un corrent de gas contaminant amb toluè, en funció de les condicions d'operació i les característiques del sistema. El contaminant triat per estudiar el comportament del model, toluè, és un compost orgànic volàtil de gran interès comercial, que ha estat àmpliament estudiat en biofiltració experimental i teòrica, i facilita l'adquisició de paràmetres i la comparació amb altres treballs. Com que els fenòmens descrits en el model depenen de les característiques químiques del contaminant, el model pot ser fàcilment traslladat a la predicció del comportament d'altres contaminants volàtils biodegradables, si el sistema es troba correctament caracteritzat.

En general, un model matemàtic descriu a través d'expressions matemàtiques els diferents fenòmens que tenen lloc en un procés. Si les expressions matemàtiques emprades en la modelització d'un biofiltre tenen sentit físic, els resultats obtinguts en la simulació del model, poden ajudar a interpretar les relacions que existeixen entre els paràmetres i l'eliminació del contaminant, a banda de dissenyar, optimitzar i predir el comportament d'un biofiltre sota unes condicions determinades. No obstant, el conjunt de fenòmens físics que tenen lloc en un biofiltre i les relacions que s'estableixen entre els mateixos, són complexes i requereixen considerar un conjunt de simplificacions i suposicions que permeten tenir una resposta aproximada del comportament real, amb un menor grau de complexitat i temps de càlcul.

Les suposicions considerades en la definició del model bàsic són enumerades a continuació, en base a estudis anteriorment publicats (Shareefdeen i col. 1993, Deshusses i col. 2005, Baquerizo i col. 2005).

- El règim de circulació de la fase gas es modela com a flux pistó. Per tant, la dispersió axial no es considera.
- L'equilibri entre la fase biopel·lícula i la fase gas es descriu per la llei de Henry.
- Es considera una geometria plana i una difusió perpendicular en la biopel·lícula ja que la grandària del material de suport és significativament més gran que el gruix de biopel·lícula. La difusió en la biopel·lícula es descriu per la llei de Fick.
- La biopel·lícula es forma a la superfície externa del material de suport. Per tant, la biomassa no creix en els porus del material de rebliment i les reaccions només tenen lloc en la fase de la biopel·lícula.

- Les propietats físiques de les espècies en la biopel·lícula es consideren iguals a les propietats en l'aigua, ja que és el seu principal component i no existeix una metodologia senzilla per a la seva determinació.
- No existeix acumulació de biomassa en el llit en cada període i les propietats de la biomassa (gruix, àrea específica i coeficients cinètics) són uniformes al llarg del llit.
- L'adsorció del contaminant en el material de suport és considerada negligible degut a la baixa concentració de contaminant. A més a més, sota condicions de estat quasi estacionari, el procés d'adsorció es troba en equilibri (Shareefdeen i Baltzis 1994).
- La transferència de massa des de la fase gas a la biopel·lícula es considera que es troba limitada per la difusió en la fase aquosa, bàsicament degut a que la grandària de porus és relativament petita, que la dispersió ocasionada per l'advecció tendeix a mesclar el gas i que la constant de difusió en fase aquosa es centenars de vegades inferior a la de la fase gas.

Com a resultat de l'aplicació del balanç de matèria en estat dinàmic en la fase gas del biofiltre s'obté l'equació 6.8.

$$\frac{\partial C_g(t)}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_g(t)}{\partial z} - \frac{N_{g-b}(t) \cdot a}{\varepsilon} \quad (6.8)$$

Amb la condició de contorn i condició inicial:

$$\begin{aligned} \text{a } z = 0, & \quad C_g(t) = C_{IN} \\ \text{a } t = 0, & \quad C_g = 0 \end{aligned}$$

On C_g és la concentració del contaminant en la fase gas en $g \text{ m}^{-3}$; v_z és la velocitat superficial del gas en $m \text{ h}^{-1}$, C_{IN} és la concentració del gas d'entrada $g \text{ m}^{-3}$, z és la posició en l'alçada del llit en m , N_{g-b} és el flux específic de massa entre el gas i la biopel·lícula en $g \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; a és l'àrea superficial específica (superfície per unitat de volum de llit) en $m^2 \text{ m}^{-3}$; ε és la porositat del bioreactor.

La velocitat intersticial del gas es calcula en base a la porositat del llit (equació 6.9) i el flux de matèria es descriu per la llei de Fick (equació 6.10).

$$v_z = \frac{Q_g}{A \cdot \varepsilon} \quad (6.9)$$

$$N_{g-b} = -D \left(\frac{\partial C_b}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (6.10)$$

On Q_g és el flux volumètric d'aire en $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$; A és la secció de pas del bioreactor en m^2 ; D és el coeficient de difusió en $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$, C_b és la concentració de contaminant en la fase de la biopel·lícula en g m^{-3} ; i x és la posició en la biopel·lícula des de la superfície en m.

El resultat d'aplicar el balanç de matèria en la biopel·lícula sota condicions dinàmiques es mostra en l'equació 6.11.

$$\frac{\partial C_b(t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_b(t)}{\partial x^2} + r \quad (6.11)$$

Amb les condicions de contorn:

$$\text{a } x = 0, \quad C_b(t) = C_g(t) / H$$

$$\text{a } x = \delta, \quad \frac{\partial C_b(t)}{\partial x} = 0$$

i la condició inicial:

$$\text{a } t = 0, \quad C_b = 0$$

On r és la velocitat de consum del substrat en $\text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$; δ és el gruix de biopel·lícula en m i H és el coeficient de repartiment entre la fase gas i la biopel·lícula descrit per la llei de Henry segons l'equació 6.12.

$$H = \frac{C_g^*}{C_b^*} \quad (6.12)$$

On C_g^* i C_b^* són les concentracions en la interfase per a la fase gas i per a la fase biopel·lícula en g m^{-3} .

Tot i que diversos autors han modelitzat la cinètica de degradació a través de diferents expressions cinètiques, en la majoria de treballs publicats en el camp de la biofiltració, la velocitat específica de consum de contaminant es descriu per una cinètica de tipus Monod (equació 6.13).

$$r(t) = v_{\max} \frac{C_b(t)}{K_S + C_b(t)} \quad (6.13)$$

On K_S és la constant de semisaturació o constant d'afinitat en g m^{-3} i v_{\max} és la velocitat de creixement volumètrica màxima en $\text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ descrit segons l'equació 6.14:

$$v_{\max} = \mu_{\max} \frac{X}{Y_P} \quad (6.14)$$

On μ_{max} és la velocitat específica de creixement en h^{-1} , X és la densitat de biomassa en $g\ m^{-3}$ i Y_P és el coeficient de rendiment de la biomassa pel substrat en $g\ biomassa\ g^{-1}\ substrat$.

L'expressió cinètica volumètrica és generalment utilitzada en la modelització de biofiltres degut a la dificultat de determinar la densitat de la biomassa en el sistema amb l'ús d'una tècnica que no sigui destructiva i sense modificar les condicions experimentals.

El conjunt d'equacions diferencials parcials obtingudes a partir de l'aplicació dels balanços de matèria en la fase gas i la biopel·lícula es discretitzen en l'alçada del llit i en el gruix de la biopel·lícula (Figura 4.13). Existeix una discretització òptima de l'espai a partir del qual, el model prediu els mateixos resultats sense la necessitat d'un elevat esforç de càlcul i temps. L'estudi de la discretització òptima s'estudia amb més profunditat en l'apartat 6.2.2.

Una vegada desenvolupat el model, es realitzen un conjunt de simulacions a partir de les condicions d'operació i característiques del sistema recollides en la Taula 6.8. Els valors d'entrada del model presentats en la Taula 6.8 consideren un cas d'estudi específic, en base a dades experimentals i treballs previs en el camp de la biofiltració.

Taula 6.8: Paràmetres d'entrada del model matemàtic considerats per avaluar el seu comportament dinàmic.

Paràmetres de simulació		
W	8	Número de capes del gas
N	8	Número de capes de la biopel·lícula
t_final	0,02	Temps de simulació [h]
Paràmetres fisicoquímics		
V _R	0,02	Volum del reactor [m ³]
L	1	Alçada del reactor [m]
a	180	Àrea específica [m ² m ⁻³ de reactor]
ε	0,45	Porositat del llit [-]
δ	1.3·10 ⁻⁴	Gruix de la biopel·lícula [m]
D	3.11·10 ⁻⁶	Coefficient de difusió en aigua [m ² h ⁻¹]
H	0,263	Constant d'Henry [-]
C _{gIN}	0,5	Concentració d'entrada de contaminant [g m ⁻³]
Q _g	0,911	Cabal d'aire [m ³ h ⁻¹]
Paràmetres estequiomètrics		
U _{max}	2500	Velocitat màxima de creixement volumètrica [h ⁻¹]
K _s	0,15	Constant de semisaturació [g m ⁻³]
Y _P	0,7	Coefficient de rendiment del contaminant [g g ⁻¹]

Com a resultat de la simulació del model matemàtic desenvolupat s'obtenen els resultats presentats en la Taula 6.9. És important destacar que pel cas d'estudi, en un temps de residència típic pel tractament de compostos orgànics volàtils en biofiltració (80 s), s'obté una eficàcia d'eliminació (RE, *Removal Efficiency*) del 71%. La resolució matemàtica del sistema d'equacions diferencials es realitza en un temps inferior als 3 segons (Matlab 6.5).

Taula 6.9: Resultats de la simulació del model matemàtic en l'estat estacionari.

Paràmetre	Valor	Unitats
RE	70,67	%
EC	15,9	$\text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$
LOAD	22,5	$\text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$
EBRT	80	S
C _{OUT}	0,1467	g m^{-3}
t resolució	2,4	S

Per comprovar les possibilitats del model matemàtic, es realitzen un conjunt de simulacions que permeten observar com evoluciona el comportament del biofiltre des de l'inici de l'operació fins l'arribada a l'estat estacionari, en diferents punts del sistema, tant en la fase gas, com en la biopel·lícula.

En la Figura 6.13 es mostra l'evolució de la concentració del contaminant en la fase gas al llarg del temps, en diferents alçades del biofiltre (a l'entrada, al punt mig del llit i a la sortida). En aquesta figura es pot comprovar quin és el comportament dinàmic del biofiltre en els tres punts definits, des de l'inici de l'operació fins assolir l'estat estacionari. El gradient de concentració al llarg del reactor queda clarament definit per cada instant de temps. A mesura que la limitació biològica es fa present en les primeres capes del biofiltre, la concentració de contaminant es percep en les capes superiors. En els primers instants, l'operació queda descrita per la transferència del contaminant a la biopel·lícula i seguidament, una vegada el contaminant es troba disponible per ser degradat per la biomassa, la capacitat de degradació, la transferència de contaminant i la difusió en determinen el perfil a l'estat estacionari.

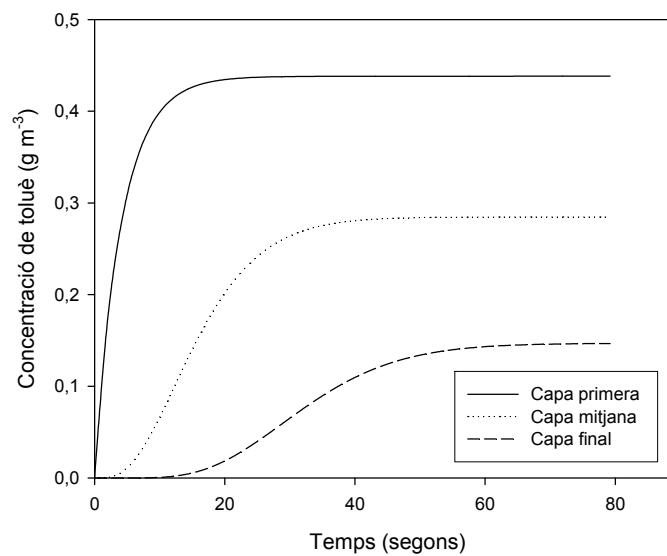


Figura 6.13: Evolució de la concentració de toluè en la fase gas a diferents alçades del biofiltre.

Així mateix, en la Figura 6.14 es mostra l'evolució de la concentració del contaminant en la capa de la biopel·lícula que queda més allunyada a la fase gas (segons s'ha discretitzat el sistema), per diferents alçades del reactor. S'observa un ràpid augment en la capa més pròxima al corrent d'entrada, on la concentració és més elevada, i com les capes posteriors assoleixen l'estat estacionari progressivament després. Les concentracions assolides en la última capa de la biopel·lícula són molt inferiors, en comparació a les presentades en la Figura 6.13 per a la fase gas. Com es pot observar en la figura, quan s'assoleix el règim estacionari, la quantitat de contaminant en la última capa de la biopel·lícula, en contacte amb el material de suport, es pràcticament menyspreable, considerant una concentració d'entrada de 0.5 g m^{-3} .

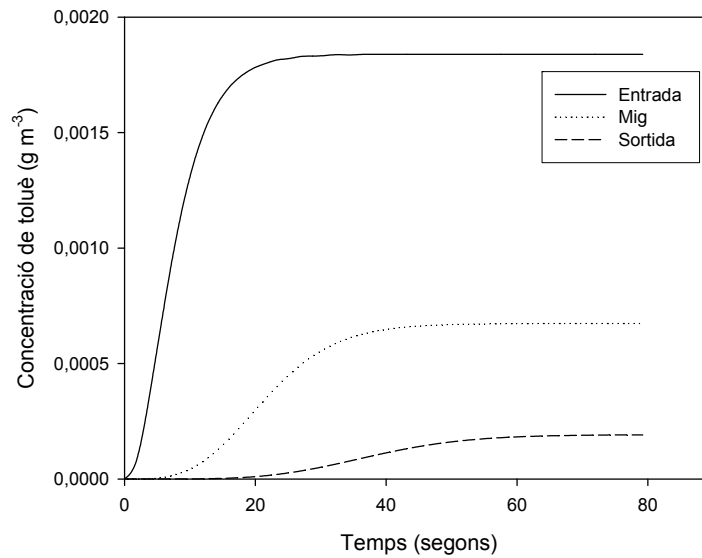


Figura 6.14: Evolució de la concentració de toluè en la última capa de la biopel·lícula més allunyada a la fase gas a diferents alçades del biofiltre.

Per una altra part, en la Figura 6.15 es mostren els perfils de la concentració del contaminant per a la fase gas al llarg de les 8 capes en les que es troba discretitzada l'alçada del reactor. El primer punt correspon a l'entrada del reactor i l'últim punt, el número 8, correspon a la sortida del biofiltre. En aquesta figura, es presenten els diferents perfils assolits als diferents temps d'operació, des de l'inici de la simulació fins arribar a l'estat estacionari, aproximadament als 80 segons. A mesura que transcorre el temps, el perfil de toluè al llarg del reactor deixa de ser pla per definir un decreixement gradual des de l'entrada fins a la sortida.

En la Figura 6.16, es presenten els perfils de concentració de contaminant per a la fase biopel·lícula, a l'entrada del reactor, al llarg de les 8 capes en les que es troba discretitzat el gruix de la biopel·lícula, sent 0 el punt en equilibri amb la fase gas i 8 el punt en contacte amb el material de suport. Es considera un gruix total de 130 μm , per tant, la distància entre els diferents punts és de 16 μm . En aquesta figura es representen els perfils de concentració des de l'inici de l'operació fins assolir l'estat estacionari, als 80 s. El perfil de concentració demostra, com s'havia observat anteriorment, que el contaminant és pràcticament degradat en el gruix de la biopel·lícula, sent menyspreable la quantitat de toluè que pot ser adsorbida pel material de suport en condicions estacionàries (consideració prèvia).

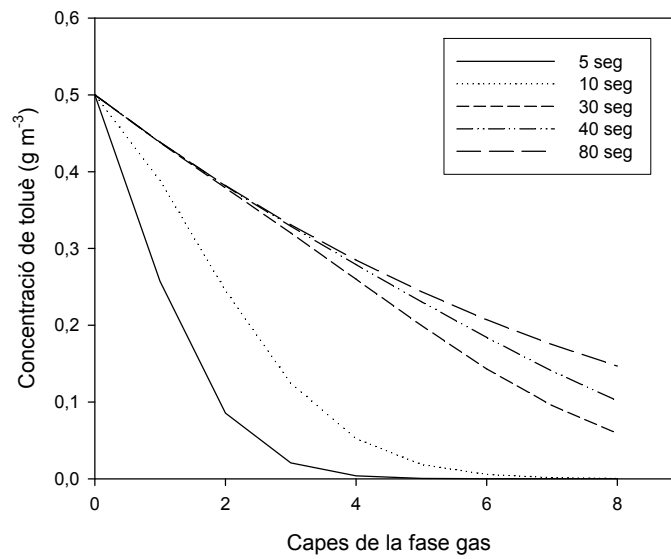


Figura 6.15: Perfils de concentració de contaminant en la fase gas al llarg de l'alçada del reactor per diferents temps d'operació.

Com a quedat demostrat en aquest apartat, el model permet descriure coherentment el comportament esperat en la fase gas i fase líquida a partir de pocs paràmetres i expressions senzilles que es sustenten en l'aplicació del balanç de matèria del procés i la descripció dels diferents fenòmens físics i biològics involucrats.

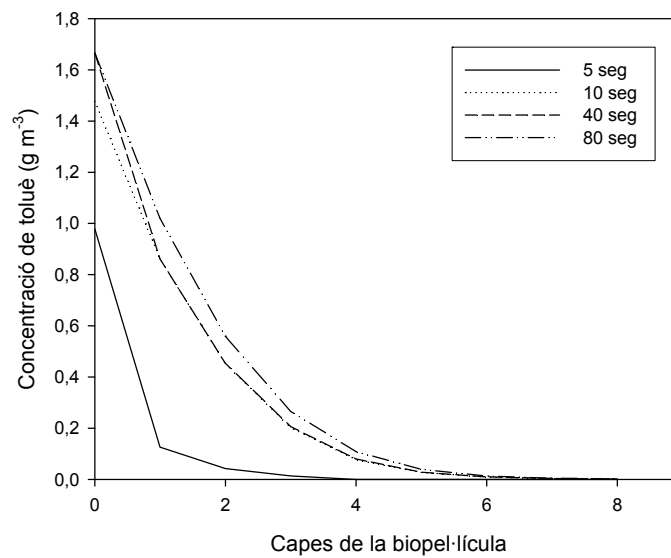


Figura 6.16: Perfils de concentració de contaminant en el gruix de la biopel·lícula a l'entrada del reactor per diferents temps d'operació.

6.2.2. Estudi de la sensibilitat dels paràmetres d'un model matemàtic bàsic

Una vegada definit el model bàsic per descriure l'eliminació de toluè per biofiltració és necessari realitzar un anàlisi de sensibilitat per determinar quins paràmetres són més influents en els resultats finals predits pel model i per tant, en quins paràmetres cal parar més atenció a l'hora de determinar-los (experimentalment o calibrant el model).

L'anàlisi de sensibilitat inclou paràmetres cinètics, estequiomètrics i fisicoquímics. Les variables d'estat escollides per realitzar l'anàlisi són la capacitat d'eliminació (EC, *elimination capacity*) i la concentració de sortida del biofiltre (C_{OUT}). Per establir un punt inicial de referència en l'estudi, es fixa un temps de residència comú en biofiltració pel tractament de compostos orgànics volàtils poc solubles i igual a 80 s, al mateix temps que es fixa la concentració d'entrada en 0.5 g m^{-3} de toluè. En la Taula 6.10 es mostra l'anàlisi de sensibilitat realitzat en els principals paràmetres d'entrada del model matemàtic.

Taula 6.10: Anàlisi de sensibilitat dels paràmetres del model matemàtic bàsic determinats per la concentració de sortida del contaminant i la capacitat d'eliminació.

Paràmetre	Δ	Sensibilitat C_g^{out}	Sensibilitat EC
D	10%	-0,78	0,28
	-10%	-0,88	0,32
H	10%	0,99	-0,36
	-10%	1,07	-0,39
$\mu_{max} \cdot X/Y_P$	10%	-0,64	0,23
	-10%	-0,73	0,27
K_S	10%	0,2	-0,07
	-10%	0,21	-0,07
ϵ	10%	0	0
	-10%	0	0
$\bar{\delta}$	10%	0,16	-0,06
	-10%	0,12	-0,04
a	10%	-1,41	0,51
	-10%	-1,61	0,58
C_{IN}	10%	1,52	0,81
	-10%	1,44	0,84
Q_g	10%	1,44	0,42
	-10%	1,56	0,5
EBRT	10%	-1,42	-0,45
	-10%	-1,6	-0,46

Sense considerar els paràmetres d'operació, que lògicament influeixen en el resultat final de la simulació, l'impacte més gran sobre la resolució del model s'obté pels paràmetres fisicoquímics, especialment l'àrea superficial específica, el coeficient de Henry i el coeficient de difusió. Els resultats estan en concordança amb estudis previs publicats (Deshusses i col. 1995, Zarook i

col. 1997, Amanullah i col. 1999, Baquerizo i col. 2005). Pel contrari, la porositat del llit en el biofiltre no té cap impacte en les prediccions del model, segons aquest ha estat definit. La baixa influència que la porositat mostra en els resultats finals, pot ser en part explicada pel fet de no considerar una resistència a la transferència de massa en la fase gas depenent de la velocitat intersticial del fluid (incrementada amb la disminució de la porositat del llit).

Com era d'esperar, la velocitat de creixement màxima exerceix una forta influència en el model, ja que la degradació del contaminant és un procés essencial en la biofiltració. Una influència remarcable també es detecta per a la constant de semisaturació del contaminant. Per contra, el gruix de la biopel·lícula mostra una influència baixa en les prediccions del model. Aquest resultat s'explica pel fet de treballar sota condicions de quasi estat estacionari i un gruix de pel·lícula suficient per aconseguir pràcticament l'esgotament del contaminant. En altres treballs també s'ha demostrat la poca sensibilitat del gruix de biopel·lícula determinant que gruixos superiors a 75-100 μm donen lloc a fragments no actius (Li i col. 2002, Amanullah i col. 1999, Ozis i col. 2002). En altres treballs, un gruix de biopel·lícula activa es calcula assumint que tot el contaminant s'esgota en l'interior de la biopel·lícula i menyspreant el procés d'adsorció (Shareefdeen i col. 1993). La incorporació en el model bàsic d'una funció de creixement de la biopel·lícula en relació a l'operació del biofiltre es justifica però, per la necessitat de preveure les conseqüències del creixement en la resta de paràmetres del model.

En l'article "*Developing a general diffusion-reaction model applied to gas-phase VOCs removal by biofiltration: parameter analysis and phenomena study*" es realitza un estudi detallat de la sensibilitat paramètrica dels paràmetres fisicoquímics i cinètics del model variant les característiques del contaminant i les condicions d'operació, per tal d'obtenir resultats generals. L'objectiu principal és establir els límits on els paràmetres principals (segons l'anàlisi de sensibilitat) influeixen els resultats finals del model. Al mateix temps, aquest estudi permet determinar quins fenòmens (associats amb paràmetres específics) són més rellevants en les prediccions del model. Els resultats obtinguts denoten que les prediccions del model són significativament sensibles a les modificacions dels paràmetres essencials en un rang ampli de les característiques pròpies dels COVs (donades pel coeficient de Henry i el coeficient de difusió en la biopel·lícula). Resultats similars s'obtenen variant les condicions d'operació (EBRT i concentració d'entrada). Referent als paràmetres cinètics, és recomanable realitzar experiments específics per tal d'estimar-los en les condicions específiques d'operació del biofiltre. Per aquest motiu es decideix calibrar els models matemàtics en relació a dades experimentals d'operació, a partir del valor dels paràmetres cinètics, com s'ha realitzat en el present estudi per dos casos concrets: el seguiment experimental de l'evolució de poblacions i el seguiment del creixement de biomassa.

Adicionalment, en aquest punt, un anàlisi dels paràmetres de les simulacions (W i N) permet conèixer la discretització més adient en l'alçada del reactor i en el gruix de la biopel·lícula, respectivament (Figura 6.17).

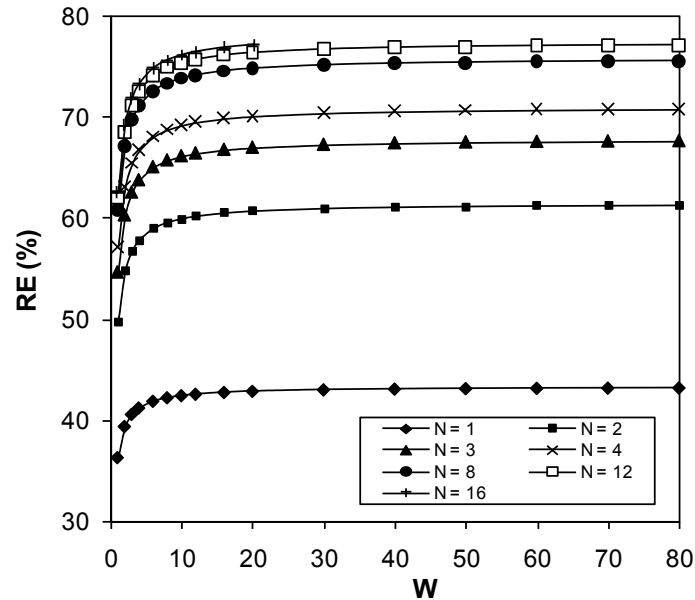


Figura 6.17: Variacions de les prediccions del model en funció de la discretització en la fase gas (W) i en la biopel·lícula (N).

En la Figura 6.17 s'observen diferències significatives en les prediccions del model en funció de la discretització realitzada. Evidentment, com més gran sigui el número de capes considerades, l'esforç de càlcul també és superior. A partir del gràfic és possible assegurar que existeix un punt de compromís entre una representació matemàtica adient i un temps de càlcul assumible. En el cas d'estudi, un total de 12 capes per W i 12 capes per N s'escullen per a la resolució del sistema d'equacions. Aquests valors optimitzats es troben per sobre de la discretització considerada en la majoria de treballs publicats, tot observant que els resultats obtinguts poden ser molt diferent dels esperats en aquests casos. Per contra, en altres estudis, s'han arribat a discretitzacions de fins a 200 punts, el que suposa un increment del número de equacions diferencials sense que es produeixi un canvi substancial en el resultat final predit. La discretització obtinguda es utilitza en la resolució dels models que posteriorment es defineixen. Cal remarcar que l'anàlisi previ de la discretització no es realitza habitualment en treballs de modelització de la literatura i que, d'acord als resultats obtinguts, hauria de ser avaluat en tots els estudis de models de biofiltració que discretitzen l'alçada del reactor i el gruix de la biopel·lícula.

6.2.3. Estudi de la incorporació de fenòmens addicionals en un model matemàtic bàsic

El model matemàtic bàsic descrit en l'apartat 6.2.1 recull els principals fenòmens que descriuen el comportament general d'un biofiltre. No obstant, existeixen un seguit de fenòmens que també tenen lloc en el procés de biofiltració i que tot i augmentar la complexitat del model poden descriure més acuradament el comportament real d'un biofiltre. Per aquest motiu s'estudia en quines condicions experimentals el fenomen de dispersió axial, la resistència a la transferència de massa en la fase gas i la limitació per oxigen es poden esdevenir processos importants a considerar per una correcta descripció del comportament d'un sistema de biofiltració.

6.2.3.1. Resistència a la transferència de massa per a la fase gas

Una de les simplificacions més comuna en la modelització de biofiltres es considerar que no existeix resistència a la transferència de massa en la fase gas, justificant que gran part del material de reblliment es troba recobert per biomassa, la grandària relativa de les partícules és petita i la baixa solubilitat, generalment, dels contaminants a tractar. Per tant, es considera que la major de les resistències es localitza en la biopel·lícula. Per estudiar la veracitat d'aquestes afirmacions, en la Figura 6.18 es representen els valors del coeficient de transferència de massa en la fase gas sota un ampli rang de condicions d'operació (EBRT), segons la relació establerta per la correlació d'Onda (equació 2.17). Segons condicions típiques en biofiltració, el coeficient de transferència de massa pot assolir valors per sobre els 50 m h^{-1} .

La influència de la resistència a la transferència de massa en la fase gas en els resultats finals predits pel model, s'examinen a partir de la comparació amb els resultats obtinguts sense considerar el fenomen (Figura 6.19). L'anàlisi paramètric de sensibilitat es realitza variant els valors de k_g per diferents temps de residència i àrees específiques (principals paràmetres que defineixen el procés).

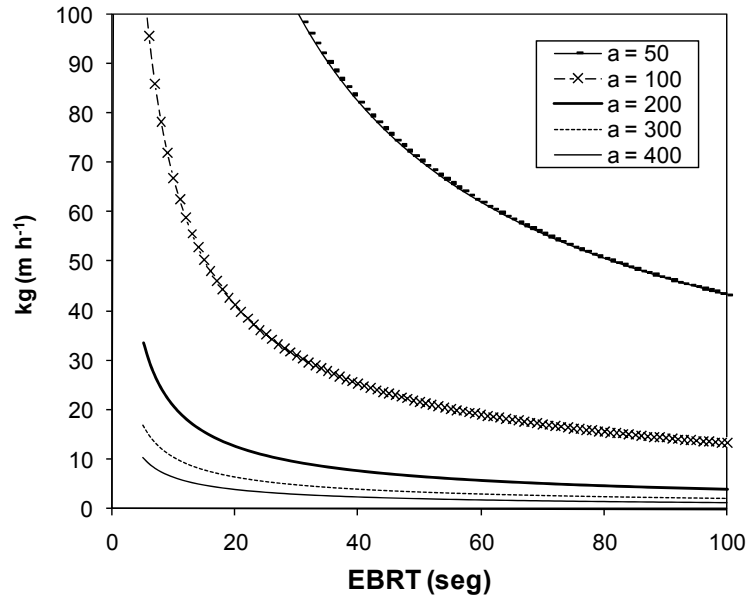


Figura 6.18: Coeficient de transferència de massa en la fase gas en funció del temps de residència i l'àrea específica segons la correlació d'Onda.

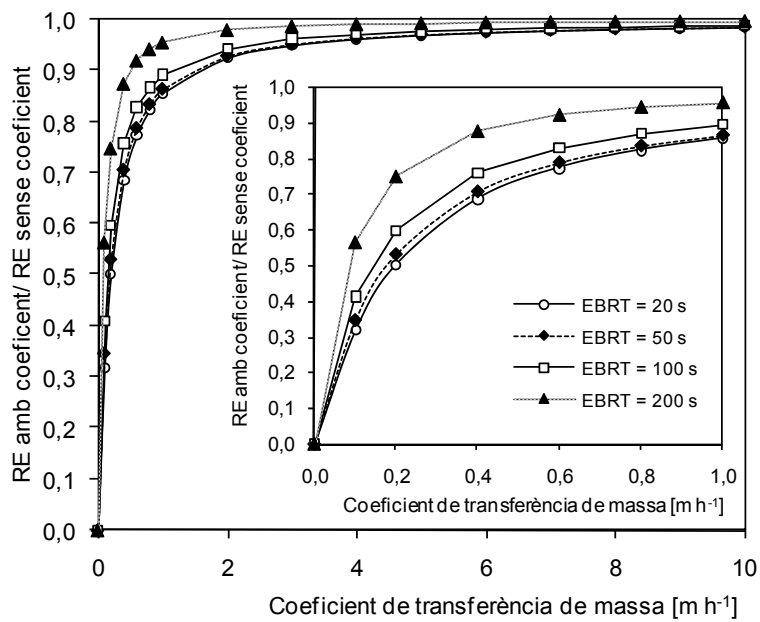


Figura 6.19: Efecte del coeficient de transferència de massa en l'eficàcia d'eliminació en funció del temps de residència.

A partir de les simulacions realitzades es pot afirmar que per valors de k_g superiors a 1 m h^{-1} , la limitació per la transferència de massa en la fase gas no mostra un efecte significatiu en els

resultats finals del model, sota un ampli ventall de condicions d'operació. Per valors inferiors a 1 m h^{-1} la influència comença a ser notòria. Considerant els valors obtinguts del coeficient de transferència de massa calculats a partir de la correlació d'Onda (Figura 6.18), es pot afirmar que per incloure aquest fenomen en el model matemàtic són necessàries àrees específiques molt elevades i temps de residència molt llargs, en unes condicions no habituals en l'operació de biofiltres convencionals. Per tant, tenint en compte les situacions específiques que es descriuen en aquest apartat, el fenomen pot ser negligible en la gran majoria de casos d'estudi. No obstant, com s'ha comentat en l'apartat 6.1.3, els valors dels coeficients de transferència de massa predits per la correlació d'Onda poden diferir significativament dels valors reals obtinguts en les condicions d'operació pròpies d'un biofiltre. Per aquest motiu, es fa necessari determinar experimentalment els valors dels coeficients de transferència prèviament, per poder discernir si es necessari incloure l'expressió de la transferència de massa en el model matemàtic que descriu el procés.

6.2.3.2. Limitació de l'activitat biològica per oxigen

La limitació per oxigen es refereix a la situació quan la velocitat de degradació del contaminant es veu sèriament afectada per la concentració d'oxigen. La limitació per oxigen pot portar a la formació de subproductes parcialment oxidats, com àcids carboxílics (Deviny i Hodge 1995) o aldehids, els quals poden produir olors desagradables. Per considerar l'efecte de la limitació per oxigen, s'incorpora un terme de Monod en la velocitat de degradació del contaminant (equació 2.30) i es modelitza l'esgotament de l'oxigen en la biopel·lícula.

L'efecte de la limitació per oxigen es mostra en la Figura 6.20. A mode d'exemple, els perfils de contaminant i oxigen en el gruix de la biopel·lícula es representen per a la capa més pròxima a l'entrada del biofiltre, utilitzant diferents valors del coeficient de Henry (contaminants amb diferent solubilitat). En el cas de tractar un compost altament hidrofòbic ($\text{Henry} > 10$), la concentració d'oxigen es manté pràcticament constant en tot el gruix de la biopel·lícula. Per contra, al tractar un compost més hidrofílic, el contaminant assoleix una penetració més profunda en la biopel·lícula i l'oxigen s'esgota més ràpidament, podent arribar a valors que afectin a la velocitat de degradació del contaminant.

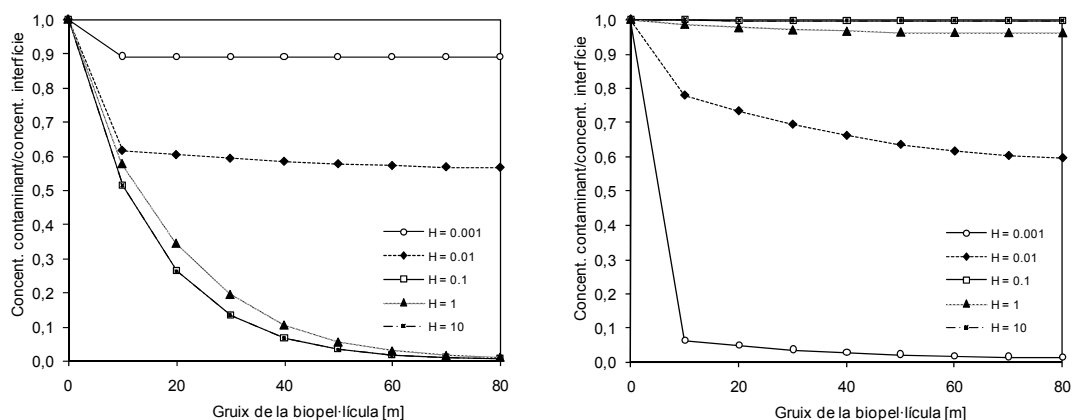


Figura 6.20: Perfils de contaminant (esquerra) i oxigen (dreta) en la biopel·lícula per a la capa més pròxima a l'entrada del biofiltre.

En el rang de coeficients de Henry trobats en la bibliografia, la limitació per oxigen pot arribar a tenir una important influència en les prediccions del model. Aquests resultats coincideixen amb alguns treballs publicats prèviament (Bhat i col. 2006, Deshusses i col. 1995, Mohseni i Allen 2000). Shareefdeen i col. (1993) van establir alguns criteris per determinar en quins casos la limitació per oxigen havia de ser considerada en la expressió cinètica, basant-se en l'estudi previ realitzat per Williamson i McCarty (1976). Es va demostrar que la biofiltració de metanol (compost hidrofílic) es veu afectada per la disponibilitat d'oxigen en la majoria de condicions d'operació testades. Aquests resultats confirmen que en la modelització d'un compost hidrofòbic, com el toluè ($H=0.263$), el fenomen pot ser menyspreat i per tant, el model pot ser simplificat reduint el temps i esforç de càlcul.

6.2.3.3. Dispersió axial per a la fase gas

La dispersió axial rarament ha estat considerada en els models més comuns de biofiltració. La consideració que la fase gas es comporta com un flux pistó, ha facilitat la resolució matemàtica del sistema d'equacions diferencials parcials que esdevé de l'aplicació dels balanços de matèria.

La influència de la dispersió axial s'estudia a partir de les simulacions representades en la Figura 6.21. En aquesta figura, es representa l'eficàcia d'eliminació predita pel model, considerant els efectes de dispersió i sense considerar-los, per diferents condicions d'operació. En un ampli rang d'estudi no s'han obtingut diferències entre les dues situacions analitzades, indicant que la consideració d'aquest fenomen en les expressions del model només comporta una diferència inferior al 0.03%.

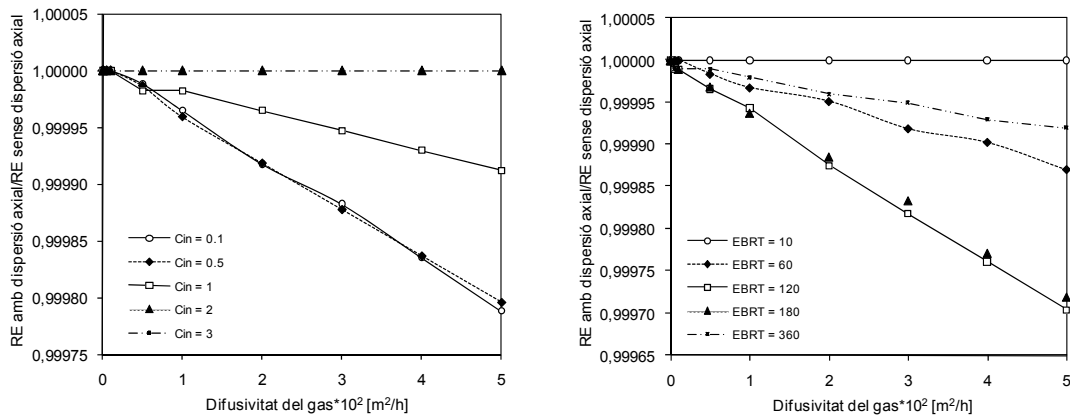


Figura 6.21: Efecte de la dispersió axial en l'eficàcia d'eliminació a diferents concentracions d'entrada (esquerra) i temps de residència (dreta).

Els resultats obtinguts demostren que l'efecte de la dispersió axial és completament irrellevant en les prediccions del model sota un ampli rang de condicions i utilitzant compostos de característiques molt diferents (hidrofòbics i hidrofílics). En aquest cas, l'esforç de càlcul que comporta introduir el fenomen en les equacions del model, no està justificat.

6.2.4. Calibració i validació d'un model matemàtic amb evolució de poblacions

Una vegada definit el model matemàtic i analitzada l'estructura a partir de l'anàlisi de sensibilitat i de l'estudi de fenòmens involucrats en el procés de biofiltració, es realitza un ajust matemàtic dels paràmetres més sensibles del model, els paràmetres cinètics (a banda dels paràmetres fisicoquímics definits per les característiques del procés), els quals depenen de les característiques de la biomassa immobilitzada en el suport per una operació específica. Les dades experimentals per la calibració i la posterior validació del model matemàtic s'obtenen a partir d'un treball previ basat en la comparació de materials de rebliment pel tractament de toluè (Maestre i col. 2007). En aquest treball, s'estudia la validesa de 4 materials orgànics (fibra de coco, fulles de pi, compost i torba) com a materials de rebliment pel tractament de toluè sota diferents condicions d'operació, durant un període de 240 dies.

Entre els diferents biofiltres de l'estudi, es trien les dades experimentals d'aquells que mostren una operació més estable durant el període de seguiment. Per realitzar la calibració del model matemàtic es trien les dades experimentals obtingudes en el seguiment de l'operació del reactor de fibra de coco i posteriorment es valida el model en el seguiment de l'operació d'un biofiltre empaquetat amb fulles de pi, en els mateixos períodes d'operació i les mateixes condicions que el reactor anterior. Els resultats presentats en aquest apartat es troben

àmpliament analitzats en la publicació "Modeling of a bacterial and fungal biofilter applied to toluene abatement: kinetic parameter estimation and model validation".

6.2.4.1. Condicions experimentals

Per escollir els períodes d'operació a calibrar cal conèixer les condicions experimentals en la que els biofiltres operen. Els reactors són inicialment inoculats amb fangs actius d'una estació depuradora d'aigües residuals i operen durant els primers 50 dies com a biofiltres bacterians. Després de 50 dies d'operació, el pH cau a un valor per sota les 3 unitats i es detecta activitat de fongs, el que significava que el biofiltre ha evolucionat d'una operació amb bacteris a una operació fúngica. Es creu que la baixada de pH es troba relacionada amb la producció de subproductes àcids de la degradació del toluè, com per exemple l'àcid benzoic (Prenafeta-Boldú i col. 2001). Simultàniament, es detecta un increment notable de l'eficàcia d'eliminació (RE) des de 20% a 80% en els dos biofiltres (Figura 6.22) relacionat en part, per l'augment de nutrients subministrats després del dia 44.

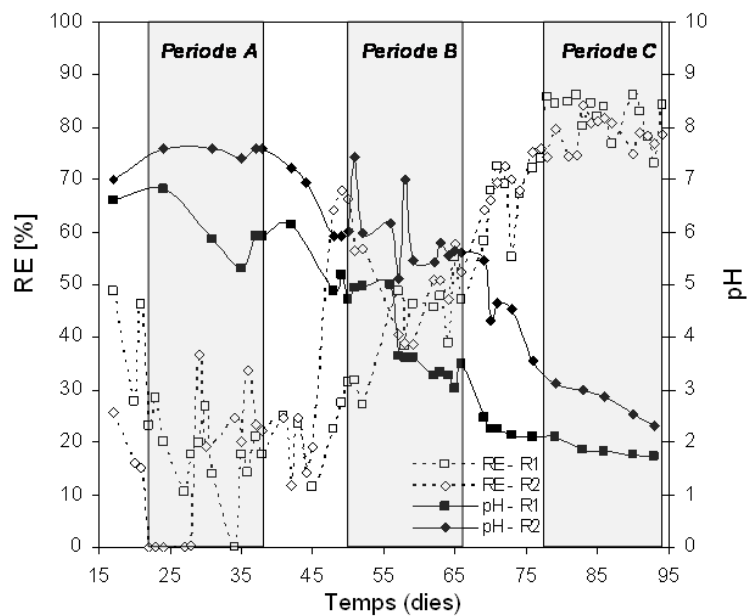


Figura 6.22: Perfils de pH i eficàcia d'eliminació pel biofiltre de fibra de coco (R_1) i fulles de pi (R_2).

En l'estudi de calibració i validació del model s'identifiquen tres períodes d'operació. En cada període, es verifica experimentalment un quasi estat estacionari, a partir de l'observació d'una eficàcia d'eliminació pràcticament constant i considerant que en cada un dels períodes, l'acumulació de biomassa és manté pràcticament invariable.

En el primer període (des del dia 22 al 38), anomenat *Període A*, es subministra un cabal de reg de 200 mL d⁻¹. En aquest període no es subministra nutrients i per tant, el reg només s'utilitza per mantenir unes condicions òptimes d'humitat en l'interior del llit. Durant el *Període A*, el pH dels llixiviats recollits es troba prop de la neutralitat pels dos reactors. No s'observen colònies de fongs durant aquest primer període.

En el segon període (des del dia 50 al 66), anomenat *Període B*, es subministra en excés una solució de nutrients a un cabal de 200 mL d⁻¹, com a conseqüència de la baixa eliminació assolida en el *Període A*. En aquest període s'identifica, per mitjà de microscòpia, una transició del reactor colonitzat per bacteris a un reactor on els fongs són la població predominant, el que també es correlaciona amb el descens del pH observat en els dos reactors (Figura 6.22).

El tercer i últim període (des del dia 78 al 94), anomenat *Període C*, és controlat, principalment, per l'activitat metabòlica dels fongs segons les observacions realitzades per microscòpia. El pH mesurat en el llixivat es troba per sota les 3 unitats en el *Període C*, el que dificulta la presència d'una altra classe de microorganismes en el medi que no sigui la població fúngica. El cabal de reg i el subministrament de nutrients es mantenen pels dos reactors amb l'objectiu d'assegurar un excés de nutrients.

6.2.4.2. Estimació dels paràmetres cinètics

Els paràmetres a estimar en la calibració del model, són la velocitat de creixement màxima volumètrica (u_{max}) i la constant de semisaturació (K_S) de l'expressió cinètica de degradació (equació 2.27). Per a la calibració del model s'utilitzen els 100 primers dies de l'estudi de Maestre i col. 2007, en els quals els biofiltres operen a un temps de residència de 60 s i una càrrega d'entrada mitjana de 77 g toluè m⁻³ h⁻¹. Els paràmetres cinètics s'ajusten utilitzant les dades experimentals de R₁ (fibra de coco) per cada període A, B i C (Taula 6.11).

Taula 6.11: Paràmetres cinètics ajustats per cada un dels períodes operacionals.

Paràmetre	Període A	Període B	Període C
u_{max}	815 ± 290	810 ± 38	5000 ± 230
K_S	5.01 ± 2.95	0.16 ± 0.09	0.21 ± 0.04

A partir de la minimització de la funció objectiu (equació 4.10) s'obté que pel període d'operació amb bacteris (*Període A*), s'obté una u_{max} de 815 ± 290 g toluè m⁻³ h⁻¹ i un valor de 5.01 ± 2.95 g m⁻³ per a la K_S . Aquests resultants estan en concordança amb els valors trobats en la bibliografia (Shareefdeen i col. 1994, Zarook i col. 1997).

Per l'operació amb fongs (*Període C*), es troba un valor de u_{max} de 5000 ± 230 g toluè $m^{-3} h^{-1}$. Aquest valor indica que l'operació amb fongs presenta una millor capacitat per biodegradar el toluè en comparació amb els bacteris. L'elevat valor de u_{max} s'explica també per l'increment de la concentració de nutrients que ocasiona un increment de l'activitat de la biomassa, el qual es troba englobat en el paràmetre u_{max} . En el mateix sentit, es determinen uns valors baixos de K_S , 0.21 ± 0.04 g m^{-3} , demostrant una afinitat més gran entre el contaminant estudiat i els fongs que no entre el contaminant i els bacteris. En la bibliografia no s'han trobat altres treballs previs que comparin els paràmetres cinètics per l'operació amb bacteris i fongs.

En el període de transició (*Període B*), s'observa el primer signe de canvi en el comportament del biofiltre. La velocitat de creixement màxima volumètrica obtinguda per optimització és similar a la del *Període A* però la constant de semisaturació decreix fins a un valor de 0.16 ± 0.09 g m^{-3} . Tot i no existir una població dominant en el biofiltre, l'estimació dels paràmetres cinètics en el *Període B* permet seguir l'evolució de l'operació amb bacteris a la possible operació amb fongs (que en el *Període C* queda confirmada) per mitjà d'un increment de l'afinitat entre el toluè i la població microbiana. Comparativament, en el període de transició, es detecta una capacitat de degradació menor que en el *Període C*, segons el valor estimat de u_{max} .

Els resultats finals que prediu el model a partir de l'ajust dels paràmetres cinètics, es poden comparar amb les dades experimentals utilitzades en la calibració del procés (Figura 6.23). El baix valor de l'avaluació de la funció objectiu ens indica que la concentració de sortida en la fase gas de toluè s'ajusta amb precisió a les dades experimentals en la calibració del model. El *Període C* necessita un major nombre d'iteracions per cercar el mínim de la funció objectiu, degut a un major nombre de dades experimentals.

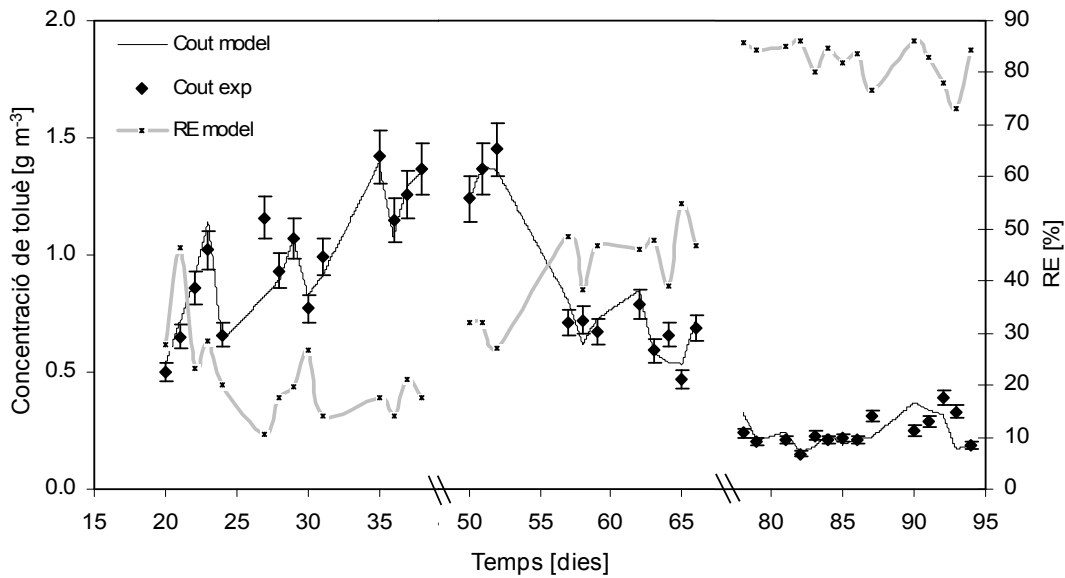


Figura 6.23: Dades experimentals i calibració del model matemàtic pel reactor de fibra de coco.

És important emfatitzar que el model considera que tots els paràmetres físics es mantenen constants amb el canvi de població. Les restriccions dels sistema (només es mesura una única variable de sortida, la concentració de gas) dificulta l'ajust d'altres paràmetres que es poden veure afectats en l'evolució de poblacions. Per aquest motiu, es considera que els canvis associats amb el canvi de població es troben englobats (tot i que no identificats per separat) en l'ajust dels paràmetres cinètics.

Per una altra part, l'anàlisi de sensibilitat presentat en l'apartat 6.2.2 demostra que l'àrea específica i la constant de Henry són els paràmetres més influents en les prediccions del model. Una comparació entre les poblacions de bacteris i fongs dels paràmetres físico-químics aplicats a biofiltració només s'ha realitzat prèviament en el coeficient de partició (Arriaga i col. 2005). En aquest treball, el coeficient de partició (gas/biopel·lícula) és 50 vegades menor pels fongs que pels bacteris pel cas d'un compost extremadament hidrofòbic. No obstant, degut a que canvis substancials en els paràmetres físicoquímics podrien donar lloc a una millor capacitat d'eliminació, es realitza una nova simulació en el *Període C* per demostrar que l'augment de la capacitat d'eliminació en el biofiltre és responsabilitat principalment dels canvis cinètics produïts amb l'evolució de les poblacions (Figura 6.24).

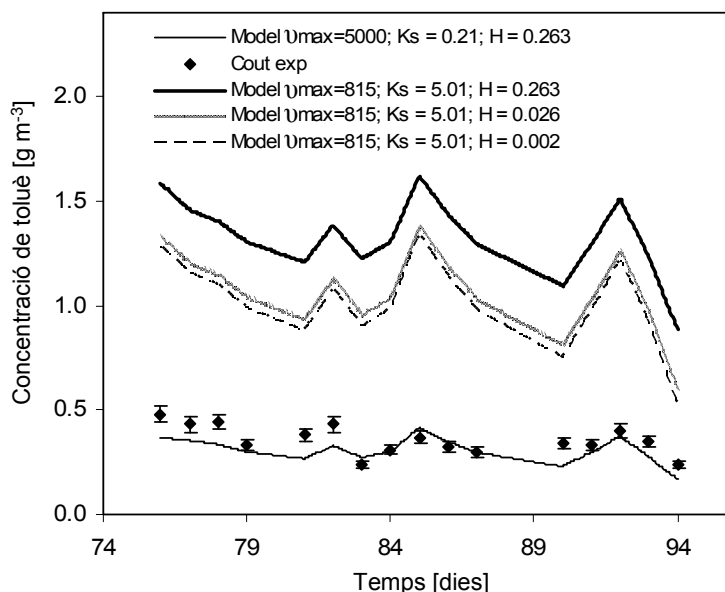


Figura 6.24: Influència del coeficient de Henry en la calibració del model pel període amb fongs.

Els resultats de les simulacions mostren que les prediccions del model no poden assolir els valors de les dades experimentals utilitzant els mateixos paràmetres cinètics trobats pel període amb bacteris per mitjà d'un valor menor en el coeficient de partició. El valor de la constant de Henry es varia en una relació de 1 a 100. Els resultats demostren que l'augment de la capacitat de degradació en els biofiltres es deu principalment a la colonització del llit per part de la població de fongs.

6.2.4.3. Estimació dels intervals de confiança pels paràmetres avaluats

Els intervals de confiança determinats per cadascun dels períodes de l'estudi es mostren en la Taula 6.11. Els intervals de confiança s'estimen a partir de la funció de sensibilitat dels paràmetres estimats, en aquest cas, la u_{max} i la K_S , el nombre de dades experimentals i l'error de la mesura (determinat en un 3%).

L'elevada amplitud dels intervals de confiança determinats en tots els períodes mitjançant el mètode de la FIM s'explica, en part, per la baixa quantitat de dades experimentals mesurades en tot el temps d'operació. Cal destacar que el muntatge i seguiment per obtenir les dades de l'estudi experimental (Maestre i col. 2007) no es realitza pensant en la posterior modelització de les dades. En el *Període C*, els errors relatius associats als paràmetres optimitzats s'estimen al voltant del 5% per a la u_{max} i un 21% per a la K_S segons el mètode de la FIM. En el *Període A*,

l'interval de confiança estimat assoleix un valor del 36% i 59% per a la u_{max} i la K_S , respectivament. Aquest elevat valor es troba relacionat amb la baixa sensibilitat dels paràmetres cinètics en les prediccions del model, en concordança amb la baixa degradació biològica assolida durant el període de bacteris (al voltant del 20%). Per tant, la baixa sensibilitat dels paràmetres cinètics en el *Període A* demostren clarament que el comportament físic del reactor es troba correctament descrit per les equacions matemàtiques, segons la bona correspondència de les concentracions predites amb les dades experimentals (Figura 6.23). Per aquest motiu, una variabilitat similar en la càrrega d'entrada de contaminant en tot el període d'operació, produeix fluctuacions superiors en el *Període A* que en el *Període C*.

Les estimacions de paràmetres amb intervals de confiança aporten una millora de la qualitat de la informació obtinguda en la calibració del procés i permeten discernir si els valors dels paràmetres estimats descriuen unívocament el procés. L'estimació dels intervals de confiança dels paràmetres ha de ser tant important com la pròpia estimació dels paràmetres.

6.2.4.4. Validació del model

Una vegada els paràmetres cinètics han estat calibrats pel R_1 (fibra de coco), es porta a terme la validació del model, comparant els resultats de les simulacions amb els valors experimentals de les concentracions del contaminant a la sortida del reactor R_2 (fulles de pi) pel *Període A* i pel *Període C*, és a dir, per l'operació amb bacteris i l'operació amb fongs. El *Període B* s'utilitza per ajustar l'àrea específica de les fulles de pi, la qual no es coneix prèviament, a diferència del que succeeix amb la fibra de coco. Com s'ha comentat anteriorment, l'àrea específica de transferència és un dels paràmetres més sensibles, i per tant, més influents del model (apartat 6.2.2). L'ajust de l'àrea específica determinada per les fulles de pi és de $420 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (Figura 6.25) i és el valor utilitzat per validar la resta dels períodes de l'operació amb el mateix material. Idealment, seria de gran interès poder disposar d'una tècnica experimental per determinar l'àrea de transferència efectiva mesurada directament sobre el llit en les condicions d'operació i amb la colonització de la biomassa.

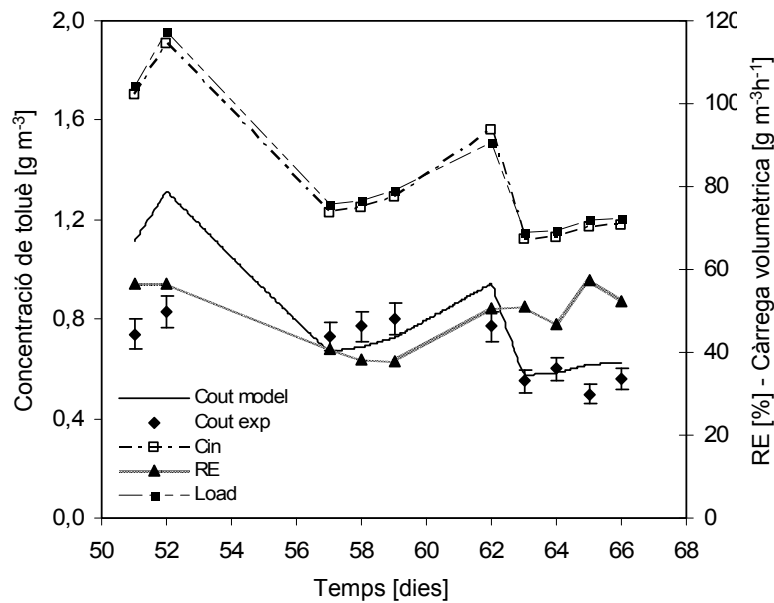


Figura 6.25: Prediccions del model i dades experimentals per l'estimació de l'àrea superficial específica en el reactor de fulles de pi.

En el cas del *Reactor 1*, l'àrea superficial específica per a la fibra de coco s'escullen segons el treball previ de Baquerizo i col. (2005) per un biofiltre pràcticament idèntic. Els altres paràmetres fisicoquímics d'entrada del model es presenten en la Taula 6.12. La porositat del llit es determina experimentalment segons els mètodes estàndards (Leege i Thompson 1995).

Taula 6.12: Paràmetres físico-químics del model per R_1 i R_2 .

Paràmetre	Símbol	Valor	Unitats	Referència
Coeficient de difusió per toluè	D	$3.11 \cdot 10^{-6}$	$m^2 h^{-1}$	Amanullah i col. 1999
Coeficient de Henry per toluè	H	0.263	-	Amanullah i col. 1999
Àrea superficial específica (R_1/R_2)	a	360/420	$m^2 m^{-3}$	Adaptat de Baquerizo i col. 2005 i ajustat per simulació
Porositat del llit (R_1/R_2)	ϵ	0.85/0.75	-	Determinació experimental
Gruix de biopel·lícula	δ	130	μm	Adaptat de Amanullah i col. 1999

Les prediccions del model pel *Període A* es mostren en la Figura 6.26A, on s'observa un bon ajust amb les dades experimentals pel període amb bacteris. A més a més, es mostra com la eficàcia d'eliminació es manté pràcticament constant en cada període assegurant un quasi

estat estacionari. En la Figura 6.26B s'observa com les dades experimentals pel reactor de fulles de pi es troba correctament predit pel model, tot i que durant els primers dies del període, les concentracions de sortida predites pel model es troben per sota els valors experimentals. Aquest fet es pot explicar per la presència de restes de població bacteriana, com a resultat de la transició experimentada en el biofiltre. Els resultats són més satisfactoris al final del període indicant un quasi estat estacionari de la població de microorganismes .

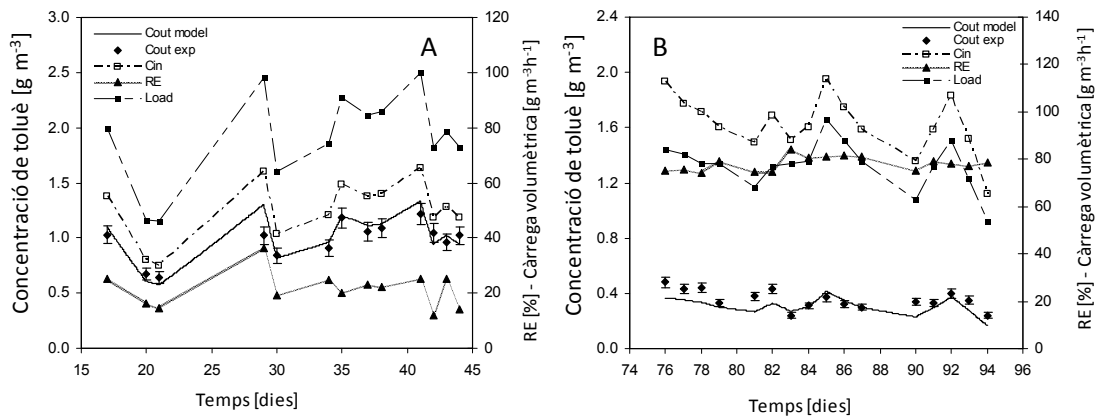


Figura 6.26: Dades experimentals i prediccions del model pel Període A (A) i Període C (B).

Per tal de quantificar l'ajust entre els resultats predits pel model i les dades experimentals es realitza un anàlisi estadístic per dades aparellades basat en una *t* de Student. El *t*-test realitzat sobre la concentració de sortida de toluè determina un valor absolut de 0.93 per a la validació en el *Reactor 2*. El valor de *t* tabulat per un 95% de confiança i per 30 graus de llibertat (31 dades experimentals) és de 2.04. Per tant, el test indica que en aquestes condicions les diferències entre els valors predits i els valors experimentals no són estadísticament significatives en tota l'operació. Conseqüentment, es pot afirmar que els períodes han estat satisfactòriament descrits per l'ajust dels paràmetres cinètics del model, tant per l'operació amb bacteris com en l'operació amb fongs. La utilització de tècniques estadístiques en el procés de validació d'un model, permet discernir amb un grau superior d'objectivitat que la pròpia comparació gràfica o avaluació de la funció objectiu, si la validació del model és satisfactòria en relació a les dades experimentals.

En aquest punt és important destacar que el model matemàtic ha estat calibrat a partir de les úniques mesures experimentals de concentració de toluè a la sortida del reactor al llarg del temps. Una validació més acurada del model hauria de poder comprovar si les concentracions predites en el gruix de la biopel·lícula corresponen als valors experimentals. Aquestes mesures experimentals només són possibles d'obtenir amb la utilització de microsensors selectius. La

utilització d'aquests instruments permetria també modificar la consideració que la biopel·lícula conserva les mateixes propietats que l'aigua.

6.2.5. Modelització del creixement de biomassa

Una vegada caracteritzats els paràmetres clau en l'operació de biofiltres i descrits els fenòmens de degradació biològica i transferència de massa, es procedeix a desenvolupar un model que contempli els fenòmens més rellevants en el procés de biofiltració considerant el creixement de biomassa.

L'objectiu final de l'estudi és contribuir a conèixer amb més profunditat com l'acumulació de biomassa afecta l'operació d'un biofiltre (increment de pèrdues de pressió o disminució de la porositat del llit) a partir de la modelització del procés, mitjançant expressions senzilles i de fàcil interpretació física. El model teòric que descriu l'eliminació de toluè en un biofiltre es basa en el balanç de massa en la fase gas i en la biopel·lícula considerant el creixement de biomassa i els fenòmens més rellevants d'un procés de biofiltració, com la advecció, l'absorció, la difusió i la biodegradació. A diferència del model bàsic descrit en l'apartat 6.2.1, la capacitat de degradació predita pel model es veu millorada amb el creixement de biomassa a l'interior del biofiltre al llarg de l'alçada i al llarg de l'operació descrita. El model desenvolupat és calibrat i validat a partir de les dades experimentals obtingudes en 5 punts de mostreig en l'operació d'un biofiltre tractant altes càrregues de toluè des de l'inoculació fins a la colmatació del llit (apartat 6.1.4).

L'operació del biofiltre es descriu a partir de considerar 3 fases diferents: la fase gas, per on circula el contaminant per advecció; la fase de la biopel·lícula, on el contaminant es transfereix i és biodegradat; i la fase sòlida representada pel medi de suport on es desenvolupa la biopel·lícula. A mesura que la biomassa creix, el gruix de la biopel·lícula augmenta i omple els espais buits del llit, a expenses de la fase gas, reduint la secció buida de pas per la circulació de l'aire. Per aquest motiu, la porositat del llit decreix al llarg de l'operació al mateix temps que s'incrementen les pèrdues de pressió en el sistema.

Les aproximacions i simplificacions considerades en el desenvolupament del model són les mateixes que han estat descrites en l'apartat 6.2.1 (Desenvolupament d'un model matemàtic bàsic) amb les següents diferències:

- La biopel·lícula es forma sobre la superfície del material de rebliment. Per aquest motiu, la biomassa creix en la superfície externa del material de suport i també en els seus porus interns, però només la superfície externa es troba disponible per a la transferència del contaminant des de la fase gas. Les reaccions només tenen lloc en la fase de la biopel·lícula.

- El gruix de la biopel·lícula no és uniforme en tot el biofiltre però no es considera distribució radial per una mateixa alçada de reactor. Per minimitzar la possible distribució radial, en el muntatge experimental es distribueix de la manera més uniforme possible el corrent de gas i es manté una relació entre el diàmetre del llit i el diàmetre de les partícules superior a 30 per evitar els efectes de paret (Hoffmann i col. 2007).
- No és considerada dispersió axial en la fase gas, resistència a la transferència de massa en la fase gas ni limitació per oxigen segons ha quedat explicat en l'apartat 6.2.3.

La fase gas es modelitza en l'estat dinàmic de la mateixa manera s'ha realitzat en el model bàsic, considerant l'advecció i la transferència a la biopel·lícula, amb la diferència que en el model de creixement, la velocitat intersticial i la porositat varien amb el temps en funció de l'evolució del gruix de la biopel·lícula (equació 6.15).

$$\frac{\partial C_g(t)}{\partial t} = -v_z(t) \frac{\partial C_g(t)}{\partial z} - \frac{N_{g-b}(t) \cdot a}{\varepsilon(t)} \quad (6.15)$$

Amb les condicions de contorn i inicials:

$$a z = 0, \quad C_g(t) = C_{IN}(t)$$

$$a t = 0, \quad C_g = 0$$

En la fase de la biopel·lícula, es considera novament la difusió i biodegradació del contaminant, amb la diferència que la velocitat de degradació del component es relaciona amb la velocitat de creixement dels microorganismes i la quantitat de biomassa present en cada instant de temps i posició del sistema (equació 6.16).

$$\frac{\partial C_b(t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_b(t)}{\partial x^2} + r(t) \quad (6.16)$$

Amb les condicions de contorn:

$$a x = 0, \quad C_b(t) = C_g(t) / H$$

$$a x = \bar{\delta}, \quad \frac{\partial C_b(t)}{\partial x} = 0$$

i la condició inicial:

$$a t = 0, \quad C_b = 0$$

En el cas de treballar amb un material amb una capacitat d'adsorció a considerar, la segona condició de contorn ha de ser substituïda per l'expressió de la isoterma del material de reblliment en condicions humides (apartat 6.1.2). Un model més avançat pot considerar que només una fracció del material es coberta per la biomassa. En aquest cas, la fracció no ocupada per la biomassa podria ser descrita per la isoterma del material de reblliment en condicions seques. No obstant, aquesta consideració és difícil de contrastar experimentalment a priori i comporta un paràmetre del model més a ajustar.

El creixement de biomassa es defineix com el canvi temporal en la concentració de la biomassa segons queda descrit en l'equació 6.17.

$$\frac{dX(t)}{dt} = (\mu(t) - k_d) \cdot X(t) \quad (6.17)$$

Amb la condició inicial: $a t = 0, \quad X = X_0$

On μ és la velocitat de creixement en h^{-1} descrita per una cinètica de tipus Monod (equació 6.18); k_d és la constant de mortaldat o el coeficient de despreniment en h^{-1} ; X és la densitat de la biomassa en g biomassa m^{-3} reactor i X_0 és la biomassa inicial immobilitzada en el material de suport després de la inoculació del llit en g biomassa m^{-3} reactor. La cinètica de tipus Monod indica que existeix un nombre finit de llocs actius que són ocupats pel contaminant. Una vegada tots els llocs actius són ocupats, s'aconsegueix el valor màxim de la velocitat (μ_{max}).

$$\mu(t) = \mu_{max} \frac{C_b(t)}{K_S + C_b(t)} \quad (6.18)$$

En relació amb el creixement de la biomassa, la velocitat de degradació del contaminant s'expressa segons l'equació 6.19.

$$r(t) = \frac{-dX(t)}{dt} \cdot \frac{V_R}{V_b(t) \cdot Y_P} \quad (6.19)$$

On V_R és el volum del reactor en m^3 ; Y_P és el rendiment de substrat a biomassa en g biomassa g^{-1} substrat determinat experimentalment del seguiment del biofiltre (apartat 6.1.4) i V_b és el volum de la biopel·lícula en m^3 , com es mostra en l'equació 6.20.

$$V_b(t) = a_p \cdot V_R \cdot \delta(t) \quad (6.20)$$

On a_p és l'àrea específica del material de reblliment en m^2m^{-3} i δ és el gruix de la biopel·lícula que canvia en funció del creixement de biomassa segons queda expressat a continuació:

$$\delta(t) = \frac{X(t)}{a_p \cdot \rho_b} \quad (6.21)$$

On ρ_b és la densitat de biomassa en g biomassa m^{-3} biopel·lícula.

De la mateixa manera, la porositat del llit decreix al llarg de l'operació, com a conseqüència del creixement tal i com queda expressat en l'equació 6.22.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 - a_m \cdot \delta(t) \quad (6.22)$$

On ε_0 és la porositat inicial del llit prèvia a la inoculació del biofiltre.

La resolució del sistema d'equacions diferencials que es planteja, es discretitza en l'espai al llarg de l'alçada del reactor i el gruix de biopel·lícula tal i com s'ha descrit en l'apartat 3.7.1. Una descripció més detallada del model de creixement es troba en l'article "*Biomass accumulation in a biofilter treating toluene at high loads. Part 2: Model development, calibration and validation*".

6.2.5.1. Calibració dels paràmetres cinètics d'un model matemàtic de creixement de biomassa

Les dades experimentals utilitzades per a la calibració i validació del model dinàmic de creixement provenen del seguiment del biofiltre operant a altes càrregues de toluè sota diferents condicions d'operació (apartat 6.1.4). La calibració del model matemàtic es realitza a partir de les primeres 600 hores d'operació, després de la posada en marxa. El període experimental es tria on les condicions d'operació són més controlades i estables. En aquest període, la càrrega mitja d'entrada és de $600 \text{ g toluè m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ i el EBRT és de 35 s. La càrrega de contaminant és suficientment gran per detectar un perfil de concentració al llarg de tota l'alçada del biofiltre. Després de 55 dies d'operació, l'alimentació del biofiltre es para durant 20 dies per netejar l'excés de biomassa acumulat. Posteriorment, es torna a posar en funcionament el biofiltre, a diferent càrrega d'entrada ($390 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$), per validar el model matemàtic amb els paràmetres ajustats en el pas anterior. L'eliminació de toluè, les pèrdues de pressió, el perfils de CO_2 i O_2 i l'increment de pes són monitorats per estudiar la validesa del model matemàtic.

Els paràmetres fisicoquímics utilitzats com a paràmetres d'entrada del model dinàmic de creixement es presenten en la Taula 6.13. Els paràmetres cinètics del model (μ_{\max} i K_s) són ajustats a partir de les dades experimentals de concentració de toluè en els 5 punts de mostreig situats el llarg del reactor des del dia 25 fins al dia 43 (primera operació estable del reactor). Prèviament, el coeficient de mortaldat o despreniment es ajustat a partir de les mesures experimentals de concentració de biomassa detectats en els llixiviats durant l'operació del

biofiltre ($k_d = 0,042 \text{ h}^{-1}$). Per les restriccions experimentals, s'assumeix en aquest punt, que la biomassa inactiva és completament netejada pels regs periòdics, tot i que podria quedar part inactiva fixada en el llit i no natejada. No obstant, les dades experimentals s'ajusten adientment.

Taula 6.13. Paràmetres fisicoquímics utilitzats en el model dinàmic de creixement.

Paràmetre	Símbol	Valor	Unitats	Referència
Coefficient de difusió toluè	D	$3.11 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	Amanullah i col. 1999
Coefficient de Henry per toluè	H	0.263	-	Amanullah i col. 1999
Àrea específica del material	a_p	$4.7 \cdot 10^5$	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Apartat 6.1.1
Àrea específica de transferència	a	1375	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Apartat 6.1.3
Porositat inicial del llit	ϵ_0	0.38	-	Apartat 6.1.4
Rendiment biomassa/substrat	Y_p	0.81	g g^{-1}	Apartat 6.1.4.3
Densitat de la biopel·lícula	ρ_b	500	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Determinació experimental
Concentració inicial de biomassa	X_0	0.5	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Determinació experimental
Coefficient de mortaldat	k_d	0.042	h^{-1}	Determinació experimental
Velocitat màxima de creixement	μ_{\max}	0.20 ± 0.01	h^{-1}	Calibració model
Constant de semisaturació	K_S	$0.0060 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Calibració model

Com a resultat de minimitzar la diferència entre les concentracions de toluè predites pel model matemàtic al llarg del temps i les dades experimentals mesurades en els 5 punts de mostreig, s'obté que la velocitat màxima específica (μ_{\max}) és igual a $0.20 \pm 0.01 \text{ h}^{-1}$ i la constant de semisaturació (K_S) és igual a $0.0060 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ g toluè m}^{-3}$. Els resultats són coherents amb altres treballs publicats que consideren el creixement de biomassa. Alonso i col. (1997) publica una velocitat màxima de creixement 0.125 h^{-1} i una constant cinètica de Monod de $0.15 \text{ g toluene} \cdot \text{m}^{-3}$ en un biofiltre percolador empaquetat amb un medi pel·letitzat desordenat i un EBRT de 1 i 2 min. Similarment, Arcangeli i Arvin (1992) publiquen un valor de 0.15 h^{-1} i 0.6 g m^{-3} pels dos paràmetres cinètics, respectivament. Els resultats obtinguts en el present estudi indiquen que la biomassa disposa d'una millor capacitat per degradar el toluè. Alhora, un valor més baix de K_S demostra que l'afinitat entre el contaminant estudiat i la població microbiana és més gran, el que és consistent amb l'elevada capacitat d'eliminació assolida en l'operació, no publicada amb anterioritat ($EC_{\max} = 1280 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$).

La correcta correspondència entre les dades experimentals i les concentracions predites pel model en el procés de calibració es demostra en la Figura 6.27, on es mostren els perfils de concentració en 3 instants de l'operació: a l'inici del mostreig, al mig del temps d'operació i al final del període. Les concentracions que descriu el model s'allunyen lleugerament només en

els últims dies del període ($t= 580\text{h}$). Les petites diferències es poden explicar parcialment pels processos que no han estat considerats en el desenvolupament del model com, creixement irregular de la biomassa, per la creació de camins preferents o la proliferació de zones mortes. Aquests fenòmens són més importants al final del període, quan l'acumulació de biomassa és més important. Les prediccions obtingudes en el primer mòdul (B), on s'obtenen les concentracions en fase gas més grans, són les que millor s'ajusten al comportament experimental.

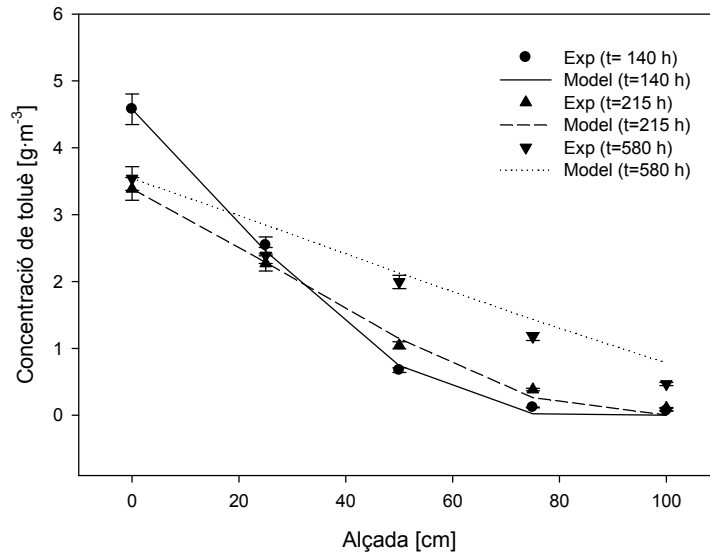


Figura 6.27. Perfils de concentració de toluè experimental i les prediccions del model per 3 instants de temps diferents en la calibració del model.

Per entendre amb més profunditat les prediccions del model, la Figura 6.28 mostra el creixement del gruix de biopel·lícula al llarg de l'operació pels 4 punts de mostreig de sortida (Figura 6.28A) i els perfils de gruix al llarg del reactor per diferents temps d'operació (Figura 6.28B). Com era d'esperar el creixement de biomassa és més important a l'entrada del biofiltre on les concentracions de contaminant són superiors, i aquesta diferència es fa més notòria al llarg del temps. El creixement de biomassa comença a ser perceptible en el primer mòdul després de 72 h d'operació mentre que l'últim mòdul del biofiltre no detecta un gruix de pel·lícula perceptible fins després de 200 h de l'inici de l'operació. El perfil de distribució de la biomassa al llarg del reactor comença sent pla i es fa més pronunciat després de 300 h. Com que les concentracions de contaminant i el gruix de la biopel·lícula són més grans a l'entrada del biofiltre, la capacitat de degradació màxima s'obté sempre prop d'aquesta regió, el que concorda perfectament amb els resultats experimentals.

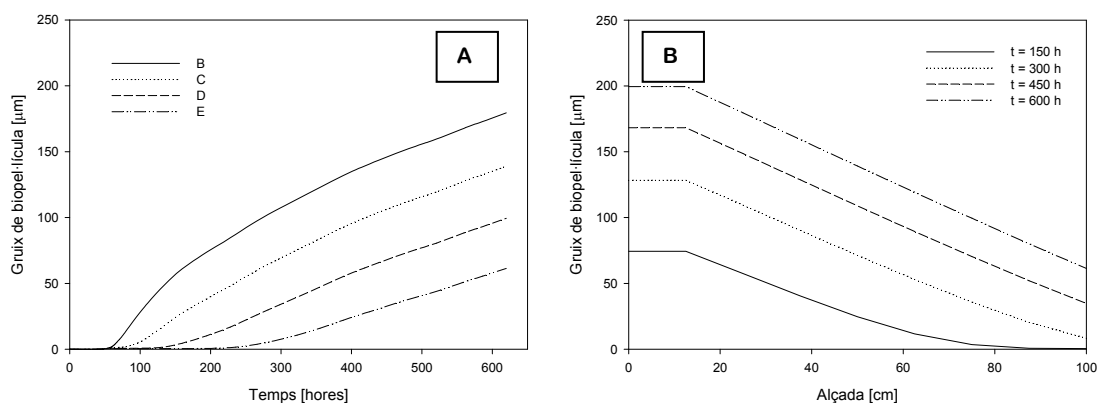


Figura 6.28. Evolució del gruix de la biopel·lícula predita pel model en els 4 mòduls (A) i perfils de distribució del gruix de la biopel·lícula a diferents temps d'operació (B).

Inicialment, la densitat de biomassa a l'interior del biofiltre és tant extremadament baixa que la eficàcia d'eliminació és pràcticament zero. A mesura que passa el temps, amb un creixement de biomassa mínim sobre el suport, la càrrega de contaminant és pràcticament eliminada, mostrant una concentració mínima de toluè. En aquest interval de temps, l'eliminació de toluè està limitada pel procés de biodegradació degut a la baixa concentració de microorganismes. Posteriorment, com la concentració en la fase gas és inferior, la concentració en la biopel·lícula és també menor i la velocitat de degradació és veu disminuïda, augmentant la concentració de toluè a la sortida, fins assolir un estat quasi estacionari, fixat per la capacitat de degradació del contaminant i els processos de transferència presents en el procés.

És important destacar que, a diferència del model previ, el model de creixement no considera una distribució constant o uniforme de la biomassa. L'expansió de la biomassa en el temps és conseqüència només del creixement dels microorganismes, el qual depèn de la disponibilitat del contaminant i els paràmetres biocinètics. Malgrat que considerar la biomassa uniforme i constant és una simplificació molt habitual utilitzada en la modelització de biofiltres, els resultats demostren que les prediccions d'un model pel tractament d'altres càrregues de contaminant poden diferir significativament del comportament real observat.

La producció de biomassa predita pel model es correspon satisfactòriament amb els paràmetres mesurats experimentalment en el seguiment del creixement de biomassa (apartat 6.1.4). Les pèrdues de pressió monitoritzades durant l'operació mostren una correcta correspondència amb els resultats simulats pel model (Figura 6.29A) malgrat les grans fluctuacions associades a la mesura d'aquest paràmetre. Així mateix, la disminució de la porositat del llit com a conseqüència de l'expansió de la biomassa, és correctament predita per les consideracions realitzades en el desenvolupament del model (Figura 6.29B). Les pèrdues de pressió predites pel model es relacionen amb els canvis de porositat del llit segons ha

quedat descrit anteriorment en la caracterització i parametrització d'aquest fenomen pel material híbrid i altres materials de suport (apartat 6.1.2.1). Addicionalment, l'increment de pes produït pel creixement de biomassa mesurat en la planta a escala laboratori queda satisfactòriament descrit per les prediccions del model (Figura 6.29.C). La descripció dels processos involucrats en el sistema biològic també prediu satisfactòriament els resultats observats. Al final del període, l'increment de biomassa predit és lleugerament subestimat, el que s'explica per la major retenció d'aigua assolida a una menor porositat de llit i la conseqüent dificultat per percolar l'aigua dels regs.

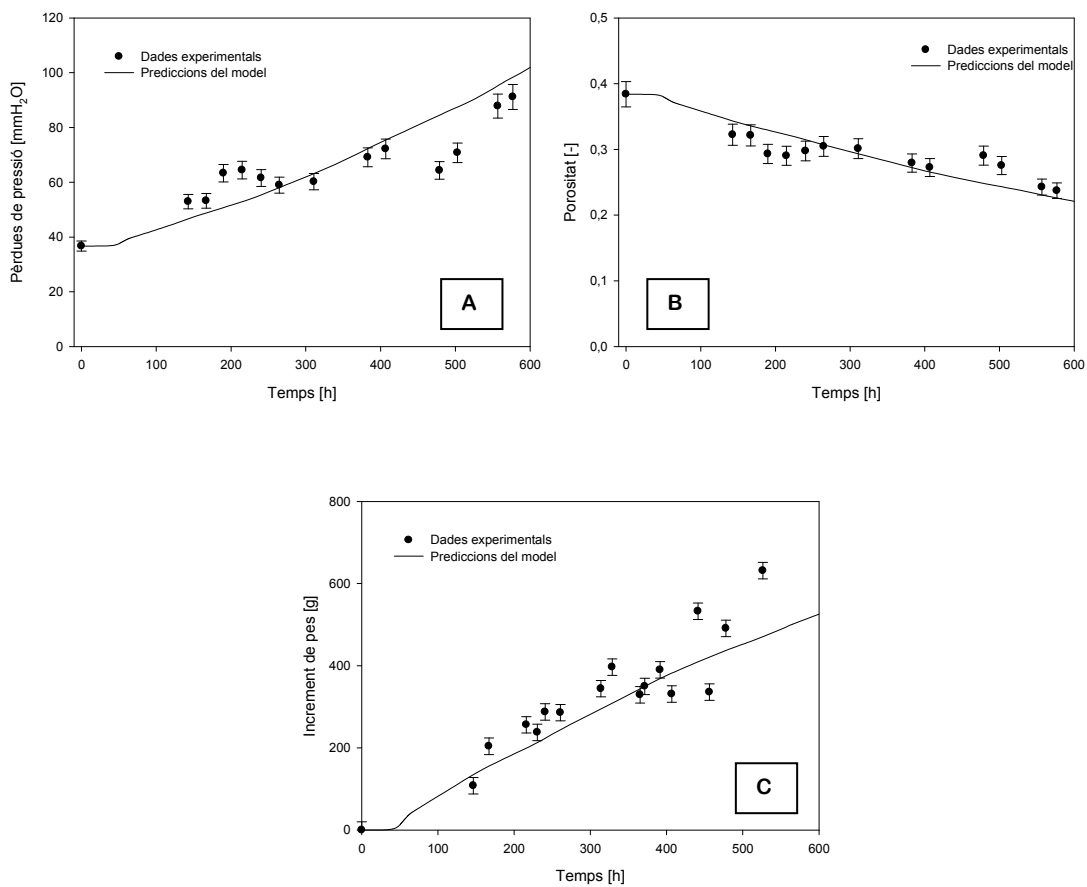


Figura 6.29. Dades experimentals i prediccions del model per l'evolució dels paràmetres relacionats amb el creixement de la biomassa: pèrdua de pressió (A), porositat (B) i increment de pes (C).

En general, els resultats obtinguts permeten inicialment afirmar que el creixement de biomassa es descriu satisfactòriament pel model dinàmic de creixement desenvolupat. Queda per comprovar si el model prediu el comportament del biofiltre per altres condicions d'operació.

6.2.5.2. Validació d'un model matemàtic de creixement

Una vegada els paràmetres cinètics han estat calibrats per l'operació estacionària, la validació del model amb els paràmetres ajustats es realitza per comparació dels resultats simulats i les dades experimentals per un període d'operació posterior (des del dia 75 al dia 95). El model dinàmic es valida en la mateixa planta experimental però amb diferents condicions d'operació. Prèviament, el biofiltre no va ser alimentat amb contaminant però periòdicament regat per disminuir l'excés de biomassa assolit en el primer període.

Les prediccions del model dinàmic de creixement en les condicions del nou període es mostren representades en la Figura 6.30, il·lustrant una excel·lent correspondència amb el comportament mesurat experimentalment. Addicionalment, un anàlisi estadístic basat en la *t* de Student s'avalua per quantificar si la semblança entre les dades predites pel model amb els paràmetres cinètics optimitzats en l'anterior període equivalen a les dades experimentals. El *t*-test realitzat en les concentracions de sortida de toluè en els diferents punts de mostreig indica que estadísticament el parell de dades són semblants i que per tant, la validació del model s'ha completat satisfactòriament.

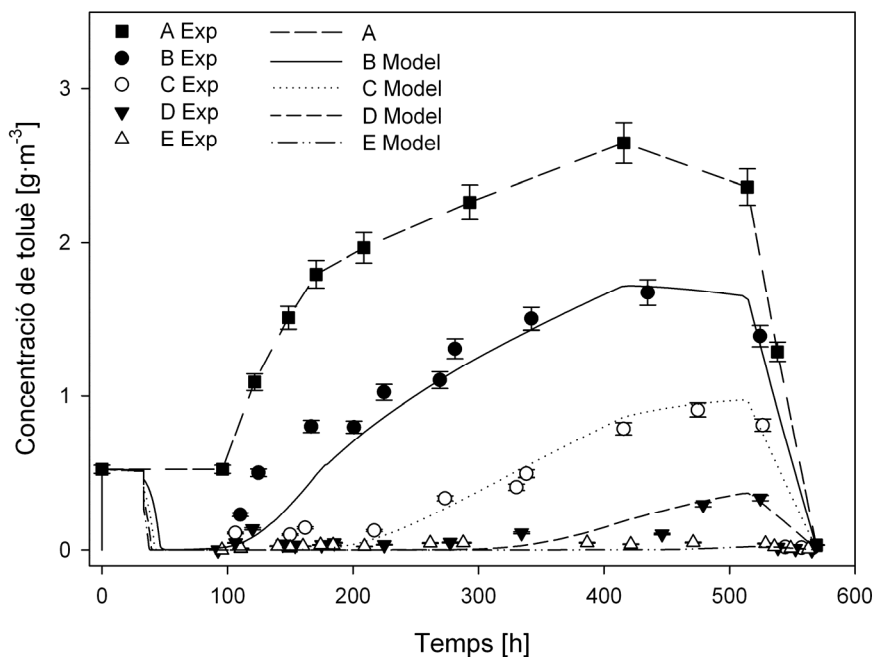


Figura 6.30. Concentració de toluè experimental i prediccions del model en diferents alçades del reactor en el procés de validació del model.

La simulació del model en les noves condicions mostra com les dades experimentals són correctament predites per les expressions matemàtiques considerades (apartat 6.2.5) i els paràmetres cinètics ajustats (apartat 6.2.5.1). A més a més, el progressiu increment en

l'entrada i la parada de l'alimentació són considerats pel model dinàmic descrivint perfectament els canvis en els punts de mostreig per tot el període de simulació. De la mateixa manera que en el procediment de calibració, la porositat del llit i l'increment de pes es comparen amb les dades experimentals en el procés de validació. L'evolució de les pèrdues de pressió predites pel model com a conseqüència dels canvis de porositat es troba en perfecta concordança amb els valors obtinguts experimentalment (Figura 6.31). No obstant, cal mencionar que la porositat en els últims dies d'operació és significativament baixa i els problemes de percolació de l'aigua es veuen accentuats.

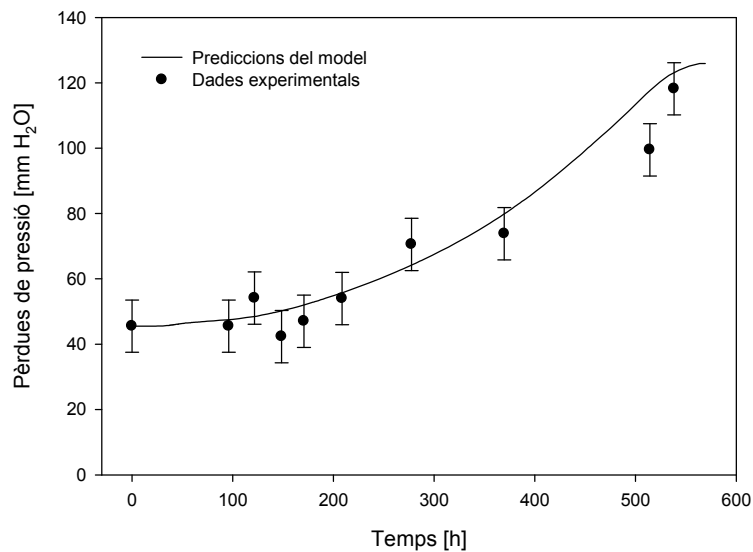


Figura 6.31. Pèrdues de pressió predites pel model i valors experimentals en la validació del model.

Considerant tots els resultats obtinguts, és pot afirmar que el model dinàmic de creixement descriu satisfactòriament, a partir d'expressions senzilles, l'acumulació de biomassa i la resta de fenòmens presents en la biofiltració d'un contaminant comú, com és el toluè. A la pràctica, l'increment de pèrdues de càrrega predites pel model pot ser de gran utilitat per estudiar, en un rang ampli de condicions d'operació, les despeses econòmiques associades al consum energètic per impulsar l'aire a través del llit o estimar el temps de colmatació del llit abans no sigui necessari netejar o substituir el material de suport. El model prediu de manera pròxima a la realitat els principals fenòmens que descriuen el procés de biofiltració, de manera que les prediccions simulades esdevenen un eina potencialment útil pel disseny de biofiltres i la optimització de processos, prèvia a la construcció i utilització dels mateixos. La incorporació del fenomen de creixement permet entendre amb profunditat com es relaciona aquest fenomen amb la resta de processos que tenen lloc en un biofiltre, el que pot ajudar a controlar l'acumulació excessiva de biomassa, una de les limitacions més importants en l'operació de

biofiltres a llarg termini. No obstant, el model ha estat calibrat per unes condicions específiques en un sistema controlat. L'aplicació en processos reals requereix d'una validació més àmplia del model en sistemes a escala industrial per un rang més extens de condicions d'operació, de contaminants i amb corrents complexes.

7. Conclusions

El treball de tesi doctoral s'ha centrat en l'estudi del procés de biofiltració pel tractament de contaminants gasosos. La primera part del treball es focalitza en l'estudi de paràmetres clau en l'operació de biofiltres per caracteritzar els principals fenòmens que tenen lloc en un biofiltre convencional amb el propòsit de modelitzar, en la segona part, el comportament dinàmic del sistema, incorporant el creixement de biomassa i la seva influència en els principals paràmetres operacionals. Les principals conclusions que s'extreuen d'aquest treball són:

1. La caracterització fisicoquímica de 10 materials de rebliment comunament utilitzats en biofiltració o materials no tant comuns, però potencialment utilitzables, permet classificar els materials des del rebliment més adient al menys adient, en funció de cadascun dels paràmetres determinats. Les dades permeten analitzar i comparar els avantatges i inconvenients que presenta cada material com a medi de suport pel creixement de la biomassa, prèviament a la seva utilització en un biofiltre.
2. Els materials orgànics, especialment el compost i la fibra de coco es mostren potencialment adients per subministrar nutrients inorgànics i mantenir unes condicions d'humitat òptimes pel creixement de microorganismes, mentre que el carbó actiu comercial i el fang pirolitzat es presenten com una opció atractiva per l'elevada àrea superficial que presenten i la consegüent elevada capacitat d'adsorció.
3. A partir de la determinació de les principals propietats fisicoquímiques dels materials és possible definir una funció per avaluar diverses propietats simultàniament en funció de les característiques i condicions d'operació d'un biofiltre i classificar en una escala relativa diferents materials sota un mateix criteri. Així doncs, el carbó actiu comercial és el material més adient per empaquetar un biofiltre on es produeixin càrregues intermitents i la fibra de coco és la millor selecció si l'aire entra a baixa humitat. Els resultats mostren com un material pot ser molt adient en unes condicions específiques però poc apte en altres.
4. La determinació de les pèrdues de pressió que experimenta un corrent de gas en circular per un biofiltre en un rang típic de velocitats de circulació, continguts en aigua i porositats del llit, mostra com la fibra de coco és el material orgànic que provoca menor pèrdua energètica en totes les condicions testades ($<250 \text{ mmH}_2\text{O m}^{-1}$). Entre els materials no orgànics, la forma regular del carbó actiu comercial provoca la menor pèrdua de càrrega enregistrada ($<100 \text{ mmH}_2\text{O m}^{-1}$). Per contra, els llits empaquetats amb fang de depuradora pirolitzat i material híbrid presenten les majors pèrdues energètiques en la seva utilització com a materials de rebliment.
5. Entre els diferents paràmetres que influeixen en les pèrdues de pressió que experimenta un corrent de gas en circular per un biofiltre, la velocitat de circulació del

fluid gas és el paràmetre més influent. No obstant, la presència d'aigua en les condicions pròpies de la biofiltració incrementa substancialment les pèrdues de pressió intrínseques del llit. La influència de la presència d'aigua en les pèrdues de pressió és més notable en llits amb elevada porositat. Els materials no orgànics presenten diferències més significatives a diferents graus de compactació.

6. L'increment del cost econòmic per impulsar un corrent d'aire de $100,000 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ a través d'un biofiltre, quan el material de rebliment es troba humit, es situa entre els 100 i 3000 € any⁻¹ respecte al cost econòmic per als materials secs (un increment entre el 5 i 30%). La selecció entre els diferents materials de rebliment testejats pot significar un estalvi econòmic anual de 36,000 € en l'operació d'un biofiltre.
7. L'avaluació experimental de les pèrdues de pressió en funció de la velocitat de circulació del gas, el contingut d'aigua dins del llit i la porositat, ha permès parametritzar una funció matemàtica que relaciona els paràmetres estudiats en els 10 materials de rebliment analitzats. Una equació modificada d'Ergun permet incorporar la dependència del contingut d'aigua del llit, en un ampli rang de condicions d'operació, amb una bona correlació entre les dades experimentals i els resultats predits. L'expressió matemàtica obtinguda permet incloure el fenomen en els models clàssics de biofiltració i estimar el principal cost econòmic d'operació, la impulsió de l'aire a través del biofiltre.
8. Les condicions d'humitat pròpies de la biofiltració afecten seriosament les capacitats d'adsorció dels materials de rebliment, disminuint al voltant del 60% respecte les condicions naturals dels materials i arribant fins al 90% en alguns casos, com el compost. La pel·lícula d'aigua al voltant del material esdevé una elevada resistència a la transferència del contaminant, especialment en el cas d'espècies hidrofòbiques. L'aigua competeix pels llocs actius dels materials de rebliment quan aquests es troben en operació.
9. L'ajust matemàtic de les capacitats d'adsorció experimentals a les isoterms d'equilibri més utilitzades pels diferents materials de rebliment, permet identificar com la presència d'aigua en el biofiltre debilita la interacció existent entre el contaminant i els materials de suport. L'avaluació dels intervals de confiança en l'estimació dels paràmetres de les isoterms, basat en el mètode de la matriu d'informació de Fisher, permet discriminar aquelles que presenten problemes d'identificabilitat en les condicions testejades.
10. Malgrat que els elevats continguts en humitat generalment milloren l'operació d'un biofiltre, l'excés d'aigua pot afectar seriosament la compactació del llit, incrementant les pèrdues de pressió, i disminuint les capacitats d'adsorció dels materials. Els resultats

- mostren com una caracterització detallada dels materials de rebliment en condicions humides és necessària a fi d'evitar sobreestimar les capacitats d'adsorció dels materials o subestimar els consums energètics requerits per la planta, sense deixar de considerar que el consum d'aigua en zones seques del país, ha de ser optimitzat.
11. La biofiltració és una aplicació adient per reutilitzar el fang obtingut com a subproducte en les estacions depuradores com a material de suport. Els principals avantatges del material (producció de lixiviats nets, possibilitat de subministrar nutrients i l'elevada àrea superficial) fan del material un medi potencialment adient per immobilitzar i fer créixer la biomassa en la seva superfície.
 12. Es possible estimar els coeficients de transferència de massa en un procés de biofiltració mitjançant un procediment experimental basat en el seguiment de les concentracions en fase gas i fase líquida, i utilitzant el propi contaminant. Els resultats obtinguts mostren que els diferents materials de rebliment presenten diferències insignificants a temps de residència superiors als 40 s, encara que les porositats siguin molt diferents.
 13. Les correlacions empíriques més utilitzades per estimar els coeficients de transferència de massa no prediuen els resultats obtinguts experimentalment en les condicions pròpies de la biofiltració. Per contra, es possible definir una funció exponencial senzilla que prediu correctament la resistència a la transferència de massa per diferents materials de rebliment a fi de poder incorporar el fenomen en les equacions de modelització, en les condicions on la resistència esdevé important.
 14. El model de transferència de massa desenvolupat és aplicat a un sistema on la transferència de massa és el procés predominant. L'ajust del coeficient de transferència de massa a dades experimentals i l'interval de confiança associat permet descriure el procés satisfactòriament, previ a la incorporació del fenomen en un model que prediu la selectivitat en la formació de dos productes a partir de l'oxidació d'un contaminant (sulfur d'hidrogen). El model que descriu la transferència de massa entre les dues fases pot ser utilitzat de forma general, en la determinació experimental de la capacitat de degradació d'una comunitat microbiana davant les característiques d'un determinat contaminant, mitjançant l'ús d'un respiròmetre en fase líquida.
 15. La selecció adient del material de rebliment i un control automàtic acurat dels paràmetres d'operació permet eliminar per biofiltració càrregues de toluè superiors als $1200 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ en un temps d'acimatació molt curt. No obstant, el creixement de biomassa associat a les altes càrregues d'eliminació colmaten el llit en un temps d'operació de 55 dies. El reg periòdic i la parada de l'alimentació permeten netejar

- l'excés de biomassa al interior del biofiltre exitosament (les pèrdues de pressió disminueixen de 40 a 5 cm H₂O m⁻¹). El biofiltre recupera immediatament l'eficàcia d'eliminació després d'una llarga parada, indicant la biomassa no es troba completament inactiva durant un llarg període de 20 dies sense alimentació.
16. El seguiment de les pèrdues de pressió, l'eficàcia d'eliminació, la producció de CO₂, el consum d'O₂ i l'increment de pes en el seguiment de l'operació d'un biofiltre permeten obtenir informació dels paràmetres rellevants relacionats amb el creixement de la biomassa a l'interior del biofiltre, a fi de poder incorporar el fenomen de creixement en la modelització matemàtica. Es determina que el 47% del toluè eliminat en el biofiltre es utilitza per produir biomassa, mentre que la part restant es efectivament convertida a compostos minerals.
 17. Un model matemàtic dinàmic per simular l'eliminació de toluè en un biofiltre colonitzat per bacteris i posteriorment per fongs, es desenvolupa, calibra i valida. Les prediccions del model permeten descriure l'evolució de poblacions a partir d'un nombre reduït de paràmetres, demostrant que no és necessari disposar d'un model més complex. No obstant, el procediment correcte en la modelització de biofiltres força a estimar els paràmetres cinètics enlloc d'utilitzar valors bibliogràfics. L'estimació dels paràmetres cinètics confirmen que els fongs disposen d'una millor capacitat per degradar toluè en fase gas i una major afinitat pel contaminant.
 18. L'aplicació, per primera vegada en biofiltració, de l'estimació de l'interval de confiança mitjançant el mètode de la matriu d'informació de Fisher (FIM), confirma la correcta calibració del model i ofereix una mesura de qualitat en l'estimació dels paràmetres. La satisfactòria validació del model es comprova mitjançant tècniques estadístiques.
 19. L'anàlisi de sensibilitat del model de biofiltració desenvolupa indica que l'àrea específica superficial, el coeficient de difusió en la biopel·lícula i el coeficient de partició són els paràmetres més significatius del model. Per contra, el gruix de la biopel·lícula i la porositat mostren una baixa influència en les prediccions del model.
 20. La incorporació de fenòmens addicionals en el model bàsic desenvolupa indiquen que la dispersió axial i la resistència a la transferència de massa en la fase gas tenen un baix impacte en els resultats predits pel model en les condicions més habituals en biofiltració. Per contra, la limitació per oxigen pot ser un factor important a considerar en funció de les característiques de solubilitat del contaminant.
 21. L'estudi dels paràmetres clau i la descripció matemàtica dels principals fenòmens que descriuen el procés de biofiltració permet desenvolupa, calibra i valida un model

dinàmic per simular l'eliminació de toluè per biofiltració i l'acumulació de biomassa associada, en un sistema experimental pel tractament d'altres càrregues de toluè. El model és capaç de predir l'evolució dels principals paràmetres relacionats amb el creixement de biomassa (pèrdues de pressió, porositat i pes) mitjançant un número baix de paràmetres i un sistema senzill d'equacions. Les prediccions del model poden ser de gran utilitat en la prevenció de la colmatació del llit per l'excessiu creixement de biomassa i en l'estimació del cost d'operació en un ampli rang de condicions.

8. Treball futur

El treball de tesi doctoral s'ha centrat en l'estudi del procés de biofiltració pel tractament de contaminants gasosos avaluant els paràmetres clau en una gran diversitat de condicions d'operació i per un ampli ventall de materials de rebliment. Així doncs, el treball defineix un punt de partida en la definició de procediments i metodologies per avaluar altres situacions no considerades en el present estudi. Per altra banda, el desenvolupament d'un model de creixement dinàmic per descriure l'eliminació de toluè i l'acumulació de biomassa ha estat calibrat i validat per un contaminant determinat i en unes condicions específiques. Per aquest motiu, a continuació s'exposen propostes per continuar en la mateixa línia de recerca per contrastar els resultats obtinguts en la present tesi doctoral i ampliar els coneixements dels fenòmens que intervenen en el procés de biofiltració per a la modelització matemàtica dels mateixos.

1. La caracterització fisicoquímica dels materials de rebliment permet avaluar quins materials són potencialment més aptes per empaquetar un biofiltre en determinades condicions d'operació abans de la seva utilització. L'estudi s'ha realitzat en un total de 10 materials de rebliment comunament utilitzats en biofiltració o potencialment utilitzables. El banc de dades obtingut en aquest estudi pot ser ampliat amb altres materials no considerats, que també han estat utilitzats en biofiltració, o amb materials avançats que recentment han estat desenvolupats.
2. L'estudi de la idoneïtat dels materials de rebliment pels diferents escenaris avaluats en biofiltració hauria de ser contrastat amb la utilització dels materials com a medis de suport en l'eliminació de contaminants, tal i com s'ha procedit amb el fang de depuradora pirolitzat.
3. El fang de depuradora pirolitzat ha mostrat una bona eliminació en el tractament de toluè en relació a les propietats fisicoquímiques determinades. No obstant, les elevades pèrdues de pressió registrades pel material són conseqüència d'una baixa resistència mecànica que caldria millorar en el procés de post-tractament del material, a fi de poder ser utilitzat en biofiltració durant llargs períodes d'operació.
4. El model matemàtic que prediu el comportament d'un biofiltre es constitueix per un conjunt de paràmetres, alguns dels quals són de difícil determinació experimental. Entre ells, seria de gran interès poder determinar experimentalment l'àrea efectiva de transferència del material de suport quan aquest es troba colonitzat per la biomassa, enlloc de realitzar estimacions o ajustos a dades experimentals, ja que l'àrea efectiva de transferència és un dels paràmetres més sensibles del model.
5. Els models matemàtics en biofiltració es calibren i validen a partir del seguiment de la concentració del contaminant en fase gas, sense poder contrastar si els perfils en la

biopel·lícula són correctament descrits pel model. Per determinar les concentracions a l'interior de la biopel·lícula i avaluar les propietats de la mateixa, evitant la simplificació que la biopel·lícula es comporta com l' aigua (mateixes propietats), es fa necessari disposar de microsensors que permetin realitzar mesures en la biopel·lícula en les condicions d'operació d'un biofiltre.

6. L'aplicació pràctica del model de creixement en el disseny i optimització de processos industrials requereix d'una validació del mateix en condicions d'operació més àmplies, per diferents compostos, i per mesclades complexes amb diferents matrius.

9. Nomenclatura

9.1. Acrònims

BET: Brunauer-Emmett-Teller

CAC: carbó actiu comercial

COVs: compostos orgànics volàtils.

DHU: *hold-up* dinàmic (*dynamic hold-up*)

EBRT: Temps de residència del llit buit (*empty bed residence time*)

EC: Capacitat d'eliminació (*elimination capacity*)

EC: Comissió Europea (*European Commission*)

EDAR: estació depuradora d'aigües residuals

FID: detector d'ionització de flama (*flame ionization detector*)

FIM: matriu d'informació de Fisher (*Fisher information matrix*)

GAC: carbó actiu granulats (*granulated activated carbon*)

HC: hidrocarbur

HR: humitat relativa

ICP: plasma d'inducció acoblada (*inductively coupled plasma*)

IDE: entorn de desenvolupament integrat (*integrated development environment*)

IR: infraroig

NDIR: sensor d'infraroig no dispersiu (*nondispersive infrared sensor*)

OF: funció objectiu (*objective function*)

PCO₂: producció de CO₂

PID: detector de fotoionització (*photoionization detector*)

PM_{2,5}: matèria particulada respirable, inferior a 2,5 µm (*particulate matter*)

PUF: espuma de poliuretà (*polyurethane foam*)

PVC: clorur de polivinil (*polyvinyl chloride*)

R₁: reactor 1 empaquetat amb fibra de coco

R₂: reactor 2 empaquetat amb fulles de pi

RE: Eficàcia d'eliminació (*removal efficiency*)

SBC: carbó procedent de fang de depuradora (*sludge based carbon*)

SCADA: registre de dades i control de supervisió (*supervisory control and data acquisition*)

SEM: microscopia electrònica d'escaneig (*scanning electron microscope*)

SST: sòlids en suspensió totals

SSV: sòlids en suspensió volàtils

WHC: capacitat de retenció de l'aigua (*water holding capacity*)

9.2. Notació matemàtica

A: àrea de la secció de pas del reactor en m²

- a : àrea superficial específica de transferència del material de suport en m^{-1}
- a_E : primer paràmetre de l'equació d'Ergun
- a_e : àrea específica interfacial efectiva en $m^2 m^{-3}$ de reactor
- a_p : àrea específica del material de rebliment en $m^2 m^{-3}$ de reactor
- a_{RE} : primera constant de Redlich–Peterson en $m^3 g^{-1}$
- a_{RP} : primera constant de Radke–Prausnitz en $m^3 g^{-1}$
- A_{vd} : àrea superficial dinàmica de les partícules en $m^2 m^{-3}$
- a_w : àrea específica humida de transferència en $m^2 m^{-3}$ de reactor
- B : constant que es relaciona amb l'energia d'adsorció en l'isoterma de Dubinin-Radushkevich i Brunauer-Emmett-Teller
- b_1 : primer coeficient empíric de la funció de transferència de massa en s^{-2}
- b_2 : segon coeficient empíric de la funció de transferència de massa
- b_C : segon paràmetre de la isoterma de combinació
- b_E : segon paràmetre de l'equació d'Ergun
- b_{RE} : segona constant de Redlich–Peterson en $(m^3 g^{-1})^{1/n_{RE}}$
- b_{RP} : segona constant de Radke–Prausnitz en $(m^3 g^{-1})^{1/\beta}$
- C_{b^*} : concentracions en la interfase per a la fase biopel·lícula
- C_2 : primer coeficient empíric de la correlació de Kim i Deshusses
- C_3 : segon coeficient empíric de la correlació de Kim i Deshusses
- C_e : concentració d'equilibri de l'espècie en la fase gas en $mg m^{-3}$
- C_g^* : concentració del contaminant en la interfase de la fase gas en $g m^{-3}$ en equilibri amb la concentració en la fase líquida
- C_g : concentració del contaminant en la fase gas en $g m^{-3}$
- C_{IN} : concentració de contaminant a l'entrada en $g m^{-3}$
- C_{OUT} : concentració de contaminant a la sortida en $g \cdot m^{-3}$
- C_s : constant de saturació del solut en $g m^{-3}$
- D : coeficient de difusió en la biopel·lícula en $m^2 h^{-1}$
- d_c : diàmetre de la columna en m
- D_g : coeficient de dispersió en la fase gas en $m^2 s^{-1}$
- DHU: hold-up dinàmic (dynamic hold-up) en % en volum
- D_O : diferència ideal entre les mostres en el cas d'hipòtesi nul·la
- d_p : diàmetre esfèric equivalent de la partícula en m
- D_p : diàmetre mitjà de les partícules de material en m
- D_w : coeficient de difusivitat del contaminant en aigua en $m^2 s^{-1}$
- E és l'energia mitja d'adsorció en $kJ g^{-1}$ en l'isoterma de Dubinin-Radushkevich
- EBRT: temps de residència del llit buit en h
- EC: capacitat d'eliminació en $g m^{-3} h^{-1}$
- f : factor de fricció del material

- f_n : densitat de la normal
 g : constant gravitacional en $m\ s^{-2}$
 H : alçada del reactor en m
 H : constant de partició de Henry
 $H_2S(g)$: concentració de sulfur d'hidrogen en mM
 H_C : alçada del llit en m
 i_2 : tercer coeficient empíric de la correlació de Kim i Deshusses
 i_3 : quart coeficient empíric de la correlació de Kim i Deshusses
 k_1 : capacitat màxima d'adsorció del material en l'isoterma de Langmuir en $mg\ g^{-1}$
 k_2 : inversa de la constant d'equilibri d'adsorció en l'isoterma de Langmuir en $mg\ m^{-3}$
 k_d : constant de mortaldat o el coeficient de despreniment en h^{-1}
 K_f : primer paràmetre de l'equació de Freundlich en $(m^3\ g^{-1})^n$
 K_g : coeficient global de transferència de massa pel gas en $m\ h^{-1}$
 k_g : coeficient individual de transferència de massa pel gas en $m\ h^{-1}$
 K_L : coeficient global de transferència de massa pel líquid en $m\ h^{-1}$
 k_L : coeficient individual de transferència de massa pel líquid en $m\ h^{-1}$
 K_S : constant de semisaturació o constant d'afinitat en $g\ m^{-3}$
 K_{SO} : constant de semisaturació per l'oxigen en $g\ m^{-3}$
 $LOAD$: càrrega volumètrica del contaminant en $g\cdot m^{-3}\cdot h^{-1}$
 m : gradient pel paràmetre a_E de l'equació d'Ergun modificada
 m' : gradient del paràmetre b_E de l'equació d'Ergun modificada
 N : número de capes de la biopel·lícula
 n : segon paràmetre de Freundlich
 n_C : tercer paràmetre de la isoterma de combinació
 n_D : ordenada a l'origen del paràmetre a_E amb el DHU de l'equació d'Ergun modificada
 n_D' : ordenada a l'origen pel paràmetre b_E de l'equació d'Ergun modificada
 N_{g-b} : flux específic de massa entre el gas i la biopel·lícula en $g\ m^{-2}h^{-1}$
 n_{RE} : exponent adimensional de Redlich–Peterson
 $pk1$: primera constant de dissociació del sulfur (7.1)
 $pk2$: segona constant de dissociació del sulfur (13.6)
 q : concentració de l'espècie adsorbida en el material en $mg\ g^{-1}$ de llit
 Q : número de mols del solut adsorbits per unitat de pes d'adsorbent en formar una monocapa completa en la superfície en $mols\ g^{-1}$
 Q_g : cabal d'aire en $m^3\ h^{-1}$
 Q_K : matriu de pes per equilibrar l'efecte de la classe de mesura
 q_m : primer paràmetre de la isoterma de combinació
 r : velocitat de consum del substrat en $g\ m^{-3}h^{-1}$
 R_d : valor del paràmetre per defecte

RE : eficàcia d'eliminació en %

$S(H_2S)$: concentració de sulfur dissolt en mM

Sc : número de Schmidt

s_d : desviació estàndard

t : temps en h

tt : t-test calculada

t_d : t tabulat en funció del grau de llibertat i nivell de significança

u_L : velocitat del líquid en $m\ h^{-1}$

v_0 : velocitat superficial en $m\ s^{-1}$

V_b : volum de la biopel·lícula en m^3

V_c : volum de rebliment en m^3

V_d : valor de la variable en els condicions inicials

V_G : espai de gas del respiròmetre en L

V_L : volum líquid del respiròmetre en L

V_R : volum del reactor buit en m^3

v_z : velocitat superficial del gas en $m\ h^{-1}$

W : número de capes del gas

X : concentració de biomassa en $g\ m^{-3}$ reactor

x : posició en la biopel·lícula des de la superfície en m

X_0 : biomassa inicial immobilitzada en el material de suport després de la inoculació del llit en g biomassa m^{-3} reactor

y : variable de sortida predita pel model

y^* : variable de sortida mesurada experimentalment

Y_O : coeficient de rendiment per l'oxigen en g biomassa g^{-1} oxigen

Y_P : coeficient de rendiment de la biomassa pel substrat en g biomassa g^{-1} substrat

Y_θ : funció de sensibilitat

z : posició en l'alçada del llit en m

τ : tortuositat del llit

ΔP : pèrdua de pressió en Pa

α : nivell de significança

β : exponent adimensional de Radke–Prausnitz

γ : factor de forma del porus

δ : gruix de biopel·lícula en m

ΔR : diferència entre el valor del paràmetre canviant un 10% el seu valor i el valor del paràmetre per defecte

ΔV : diferència entre la variable simulada sota les noves condicions i el valor de la variable en les condicions inicials

ϵ : porositat del llit

ε_0 : porositat inicial del llit prèvia a la inoculació del biofiltre

Θ : paràmetre estimat en l'ajust

λ : és la mitjana de diferències entre les concentracions del model i les concentracions experimentals

μ : velocitat de creixement en h^{-1}

$\mu_{1,2}$: mostra 1 i mostra 2 respectivament

μ_g : viscositat de l'aire en Pa s

μ_{max} : velocitat específica de creixement màxima en h^{-1}

ρ_b : densitat de biomassa en g biomassa m^{-3} biopel·lícula

ρ_g : densitat de l'aire en kg m^{-3}

ρ_m : densitat del material en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

σ : desviació estàndard

u_{max} : velocitat de creixement volumètrica màxima en $\text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$

Φ : factor d'esfericitat de les partícules del material

10. Bibliografia

Abumaizar, R.J.; Smith, E.H.; Kocher, W. Analytical model of dual-media biofilter for removal of organic air pollutants. *J. Environ. Eng.* 123 (6) (1997) 606-614.

Acuña, M.E.; Pérez, F.; Auria, R.; Revah, S. Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. *Biotechnol. Bioeng.* 63 (2) (1999) 175-184.

Adu, B.; Otten, L. Modelling the biofiltration characteristics of volatile compounds. Proceedings of the 89th annual meeting and exhibition of the air & waste management association, June 23-26, Nashville, TN. Pittsburgh, PA: Air & Waste Management Association, 1996.

Aizpuru, A.; Dunat, B.; Christen, P.; Auria, R.; García-Peña, I.; Revah, S. Fungal biofiltration of toluene on ceramic rings. *J. Environ. Eng.* 131 (3) (2005) 396-402.

Akcil, A.; Ciftci, H.; Deveci, H. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate. *Miner. Eng.* 20 (2007) 310-318.

Alcántara S.; Velasco A.; Muñoz, A.; Cid, J.; Revah, S.; Razo-Flores, E. Sulfide oxidation by a microbial consortium in a recirculation reactor system: sulfur formation under oxygen limitation and removal of phenols. *Environm. Sci. Technol.* 38 (2004) 918-923.

Alexander, M. Biodegradation and bioremediaion, Academic Press, USA, 1994.

Alonso, C.; Suidan, M.T.; Kim, B.R.; Kim, B.J. Dynamic mathematical model for the biodegradation of VOCs in a biofilter: Biomass accumulation study. *Environ. Sci. Technol.* 32 (20) (1998) 3118-3123.

Alonso, C.; Suidan, M.T.; Sorial, G.A.; Lee Smith, F.; Biswas, P.; Smith, P.J.; Brenner, R.C. Gas treatment in trickle-bed biofilters: Biomass, how much is enough?. *Biotechnol. Bioeng.* 54 (6) (1997) 583-594.

Alonso, C.; Zhu, X.; Suidan, M.T.; Kim, B.R.; Kim, B.J. Parameter estimation in biofilter systems. *Environ. Sci. Technol.* 34 (11) (2000) 2318-2323.

Álvarez-Hornos, F.J.; Gabaldón, C.; Martínez-Soria, V.; Martín, M.; Marzal, P.; Penya-roja, J.M. Biofiltration of ethylbenzene vapours: Influence of the packing material. *Bioresour. Technol.* 99 (2) (2008) 269-276.

Álvarez-Hornos, F.J.; Gabaldon, C.; Martinez-Soria, V.; Marzal, P. Penyo-Roja, J.M., Sempere, F. Biofiltration of ethyl acetate under continuous and intermittent loading. *Environ. Prog.* 26 (2007) 327-337.

Álvarez-Hornos, F.J.; Gabaldón, C.; Martínez-Soria, V.; Marzal, P.; Peña-roja, J.M.; Izquierdo, M. Long-term performance of peat biofilters treating ethyl acetate, toluene, and its mixture in air. *Biotechnol. Bioeng.* 96 (2006) 651-660.

Álvarez-Hornos, F.J.; Gabaldón, C.; Martínez-Soria, V.; Marzal, P.; Peña-Roja, J.M. Mathematical modeling of the biofiltration of ethyl acetate and toluene and their mixture. *Biochem. Eng. J.* 43 (2009) 169-177.

Amanullah, M.; Farooq, S.; Viswanathan, S. Effect of adsorption capacity of the solid support on the performance of a biofilter. *Adsorption science and technology, Proceedings of the second Pacific basin conference* (2000) 209-213.

Amanullah, M.; Farooq, S.; Viswanathan, S. Modeling and simulation of a biofilter. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (7) (1999) 2765-2774.

American Public Health Association (APHA). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 1980.

Arcangeli, J.P.; Arvin, E. Modeling of toluene biodegradation and biofilm growth in a fixed biofilm reactor. *Water Sci. Technol.* 26 (1992) 617-626.

Arriaga, S.; Muñoz, R.; Hernández, S.; Guieysse, B.; Revah, S. Gaseous hexane biodegradation by *Fusarium solani* in two-liquid phase packed-bed and stirred-tank bioreactors. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2390-2395.

Arriaga, S.; Revah, S. Removal of n-hexane by *Fusarium solani* with a gas-phase biofilter. *J. Ind. Microbiol.* 32 (11-12) (2005) 548-553.

American Society for Testing and Materials (ASTM). *Standard methods for volume weights, water holding, and air capacity of water saturated peat materials*, Annual book of ASTM Standards Vol. 04.08, 1990.

Auria, R.; Aycaguer, A.C.; Devigny, J.S. Influence of water content on degradation rates for ethanol in biofiltration. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 48 (1) (1998) 65-70.

Bach, H. Schwefel im Abwasser (Sulphur in wastewater). *Gesundheits-Ingenieur.* 46 (1923) 370.

Bailón, L.; Nikolausz, M.; Kastner, M.; Veiga, M.C. Kennes, C. Removal of dichloromethane from waste gases in one and two liquid phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters. *Water Res* 43 (2009) 11-20.

Baltzis, B.C.; Wojdyla, S.M.; Zarook, S.M. Modeling biofiltration of VOC mixtures under steady-state conditions. *J. Environ. Eng.-ASCE* 123 (1997) 599-605.

Baquerizo, G. Comprehensive modelling of gas-phase biofilters treating volatile organic and inorganic compounds. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, Manresa, Espanya, 2007.

Baquerizo, G.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. A dynamic model for ammonia abatement by gas-phase biofiltration including pH and leachate modelling. *Biosystems Eng.* 97(4) (2007) 431-440.

Baquerizo, G.; Maestre, J.P.; Machado, C.V.; Gamisans, X.; Gabriel, D. Long-term ammonia removal in a coconut fiber-packed biofilter: Analysis of N fractionation and reactor performance under steady-state and transient conditions, *Water Res.* 43 (2009) 2293-2301.

Baquerizo, G.; Maestre, J.P.; Sakuma, T.; Deshusses, M.A.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. A detailed model of a biofilter for ammonia removal: Model parameters analysis and model validation. *Chem. Eng. J.* 113 (2-3) (2005) 205-214.

Bhat, T.R.; Venkataramani, D.; Ravi, V.; Murty, C.V.S. An improved differential evolution method for efficient parameter estimation in biofilter modeling. *Biochem. Eng. J.* 28 (2) (2006) 167-176.

Bielefeldt, A.R. Activated sludge and suspended growth bioreactors. *Bioreactors for Waste Gas Treatment*, ed. Kennes, C. and Veiga, M.C. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 2001.

Bohn H. L., Biofilter media. Proceedings of the 89th annual meeting and exhibition of the air & waste management association, June 23–26, Nashville, TN. Pittsburgh, PA: Air & Waste Management Association, 1996.

Bohn, H.L.; Bohn, K.H. Moisture in biofilters. *Environ. Prog.* 18 (1999) 156-161.

Bolles, L.W.; Fair, J.R. Improved mass-transfer model enhances packed-column design. *Chem. Eng.* (12 July) (1982) 109-116.

Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am.Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.

Cai, Z.L.; Kim, D.; Sorial, G.A. Removal of methyl isobutyl ketone from contaminated air by trickle-bed air biofilter. *J. Environ. Eng.-Asce* 131 (2005) 1322-1329.

Campbell, H.J.; Connor, M.A. Practical experience with an industrial biofilter treating solvent vapour loads of varying magnitude and composition, *Pure & App Chern.* 69 (11) (1997) 2411-2424.

Chen, Y.X.; Yin, J. Wang, K.X. Long-term operation of biofilters for biological removal of ammonia. *Chemosphere* 58 (8) (2005) 1023-1030.

Cherry, R.S.; Thompson, D.N. Shift from growth to nutrient-limited maintenance kinetics during biofilter acclimation. *Biotechnol. Bioeng.* 56 (1997) 330-339.

Christen, P.; Domenech, F.; Michelena, G.; Auria, R.; Revah, S. Biofiltration of volatile ethanol using sugar cane bagasse inoculated with *Candida utilis*. *J. Hazard. Mater.* 89 (2002) 253-265.

Chung, J.S.; Yarim, G.; Savasci, H. Shape effect of solids on pressure drop in a 2-phase vertically upward transport: silica sands and spherical beads. *Proceedings of the Eighth International Offshore and Polar Engineering Conference, Canada, Vol 1 (1998) 58.*

Comiti, J.; Renaud, M. A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles. *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 1539-1545.

Converti, A.; Del Borghi, M.; Zilli, M. Evaluation of phenol diffusivity through *Pseudomonas putida* biofilms: application to the study of mass velocity distribution in a biofilter. *Bioprocess. Eng.* 16 (1997) 105-113

Corsi, R.L.; Seed, L.P. biofiltration of BTEX: effects of media, multiple substrates, and dynamic mass loading. *Proc. Spring Meeting of Envir. Solutions Program, 1995.*

Cox, H.H.J., Moerman, R.E.; vanBaalen, S.; vanHeiningen, W.N.M.; Doddema, H.J.; Harder, W. Performance of a styrene-degrading biofilter containing the yeast *Exophiala jeanselmei*. *Biotechnol. Bioeng.* 53 (3) (1997) 259-266.

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. *Advances in environmental research.* 6 (2002a) 239-254.

Delhoménie, M.C.; Bibeau, L.; Gendron, J.; Brzezinski, R.; Heitz, M. A study of clogging in a biofilter treating toluene vapors. *Chem. Eng. J.* 94 (3) (2003) 211-222.

- Delhoménie, M.C.; Bibeau, L.; Heitz, M. A study of the biofiltration of high-loads of toluene in air: Carbon and water balances, temperature changes and nitrogen effect. *Can. J. Chem. Eng.* 83 (2005) 153-160.
- Delhoménie, M.C.; Bibeau, L.; Heitz, M. A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002b), 4999-5010.
- Delhoménie, M.C.; Heitz, M. Biofiltration of air: A review. *Crit. Rev. Biotechnol.* 25 (1-2) (2005) 53-72.
- Deront, M.; Samb, F.M.; Adler, N.; Péringer, P. Biomass growth monitoring using pressure drop in a cocurrent biofilter. *Biotechnol. Bioeng.* 60 (1998) 97-104.
- Deshusses, M. A. Biodegradation of mixtures of ketone vapours in biofilters for the treatment of waste air. Tesis Doctoral. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Suïssa, 1994.
- Deshusses, M.A.; Hamer, G.; Dunn, I.J. Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development. *Environ. Sci. Technol.* 29 (4) (1995) 1048-1058.
- Devinny, J.S.; Deshusses, M.A.; Webster, T. S. Biofiltration for air pollution control, Lewis publishers, Boca Raton, Florida, 1999.
- Devinny, J.S.; Hodge, D.S. Formation of acidic and toxic intermediates in the overloaded ethanol biofilters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 45 (2) (1995) 125-131.
- Devinny, J.S.; Ramesh, J. A phenomenological review of biofilter models. *Chem. Eng. J.* 113 (2-3) (2005) 187-196.
- Dirk-Faitakis, C.; Allen, D.G. Development and simulation studies of an unsteady state biofilter model for the treatment of cyclic air emissions of an α -pinene gas stream. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (7) (2005) 737-745.
- Do, D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Imperial College Press, UK, 1998.
- Do, D.D.; Wang, K. A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon. *Carbon* 36 (1998) 1539-1554.
- Dochain, D.; Vanrolleghem, P.A. Dynamical modeling and estimation in wastewater treatment processes. IWA Publishing, London, UK, Vol. 1, 2001.
- Dubinin, M.M.; Radushkevich, L.V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr.* 1 (1947) 875.

Durham, D.R.; Marshall, L.C.; Miller, J.G.; Chmurny, A.B. Characterization of inorganic biocarriers that moderate systems upsets during fixed-biofilm biotreatment processes. *Apl. Environ. Microbiol.* 60 (1994) 3329-3335.

Ergun, S. Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952) 9-94.

Estevez, E.; Veiga, M.C.; Kennes, C. Biofiltration of waste gases with the fungi *Exophiala oligosperma* and *Paecilomyces variotii*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67 (4) (2005) 563-568.

Fan, L.S.; Leyva-Ramos, R.; Wisecarver, K.D.; Zehner, B.J. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized-bed bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.* 35 (1990) 279-286.

Fang, Y.; Govind, R. CO₂ response to doses of organic solvents biodegraded in a batch biofilter. *Water. Air. Soil Pollut.* 175 (2006) 33-48.

Fortuny, M.; Baeza, J.; Gamisans, X.; Casas, C.; Lafuente, J.; Deshusses, M.; Gabriel, D. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. *Chemosphere*, 71 (2008) 10-17.

Freundlich, H. Ueber die Adsorption in Loesungen. *Z. Physik. Chem.* 57 (1907) 385-470.

Furusawa, N.; Togashi, I.; Hirai, M.; Shoda, M.; Kubota, H. Removal of hydrogen sulfide by a biofilter with fibrous peat. *J. Ferment. Technol.* 62 (1984) 589-594.

Fuseler, K.; Cypionka, H. Elemental sulfur as an intermediate of sulfide oxidation with oxygen by *Desulfobulbus propionicus*. *Arch Microbiol.* 164 (1995) 104-109.

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. Retrofitting Existing Chemical Scrubbers to Biotrickling Filters for H₂S Emission Control, Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 100 (11) (2003a) 6308-6312.

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. Technical and economical analysis of the conversion of a full-scale scrubber to a biotrickling filter for odor control, *Wat. Sci. Tech.* 50 (2004) 309-318.

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. Technical and economical analysis of the conversion of a full-scale scrubber to a biotrickling filter for odor control. *Proceedings of the 2nd IWA International Conference on Odour and VOCs Measurement, Regulation and Control Techniques*, Singapore, 2003b.

Gabriel, D.; Maestre, J.P.; Martín, L.; Gamisans, X.; Lafuente, J. Characterisation and performance of coconut fiber as packing material in the removal of ammonia in gas-phase biofilters, *Biosystems Engineering* 97 (4) (2007) 481-490.

García-Peña, E.I.; Hernández, S.; Favela-Torres, E.; Auria, R.; Revah, S. Toluene biofiltration by the fungus *Scedosporium apiospermum* TB1. *Biotechnol. Bioeng.* 76 (1) (2001) 61-69.

García-Peña, I.; Hernández, S.; Auria, R.; Revah, S. Correlation of biological activity and reactor performance in biofiltration of toluene with the fungus *Paecilomyces variotii* CBS115145. *Appl. Environ. Microbiol.* 71 (2005) 4280-4285.

Gericke, M.; Pinches, A.; van Rooyen, J.V. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate using an extremely thermophilic culture. *Int. J. Miner. Process.* 62 (2001) 243-255.

Gilbert, Y.; Le Bihan, Y.; Buelna, G.; Lessard, P. Application of respirometry to monitoring the biomass activity of a biofilter on an organic bed used to treat pig manure. *Water quality research journal of Canada* 40 (2005) 155-163.

González-Sánchez A., Alcantara, S.; Razo-Flores, E.; Revah, S. Oxygen transfer and consumption in a thiosulfate oxidizing bioreactor with sulfur production. *Lett. Appl. Microbiol.* 41 (2005) 141-146.

González-Sánchez, A.; Revah, S. The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme Microb. Technol.* 40 (2007) 292-298.

Guisasola, A.; Baeza, J.A.; Carrera, J.; Sin, G.; Vanrolleghem, P.A.; Lafuente, J. The influence of experimental data quality and quantity on parameter estimation accuracy. *Educ. Chem. Eng.* 1 (1) (2006) 139-145.

Guisasola, A.; Jubany, I.; Baeza, J.; Carrera, J.; Lafuente, J. Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 80 (2005) 388-396.

Hartmans, S.; Leenen, E.J.T.M. Voskuilen, G.T.H. Membrane bioreactor with porous hydrophobic membranes for waste-gas treatment. *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies*, ed. by Dragt, A.J.; van Ham, J. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1992.

Heather, J.C.; Michael, A.C. Practical with an industrial biofilter treating solvent vapor loads of varying magnitude and composition. *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 2411-2424.

Hekmat, D.; Vortmeyer, D. Biodegradation of poorly water-soluble volatile aromatic compounds from waste air. *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 315-318.

Heymes, F.; Demoustier, P.M.; Charbit, F.; Fanlo, J.L.; Moulin, P. Hydrodynamics and mass transfer in a packed column: Case of toluene absorption with a viscous absorbent. *Chem. Eng. Sci.* 61 (15) (2006) 5094-5106.

Hirai, M.; Kamamoto, M.; Yani, M.; Shoda, M. Comparison of the biological H₂S removal characteristics among four inorganic packing materials, *J. Biosci. Bioeng.* 91 (4) (2001) 396-402.

Hodge, D.S.; Devinny, J.S. Determination of transfer rate constants and partition coefficients for air phase biofilters. *J. Environ. Eng.-ASCE* 123(6) (1997) 577-585.

Hodge, D.S.; Devinny, J.S. Modeling removal of air contaminants by biofiltration. *J. Environ. Eng.* 121 (1) (1995) 21-32.

Hodge, D.S.; Medina, V.F.; Islander, R.; Devinny, J.S. Biofiltration of hydrocarbon fuel vapors in biofilters. *Envir. Technol.* 12 (1991) 655-662.

Hodge, D.S.; Medina, V.F.; Wang, Y.; Devinny, J.S. Biofiltration: Application for VOC emission control. *Proc., 47th Purdue Industrial Waste Conf.* (1992) 609-619.

Hoffmann, A.; Mackowiak, J.F.; Górak, A. Haas, M.; Löning, J.-M.; Runowski, T.; Hallenberger, K. Standardization of mass transfer measurements - A basis for the description of absorption processes. *Chem. Eng. Res. Des.* 85 (A1) (2007) 40-49.

Hwang, J.W.; Choi, C.Y.; Park, S.; Lee, E.Y. Biodegradation of gaseous styrene by *Brevibacillus* sp. using a novel agitating biotrickling filter. *Biotechnol. Lett.* 30 (2008) 1207-1212.

Hwang, S.J.; Tang, H.M. Kinetic behavior of the toluene biofiltration process. *J. Air. Waste Manage. Assoc.* 47 (1997) 664-673.

Hwang, S.J.; Tang, H.M.; Wang, W.C. Modeling of acetone biofiltration process. *Environ. Prog.* 16 (3) (1997) 187-192.

Iliuta, I.; Iliuta, M.C.; Larachi, F. Hydrodynamics modeling of bioclogging in waste gas treating trickle-bed bioreactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5044-5052.

Iliuta, I.; Larachi, F. Transient biofilter aerodynamics and clogging for VOC degradation. *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3293-3302.

- Iranpour, R.; Cox, H.H.J.; Deshusses, M.A.; Schroeder, E.D. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. *Env. Prog.* 24 (3) (2005) 254-267.
- Janni, K.A.; Maier, W.J.; Kuehn, T.H.; Yang, C.; Bridges, B.B.; Vesley, D.; Nellis, M.A. Evaluation of biofiltration of air-an innovative air pollution control technology. *ASHRAE Trans.* 107 (2001) 198-214.
- Janssen, A.; Ma, S.; Lens, P.; Lettinga, G. Performance of a sulfide-oxidizing expanded-bed reactor supplied with dissolved oxygen. *Biotechnol Bioeng.* 53 (1997) 32-40.
- Janssen, A.; Ruitenber, R.; Buisman, C. Industrial applications of new sulfur biotechnology. *Wat. Sci. Technol.* 44 (2001) 85-90.
- Janssen, A.; Sleyster, R.; van der Kaa, C.; Jochemsen, A.; Bontsema, J.; Lettinga, G. Biological sulphide oxidation in a fed-bach reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 47 (1995) 327-333.
- Jiang, X.; Yan, R.; Hwa Tay, J. Reusing H₂S-exhausted carbon as packing material for odor biofiltration, *Chemosphere* 73 (5) (2008) 698-704.
- Jorio, H.; Brzezinski, R.; Heitz, M. A novel procedure for the measurement of the kinetics of styrene biodegradation in a biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 796-804.
- Jorio, H.; Kiared, K.; Brzezinski, R.; Leroux, A.; Viel, G.; Heitz, M. Treatment of air polluted with high concentrations of toluene and xylene in a pilot-scale biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73 (1998) 183-196.
- Jossens, L.; Prausnitz, J.M.; Fritz, W.; Schlunder, U.; Myers, A.L. Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 1097-1106.
- Kennes, C.; Rene, E.R.; Veiga, M.C. Bioprocesses for air pollution control. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1419-1436.
- Kennes, C.; Thalasso, F. Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 303-319.
- Kennes, C.; Veiga, M.C. Bioreactors for waste gas treatment. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2001.
- Khan, F.I.; Ghoshal, A.K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.* 13 (2000) 527-545.

Kim, D.; Cai, Z.L.; Sorial, G.A. Determination of gas phase adsorption isotherms - a simple constant volume method. *Chemosphere* 64 (2006) 1362-1368.

Kim, S.; Deshusses, M.A. Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 1. Experimental results. *Chem. Eng. Sci.* 63 (4) (2008a) 841-855.

Kim, S.; Deshusses, M.A. Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 2: Development of mass transfer coefficients correlations. *Chem. Eng. Sci.* 63 (4) (2008b) 856-861.

Kim, S.; Deshusses, M.A. Development and experimental validation of a conceptual model for biotrickling filtration of H₂S. *Environ. Prog.* 22(2) (2003) 119-128.

Kiranmai, D.; Jyothirmai, A.; Murty, C.V.S. Determination of kinetic parameters in fixed-film bioreactors: an inverse problem approach. *Biochem. Eng. J.* 23 (2005) 73-83.

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

Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.

Le Cloirec, P.; Humeau, P.; Ramirez-Lopez, E.M. Biotreatments of odours: control and performances of a biofilter and a bioscrubber, 1st IWA International Conference on Odour and Volatile Organic Compounds: Measurement, Regulation and Control Techniques, Sydney, *Water Sci. Technol.* 44 (9) (2001) 219-226.

Leege, P.B.; Thompson, W.H. *Test Methods for the Examination of Composting and Compost*, U.S. Composting Council, USCC, Bethesda, MD, US, 1995.

Leson, G.; Winer, A.M. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. *J. Air Waste Mgmt. Assn.* 41 (1991) 1045-1054.

Li, H.; Crittenden, J.C.; Mihelcic, J.R.; Hautakangas, H. Optimization of biofiltration for odor control: Model development and parameter sensitivity. *Water Environ. Res* 74 (1) (2002) 5-16.

Li, M.S.; Bando, Y.; Tanigawara, R.; Kamiya, T.; Yasuda, K.; Nakamura, M. Effect of packed structure on flow behaviour in a trickle bed biofilter. *Can. J. Chem. Eng.* 79 (2001) 602-607.

- Liang, H.M.; Liao, C.M. Modeling VOC-odor exposure risk in livestock buildings. *Chemosphere* 68 (2007) 781-789.
- Liu, P.K.T.; Gregg, R.L.; Sabol, H.K.; Barkley, N. Engineered biofilter for removing organic contaminants in air. *Air & Waste* 44 (1994) 299-303.
- Livingston, H.K. The relationship between the Brunauer-Emmett-Teller adsorption isotherm and the new isotherm of Jura and Harkins. *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 617-624.
- Loy, J.; Heinrich, K.; Egerer, B. Influence of filter material on the elimination rate in a biotrickling filter bed. Proceedings of the 90th annual meeting exhibition of the air and waste management association, Air and waste management association, USA, 1997.
- Lu, C.; Chang, K.; Hsu, S.E. A model for treating toluene and acetone mixtures by a trickle-bed air biofilter. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 20 (2004) 185-192.
- Lu, C.; Lin, M.; Chu, C. Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal. *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 99-106.
- Macdonald, I.F.; El-Sayed, M.S.; Mow, K.; Dullien, F A. L. Flow through porous media-the Ergun equation revisited. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18 (3) (1979) 199-208.
- 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.
- Matteau, Y.; Ramsay, B. Active compost biofiltration of toluene. *Biodegrad.* 8 (3) (1997) 135-141.
- Medina, V.F.; Devinny, J.S.; Ramaratman, M. Biofiltration of toluene vapors in a carbon medium biofilter. Proceedings of 3rd international in situ and onsite bioremediation symposium, San Diego, USA, 1995.
- Mehra, R.K. Optimal input signals for parameter estimation in dynamic systems, survey and new results. *IEEE Trans. Autom. Control* 19 (6) (1974) 753-768.
- Mendenhall, W.; Sincich, T. Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias. Prentice Hall: México, Vol. 1, 1997.
- Métris, A.; Gerrard, A.M.; Cumming, R.H.; Weigner, P.; Paca, J. Modelling shock loadings and starvation in the biofiltration of toluene and xylene. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (6) (2001) 565-572.

Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Yang, R. Effect of TiO₂/adsorbent hybrid photocatalysts for toluene decomposition in gas phase. *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 276–281.

Moe, W.M.; Li, C. A design methodology for activated carbon load equalization systems applied to biofilters treating intermittent toluene loading, *Chem. Eng. J.* 113 (2-3) (2005) 175-185.

Moe, W.M.; Qi, B. Performance of a fungal biofilter treating gas-phase solvent mixtures during intermittent loading. *Water Res.* 38 (9) (2004) 2259-2268.

Mohammad, B.T.; Veiga, M.C. Kennes, C. Mesophilic and thermophilic biotreatment of BTEX–polluted air in reactors. *Biotechnol. Bioeng.* 97 (2007) 1423-1438.

Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin - a biosorbent. *J. Colloid. Interface Sci.* 297 (2006) 489-504.

Mohseni, M.; Allen, D.G. Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds. *Chem. Eng. Sci.* 55 (9) (2000) 1545-1558.

Morales, M.; Auria, R.; Perez, F.; Revah, S. Start-up and ammonia additions to biofilter for removal toluene. *Biotechnol. Bioeng.* 60 (1998) 483-491.

Morales, M.; Hernandez, S.; Cornabe, T.; Revah, S.; Auria, R. Effect of drying on biofilter performance: Modeling and experimental approach. *Environ. Sci. Technol.* 37 (5) (2003) 985-992.

Morgan-Sagastume, F.; Sleep, B.E.; Allen, D.G. Effects of biomass growth on gas pressure drop in biofilters. *J. Environ. Eng.* 127 (2001) 388-396.

Morgan-Sagastume, J.M.; Noyola, A. Hydrogen sulfide removal by compost biofiltration: Effect of mixing the filter media on operational factors. *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1546-1553.

Morgenroth, E.E.; Schroeder, D.; Chang, D.P.Y.; Scow, K.M. Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. *Proc. Air & Waste Magmt. Assn.* 88th Annu. Meeting & Exhibition, 1995.

Morin, D.; Lips, A.; Pinches, T.; Huisman, J.; Frias, C. Norberg, A.; Forssberg, E. Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe. *Hydrometallurgy* 83 (2006) 69-76.

Mpanias, C.J.; Baltzis, B.C. An experimental and modeling study on removal of mono-chlorobenzene vapor in biotrickling filters. *Biotechnol. Bioeng.* 59(3) (1998) 328-343

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.

Murata, M.; Tsujikawa, M.; Kawanishi, S. Oxidative DNA damage by minor metabolites of toluene may lead to carcinogenesis and reproductive dysfunction. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 261 (1999) 478-483.

Nguyen, H.D.; Sato, C.; Wu, J.; Douglass, R.W. Modeling biofiltration of gas streams containing TEX components. *J. Environ. Eng.* 123(6) (1997) 615-621.

Nielsen, A.H., Vollertsen, J.; Hvitved-Jacobsen, T. Kinetics and stoichiometry of sulfide oxidation in sewer wastewater—effects of pH and temperature. *Water Environ. Res.* 78(3) (2006) 275-283.

Nikiema, J.; Bibeau, L.; Lavoie, J.; Brzezinski, R.; Vigneux, J.; Heitz, M. Biofiltration of methane: An experimental study. *Chem. Eng. J.* 113 (2-3) (2005) 111-117.

Nikolova, N.; Nenov, V. BTEX degradation by fungi. *Water Sci. Technol.* 51 (11) (2005) 87-93.

Okkerse, W.J.H.; Ottengraf, S.P.P.; Osinga-Kuipers, B.; Okkerse, M. Biomass accumulation and clogging in biotrickling filters for waste gas treatment. Evaluation of a dynamic model using dichloromethane as a model pollutant. *Biotechnol. Bioeng.* 63 (1999) 418-430.

Onda, K.; Takeuchi, H.; Okumoto, Y. Mass transfer coefficient between gas and liquid phases in packed columns. *J. Chem. Eng. Japan* 1 (1968) 56-62.

Organització Mundial de la Salut. Informe d'Estat de la Salut en el món 2002 [citat 12 de desembre de 2004] <http://www.who.int/whr/2002/chapter4/en/index7.html>.

Ortiz, I.; Morales, M.; Gobbée, C.; Revah, S.; Guerrero, V.M.; Auria, R. Biofiltration of gasoline VOCs with different support media. Proceedings of the 91th annual meeting and exhibition of the air and waste management association, San Diego, USA, 1998.

Ottengraf, S.; Van der Oever, HC. Kinetics of organic compounds removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 3089-3102.

Ozis, F.; Yortsos, Y.; Devinny, J.S. A numerical percolation model for describing biomass clogging in biofilters, in proceedings of the 2002 conference on biofiltration, Tustin, CA: the Reynolds Group (2002).

Pagans, E.; Font, X.; Sánchez, A. Adsorption, absorption, and biological degradation of ammonia in different biofilter organic media. *Biotechnol. Bioeng.* 97 (3) (2007) 515-525.

Paipa, C.; Mateo, M.; Godoy, I.; Poblete, E.; Toral, M.I.; Vargas, T. Comparative study of alternative methods for the simultaneous determination of Fe⁺³ and Fe⁺² in leaching solutions and in acid mine drainages. *Miner. Eng.* 18 (2005) 1116-1119.

Park, O.H.; Jung, I.G. A model study based on experiments on toluene removal under high load condition in biofilters. *Biochem. Eng. J.* 28 (2006) 269-274.

Parker, W.J.; Collins, J.; Wells, J.; Kennedy, K. Biological treatment of air streams containing chlorinated organic compounds. Proceedings of the 91st annual meeting and exhibition of the air and waste manage. assoc. June 14-18 (1998) San Diego, CA.

Perry, R. H.; Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th ed.). New York, McGraw-Hill, 1997.

Pfennig, N.; Lippert, K. D. Über das Vitamin B12-Bedürfnis phototropher Schwefelbakterien. *Arch. Microbiol.* 55 (1966) 245-256.

Pomperoy, R.D. Deodorizing of gas streams by the use of microbial growth. US Patent 2.793.096, 1957.

Prado, O.J.; Gabriel, D.; Lafuente, J. Economical assessment of the design, construction and operation of open-bed biofilters for waste gas treatment. *J. Environ. Manage.* 90 (8) (2009a) 2515-2523.

Prado, O.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.

Prado, O.J.; Popat, S.C.; Chen, G.; Walker, S. L.; Lafuente, J.; Gabriel, D.; Deshusses, M.A. The effect of packing hydrophilization on bacterial attachment and the relationship with the performance of biotrickling filters, *Biotechnol. Bioeng.* 103 (6) (2009b) 1060-1067.

Prado, O.J.; Redondo, R.M.; Lafuente, J.; Gabriel, D. Retrofitting of an Industrial Chemical Scrubber into a Biotrickling Filter: Performance at a Gas Contact Time below 1 s. *J. Environ. Eng.* 135 (5) (2009c) 359-366.

- Prenafeta-Boldú, F.X.; Luyk, D.M.A.M.; Vervoort, J. Bont, J.A.M. Fungal metabolism of toluene: Monitoring of fluorinated analogs by F-19 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Appl. Environ. Microbiol.* 67 (3) (2001) 1030-1034.
- Prenda, J.; Gallardo-Mayenco, A. Distribution patterns, species assemblages and habitat selection of the Stoneflies (Plecoptera) from two Mediterranean river basins in southern Spain. *Int. Rev. Hydrobiology* 84 (1999) 595-608.
- Qi, B.; Moe, W.M. Performance of low pH biofilters treating a paint solvent mixture: Continuous and intermittent loading, *J. Hazard. Mater.* 135 (1-3) (2006), 303-310.
- Radke, C.J.; Prausnitz, J.M. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions. *J. AIChE.* 18 (1972) 761.
- Ramírez-Lopez, E.; Corona-Hernández, J.; Dendooven, L.; Rangel, P.; Thalasso, F. Characterization of five agricultural by-products as potential biofilter carriers. *Bioresour. Technol.* 88 (2003) 259-263.
- Rejl, J.L.; Linek, V.; Moucha, T.; Valenz, L. Methods standardization in the measurement of mass-transfer characteristics in packed absorption columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (5) (2009) 695-704.
- Rene, E.R.; Murthy, D.V.S.; Swaminathan, T. Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours. *Process Biochem.* 40 (2005) 2771-2779.
- Rene, E.R.; Veiga, M.C.; 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.
- Rittmann, B.E.; Stilwell, D.; Ohashi, A. The transient-state, multiple-species biofilm model for biofiltration processes. *Water Res.* 36(9) (2002) 2342-2356.
- Rodríguez, Y.; Ballester, A.; Blázquez, M.L.; González, F.; Muñoz, J.A. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy* 71 (2003) 47-56.
- Romero, R.; Mazuelos, A.; Palencia, I.; Carranza, F. Copper recovery from chalcopyrite concentrates by the BRISA process. *Hydrometallurgy* 70 (2003) 205-215.
- Ruddy, E.N., Carroll, L.A. Select the best VOC control strategy. *Chem. Eng. Prog.* 7, 1993.

Ruthven, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, Inc, USA, 1984.

Ruthven, D.M.; Tezel, F.H.; Devgun, J.S.; Sridhar, T.S. Adsorptive separation of KR from N₂. Adsorbent screening studies. Can. J. Chem. Eng. 62 (4) (1984) 526-534.

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.

Sakuma, T.; Hattori, T.; Deshusses, M.A. The effects of a lower irrigation system on pollutant removal and on the microflora of a biofilter. Environ. Technol. 30 (2009) 621–627.

Schwarz, B.C.E.; Deviny, J.S.; Tsotsis, T.T. A biofilter network model: importance of the pore structure and other large-scale heterogeneities. Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 475-483.

Shareefdeen Z; Baltzis BC, Oh Y-S, Bartha R. Biofiltration of methanol vapor. Biotechnol. Bioeng. 41(5) (1993) 512-524.

Shareefdeen, Z.; Baltzis, B.C. Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions: Theory and experimental results. Chem. Eng. Sci. 49 (24A) (1994) 4347-4360.

Shareefdeen, Z.; Shaikh, A.A.; Ahmed, A. Steady-state biofilter performance under non-isothermal conditions. Chem. Eng. Process. 48 (2009) 1040-1046.

Shie, J.L.; Lee, C.H.; Chiou, C.S.; Chang, C.T.; Chang, C.C.; Chang, C.Y. Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst. J. Hazard. Mater. 155 (2008) 164–172.

Shulman, H.L.; Ullrich, C.F.; Proulx, A.Z.; Zimmerman, J.O. Performance of packed columns. AIChE J. 1 (1955) 253-258.

Smet, E.; Lens, P.; van Langenhove H. Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 28 (1998) 89-117.

Smith, K.M.; Fowler, G.D.; Pullket, S.; Graham, N.J.D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. Water Res. 43 (10) (2009), 2569-2594.

Smith, M.R. The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria. Biodegradation 1 (1990) 191-206.

- Song, J.; Ramírez, J.; Kinney, K.A. Nitrogen utilization in a vapor-phase biofilter, *Water Res.* 37 (2003), 4497-4505.
- Song, J.Y.; Kinney, K.A. A model to predict long-term performance of vapor-phase bioreactors: A cellular automaton approach. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2498-2507.
- Sorial G. Evaluation of Trickle Bed Air Biofilter Performance for BTEX Removal. *Journal of environmental engineering* 123 (1997) 530.
- Spigno, G.; De Faveri, D.M. Modeling of a vapor-phase fungi bioreactor for the abatement of hexane: Fluid dynamics and kinetic aspects. *Biotechnol. Bioeng.* 89 (2005) 319-328.
- Spigno, G.; Pagella, C.; Fumi, M.D.; Molteni, R.; De Faveri, D.M. VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*. *Chem. Eng. Sci.* 58 (3-6) (2003) 739-746.
- Spigno, G.; Zilli, M.; Nicoletta, C. Mathematical modelling and simulation of phenol degradation in biofilters. *Biochemical. Eng. J.* 19 (3) (2004) 267-275.
- Strauss, J.M.; Du Plessis, C.A.; Riedel, K-HJ. Empirical model for biofiltration of Toluene. *J. Environ. Eng.* 126 (7) (2000) 644-648.
- 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, *Process Biochem.* 38 (2002), 109-113.
- Swanson, W.J.; Loehr, R.C. Biofiltration: Fundamentals, design and operations principles, and applications. *J. Environ. Eng.-ASCE* 123 (1997) 538-546.
- Tang, H.M.; Hwang, S.J.; Hwang, S.C. Waste gas treatment in biofilters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 46(4) (1996) 349-354.
- Trozzi, C; Vaccaro, R; Leonardi, C. Dealing with air pollution Europe. *Air pollution XVI* 116 (2008) 137-147.
- van Gernerden, H. The sulfide affinity of phototrophic bacteria in relation to the location of elemental sulfur. *Arch Microbiol.* 139 (1984) 289-94.
- van Groenestijn, J.W. Biotechniques for air pollution control: past, present and future trends. *Proceedings of International Congresson Biotechniques for Air Pollution Control*, ed. Kennes, C. and Veiga, M.C. La Coruña, Espanya, 2005.

van Groenestijn, J.W.; Cox, H.H.J.; Kennes, C.; Doddema, H.; Harder, W. Application of styrene degrading fungi in biofilters. Proceedings 3rd EUREKA Industrial Laser Safety Forum, Copenhagen, Denmark, 1995.

van Groenestijn, J.W.; Kraakman, N.J.R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. Chem. Eng. J. 113 (2-3) (2005) 85-91.

van Groenestijn, J.W.; Liu, J.X. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi. Atmos. Environ. 36 (35) (2002) 5501-5508.

van Groenestijn, J.W.; van Heiningen, W.N.M.; Kraakman, N.J.R. Biofilters based on the action of fungi. Water Sci. Technol. 44 (9) (2001) 227-232.

van Krevelen, D.W.; Hofstijzer, P.J. Kinetics of simultaneous absorption and chemical reaction. Chem. Eng. Prog. 44 (7) (1948) 529-536.

van Lith, C.; Leson, G.; Michelsen, R. Evaluating design options for biofilters, J. Air Waste Manage. Assoc. 47 (1997) 37-48.

Vente, J.A.; Bosch, H.; Haan, A.B.; Bussmann, P.J.T. Evaluation of sugar sorption isotherm measurement by frontal analysis under industrial processing conditions. J. Chromatogr. A. 1066 (2005) 71-79.

Vergara-Fernández, A.; Van Haaren, B.; Revah, S. Phase partition of gaseous hexane and surface hydrophobicity of *Fusarium solani* when grown in liquid and solid media with hexanol and hexane. Biotechnol. Lett. 28 (24) (2006) 2011-2017.

Vergara-Fernández, A.; Hernandez, S.; Revah, S. Phenomenological model of fungal biofilters for the abatement of hydrophobic VOCs. Biotechnol. Bioeng. 101 (2008) 1182-1192.

Visser, J. M.; Robertson, L.; van Verseveld H.; Kuenen, J. Sulfur Production by obligately chemolithoautotrophic thiobacillus species. Appl. Env. Microbiol. 63(6) (1997) 2300-2305.

Volesky, B. Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc. Montreal, Canada, 2003.

Walpole, R.; Myers, S.; Myers, R. Probabilidad y estadística para ingenieros. México:Prentice Hall. 737 p. (1999).

Wang, G.Q.; Yuan, X.G.; Yu, K.T. Review of mass-transfer correlations for packed columns. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (23) (2009) 8715-8729.

- Wang, W.; Chiang, L.W.; Ku, Y. Decomposition of benzene in air streams byUV/TiO₂ process. *J. Hazard. Mater.* 101 (2003) 133–146.
- Watling, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. *Hydrometallurgy* 84 (2006) 81-108.
- Weber, F.J.; Hartmans, S. Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air. *Biotechnol. Bioeng.* 50 (1) (1996) 91-97.
- Weber, F.J.; Hartmans, S. Use of activated carbon as a buffer in biofiltration of waste gases with fluctuating concentrations of toluene. *Appl. Microbial Biotechnol.* 43 (1995) 365-369.
- Webster, T.S.; Deviny, J.S.; Torres, E.M.; Basrai, S.S. Microbial ecosystems in compost and granular activated carbon biofilters. *Biotechnol. Bioeng.* 53 (1997) 296-303.
- William, J.C.; Lead, P.E. VOC Control strategies in plant design. *Chemical Processing: Project Engineering Annual*, 1997.
- Williamson, K.J.; McCarty, P.L. A model of substrate utilization of bacterial films. *Journal of Water Pollution Control Federation.* 48 (1976) 9-24.
- Woertz, J.R.; Kinney, K.A.; McIntosh, N.D.P.; Szaniszlo, P.J. Removal of toluene in a vapor-phase bioreactor containing a strain of the dimorphic black yeast *Exophiala lecanii-corni*. *Biotechnol. Bioeng.* 75 (5) (2001) 550-558.
- Xi, J.Y.; Hu, H.Y.; Qian, Y. Effect of operating conditions on long-term performance of a biofilter treating gaseous toluene: Biomass accumulation and stable-run time estimation. *Biochem. Eng. J.* 31 (2006) 165-172.
- Yang, Y.H.; Allen, E.R. Biofiltration control of hydrogen sulfide. 1 Design and operational parameters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 44 (1994) 863-868.
- Zarook, S.M.; Shaikh, A.A.; Ansar, Z. Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model. *Chem. Eng. Sci.* 52 (5) (1997) 759-773.
- Zhang, Y.F.; Liss, S.N.; Allen, D.G. The effects of methanol on the biofiltration of dimethyl sulfide in inorganic biofilters. *Biotechnol. Bioeng.* 95 (2006) 734-743.
- Zilli, M.; del Borghi, A.; Converti, A. Toluene vapour removal in a laboratory-scale biofilter. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 54 (2000) 248-254.